Low Temperature Science

低温科学

2020 Vol.78

宇宙分子進化

ISSN 1880-7593



北海道大学 低温科学研究所 編

Edited by Institute of Low Temperature Science, Hokkaido University

表表紙:オリオン座馬頭星雲(著作権:NOAO/AURA/NSF) キラルグリシン:DCH(NH₂)COOH 裏表紙:ヘールボップ彗星(著作権:柴田雅彦)

はじめに

これまでの惑星系の形成および進化の研究は,力学的な手法による「構造形成」の研究 が主であり,天体を構成する材料の「分子進化」に関する研究は断片的なものにとどまっ ていました.両者の研究はいわば「車の両輪」であり,両者の研究なくして,惑星系の進 化を理解することはできません.この「分子進化」を理解するために,新学術領域研究「宇 宙における分子進化:星間雲から原始惑星系まで」(平成 25~29 年度,代表:北海道大学・ 低温科学研究所 香内 晃)が実施されました.

新学術領域研究では、宇宙で最も大量に存在する元素(H, O, C, N)からなる分子、お よびそれらから作られる固体物質(氷および有機物)の形成・進化に着目し、実験、天文 観測、理論、始原的物質の分析等の多様な手法で、分子進化の全体像を描き、これらを通 して、化学的視点に立脚した惑星系形成論を新たに構築することを目指しました。特に、 分子生成の実験・理論的研究成果から、惑星系形成に至る化学進化の法則性を物理化学の 基盤の上に構築することを主な目的としました。

幸い,領域の研究は当初の計画通り順調に進行しただけでなく,各班間および公募研究 との連携,物理・化学分野の研究者の参画,若手研究者の活躍等により,当初想定してい なかった画期的な成果も相当数生まれました.5年間の研究で,星間分子雲から原始惑星 系円盤に至る分子進化とその多様性についての理解が格段に深まっただけでなく,新たな 興味深い研究課題も見えてきました.

研究成果は、日本地球化学会の Geochemical Journal の特集号(すべて Open Access, https://www.terrapub.co.jp/journals/GJ/frames/53.html)をはじめ、多くの原著論文とし て結実しています.報告書等は国立情報学研究所のデータベース(KAKEN)に掲載され ています(https://kaken.nii.ac.jp/grant/KAKENHI-AREA-2507/).しかし、領域の成果を 広く知っていただくための一般向けの解説はありませんでしたので、本特集号を企画しま した.領域の成果に触れていただく一助になれば幸いです.

本領域研究は, 文部科学省からの助成により遂行されたもので, 関係各位に深謝の意を 表します. また, 本特集号に執筆して下さった著者の皆様に厚くお礼申し上げます.

「低温科学」第78卷編集委員会

香内 晃(北海道大学・低温科学研究所)

橘 省吾(東京大学·理学系研究科)

永原裕子(東京工業大学·地球生命研究所)

深澤倫子(明治大学·理工学部)

山本 智 (東京大学・理学系研究科)

圦本尚義(北海道大学・理学研究院)



はじめに

紫外線照射を受けた模擬星間氷の液体的ふるまいとその惑星科学・天文学的意義 橘 省吾	1
宇宙と太陽系の水の起源と水の核スピン異性体	11
原子間力顕微鏡によるアモルファス氷表面構造の直接観察日髙 宏,渡部 直樹,香内 晃	27
星周雲から diffuse cloud への分子供給を捉える実験室分光と宇宙電波観測	35
宇宙における核酸塩基生成に関する実験的アプローチ	47
低温基板上に成長させた結晶氷のプロトン秩序と物性に迫る和周波発生振動分光 杉本 敏樹	61
原子間力顕微鏡を用いた水分子ネットワークの可視化杉本 宜昭,塩足 亮隼	71
低温低圧環境下における触媒反応による有機分子の生成実験 	79
有機分子進化のその場観察を目指した軟 X 線顕微鏡分光装置の開発 	91
フォルステライトおよびアモルファス Mg2SiO4 の X 線吸収分光高橋 修	101
初期原始惑星系円盤化学構造進化	115
気相金属化合物クラスターの反応研究による宇宙分子進化へのアプローチ 荒川 雅	127
アモルファス氷表面の構造とダイナミクス深澤 倫子	135
宇宙の化学反応を実時間で追う:ダイレクト・アブイニシオ分子動力学法によるアプローチ田地川 浩人	141
星間分子 PAH と分子,およびラジカルの相互作用:量子化学的解明福澄 孝博,田地川 浩人	155
原始惑星系円盤の有機分子と硫黄系分子:モデルと ALMA 観測 野村 英子, 樋口 あや, 坂井 南美, 山本 智, 長沢 真樹子, 田中 今日子, 三浦 均, 中本 泰史, 田中 秀和, 山本 哲生, Catherine Walsh, Tom J. Millar	165
原始惑星系円盤への物質降着におけるダスト表面分子の昇華過程三浦 均	173
氷および銀表面上での水素分子吸着シミュレーション	181
微惑星衝撃波による固体微粒子と微惑星の加熱・蒸発・再凝縮過程 	191

宇宙の物質科学に対するシュレーディンガー・レベルの量子化学計算	記 199
銀河と分子雲スケールで見た星間分子の組成 渡邉 祥	牟正 211
分子雲コアの有機分子:星なしコアと原始星エンベロープ坂井 南	ī美 219
円盤形成領域の有機分子	音子 229
テラヘルツ受信機の ASTE 望遠鏡への搭載実験と実験室における分子分光実験 	ī美 241
大質量星形成の極初期段階における複雑な有機分子	剛 253
炭素質隕石に記録された二種類の起源を持つ水	ani 259
隕石中の有機化合物の起源と生成機構	浩 265
液体クロマトグラフ/質量分析(LC/MS)による模擬星間有機物の分析	肇 277
多次元高速液体クロマトグラフィーを用いた地球外試料中のキラルアミノ酸分析 古庄 仰, 浜瀬 健	と司 287
真空紫外線領域等における円偏光分光とその隕石中有機物のキラリティの非破壊分析手法としての検証 田中 真	〔人 295

紫外線照射を受けた模擬星間氷の液体的ふるまいと その惑星科学・天文学的意義

橘 省吾^{1,2)}*

2019年11月27日受付, 2019年12月2日受理

分子雲に存在する星間氷を模した紫外線照射非晶質氷(水・メタノール・アンモニアの混合氷)が 60-150 Kの温度範囲で,従来考えられてきた固体状態ではなく,液体的にふるまうことが発見された. また,純粋な水からなる氷も低温での紫外線照射により,50-140 Kで液体状になり,紫外線照射で現 れる液体的なふるまいが水氷に特徴的な現象であることが明らかとなった.液体は化学反応を促進す るため,星間氷の液体的なふるまいは,生命材料有機物にも関連する複雑有機物の形成を助長する可 能性がある.また,液体状の氷は塵の効率的な付着を助ける可能性もあり,惑星形成の第一歩である 塵の集積過程の理解にもつながると期待される.

Liquid-like behavior of UV-irradiated interstellar ice analog and its implications for astronomy and planetary science

Shogo Tachibana¹

The recent discovery of the liquid-like behavior of water-dominated interstellar ice analog suggests that the ice analog may enhance the formation of organic compounds, including prebiotic molecules, as well as the accretion of icy dust, to form icy planetesimals under certain interstellar conditions.

キーワード: 星間氷,紫外線,非晶質,液体,粘性 Interstellar ice, ultraviolet light, amorphous, liquid, viscosity

1. 恒星・惑星形成の場

恒星は誕生し、やがて死を迎える.恒星内部の核融合 でつくられた元素は星の死とともに、銀河に放出され、 新たな恒星や惑星を生み出す材料となる.恒星は、分子 雲とよばれる高密度の星間ガスの雲の中で誕生する.分 子雲自体は超新星爆発の衝撃波などで星間ガスが掃き寄 せられてつくられると考えられている.分子雲の気体分 子の数密度は10⁴-10⁶ cm⁻³ 程度で、地上の空気(~10¹⁹ cm⁻³)に比べると、ずっと希薄なガスの雲である.しか し、それほど希薄でも、雲が光年スケールの大きさにな れば、塵(ガスに対して1%程度存在する)が背後の光を 遮り, 真っ黒な雲(暗黒星雲)として観測される.分子 雲の一部が何らかの原因で圧縮されるなどして, 密度が 高くなると, 重力で周囲のガスを集め始め, それにより 重力が強まり, ガスをさらに集める. このような正の フィードバックが働くことで, 恒星が誕生する.

誕生した恒星の周囲には、角運動量の大きなガス成分 が回転する円盤構造(原始惑星系円盤)を形成する.原 始惑星系円盤の中で塵が合体成長し、微惑星とよばれる 10km 程度の大きさの天体となり、微惑星が集積して、 惑星ができる.太陽系もそのようにして、45億6700万 年前に誕生した.太陽系初期に形成された微惑星の名残 が小惑星や彗星などの太陽系小天体である.

1)東京大学 大学院理学系研究科 宇宙惑星科学機構
UTokyo Organization for Planetary and Space Science
(UTOPS), University of Tokyo, Tokyo, Japan
2)宇宙航空研究開発機構 宇宙科学研究所
ISAS, JAXA, Sagamihara, Japan

^{*}連絡先 橘 省吾 東京大学 大学院理学系研究科 宇宙惑星科学機構 〒113-0033 東京都文京区本郷7-3-1 e-mail:tachi@eps.s.u-tokyo.ac.jp

2. 分子雲での化学過程

分子雲を電波観測すると、その名の通り、水素分子を 主とし、多様な分子が見つかる. 宇宙の元素存在度を反 映し、水素、酸素、炭素、窒素からなる H₂O, CO, NH₃ などが観測される他、不安定なラジカル種も、気相での 衝突頻度が低いために長い寿命をもつようになり、発見 されている. また、原子数が6を超えるような複雑有機 分子も観測される. また、分子雲ごとに分子存在度に多 様性があり、飽和した有機分子が卓越する分子雲、不飽 和な炭素鎖分子が卓越する分子雲などが知られており、 分子雲の物理進化と関連して、議論されている (e.g., Yamamoto, 2017 and references therein).

これらの観測される分子は、気相での反応(主として、 イオン分子反応)や塵表面での反応で形成される.光の 届かない分子雲の中は冷たく、10-30 K 程度であるため、 吸熱反応やエネルギー障壁のある反応は起こらない.ま た、気相での衝突頻度が小さく、生成分子が余剰エネル ギーを他の気相分子との衝突で捨てられないため、H+ H→H₂としてつくられる水素分子は余剰エネルギーの ために解離してしまう.一方、塵表面は分子形成で生じ る余剰エネルギーを受け取ることができ、また、吸着原 子・分子の衝突頻度は気相に比べて高いため、気相反応 では効果的に起きない分子の形成も起こる.実際、水素 分子は塵表面で効果的に形成される(e.g., Hama and Watanabe, 2013).

形成された分子は、低温の塵表面に吸着し、やがて H₂O, CO, CH₄, CH₃OH, NH₃ などからなる氷マントル を形成する.この氷マントルに宇宙線によって励起され た水素分子が放射する紫外線が照射される.紫外線は氷 マントル中の分子を解離させ、ラジカルを形成する.こ の氷マントルが、分子雲の中でも密度の低い希薄な領域 や原始惑星系円盤で温度上昇によって、昇華する際に、 ラジカルや分子の重合が起こり、難揮発性の複雑有機物 が形成される.これらの有機物はやがて微惑星の材料と なる.塵がどのように合体成長して、微惑星になったの かはいまだに明らかにされていない.有機物が塵の合体 成長の糊の役割を果たしたのではないかという議論もお こなわれている(Kudo et al., 2002).

微惑星にとりこまれた有機物は,現在,隕石などの地 球外物質中に発見される (Botta and Bada, 2002; Sephton, 2002; Pizzarello et al., 2006; Schmitt-Kopplin et al., 2010; Gilmour, 2014;). 小惑星サンプルリターン探査「はやぶ さ2」, OSIRIS-Rex 計画でも,小惑星有機物の理解が目 標のひとつともなっている (Tachibana et al., 2014; Lauretta et al., 2017). これらの地球外物質中の有機物 には分子雲起源の有機物が残っていると期待される.特 に分子雲では重水素に濃集した分子が多数観測されてい るが、地球外物質中の有機物にも重水素濃集が見られる ものがあり (Busemann et al., 2006, 2009; Duprat et al., 2010), それらは分子雲で形成された有機物ではないか と考えられている. また, 地球外有機物からはアミノ酸 や核酸塩基、糖などを含む様々な有機分子が発見されて おり (e.g., Cooper et al., 2001; Martins et al., 2008; Callahan et al., 2011; Gilmour, 2014; Furukawa et al., 2019), 生命前駆有機物の宇宙での形成, 進化を考える上 でも分子雲での有機物形成は興味が持たれる.実際,分 子雲を模擬した条件で,氷の光化学反応実験をおこない, 氷昇華後に形成される有機物中からアミノ酸や糖、核酸 塩基が発見されている(e.g., Muñoz Caro et al., 2002; Meinert et al., 2016; Oba et al., 2019).

このように分子雲で起こる氷マントル中の光化学反応 で形成される有機物は,惑星系形成最初期に存在する始 原的有機物といえる.光化学反応でつくられる有機物の 性質を調べる室内実験はこれまで数多くおこなわれてき たが,有機物形成の場となる星間氷そのものの性質につ いては充分には理解されていなかった.本稿では.太陽 系をつくった分子雲の化学条件を制約することを目的と した非晶質氷の光化学反応実験の中で発見された非晶質 氷の新たな物性(Tachibana et al., 2017)について,紹介・ 解説する.

新たに発見された非晶質氷の物性は,紫外線照射を受けた非晶質氷が,惑星形成以前の太陽系での分子進化を 効率的に起こす反応場を提供しうることを示唆し,また, 効果的な塵集積に貢献する可能性もあり,天文学,惑星 科学において,非常に興味深いものであると考えている.

3. 実験

3.1. 紫外線を照射した模擬分子雲氷のその場光学観察

Piani et al. (2017)の開発した光化学反応実験装置 (PICACHU: Photochemistry in Interstellar Cloud for Astro-Chronicle in Hokkaido University)を用いて実験 をおこなった.真空チャンバー(~10⁻⁷ Pa)内で10⁻¹⁵ K程度に冷やした基板(金,銅,または酸化アルミニウ ム)の上にH₂O, CH₃OH, NH₃を(10~2):1:1の割合 で混合したガスを吹き付け(~(3-6)×10¹⁴ molecules cm⁻² s⁻¹),同時に重水素ランプから紫外線(~(1-1.2)× 10¹⁴ photons cm⁻² s⁻¹)を照射し,数 μ m 程度の厚みの模 擬分子雲氷を作成した.その後,ガス吹き付け,紫外線



図1: 光化学反応実験装置 PICACHU を用いた紫外線照射非晶質 H₂O-CH₃OH-NH₃氷の光学観察セッティング. Tachibana et al. (2017) を改訂.

照射をやめ、冷凍機を停止し、温度を上げながら、非晶 質氷の状態をチャンバー外部から、光学顕微鏡(Nikon CM-10L)または高速度カメラ付き光学顕微鏡(Keyence VW-Z2)で観察した(図1).また、温度上昇中に氷から 昇華してくるガスを四重極型質量分析計で分析した.比 較のために紫外線を照射しない実験もおこなった、実験 装置の詳細や内容は Tachibana et al. (2017)を参照され たい.

本条件で形成される非晶質氷の分光学的特徴は,赤外 分光装置を備えた光化学反応実験装置(SAMRAI; Oba et al., 2016)で確認をおこなった. H₂O, CH₃OH, NH₃ 混 合ガス(H₂O: CH₃OH: NH₃ = 5:1:1)を10Kに冷却 したアルミ基板に~10¹³ molecules cm⁻² s⁻¹で蒸着し, 同時に重水素ランプから紫外線(~7×10¹³ photons cm⁻² s⁻¹)を照射し,分光分析をおこなった.また,基 板を1K min⁻¹で加熱し,加熱中のスペクトル変化も観 察した.紫外線を照射しない実験も比較のためにおこ なった.

3.2. 透過電子顕微鏡による紫外線照射水氷のその場観 察

液体へリウムを用いた低温その場観察が可能な透過型 電子顕微鏡 (JEOL JEM-2100VL)内で、6-8 K に冷やし た非晶質シリコン膜上に 5 nm min⁻¹の速度で水氷の非 晶質膜 (厚さ~25±5 nm)を生成した(6-8 K)(図2). その後、非晶質膜の温度を145 K まで上げ、氷を結晶化 させた.結晶化によって、基板上に島状の結晶水氷が現 れる(図2).その島状組織の結晶水氷を再度10 K まで 冷やし、重水素ランプからの紫外線($(2 \pm 1) \times 10^{13}$ photons cm⁻² s⁻¹)を10-60分照射し、非晶質水氷の島 を作成した(非晶質化の完了は電子線回折で確認)(図 2).その後、温度を上昇させながら、もしくは 60 K に 固定して、島状非晶質氷の形状変化を電子顕微鏡でその 場観察をおこなった.その際、電子線による氷試料への ダメージを最小限にするために、低倍(5万倍)で加速電 圧を80 kV に抑えて、観察を実施した.



図2:低温透過型電子顕微鏡(JEOL JEM-2100VL)を用いた島状構造の非晶質水氷作成手順 (上)および各手順における透過電子顕微鏡像(スケールバー 500 nm)(中)・電子線回折パ ターン(スケールバー 5 nm⁻¹)(下). Tachibana et al. (2017)を改訂.

4. 結果

4.1. 紫外線を照射した模擬分子雲氷の状態変化

温度上昇時, ~60-150 K の温度範囲で沸騰する水の ように氷が発泡する現象が見られた(図3). 泡のサイズ は直径数から数十 µm であった. 発泡した箇所の多くは 跡が残り, 泡の跡には固体有機物がほとんど残っておら ず, 泡の破裂によって, 氷膜が失われたものと考えられ る. Piani et al. (2017) による実験でも,光化学反応でつ くられた有機物層に同様の円形構造が確認されている. 発泡現象は H₂O, CH₃OH, NH₃ の混合比 (10~2):1:1 の範囲ではすべて観察されたが, H₂O の割合が増えるほ ど,観察される泡の量が減るという相関が見られた.

また,発泡時に放出される主要ガスは,四重極型質量 分析計による分析により,水素分子であることがわかっ た(図4).発泡が続く温度範囲では,水素分子を示す



図 3: ~10 K で紫外線を照射した非晶質 H₂O-CH₃OH-NH₃ 氷の温度上昇時(128-129 K)に観察された発泡現象. 矢印が新しく出現した泡を示す. 氷の初期組成は H₂O:CH₃OH:NH₃=5:1:1, スケールバーは 200 µm. Tachibana et al. (2017)を改訂.



図4: ~10 K で紫外線を照射した非晶質 H₂O-CH₃OH-NH₃ 氷から温度上昇時に放出されたガス 成分.水素分子と考えられる m/z=2 のシグナルが発泡時に他の分子に卓越し,また間欠的に 上昇することもわかる. Tachibana et al. (2017)を改訂.



図5:~10 K で紫外線を照射した非晶質 H₂O-CH₃OH-NH₃ 氷(赤)および紫外線を照射していない非晶質 H₂O-CH₃OH-NH₃ 氷(黒)の赤外スペクトル. H₂に由来する 4150 cm⁻¹のピークが紫外線照射をおこなった氷にのみ確認される.氷の初期組成は H₂O:CH₃OH:NH₃=5:1:1. Tachibana et al. (2017)を改訂.

m/z=2のシグナルが間欠的に上昇することが確認される(図4).

紫外線照射を受けた非晶質氷の赤外スペクトルには 10 K で H₂ に起因するピークが確認され,また,CH₃OH 由来のピークがほぼ消失し,NH₃ 由来のピークの強度が 弱くなっていることもわかる(図 5).

4.2. 紫外線照射水氷の形状変化

紫外線照射を受けた島状の非晶質水氷は温度上昇中, 50Kを超えると、変形し始め、高さが減少し、水平方向 に広がる様子が観察された(図6).また、およそ140K で結晶化が起こった.この形状変化は非晶質氷作成のた めの紫外線照射が30分以上おこなった氷のみで観察さ れ、10分間照射の非晶質氷では観察されなかった.同様 に、結晶水氷の島でも観察されなかった. 温度を 60 K に固定し、形状の時間変化を観察したところ、紫外線照 射を 30 分以上おおこなって非晶質化させた氷では 60 分 の間に形状変化が確認された(図 6). しかし、紫外線照 射 10 分の非晶質水氷や結晶水氷では形状は変化しな かった(Tachibana et al., 2017).

5. 考察

5.1. 紫外線照射非晶質氷の液体的ふるまい

紫外線照射を受けた非晶質 H2O-CH3OH-NH3 氷, 非晶

質水氷の温度上昇時の発泡ならびに変形は、これらの非 晶質氷が低粘性状態にあること、また水を含む氷の特徴 であることを示唆する。

高速度カメラで撮影した複数の泡の成長速度から,発 泡時の非晶質 H₂O-CH₃OH-NH₃ 氷 (H₂O: CH₃OH: NH₃ = 5:1:1)の粘性を見積もると (Proussevich et al., 1993), 88 K で約 400 Pa s, 112 K で約 700 Pa s であった (Tachibana et al., 2017).液体のガラス転移点での粘性 が約 10¹² Pa s であることを考えると,かなり低い粘性で あり,発泡時の氷が液体的なふるまいを示していること がわかる.また, H₂O の割合の増加とともに泡の量が減



図 6:紫外線を照射した非晶質水氷の形状変化.上四枚の写真は温度上昇時に観察した もの.島(暗く見える部分)が広がり,画像のコントラストが下がる様子がわかる.下 四枚の写真は 60 K に固定して,60 分観察したもの.同様に島が広がる様子がわかる. スケールバー 500 nm. Tachibana et al. (2017)を改訂.

ることから,発泡する水素分子は,CH₃OH や NH₃ が壊 れ,氷中に蓄えられた水素からつくられた分子であると 考えられる(図 7).

島状非晶質水氷についても、その変形時間から粘性を 見積もると(Tanner, 1979), 60 K での粘性は 4×10^7 Pa s であった(Tachibana et al., 2017). この粘性は,上述 の非晶質 H₂O-CH₃OH-NH₃ 氷の粘性に比べると,五桁大 きいが,ガラス転移点での粘性に比べて,五桁近く小さ く、やはり液体的にふるまっているといえる.実際, ~10⁷ Pa s 程度の粘性はケイ酸成分を多く含むマグマ程 度であり、液体的であることがわかる.

これらの液体的ふるまいは、いずれも低温で紫外線を 照射して作成した非晶質氷が温度上昇の過程で、結晶化 が起こるより低温(50-150 K 程度)で見られるもので あった.これは紫外線照射によって、非晶質氷中でのラ ジカル形成や欠陥形成が進み、氷内の水素結合が切られ た状態となり、温度上昇に従って、分子、原子、ラジカ ルが動ける状態となったときに再結合が進む過程で生じ る遷移的な状態であると考えられる(図7).

5.2. 非晶質氷の液体的ふるまいの惑星科学・天文学的 意義

これまで、分子雲を模した低温条件で紫外線を照射し

た氷での有機物形成実験により,高分子有機物や糖,ア ミノ酸といった生命関連有機物の形成などが調べられて きたが,有機物形成の場となる星間氷そのものが液体の ようにふるまう可能性が初めて示された.

液体は化学反応を促進するため,星間氷が液体的なふるまいをすれば,生命材料有機物にも関連する複雑有機物の形成を手助けしている可能性がある.実際,本研究で液体状態が発現することが示された温度条件での光化学反応実験で H₂O-CH₃OH-NH₃ 氷から糖の形成が報告されている(Meinert et al., 2016).

さらには、液体状の氷は、原始惑星系円盤において、 塵が衝突する際の衝撃の吸収剤として働き、氷星間塵の 効率的な付着を助ける可能性もある.この場合、惑星形 成の第一歩である塵の集積がどのようにして起こるのか という問題の理解につながると期待される.

留意すべき点は、この液体的ふるまいの発現条件が、 紫外線の照射総量であるのか、時間あたりの照射量(フ ラックス)であるのかが現状はわからないことである。 実験中に数日程度の照射された紫外線の単位体積あたり の総量は、分子雲での10万年から100万年の紫外線照 射に相当する.照射総量が液体的ふるまいの発現条件で ある場合、分子雲の寿命の範囲内の照射時間で、液体的 氷の条件を満たしうることになる.一方、紫外線の照射



図7:紫外線を照射した非晶質 H₂O-CH₃OH-NH₃氷に見られた温度上昇時の水素発泡現象.紫外線照射によっ て,非晶質氷中でのラジカル形成や欠陥形成が進み,氷内の水素結合が切られた状態となり,分子,原子,ラ ジカルの移動が可能な温度になった時点で再結合が進む際に液体的低粘性状態になると考えられる.

フラックスが発現条件である場合には,紫外線フラック スが桁違いに小さい分子雲の条件では,液体状氷は現れ ないことになる.この場合には原始惑星系円盤が周囲の 恒星から照らされるような場合(e.g., Ciesla and Sandford, 2012)に限り,円盤中の氷が短時間に充分な 紫外線照射を受け,液体状の氷が現れる可能性がある.

液体条件の発現条件がいずれの場合でも,星・惑星系 形成領域において,非晶質氷が液体的にふるまう条件が 存在しうる.新たに発見された星間氷の物性が星・惑星 系形成領域での化学進化,構造形成にどの程度貢献する か,今後調べていきたいと考えている.

謝辞

本研究で紹介した研究 (Tachibana et al., 2017) は文部 科学省科学研究費補助金 (新学術領域研究)「宇宙におけ る分子進化:分子雲から原始惑星系へ」の支援を受けて 実施されました. 論文の共著者の皆さんには装置開発, 実験,観察など様々な点で協力いただきました. 特に低 温科学研究所の香内晃教授には,これまで低温実験の経 験のなかった筆者に実験装置開発から指導いただき,ま た,透過型電子顕微鏡での低温その場観察実験をおこ なっていただきました. ここに記して,感謝申し上げま す.

参考文献

- Busemann, H., A. F. Young, C. M. O'D. Alexander, P. Hoppe, S. Mukhopadhyay and L. R. Nittler (2006) Interstellar chemistry recorded in organic matter from primitive meteorites. *Science*, **312**, 727–730.
- Busemann, H., A. N. Nguyen, G. D. Cody, P. Hoppe, A. L. D. Kilcoyne, R. M. Stroud, T. J. Zega and L. R. Nittler (2009) Ultra-primitive interplanetary dust particles from the comet 26P/Grigg-Skjellerup dust stream collection. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 288, 44–57.
- Botta, O. and J. L. Bada (2002) Extraterrestrial organic compounds in meteorites. Surv. Geophys., 23, 411-467.
- Callahan, M. P., K. E. Smith, H. J. Cleaves II, J. Ruzicka, J. C. Stern, D. P. Glavin, C. H. House and J. P. Dworkin (2011) Carbonaceous meteorites contain a wide range of extraterrestrial nucleobases. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 108, 13995–13998.
- Ciesla, F. and S. A. Sandford (2012) Organic synthesis via irradiation and warming of ice grains in the solar nebula. *Science*, **336**, 452–454.
- Cooper, G., N. Kimmich, W. Belisle, J. Sarinana, K. Brabham and L. Garrel (2001) Carbonaceous meteorites as a source of

sugar-related organic compounds for the early Earth. *Nature*, **414**, 879–883.

- Duprat, J., E. Dobrica, C. Engrand, J. Aléon, Y. Marrocchi, S. Mostefaoui, A. Meibom, H. Leroux, J.-N. Rouzaud, M. Gounelle and F. Robert (2010) Extreme deuterium excesses in ultracarbonaceous micrometeorites from central Antarctic snow. *Science*, **328**, 742–745.
- Furukawa, Y., Y. Chikaraishi, N. Ohkouchi, N. O. Ogawa, D. P. Glavin, J. P. Dworkin, C. Abe and T. Nakamura (2019) Extraterrestrial ribose and other sugars in primitive meteorites. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **116**, 24440–24445.
- Gilmour, I. (2014) Structural and isotopic analysis of organic matter in carbonaceous chondrites. In: Davis A. M. (ed) *Meteorites and Cosmochemical Processes*, 215–233, Elsevier.
- Hama, T. and N. Watanabe (2013) Surface processes on interstellar amorphous solid water: Adsorption, diffusion, tunneling reactions, and nuclear-spin conversion. *Chem. Rev.*, **113**, 8783–8839.
- Kudo, T., A. Kouchi, M. Arakawa and H. Nakano (2002) The role of sticky interstellar organic material in the formation of asteroids. *Meteorit. Planet. Sci.*, **37**, 1975–1983.
- Lauretta, D. S., S. S. Balram-Knutson, E. Beshore, W. V. Boynton, C. Drouet d'Aubigny, D. N. DellaGiustina, H. L. Enos, D. R. Golish, C. W. Hergenrother, E. S. Howell, C. A. Bennett, E. T. Morton, M. C. Nolan, B. Rizk, H. L. Roper, A. E. Bartels, B. J. Bos, J. P. Dworkin, D. E. Highsmith, D. A. Lorenz, L. F. Lim, R. Mink, M. C. Moreau, J. A. Nuth, D. C. Reuter, A. A. Simon, E. B. Bierhaus, B. H. Bryan, R. Ballouz, O. S. Barnouin, R. P. Binzel, W. F. Bottke, V. E. Hamilton, K. J. Walsh, S. R. Chesley, P. R. Christensen, B. E. Clark, H. C. Connolly, M. K. Crombie, M. G. Daly, J. P. Emery, T. J. McCoy, J. W. McMahon, D. J. Scheeres, S. Messenger, K. Nakamura-Messenger, K. Righter and S. A. Sandford (2017) OSIRIS-REx: Sample Return from Asteroid (101955) Bennu. *Space Sci. Rev.*, 212, 925–984.
- Martins Z., O. Botta, M. L. Fogel, M. A. Sephton, D. P. Glavin, J. S. Watson, J. P. Dworkin, A. W. Schwartz and P. Ehrenfreund (2008) Extraterrestrial nucleobases in the Murchison meteorite. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **270**, 130–136.
- Meinert, C., I. Myrgorodska, P. De Marcellus, T. Buhse, L. Nahon, S. V. Hoffmann, L. L. S. d'Hendecourt and U. J. Meierhenrich (2016) Ribose and related sugars from ultraviolet irradiation of interstellar ice analogs. *Science*, 352, 208–212.
- Muñoz Caro, G. M., U. J. Meierhenrich, W. A. Schutte, B. Barbier, A. Arcones Segovia, H. Rosenbauer, W. H.-P. Thiemann, A. Brack and J. M. Greenberg (2002) Amino acids from ultraviolet irradiation of interstellar ice analogues. *Nature*, **416**, 403–406.
- Oba, Y., Y. Takano, N. Watanabe and A. Kouchi (2016)

Deuterium fractionation during amino acid formation by photolysis of interstellar ice analogs containing deuterated methanol. *Astrophys. J. Lett.*, **827**, L18.

- Oba, Y., Y. Takano, H. Naraoka, N. Watanabe and A. Kouchi (2019) Nucleobase synthesis in interstellar ices. *Nature Commun.*, **10**, 4413.
- Piani L., S. Tachibana, T. Hama, H. Tanaka, Y. Endo, I. Sugawara, L. Dessimoulie, Y. Kimura, A. Miyake, J. Matsuno, A. Tsuchiyama, K. Fujita, S. Nakatsubo, H. Fukushi, S. Mori, T. Chigai, H. Yurimoto and A. Kouchi (2017) Evolution of morphological and physical properties of laboratory interstellar organic residues with ultraviolet irradiation. *Astrophys. J.*, 837, 35-45.
- Pizzarello, S., G. Cooper and G. Flynn (2006) The nature and distribution of the organic material in carbona- ceous chondrites and interplanetary dust particles. In: Lauretta D. S. and H. Y. McSween (eds) *Meteorites and the Early Solar System II*, 625–651, University of Arizona Press.
- Proussevich, A. A., D. L. Sahagian and A. T. Anderson (1993) Dynamics of diffusive bubble growth in magmas: isothermal case. J. Geophys. Res., 98, 22283–22307.
- Schmitt-Kopplin, P., Z. Gabelica, R. D. Gougeon, A. Fekete, B. Kanawati, M. Harir, I. Gebefuegi, G. Eckel and N. Hertkorn

(2010) High molecular diversity of extraterrestrial organic matter in Murchison meteor- ite revealed 40 years after its fall. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **107**, 2763–2768.

- Sephton, M. A. (2002) Organic compounds in carbonaceous meteorites. *Nat. Prod. Rep.*, **19**, 292–311.
- Tachibana, S., M. Abe, M. Arakawa, M. Fujimoto, Y. Iijima, M. Ishiguro, K. Kitazato, N. Kobayashi, N. Namiki, T. Okada, R. Okazaki, H. Sawada, S. Sugita, Y. Takano, S. Tanaka, S. Watanabe, M. Yoshikawa, H. Kuninaka and the Hayabusa2 project team (2014) Hayabusa2: Scientific importance of samples returned from C-type near-Earth asteroid (162173) 1999 JU₃. *Geochem. J.*, 48, 571–587.
- Tachibana, S., A. Kouchi, T. Hama, Y. Oba, L. Piani, I. Sugawara, Y. Endo, H. Hidaka, Y. Kimura, K. Murata, H. Yurimoto, N. Watanabe (2017) Liquid-like behavior of UVirradiated interstellar ice analog at low temperatures. *Sci. Adv.*, **3**, eaao2538.
- Tanner L. H. (1979) The spreading of silicone oil drops on horizontal surfaces. J. Phys. D: Appl. Phys., 12, 1473–1484.
- Yamamoto, S. (2017) Introduction to Astrochemistry: Chemical Evolution from Interstellar Clouds to Star and Planet Formation. Springer.

宇宙と太陽系の水の起源と水の核スピン異性体

羽馬 哲也¹⁾*, 香内 晃¹⁾, 渡部 直樹¹⁾

2019年10月25日受付, 2019年11月1日受理

H₂O 氷は太陽系をはじめとする惑星系の重要な材料物質である. それにもかかわらず,太陽系に存 在する H₂O 氷が過去に宇宙でいつ,どこで,どのようにしてできたのかは不明な点が多い. 1980 年 代以降,彗星コマに含まれる H₂O の核スピン異性体比を観測することで「彗星の水は 46 億年前に 30 K で生成した」という主張がなされてきた. しかし,この仮説に対する実験的検証は今まで行われて おらず,宇宙の H₂O の核スピン異性体比が何を意味しているのかはよくわかっていない. 本稿では, H₂O の核スピン異性体についてのこれまでの観測研究を紹介し,「H₂O の核スピン異性体比」を正し く解釈するために北大低温研でおこなってきた実験研究を紹介する.

The origin of interstellar water and nuclear spin isomers of water

Tetsuya Hama¹, Akira Kouchi¹ and Naoki Watanabe¹

Water (H₂O) has two identical protons in a symmetrical geometry. Because a proton is a fermion with a nuclear spin of I = 1/2, there are two nuclear spin isomers for H₂O: ortho (I = 1, triplet) and para (I = 0, singlet). Observational studies of cometary comae and protoplanetary disks have reported the existence of gaseous H₂O with anomalous ortho-to-para ratios (OPRs) with statistical values less than 3, which has often been considered to represent the formation temperature of ice on cold interstellar dust. This hypothesis assumes that the OPR of H₂O desorbed from ice is related to the ice formation temperature on the dust. However, the OPR of gaseous H₂O desorbed from the ice has yet to be directly measured in a laboratory. Consequently, we still do not understand the origin of the anomalous OPRs measured for interstellar H₂O. In this review, we summarize recent laboratory studies aimed at understanding the origin of the anomalous OPRs measured for interstellar ice should have a statistical value of 3, regardless of the formation process of the ice. This indicates that the OPR of interstellar gaseous H₂O cannot be used to deduce ice formation temperature. This study also highlights the importance of interstellar gas-phase processes in understanding the anomalous OPRs of interstellar H₂O.

キーワード:彗星, 星間分子雲, 原始惑星系円盤, 水, 核スピン comet, interstellar molecular cloud, proto-planetary disk, water, nuclear spin

1. はじめに

1.1 太陽系に存在する氷

太陽系を含む宇宙で最も多く存在する元素は水素であ る.太陽系における各種元素の存在量に関する文献によ

*連絡先および現在の所属 羽馬 哲也 東京大学大学院総合文化研究科先進科学研究機構 〒153-8902 東京都目黒区駒場 3-8-1 ると、水素についでヘリウムが水素の 8.5%と二番目に 存在量が多く、さらに酸素(0.049%)、炭素(0.027%)、 窒素(0.0068%)と続く(Asplund et al., 2009).水素分 子(H₂)やヘリウム(He)といった軽い元素のみからな る分子は、超高真空環境である星間空間(宇宙における

e-mail: hamatetsuya@g.ecc.u-tokyo.ac.jp 1) 北海道大学低温科学研究所 Institute of Low Temperature Science, Hokkaido University, Sapporo, Japan



図1: (a) 星間分子雲から太陽系にいたるまでの天体の進化. (b) Mumma らの H₂O の核ス ピン温度の解釈. Mumma らは彗星の核スピン温度がおよそ 30 K であることから,彗星の H₂O は 30 K の星間 塵で生成したと解釈している (Mumma et al., 1986, 1987). (c) Hogerheijde らの H₂O の核スピン温度の解釈. Hogerheijde らは原始惑星系円盤の H₂O の 核スピン温度が 14 K と極端に低いことから,太陽系の彗星の核スピン温度が 30 K である のは,原始太陽系円盤の低温な領域 (~10 K) でできた氷と高温な領域 (> 50 K) でできた 氷の混合物であるためであると解釈している. (Hogerheijde et al., 2011)

星と星とのあいだの暗い空間)では、おもに気体として 存在している.しかし、水素と酸素でできた水分子 (H₂O)は、水素結合によってH₂O同士が強く結び付き、 氷(固体)を形成する.氷は超高真空環境においても、 100 K 以下であればほとんど昇華せず安定に存在するこ とができるため、氷は宇宙のさまざまな領域に存在して いる(Hama and Watanabe, 2013; van Dishoeck et al., 2013).例えば、天王星や海王星は氷でできた巨大氷惑 星である.彗星を含む太陽系小天体もまた、おもに氷で 形成されている.このように氷は太陽系を構成する主要 な材料物質のひとつであり、宇宙で氷がどのようにして 生成されるのかを知ることは、太陽系の起源や進化を議 論するうえで極めて重要である.

1.2 宇宙における氷の生成

星間空間には,恒星から放出される原子(おもに H 原 子)や分子(おもに H₂分子),イオンのガスや,直径が 0.1 μ m ほどのアモルファス (非晶質) な鉱物や炭素質物 質でできた [星間塵」と呼ばれる微粒子が存在している. 星間空間でガスや星間塵の密度が高い領域 (H₂の数密 度にして 10⁴-10⁵ 個 cm⁻³) を星間分子雲とよび, 星間 分子雲がさらに重力で収縮することで, 星や惑星系が誕 生 する [図 1 (a)] (Hama and Watanabe, 2013; van Dishoeck et al., 2013). 我々が住む太陽系も例外ではな く, 46 億年前に星間分子雲で原始太陽が誕生し, その後, その周囲に原始太陽系円盤が形成され, 現在の太陽系へ と進化したとされる.

H₂O 分子またはその固体である氷は,最初から星間分 子雲に存在しているわけではなく,星間分子雲から星や 惑星が形成されるあいだに水素と酸素が化学反応をおこ すことで H₂O(氷)が生成すると考えられている(Tielens and Hagen, 1982).星間分子雲における化学反応は大き く分けて「気相化学反応」と「星間塵の表面化学反応」 の2種類があるが,H₂O(氷)の場合,とくに後者が重要 であることがこれまでの研究からわかっている. 具体的 には, 星間塵の表面において (a) 酸素 (O) 原子の水素 (H) 原子付加反応, (b) 酸素 (O₂) 分子の H 原子付加反 応, (c) OH ラジカルと H₂ 分子の反応などがすすむこと によって H₂O (氷) が形成されることが実験的に明らか になっている (Hama and Watanabe, 2013; Miyauchi et al., 2008; Oba et al., 2012, 2009a, 2009b; Watanabe et al., 2012).

(a)
$$O + H \rightarrow OH$$
 (1)

$$OH + H \rightarrow H_2O$$
 (2)

(b)
$$O_2 + H \rightarrow HO_2$$
 (3)

$$HO_2 + H \rightarrow H_2O_2 \tag{4}$$

 $H_2O_2 + H \rightarrow H_2O + OH$ (5)

(c)
$$OH + H_2 \rightarrow H_2O + H$$
 (6)

このようにこれまでの研究によって「どのような化学反応によって宇宙のH2O(氷)が生成するのか?」については理解が深まってきたと言える.しかし,「太陽系が 星間分子雲から原始太陽系円盤を経て現在の太陽系へと 進化するあいだ,H2O(氷)はいつ,どこで,どのような 環境でできたのか?」ということについては,実は今で もほとんどわかっていない.この状況を改善すべく, 1980年代より観測研究の分野では「H2Oの核スピン異 性体比(核スピン温度)を観測すること」が注目されて きた.

1.2 水の核スピン異性体と核スピン温度

物質は電子と原子核から構成されており,両者はそれ ぞれ,負と正の荷電粒子である.そのため電子や原子核 が自転運動(スピン)をすると,電流が流れ,さらにそ の電流に応じて磁場が発生するとみなすことができる. このため電子や原子核は一種の磁石と考えることがで き,電子や原子核の磁性をはじめ量子的な性質を記述す るための考え方がスピンである.本稿で紹介する原子核 のスピン(核スピン)は,普段の生活で実感する機会は ほとんどないかもしれない.しかし例えば,核磁気共鳴 分光法は核スピンを用いた分析法として物理や化学の分 野では良く知られている.核スピンや核磁気共鳴分光法 については良い教科書があるのでそちらを参照されたい (Abragam, 1961; Levitt, 2008; 竹腰, 2011).

以下では, H₂O の核スピン異性体や核スピン温度につ いて概説する. 途中で核スピンの結合(山崎, 2013a; Atkins and Friedman, 2006)や核スピン統計(山崎, 2013b),核スピン状態と回転状態の関係(Hama and Watanabe, 2013; 山崎, 2013b; 羽馬, 2018; Hama et al, 2017a; 山川, 2018) などについて述べるが, これらにつ いては良い解説記事や教科書があるので, 興味のある読 者はそれらを読むことをおすすめする. H₂O はふたつ の水素原子核の核スピンが結合した系である. 簡単のた め, 水素原子核の核スピンについて矢印を用いて表すと, H₂O には 2 つの水素原子核のスピンの向きがそろって いるオルソ H₂O (↑ ↑ などで表される) と,反対向きの パラ H₂O (↑ ↓ などで表される) が存在する. オルソ H₂O とパラ H₂O の両者を「核スピン異性体」と呼ぶ [図 2(a)]. ここでオルソ H₂O には 3 通りの組合せが存在す るが, パラ H₂O には 1 通りの組合せしかないため, オル ソ H₂O とパラ H₂O の存在比 (Ortho-to-para ratio, OPR) は 通 常 3 と な る (山 崎, 2013a, 2013b; Atkins and Friedman, 2006). このことを核スピン統計重率と呼ぶ.

水素原子核の核スピン統計から,H2Oの回転状態と核 スピン状態とのあいだには特定の組み合わせのみが許さ れる (山崎, 2013b). ここでは結論だけを述べると, H2O の回転状態は全角運動量量子数 Jと、分子座標系の a 軸、 c軸における射影量子数 Ka, Kc を用いて JKaKc と表され, オルソ H₂O は $K_a + K_c$ が奇数の回転状態 ($J_{KaKc} = 2_{21}$ な ど) に存在し, パラ H₂O は K_a + K_c が偶数の回転状態 (*J_{KaKc}*=220 など) に存在する (Hama et al., 2017a; 山川, 2018). オルソ H₂O が存在できる最低回転準位は JKaKc=101 であり、パラ H2O が存在できる最低回転準位 $J_{KaKc} = 0_{00}$ である. $J_{KaKc} = 1_{01} \ge J_{KaKc} = 0_{00}$ には, 温度にし て 34.2 K のエネルギー差があるため [図 2(a)], 熱力学 平衡を仮定すると 50 K 以下の低温ではパラ H₂O の方が エネルギー的に安定となり、OPR は核スピン統計重率 である3よりも小さくなる. このことは OPR が温度計 として使えることを示唆しており、3よりも小さい OPR に対応する温度のことを核スピン温度(Tspin)と呼ぶ[図 2(b)].

また、気相において光放出や分子との非反応性衝突に よる H₂O の核スピン(オルソーパラ)転換は極めて遅い (Miani and Tennyson, 2004; Cacciani et al., 2012). その ためオルソ H₂O とパラ H₂O は別の分子として扱われる ことが多い.最近の理論研究によると、50 K では転換 におよそ 2000 万年ほど(星間分子雲の寿命と同等かよ り長い時間)かかるという結果が得られている (Chapovsky, 2019).ただし、これは H₂O が気相(孤立 状態)に存在するときの話であり、氷を含む凝縮相では H₂O の核スピン転換が速やかにおこることをここで付 記しておく.凝縮相における H₂O の核スピン転換につ いては後で議論する.



図 2: (a) 気相のオルソ H₂O ($J_{KaKc} = 1_{01}$) とパラ H₂O ($J_{KaKc} = 0_{00}$). 気相における回転準位のエネルギー差 (ΔE_{rot}) は温度 にして 34.2 K である. (b) H₂O のオルソ/パラ比と核スピン温度.

1.3 これまでにおこなわれてきた観測研究とその解釈

1980年代に、NASA の Mumma らのグループは H₂O の OPR が温度 (T_{spin}) に焼き直せることと、オルソーパ ラ転換が気相では極めて遅いことから「宇宙の H₂O の OPR (T_{spin}) は塵で氷が生成した時点で決まっており、 H₂O の OPR を観測することによって、氷が生成したと きの塵の温度を知ることができる」という仮説を提案し た. Mumma らはハレー彗星のコマ (彗星核が太陽に近 づき加熱されることによって放出されるガスや塵) に含 まれる気相の H₂O の OPR を観測したところ、核スピン 統計重率である 3 よりも低い 2.5 (T_{spin} = 30 K) である ことを報告した (Mumma et al., 1986, 1987). この結果 から Mumma らは「彗星の氷はおよそ 30 K の塵の上で 生成した」と提案した [図 1(b)]. 以降 30 年間にわたり 20 以上の彗星コマで H₂O の T_{spin} が観測され、そのほと んどがおよそ 30 K という値を示すと報告されている (Mumma and Charnley, 2011; Willacy et al., 2015; Faggi et al., 2018).

近年では彗星コマだけでなく、原始惑星系円盤などで も H₂O の OPR の観測が可能となってきた. 原始惑星系 円盤は低温であるため、彗星コマのように効率良く氷か ら H₂O が熱脱離をおこさない. そのため, 原始惑星系 円盤では氷が光(およそ165 nm よりも短い波長の光) を吸収することで、氷から H2O が脱離をおこしている と考えられている(光脱離)(van Dishoeck et al., 2013). 2011 年に Hogerheijde らは、うみへび座 TW 星と呼ば れる若い星のまわりに存在する原始惑星系円盤のH2O の OPR を観測し、その値は 0.8 (T_{spin}=14 K) であると 報告した (Hogerheijde et al., 2011). この値は太陽系の 彗星コマで観測される H₂O の OPR (T_{spin}=30 K) より も明らかに小さい. Hogerheijde らは原始惑星系円盤と 彗星の観測結果を照らし合わせ(つじつまを合わせるた め)「太陽系の彗星の氷は、原始太陽から遠い低温な領域 (~10 K) でできた氷と, 原始太陽に近い高温な領域 (> 50 K) でできた氷の混合物であり, 結果として彗星の H₂Oの核スピン温度は 30 K という値が観測されてい る」と、Mumma らとは異なる解釈を主張している [図1 (c)] (Hogerheijde et al., 2011). このように宇宙の H₂O の OPR (T_{spin}) は関しては、統一的な解釈がなされてい ない状態にある.

宇宙の H₂O の OPR (T_{spin}) の解釈をめぐる最も大き な問題は、H₂Oの OPR から氷生成時の温度を知ること ができるかどうかは自明ではなく、実験的な裏付けが現 在に至るまでないことである。そのため、宇宙のH2O の OPR が本当は何を意味するのか、結局のところよく わかっていないのが現状である。このような状況から、 筆者は 2010 年ごろから北大低温研にて宇宙の H₂O の OPR の意味を理解するための実験研究をおこなってき た (羽馬, 2018; Hama et al., 2011, 2016, 2017a, 2018). 本 稿ではそのうちのいくつかを紹介する.前半では、星間 塵を想定した表面化学反応によりH₂O(氷)を生成し、 氷から脱離した H₂O の OPR を直接測定した実験につい て (Hama et al., 2016), 後半では氷内の核スピン状態に 迫るためにパラ H₂O のみで(H₂O の核スピン状態を制 御して)氷を生成した実験について概説する(Hama et al., 2018).



図3:北大低温研で稼働している実験装置の模式図.赤外反射吸収分光法によってアルミニウム基板上の試料をその場分析する場合,赤外光は紙面に対して奥から手前の方向(紙面から手前に飛び出す方向)に入射されている.

実験の概要

2.1 O₂ 分子と H 原子の表面反応による 10 K での H₂O 氷生成

図3に実験装置のイメージ図を示す. 超高真空チャン バー内(10⁻⁸ Pa)の中心に,アルミニウム(Al)基板が 設置されている. この Al 基板は He 冷凍機とつながっ ており6Kまで冷却することができる. Al 基板上の試 料はフーリエ変換型赤外分光器を用いて反射吸収スペク トルを測定することで,非破壊その場分析できる.

本実験ではまず,10 KのAl 基板にO₂ ガスと H 原子 ガスを同時蒸着することで H₂O(氷)をその場で生成し た(図 4). H 原子は,パイレックスガラス管内に導入し た H₂ ガスをマイクロ波放電で解離することで生成し た.パイレックスガラス管から放出された H 原子は, 同軸上に設置された100 KのAl パイプ内を通過するこ とで並進温度が冷却された状態で,Al 基板に蒸着され る. H 原子(と解離していない H₂分子)照射中のチャ ンバー内の全圧はおよそ 1-2×10⁻⁴ Pa であり,そのう ち酸素分圧はおよそ 5×10⁻⁷ Pa である.

10 K という低温では、 $O_2 や H 原子はファンデルワールス力により Al 基板上に吸着し(物理吸着と呼ぶ)、基板上で長時間にわたり相互作用する. そのため、気相反応(一回衝突)では進まないような反応確率が小さい反$

応もすすむようになる. さらに Al 基板が第三体として 反応熱を吸収することができるため,低温な Al 基板の 表面では O₂ の H 原子付加反応が効率良く進み, H₂O (氷) が生成する.

- $O_2 + H \rightarrow HO_2$ (3)
- $HO_2 + H \rightarrow H_2O_2 \tag{4}$

$$H_2O_2 + H \rightarrow H_2O + OH \tag{5}$$

反応(5)で生成した OH ラジカルは、さらに H 原子や H₂ 分子(パイレックスガラス管で H 原子に解離しな かったもの)と反応することで H₂O(氷)となる.

$$OH + H \rightarrow H_2O$$
 (2)

$$OH + H_2 \rightarrow H_2O + H \tag{6}$$

そのため「O₂ ガスと H 原子ガスの同時蒸着」は宇宙の H₂O(氷)の生成過程を良く模しているといえる.

図5は(a)10KのAl 基板にH2Oガスを蒸着して作 製したアモルファス氷の赤外反射吸収スペクトル(参照 データ)と,(b)10KのAl 基板にO2ガスとH原子を7 時間にわたって同時蒸着した後に測定した赤外反射吸収 スペクトルである.スペクトル分解能は4 cm⁻¹に設定 し測定した.(a)と(b)のスペクトルを比べると,(a)



図4:実験のイメージ図.10Kのアルミニウム基板上でO2分子とH原子が表面反応をおこしH2O 氷が生成する.得られた氷から光脱離(熱脱離)したH2Oのオルソ/パラ比を測定する.

のスペクトルにアモルファス氷に由来する OH 伸縮振動, OH 変角振動, 分子間振動による吸収が存在するこ とがわかる.このことから 10 Kの Al 基板上で O₂ と H 原子が表面化学反応をおこすことでアモルファス氷が生 成したことがわかる.参考として, 2800 cm⁻¹ と 1400 cm⁻¹のピークは反応(4)で生成した過酸化水素(H₂O₂) に由来する吸収である.反応(5),(6)には,それぞれ 温度にして 2000 K, 3000 K ほどの活性化障壁(反応の バリア)が存在するが(Hama and Watanabe, 2013),水 素の量子トンネル効果によって低温表面でも反応がすす むことが実験で明らかになっている(Miyauchi et al., 2008; Oba et al., 2012, 2009a, 2009b; Watanabe et al., 2012).

この10Kで生成した氷から光脱離(原始惑星系円盤 を模擬)もしくは熱脱離(彗星コマを模擬)したH₂Oの OPRを測定すれば「H₂OのOPRから氷生成時の温度を 知ることができるかどうか」を検証することができる.

2.2 共鳴多光子イオン化法を用いた H2O の OPR 測定

 H_2O の光脱離は、氷にフッ素エキシマーレーザー (157 nm, $<0.1 \text{ mJ cm}^{-2}$ pulse⁻¹)を照射することで誘起した. 光脱離のメカニズムについては著者の過去の研究から以下の反応 (7), (8) で表される kick-out 機構であることがわかっている (羽馬, 2018; Yabushita et al., 2009; Hama et al., 2010).

$$H_2O(ice) + h\nu \rightarrow hot H + OH$$
 (7)

hot
$$H + H_2O(ice) \rightarrow H + H_2O(gas)$$
 (8)

kick-out 機構では, H₂O (ice) の光分解反応(7) に伴う 大きな余剰エネルギー(157 nm を用いた場合 220 kJ mol⁻¹)によって, 並進エネルギーの高い H 原子 (hot H) がまず生成する. この hot H 原子が氷と衝突することに より, 氷から H₂O 分子が弾き飛ばされ (kick-out され)



図5:(a) ガス蒸着法により作製した10Kのアモルファス氷 の赤外反射吸収スペクトル.(b) H原子とO2分子を同時蒸 着することで作製したアモルファス氷の赤外反射吸収スペク トル.

気相へと脱離する [反応(8)]. 熱脱離の場合は,氷を 150 K まで加熱することで H₂O 分子を氷から熱脱離(昇 華)させた.

氷から光脱離,熱脱離した H₂O の OPR は,共鳴多光 子 イ オ ン 化 (Resonance Enhanced Multi-Photon Ionization: REMPI) 法を用いて直接測定した. 波長可 変色素レーザー (1mJ pulse⁻¹) を Al 基板から 1 mm 離 れた点で集光すると,光 (熱) 脱離した H₂O はこの色素 レーザーを多光子吸収してイオン化 (REMPI) をおこす. イオン化した H₂O は飛行時間型質量分析計を用いて電 気信号として検出した.

REMPIでは、色素レーザーの波長を 248.6-247.9 nm (波数にして 40225-40325 cm⁻¹)のあいだで掃引す ると、ある特定の波長でオルソ H₂O のみもしくはパラ H₂O のみが選択的にイオン化をおこす. そのため得ら れたオルソ H₂O とパラ H₂O の信号強度比 (REMPI スペ クトル)から OPR を測定することができる. このよう にオルソ H₂O とパラ H₂O を選択的に検出できる点が、 通常の光イオン化法や電子衝撃イオン化法と大きく異な る REMPI 特有の利点である. REMPI の詳細について は、以前に書いた解説記事を参照されたい (羽馬, 2018; Hama et al., 2017a).

3. 実験結果

図6は(a) 10 K の Al 基板上に H₂O ガスを蒸着して 作製した氷から光脱離した H₂O の REMPI スペクトル, (b) 10 K の Al 基板上で O₂ 分子と H 原子の表面化学反 応によって生成した氷から光脱離した H₂O の REMPI スペクトルである.実験で得られた REMPI スペクトル (a) と(b) は良く似ており,特定のいくつかの波長で H₂O の信号が検出されていることがわかる.

検出されたピークがオルソ H2O かパラ H2O どちらな のかについては、H2Oの分光定数を用いて REMPI スペ クトルをシミュレーションすることによってわかる (Western, 2017; Yang et al., 2010). 図 6(c) に H₂O の回 転温度 (T_{rot}) と T_{spin} をともに 200 K (OPR=3) とした ときのスペクトルシミュレーションを示す. 図中の *J_{KaKc}* (o or p) は脱離した H₂O の回転状態とオルソ・パラ 状態を示している. 実験で得られた (a), (b) のスペク トルと、シミュレーションのスペクトル (c) を比べると、 最も強いピークは J_{KaKc} (o or p) = 2₂₁ (o) のオルソ H₂O であることがわかる.いっぽう,パラ H_{2O} も J_{KaKc} (oor p) = 2₂₀ (p) などで検出されているが, そのピーク強度は オルソ H₂O によるピークと比べて弱い. さまざまな $T_{\rm rot}$ と $T_{\rm spin}$ の値を用いてシミュレーションを行った結 果,実験で得られたスペクトル(a)と(b)はともに, $T_{\rm rot} = T_{\rm spin} = 200 \, {\rm K} \, ({\rm OPR} = 3) \,$ でシミュレーションした ときのスペクトル(c)と,最も良く一致することがわかっ た.

もし H₂O の OPR (T_{spin}) が氷生成時の温度を反映し ているのであれば、実験で得られたスペクトル (b) は $T_{spin} = 10 \text{ K}$ でなければならない. そこで $T_{spin} = 10 \text{ K}$ (OPR=0.3) としたときのシミュレーションもおこなっ た [図 6(d)]. しかし、スペクトル (d) はパラ H₂O の線



図 6: (a) ガス蒸着法により作製した 10 K の氷に 157 nm レー ザーを照射することで脱離した H₂O の REMPI スペクトル. (b) H 原子と O₂分子を同時蒸着することで作製した氷に 157 nm レーザーを照射することで脱離した H₂O の REMPI スペ クトル. (c) 回転温度 (T_{rot}) と核スピン温度 (T_{spin}) をとも に 200 K (OPR=3) としたときのスペクトルシミュレーショ ン. (d) T_{rot} =200 K, T_{spin} =10 K (OPR=0.3) としたときの スペクトルシミュレーション. 図の横軸は REMPI に用いた 色素レーザーを二光子吸収したときのエネルギーに対応する 波数 (下横軸) と波長 (上横軸) であり,縦軸がイオン化した H₂O の信号である. 図中の J_{KaKe} (o or p) は H₂O の回転状態 とオルソ・パラ状態を示している.

強度が強すぎるため、実験で得られたスペクトル (a), (b) とは全く合わなかった.

光脱離実験にくわえて、氷を150Kまで加熱し熱脱離 した H₂Oの REMPI スペクトルを測定する実験もおこ なった. 図7は (a) Al 基板上に H₂O ガスを蒸着して作 製した氷から熱脱離した H₂Oの REMPI スペクトル、 (b) Al 基板上で H 原子と O₂ 分子の表面反応によって生 成した氷から熱脱離した H₂Oの REMPI スペクトルで ある. H₂Oの REMPI スペクトル (a), (b) は, (c)の $T_{rot} = T_{spin} = 150 \text{ K}$ (OPR=3)のスペクトルシミュレー ションと良い一致を示しており、 $T_{spin} = 10 \text{ K}$ のシミュ レーション (d) とは全く合わなかった.



図7: (a) ガス蒸着法により作製した氷から熱脱離した H₂Oの REMPI スペクトル. (b) H 原子と O₂ 分子を同時蒸着することで作製した氷から熱脱離した H₂Oの REMPI スペクトル. (c)回転温度(T_{rot})と核スピン温度(T_{spin})をともに150 K (OPR=3)としたときのスペクトルシミュレーション. (d) T_{rot} =150 K, T_{spin} =10 K (OPR=0.3)としたときのスペクトルシミュレーション.

4. 氷内の H₂O の核スピン状態に迫るための実 験

以上の実験結果から、10 Kで氷をつくったにもかか わらず、氷から光脱離、熱脱離した H₂O の OPR は核ス ピン統計重率である 3 になることがわかった. このこと は「宇宙の H₂O の OPR (T_{spin})から氷生成時の温度を知 ることはできない」ことを意味している. つまり Mumma らや Hogerheijde らの解釈はともに間違ってお り (Mumma et al., 1986, 1987; Hogerheijde et al., 2011), 今までの観測結果は全て解釈し直す必要があることを意 味している.

では、なぜ氷から脱離した H₂O の OPR は氷生成時の 温度を反映しないのであろうか?この問題を解決するた めには「氷内で H₂O のオルソーパラ転換はおきないの か(生成時の記憶を失わないのか)?」といった氷内の H₂O の核スピン状態について理解する必要がある. そ こで発展的実験として, 固体ネオン (Ne) マトリックス を用いて H₂O をほぼすべてパラ化し (H₂O の核スピン 状態を制御して), Ne のみを昇華させ除去することでパ ラ H₂O から氷を作製し, その氷から光 (熱) 脱離した H₂O の OPR を直接測定する実験をおこなった (図 8).

実験の概要

5.1 固体ネオンマトリックスを用いた H₂O のパラ化

本実験ではまず、H₂O と Ne を 1/1000 で混合したガ スを真空チャンバー内の 6 K の Al 基板に蒸着し、固体 Ne マトリックス(H₂O/Ne=1/1000)を作製した.ガス 蒸着中の真空チャンバー内の全圧(およそ 1×10⁻² Pa) と蒸着時間(30分)から、固体 Ne マトリックスの厚さ はおよそ 30000 分子層ほどと見積もられる.

図 9(a) は 6 K の Al 基板に生成した固体 Ne マトリッ クスの赤外反射吸収スペクトルである.スペクトル分解 能は 0.5 cm⁻¹に設定し測定した.1660-1580 cm⁻¹の波 数領域は H₂O の変角振動に対応し,得られたスペクト ルにはオルソ H₂O 単量体 (1614, 1650 cm⁻¹) と,パラ H₂O 単量体 (1631 cm⁻¹) に由来するピークが観測され ている.このことから固体 Ne マトリックス内に H₂O 分子がモノマー(単量体)で閉じ込められていることが わかる.1599 cm⁻¹に見える小さなピークは H₂O ダイ マー(二量体) による吸収である.

1.2 では、「気相において、光放出や分子との非反応性 衝突による H₂O の核スピン (オルソーパラ) 転換は極め て遅い」と述べた.しかし、H₂O が凝縮相 (固体 Ne マ トリックスなど) に存在する場合は、H₂O の核スピン転 換は劇的に加速されることが知られている (Abouaf-Marguin et al., 2007, 2009; Yamakawa et al., 2017; Fillion et al., 2012; Turgeon et al., 2017; Sliter et al., 2011). H₂, H₂O, NH₃, CH₄ などの分子の核スピン転換はまだ不明 な点が多い興味深い現象であるが、幸い現状の理解につ いては良い日本語の記事があるので興味のある読者はそ ちらを参照されたい (山川, 2018; Sugimoto and Fukutani, 2016).

H₂Oの核スピン転換が起きるためには、核スピン状態 (オルソ H₂O とパラ H₂O)の混合を引き起こす相互作用 が必要となる.核スピン状態の混合を引き起こす相互作 用として代表的なものが、外部からの磁場である(具体 的には空間的に一様な磁場ではなく分子の大きさのス ケールで不均一な磁場である).このことは「スピン」が 電子や原子核の磁性と密接に関連していることを思い出



図8:パラH₂Oを用いて作製した氷から脱離したH₂OのOPRを測定する実験のイメージ図.6Kの固体Neマトリックス内で単離されたH₂Oがオルソーパラ転換をおこすことでほぼ全てパラH₂Oになる.その後,11Kに昇温することでNeのみが昇華し,パラH₂Oが凝集して氷が生成する.得られた氷から光脱離(熱脱離)したH₂Oのオルソ/パラ比を測定する.Reprint from ref (Hama et al., 2018), Copyright 2018 the American Astronomical Society. Reproduced by permission of the AAS.

して頂きたい. 例えば,凝縮相に H₂O と常磁性体であ る酸素分子 (O₂) が近接して存在する場合,O₂の電子の 磁気双極子モーメントによって不均一磁場が発生し (Fukutani and Sugimoto, 2013; Sugimoto and Fukutani, 2016), H₂O の水素原子核のスピンと磁気的な相互作用 をすることで核スピン状態の混合がおこり,核スピン転 換が可能となる. また,凝縮相に O₂ などの常磁性体が 存在しなくとも,H₂O 分子同士が近い距離で存在してい る場合,H₂O - H₂O 分子同一式が近い距離で存在してい る場合,H₂O - H₂O 分子間の磁気的な相互作用 (水素原 子核の磁気双極子相互作用) によっても核スピン状態の 混合がおこる (Curl et al., 1967; Buntkowsky et al., 2006, 2008; Limbach et al., 2006; Fillion et al., 2012).

 $H_2O - O_2 や H_2O - H_2O といった分子間の磁気的な相$ $互作用に限らず、<math>H_2O$ 分子内でも H_2O が回転運動する ことによって(それに伴う電子の運動によって)磁場が 生じ、自身の水素原子核のスピンと相互作用することで 核スピン状態の混合がおこる。このような H_2O 分子内 での磁気的な相互作用をスピン – 回転相互作用と呼ぶ (Curl et al., 1967; Fillion et al., 2012). 固体 Ne マトリッ クスに単離された H_2O (モノマー)はほぼ自由に回転運 動をすることができるので、スピン – 回転相互作用が核 スピン転換に重要になる.

さらに、凝縮相では核スピン転換時に発生する余剰エ

ネルギー (オルソ H₂O とパラ H₂O の回転エネルギー差) を,固体のフォノン (固体 Ne マトリックスの場合, Ne 結晶の格子振動) によって散逸することができる. これ が気相 (孤立系) との大きく異なる点である. このフォ ノンによる余剰エネルギー散逸は,核スピン転換の速度 を決める大きな要因であることが実験的に明らかになっ ている (Ueta et al., 2016; Yamakawa et al., 2017;山川, 2018).

このように凝縮相(固体 Ne マトリックス内)では, H₂O 分子間(または分子内)の相互作用による核スピン 状態の混合と,フォノンによる余剰エネルギー散逸に よって速やかな核スピン転換が可能となる.実際に,固 体 Ne マトリックスを6K で8時間放置したのちに測定 した赤外反射吸収スペクトルを見てみると,オルソ H₂O はほぼすべてパラ H₂O に変化していることがわかる[図 9(a),(b)].

5.2 パラ H₂O を用いた氷の作製

この固体 Ne マトリックス内のパラ H₂O を使って氷 を作ることができれば, H₂O の核スピン状態を制御した 氷が作製できたことになる. そこで固体 Ne マトリック スを6K から11 K に6K/min で加熱し, Ne のみ昇華さ せた. 30000 分子層の固体 Ne マトリックスは11 K に



図 9: (a) 6 K で作製した固体 Ne マトリックス (H₂O/Ne = 1/1000) の赤外反射吸収スペクトル.赤線は H₂O/Ne (1/1000) 混合ガスを 6 K の Al 基板に蒸着したあとに測定したもの,青線は固体 Ne マトリックス作製後に 6 K で 8 時間 放置したあとに測定したものである. (b) 6 K における固体 Ne マトリックス内のオルソ H₂O ($J_{KaKc} = 1_{01}$) のスペクトル線 (1612 – 1616 cm⁻¹に観測される $1_{10} - 1_{01}$ 遷移) の強度の時間変化. (c) 6 K で 8 時間放置した固体 Ne マトリックスを 11 K に昇温し, Ne を昇華させることで生成した H₂O 氷の赤外反射吸収スペクトル Reprinted from ref (Hama et al., 2018). Copyright 2018 the American Astronomical Society. Reproduced by permission of the AAS.

なると速やかに昇華をおこすが, H₂O の昇華温度はおよ そ 150 K であるので, 11 K では H₂O は昇華をおこさな い. 結果として, Ne の昇華にともない Al 基板上でパラ H₂O が凝集し氷が生成する (Kouchi et al., 2016; Hama et al., 2017b, 2018).

Ne 昇華後の赤外反射吸収スペクトルを見てみると [図 9 (c)],氷に由来する線幅の広い OH 伸縮振動 (3700-2800 cm⁻¹),OH 変角振動 (1700-1500 cm⁻¹),分 子間振動 (<1000 cm⁻¹)の吸収が確認できる.このよ うにして,パラ H₂O から氷を作製することに成功した. この氷から脱離する H₂O の OPR を測定すれば,氷内で の H₂O のオルソーパラ転換について検証することがで きる.



図 10: (a) パラ H₂O より作製した 11 K の氷に 157 nm レー ザーを照射することで脱離した H₂O の REMPI スペクトル. (b) 回転温度 (T_{rot}) と核スピン温度 (T_{spin}) をともに 150 K (OPR=3) としたときのスペクトルシミュレーション. (c) T_{rot} =150 K, T_{spin} =6 K (OPR=0.03, 黒線), 11 K (OPR= 0.43, 灰色線) としたときのスペクトルシミュレーション. 図の横軸は REMPI に用いた色素レーザーを二光子吸収した ときのエネルギーに対応する波数である. 図中の J_{KaKe} (o or p) は H₂O の回転状態とオルソ・パラ状態を示している. Reprinted from ref (Hama et al., 2018). Copyright 2018 the American Astronomical Society. Reproduced by permission of the AAS.

5. 実験結果

図 10(a) は、パラ H₂O から作製した氷 (11 K) から光 脱離した H₂O の REMPI スペクトルである. 氷を作製 してからなるべく早く REMPI 測定をおこなうために図 6と比べて狭い波数領域で測定をおこなっている. 実験 で得られたスペクトル (a) は、図 10(b) の $T_{rot} = T_{spin} =$ 150 K (OPR=3) でシミュレーションしたときのスペク トルと良く一致した. 図 6 ($T_{rot} = 200$ K) と比較して、 図 10 では H₂O の回転温度は $T_{rot} = 150$ K と少し小さい 値が得られたが、ほぼ同様のスペクトルと言って良い.

いっぽう, T_{spin} を6K(黒線, OPR=0.03), または11 K(灰色線, OPR=0.43)としたときのスペクトルシミュ レーションではパラ H₂Oの線強度が強くなりすぎ[図 10(c)],実験で得られたスペクトル(a)と合わなかった. これらの結果は, パラ H₂Oを用いて11Kで氷を作って



図 11: (a) パラ H₂O モノマーより作製した氷から熱脱離した H₂O の REMPI スペクトル. (b) 回転温度 (T_{rot}) と核スピン 温度 (T_{spin}) をともに 150 K (OPR=3) としたときのスペク トルシミュレーション. (c) T_{rot} =150 K, T_{spin} =6 K (OPR= 0.03, 黒線), 11 K (OPR=0.43, 灰色線) としたときのスペ クトルシミュレーション. Reprinted from ref (Hama et al., 2018). Copyright 2018 the American Astronomical Society. Reproduced by permission of the AAS.

も,氷から光脱離した H₂O の OPR は核スピン統計重率 である 3 であることを意味している.

パラ H₂O を用いて作製した氷を 150 K まで加熱し, 熱脱離した H₂O の REMPI スペクトルを測定する実験 もおこなった(図 11). 熱脱離した H₂O の REMPI スペ クトル(a) は,(b) の $T_{rot} = T_{spin} = 150$ K (OPR = 3) の スペクトルシミュレーションと良い一致を示しており, T_{spin} を 6 K (黒線, OPR = 0.03), または 11 K (灰色線, OPR = 0.43) としたときのスペクトルシミュレーション とは合わなかった [図 11(c)]. この結果は,熱脱離の場 合でも H₂O の OPR は 3 であることを意味している.

7. 氷内の H₂O の回転状態と核スピン状態

以上の実験結果は、氷内で核スピン転換がおこっていることを示している。このことは、氷内では H₂O 分子間の距離が 0.2-0.3 nm ほどと近いため H₂O 分子同士が磁気双極子相互作用をおこしており、核スピン状態が

混合していると理解できる(Fillion et al., 2012). 今回の 実験結果を支持するものとして, Buntkowsky と Limbach らは氷内ではオルソ H₂O とパラ H₂O の状態混 合が非常に強くおこっており,速やかなオルソーパラ転 換を起こしていると予測している(Limbach et al., 2006; Buntkowsky et al., 2008). 彼らの理論計算によると,オ ルソーパラ転換の速度定数はおよそ 10⁻⁴-10⁻⁵ s⁻¹であ り,数十から数百 μ s でオルソーパラ転換が起き続けて いることを示唆している(図 12)(Limbach et al., 2006; Buntkowsky et al., 2008).

さらに、氷内では H₂O の回転運動は周囲の H₂O 分子 との水素結合ネットワークによって強く束縛されてい る.Wittebort らは核磁気共鳴分光を用いて氷内の H₂O の回転運動の活性化障壁の大きさを 56 kJ mol⁻¹ (6700 K) と見積っている (Wittebort et al., 1988).この大きな 活性化障壁のため、10 K の氷内において H₂O は回転運 動をすることは極めて困難である.

ここで注意しなければならないのは、固体内で分子の 回転運動が束縛されているとき、分子の回転エネルギー 準位は気相のものとは大きく異なることである.このこ とについては、原子や分子のエネルギー準位は電磁場な どの摂動によって変化することを思い出して頂きたい (電場の場合はシュタルク効果、磁場の場合はゼーマン 効果と呼ばれる)(Atkins and Friedman, 2006).本研究 では、回転運動を束縛する H₂O 分子間の水素結合が摂 動となり H₂O の回転エネルギー準位を変化させる. Buntkowskyと Limbach らは、水素結合ネットワークに よる大きな回転束縛が存在する氷では、オルソ H₂O と パラ H₂O の回転エネルギー差(ΔE_{rot})は気相(34.2 K) よりも極端に小さくなり、 $\Delta E_{rot} = 5 \times 10^{-13}$ K とほとん ど縮退をおこしていると計算している(図 13).

さらにここで注記しておきたいのは、気相において 50 K 以下においてパラ H₂O がオルソ H₂O よりも安定であ る理由は、パラ H₂O ($J_{KaKe} = 0_{00}$) とオルソ H₂O ($J_{KaKe} = 1_{01}$) とのあいだに存在する"34.2 K の回転エネルギー差" に起因することである.いっぽう氷では、オルソ H₂O とパラ H₂O はともに回転運動をしていないため、両者 に回転エネルギー差が生じない.そのため氷内でのオル ソ H₂O とパラ H₂O のエネルギー的安定性は同等である とみなせる.

以上から, 氷内ではオルソーパラ転換(核スピン状態の混合)が速やかにおきていることと, オルソ H₂O とパ ラ H₂O の(回転)エネルギー差が無視できるほど小さい ことから, 氷内の H₂O の OPR は核スピン統計重率 (OPR=3)で平衡状態にあるとみなすことができる(羽



図 12: (a) 気相と氷 (凝縮相) における H₂O の回転状態と核スピン状態.気相ではオルソ H₂O とパラ H₂O には大きな回転エネルギー差 (ΔE_{op})が存在するが,凝縮相では H₂O の回転エネルギー差は非常に小さくなる (図 13 も参照). さらに,氷内の H₂O 分子間の磁気双極子相互作用 (H^{4}) により核スピン転換が誘起される.この図ではオルソ H₂O が氷表面に吸着することで核スピン転換がおこり,再び気相に脱離した際にはパラ H₂O になっている. (b) (左図) 氷の格子構造を模した H₂O 二量体.(右図) 左図の H₂O 二量体についておこなった核スピン転換の密度行列計算の結果.計算開始から 0.1 ms (100 μ s) 以内で核スピン転換がおきるている. Reprinted with permission from ref (Limbach et al., 2006). Copyright 2006 John Wiley and Sons.



図 13:気相と氷における H₂O の回転状態.気相の H₂O 分子は自由回転をしているため、オルソ H₂O とパラ H₂O には 34.2 K という大きな回転エネル ギー差 (ΔE_{rot})が存在する.いっぽう、氷では水素結合によって H₂O の回 転運動は強く束縛され、回転エネルギー差はおよそ 5×10⁻¹³ K と非常に小さ くなる.

馬, 2018; Hama et al., 2017a, 2016, 2018). そのため氷か ら光脱離・熱脱離した H₂O の OPR は 3 になったと解釈 できる.

8. まとめ

本研究では、どのような方法で氷を作製してもそこか ら光(熱) 脱離した H₂O の OPR は 3 であることがわかっ た. この結果は、これまでの宇宙の H₂O の OPR (T_{spin}) についての仮説は正しくないことを示しており,これま での観測研究の結果をすべて再解釈する必要があること を意味している.

実際に、最近の観測研究の流れとして過去の観測結果 を見直すものが増えてきている。たとえば、彗星の観測 研究では従来, H₂O の OPR はおよそ 2.5 付近(T_{spin} に しておよそ 30 K) と言われてきたが (Mumma and Charnley, 2011; Faggi et al., 2018), いっぽうで 2015 年 に Willacy らは、彗星コマの H₂O の OPR の観測値はそ のほとんどが核スピン統計重率(OPR=3)に近い値で ある(標準偏差にして10ないし20以内に収まっている) ことを指摘している(Willacy et al., 2015). 本実験の結 果から、彗星核(氷)から熱脱離した際のH2OのOPR は3として良いため、もし本当に彗星コマ中のH2Oの OPR が3より小さい値であるなら、彗星コマ内の何ら かのプロセス(たとえば気相化学反応など)によって OPR が3より小さくなっている可能性がある.気相化 学反応による H2O の OPR の低下の可能性については, 過去に筆者らの総説論文や解説記事で議論しているので 詳細はそちらを参照されたい (Hama and Watanabe, 2013; Hama et al., 2017a).

Hogerheijde らは、2011 年にうみへび座 TW 星(原始 惑星系円盤)のH₂OのOPRを0.8(T_{spin}=14K)である と報告したが (Hogerheijde et al., 2011), その後 2016 年 にデータを再解析し、H2Oの OPR は 0.2-3と幅広い値 をとり得るとしている (Salinas et al., 2016; Guzmán et al., 2018). また Choi らは 2014 年にオリオン星雲の光解離 領域における H₂O の OPR を 0.1-0.5 と報告している が (Choi et al., 2014), その後 2019 年になって, Putaud らは同様の領域のH2OのOPRを2.8 ± 0.2 であると報 告している (Putaud et al., 2019). 最近の星間化学のモ デル計算の分野では、気相化学反応によって宇宙のH2O の OPR を再現する試みがおこなわれているが (Faure et al., 2019), 計算結果の妥当性を吟味するためにも, ま ずは OPR の観測値の正確さが必要となる。今後、宇宙 のH₂OのOPRの意味を正しく解釈するためには、定量 的に OPR を観測できるかどうかが最も重要な課題とな るであろう.

謝辞

本研究をおこなうにあたり,日本学術振興会からと文 部科学省からの科学研究費補助金の一部を使用した.

参考文献

- Abouaf-Marguin, L., A. -M. Vasserot, C. Pardanaud, and X. Michaut (2007) Nuclear spin conversion of water diluted in solid argon at 4.2 K: Environment and atmospheric impurities effects. *Chem. Phys. Lett.*, 447, 232–235.
- Abouaf-Marguin, L., A. M. Vasserot, C. Pardanaud, and X, Michaut (2009) Nuclear spin conversion of H₂O trapped in solid xenon at 4.2 K: A new assignment of ν_2 rovibrational lines. *Chem. Phys. Lett.*, **480**, 82–85.
- Abragam, A. (1961) *Principles of Nuclear Magnetism* (Clarendon Press, Oxford).
- Asplund, M., N. Grevesse, A. J. Sauval, and P. Scott (2009) The Chemical Composition of the Sun. Annu. Rev. Astron. Astrophys., 47, 481–522.
- Atkins, P. W., and R. S. Friedman (2006) *Molecular Quantum Mechanics* (Oxford University Press, New York). Fifth edit.
- Buntkowsky et al. (2006) Mechanism of nuclear spin initiated para-H₂ to ortho-H₂ conversion. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8, 1929–1935.
- Buntkowsky et al. (2008) Mechanisms of Dipolar Ortho/Para-H₂O Conversion in Ice. Z. Phys. Chem., 222, 1049-1063.
- Cacciani, P., J. Cosléou, and M. Khelkhal (2012) Nuclear spin conversion in H₂O. *Phys. Rev. A*, 85, 012521.
- Chapovsky, P. L. (2019) Conversion of nuclear spin isomers of water molecules under ultracold conditions of space. *Quantum Electron.*, 49, 473–478.
- Choi, Y., F. F. S. van der Tak, E. A. Bergin, and R. Plume (2014) A non-equilibrium ortho-to-para ratio of water in the Orion PDR. *Astron. Astrophys.*, **572**, L10.
- Curl Jr, R. F., Jerome V. V. Kasper, and K. S. Pitzer (1967) Nuclear Spin State Equilibration through Nonmagnetic Collisions. J. Chem. Phys., 46, 3220–3228.
- Faggi, S., G. L. Villanueva, M. J. Mumma, and L. Paganini (2018) The Volatile Composition of Comet C/2017 E4 (Lovejoy) before its Disruption, as Revealed by Highresolution Infrared Spectroscopy with iSHELL at the NASA/IRTF. Astron. J., 156, 68.
- Faure et al. (2019) The ortho-to-para ratio of water in interstellar clouds. Mon. Not. Roy. Astron. Soc., 487, 3392–3403.
- Fillion et al. (2012) Understanding the relationship between gas and ice: experimental investigations on ortho-para ratios. *EAS Publ. Ser.*, **58**, 307–314.
- Fukutani, K., and T. Sugimoto (2013) Physisorption and orthopara conversion of molecular hydrogen on solid surfaces. *Prog. Surf. Sci.*, 88, 279–348.
- Guzmán et al. (2018) H₂CO Ortho-to-para Ratio in the Protoplanetary Disk HD 163296. *Astrophys. J.*, **864**, 170.
- Hama et al. (2010) A desorption mechanism of water following vacuum-ultraviolet irradiation on amorphous solid water at 90 K. J. Chem. Phys., 132, 164508.

- Hama, T., N. Watanabe, A. Kouchi, and M. Yokoyama (2011) Spin Temperature of Water Molecules Desorbed From the Surfaces of Amorphous Solid Water, Vapor-Deposited and Produced From Photolysis of a CH₄/O₂ Solid Mixture. *Astrophys. J. Lett.*, **738**, L15.
- Hama, T., and N. Watanabe (2013) Surface processes on interstellar amorphous solid water: Adsorption, diffusion, tunneling reactions, and nuclear-spin conversion. *Chem. Rev.*, **113**, 8783–8839.
- Hama, T., A. Kouchi, and N. Watanabe (2016) Statistical orthoto-para ratio of water desorbed from ice at 10 kelvin. *Science*, **351**, 65–67.
- Hama et al. (2017a) Fast crystalline ice formation at extremely low temperature through water/neon matrix sublimation. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **19**, 17677–17684.
- Hama, T., A. Kouchi, and N. Watanabe (2017b) Ortho-to-para Ratio of Water Photodesorbed from Ice at 10 K and the Origin of Interstellar Water. J. Vac. Soc. Jpn., **60**, 264–274 (in Japanese).
- 羽馬哲也 (2018) 低温 H₂O 氷の光分解と脱離に関する実験的 研究. 原子衝突学会誌「しょうとつ」, **15**, 4-21.
- Hama, T., A. Kouchi, and N. Watanabe (2018) The Ortho-topara Ratio of Water Molecules Desorbed from Ice Made from Para-water Monomers at 11 K. Astrophys. J. Lett., 857, L13.
- Hogerheijde et al. (2011) Detection of the water reservoir in a forming planetary system. *Science* **334**, 338-340.
- Kouchi et al. (2016) Matrix sublimation method for the formation of high-density amorphous ice. *Chem. Phys. Lett.*, 658, 287–292.
- Levitt, M. H. (2008) Spin Dynamics: Basics of Nuclear Magnetic Resonance (John Wiley & Sons Ltd, Chichester). Second ed.
- Limbach et al. (2006) Novel insights into the mechanism of the ortho/para spin conversion of hydrogen pairs: implications for catalysis and interstellar water. *ChemPhysChem*, **7**, 551–554.
- Miani, A., and J. Tennyson (2004) Can ortho-para transitions for water be observed? J. Chem. Phys., **120**, 2732–2739.
- Miyauchi et al. (2008) Formation of hydrogen peroxide and water from the reaction of cold hydrogen atoms with solid oxygen at 10K. *Chem. Phys. Lett.*, **456**, 27-30.
- Mumma, M. J., H. A. Weaver, H. P. Larson, D. Scott Davis, and M. Williams (1986) Detection of Water Vapor in Halley's Comet. *Science*, **232**, 1523–1528.
- Mumma, M. J., H. A. Weaver, and H. P. Larson (1987) The ortho-para ratio of water vapor in comet P/Halley. Astron. Astrophys., 187, 419–424.
- Mumma, M. J., and S. B. Charnley (2011) The Chemical Composition of Comets—Emerging Taxonomies and Natal Heritage. Annu. Rev. Astron. Astrophys., 49, 471–524.

Oba et al. (2009a) Formation of Compact Amorphous H₂O Ice By Codeposition of Hydrogen Atoms With Oxygen Molecules on Grain Surfaces. Astrophys. J., 701, 464-470.

- Oba et al. (2009b) Formation ofwatermolecule by surface atomic reactions on interstellar grains at low temperatures. *Chikyukagaku (Geochemistry)*, **43**, 117–131.
- Oba et al. (2012) Water Formation Through a Quantum Tunneling Surface Reaction, OH + H₂, At 10 K. *Astrophys. J.*, **749**, 67.
- Putaud, T., X. Michaut, F. Le Petit, E. Roueff, and D. C. Lis (2019) The water line emission and ortho-to-para ratio in the Orion Bar photon-dominated region. *Astron. Astrophys.*, **632**, A8.
- Salinas et al. (2016) First detection of gas-phase ammonia in a planet-forming disk. *Astron. Astrophys.*, **591**, A122.
- Sliter, R., M. Gish, and A. F. Vilesov (2011) Fast nuclear spin conversion in water clusters and ices: a matrix isolation study. J. Phys. Chem. A, 115, 9682–9688.
- Sugimoto, T., and K. Fukutani (2016) Nuclear Spin Dynamics of Molecular Hydrogen Adsorbed on Solid Surfaces—Interdisciplinary Surface Electromagnetic Process—. The Nihon Butsuri Gakkaishi (Butsuri), 71, 668-678.
- 竹腰清乃理 (2011) 磁気共鳴-NMR --核スピンの分光学--(サイエンス社).
- Tielens, A. G. G. M., and W. Hagen (1982) Model calculations of the molecular composition of interstellar grain mantles. *Astron. Astrophys.*, **114**, 245–260.
- Turgeon et al. (2017) Confinement Effects on the Nuclear Spin Isomer Conversion of H₂O. J. Phys. Chem. A 121, 1571–1576.
- Ueta, H., N. Watanabe, T. Hama, and A. Kouchi (2016) Surface Temperature Dependence of Hydrogen Ortho-Para Conversion on Amorphous Solid Water. *Phys. Rev. Lett.*, **116**, 253201.
- van Dishoeck, E. F., E. Herbst, and D. A. Neufeld (2013) Interstellar water chemistry: from laboratory to observations. *Chem. Rev.*, **113**, 9043–9085.
- Watanabe et al. (2012) Physicochemical Processes of Hydrogen on Cosmic Dust in Molecular Clouds. J. Surf. Sci. Soc. Jap., 33, 662–668.
- Western, C. M. (2017) PGOPHER: A program for simulating rotational, vibrational and electronic spectra. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf., 186, 221–242.
- Willacy et al. (2015) The Composition of the Protosolar Disk and the Formation Conditions for Comets. *Space Sci. Rev.*, 197, 151–190.
- Wittebort, R. J., M. G. Usha, D. J. Ruben, D. E. Wemmer, and A. Pines (1988) Observation of molecular reorientation in ice by proton and deuterium magnetic resonance. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 5668–5671.
- Yabushita et al. (2009) Translational and Rotational Energy Measurements of Photodesorbed Water Molecules in Their Vibrational Ground State From Amorphous Solid Water. *Astrophys. J.* 699, L80-L83.

- Yamakawa, K., S. Azami, and I. Arakawa (2017) Phononmediated nuclear spin relaxation in H₂O. *Eur. Phys. J. D*, 71, 70.
- 山川紘一郎 (2018) 対称性に基づく分子の電子・振動・回転・ 核スピン状態の研究.分光研究, 67, 91-103.
- 山崎勝義 (2013a) 物理化学 Monograph シリーズ 上 (広島 大学出版会), p 403.
- 山崎勝義 (2013b) 物理化学 Monograph シリーズ 下 (広島 大学出版会), p 511.
- Yang, C. -H., G. Sarma, J. J. ter Meulen, D. H. Parker, and C. M. Western (2010) REMPI spectroscopy and predissociation of the $C^1B_1(v = 0)$ rotational levels of H₂O, HOD and D₂O. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 13983–13991.

原子間力顕微鏡によるアモルファス氷表面構造の 直接観察

日髙 宏¹⁾*,渡部 直樹¹⁾,香内 晃¹⁾

2019年11月26日受付, 2019年12月3日受理

星間分子雲中には、大量のガスとともにアモルファス氷に覆われた鉱物微粒子(氷星間塵)が存在 する.近年、分子雲内で生じる物質進化において、この氷星間塵表面が重要な役割を果たすことが明 らかになってきた.しかし、塵の表面を覆っているアモルファス氷の構造については、実はほとんど 解っていない.一般に、固体表面が関与する物理化学素過程は表面構造に依存するので、それを明ら かにすることは物質進化を理解する上で非常に重要である.アモルファス氷は結晶氷のように定まっ た構造をとらないが、その構造には形成条件に依存した何らかの傾向があるはずである.したがって、 実際の氷星間塵表面構造の解明には、実験室で様々な条件で作製したアモルファス氷の表面構造を調 べることが、その第一歩になる.本稿では、原子間力顕微鏡を用いてアモルファス氷表面の構造を明 らかにする試みの現状を報告する.

Direct observation of surface structure of amorphous solid water by atomic force microscopy

Hiroshi Hidaka¹, Naoki Watanabe¹ and Akira Kouchi¹

In interstellar molecular clouds, there are small icy dust grains, which are mineral particles covered with amorphous solid water. In recent years, it has become clear that the surfaces of icy dust grains play an important role in the chemical evolution and dust aggregation in molecular clouds. However, the structure of the amorphous solid water covering the dust surfaces is not well understood. Although amorphous solid water does not have a fixed structure like crystalline ice, its structure should have some rigidity depending on the conditions of its formation. It is important to understand the surface structure of the amorphous solid water because the physicochemical processes involving the solid dust surfaces depend on this structure. In this paper, we report the current status of research into this topic to clarify the surface structure of amorphous solid water using an atomic force microscope.

キーワード:分子雲, 氷星間塵, 原子間力顕微鏡, 表面構造 molecular clouds, interstellar icy grains, NC-atomic force microscopy, surface structure

*連絡先

日高 宏

北海道大学低温科学研究所

〒060-0819 北海道札幌市北区北19条西8丁目

1) 北海道大学低温科学研究所

Institute of Low Temperature Science, Hokkaido University, Sapporo, Japan

1. はじめに

星間分子雲内には、鉱物粒子が H₂O を主成分とする アモルファス氷マントルで覆われた、サブミクロンサイ ズの氷星間塵が存在している.この氷星間塵の分子雲に おける存在度は、数密度で 10⁻⁸ 個 cm⁻³、ガスに対する 質量比はおおよそ 1/100 程度であり、構成要素としては 微量である.しかしながら、その存在度とは裏腹に、分 子雲内で生じる化学進化(Hama and Watanabe, 2013) や原始惑星系円盤内で生じる惑星形成(Wada et al, 2007)において、きわめて重要な役割を果たしている事

e-mail: hidaka@lowtem.hokudai.ac.jp

が近年明らかになってきた.たとえば,分子雲の主成分 となる H₂や比較的存在度が多く,生命にとっても重要 となる H₂O,さらには複雑な有機分子合成の前駆体とな るホルムアルデヒドやメタノールといった様々な分子の 生成には,氷星間塵表面反応が必要不可欠である事が報 告されているし,氷星間塵の衝突合体による微惑星形成 には氷星間塵の構造や物性が大きく関わってくる.

このように分子雲における物質進化の理解は,近年, 著しい進歩を遂げているが,実は,これまでの研究を通 して考慮されていない重要な物理的要素が存在する.そ れは,氷星間塵表面を覆うアモルファス氷マントルの表 面構造である.低温(~10 K)の氷星間塵表面で生じる 化学反応には,反応物同士の会合の前段階に,吸着・拡 散という物理過程が必要となるが,一般にこれらの過程 は,表面の幾何構造に強く依存することが知られている. また,氷星間塵の合体成長過程において重要になる衝突 時の運動エネルギーの散逸では,塵間で生じる滑り・ね じれ・転がり等の運動への散逸および熱エネルギーへの 変換が鍵を握るが,これらのプロセスは,塵同士の接触 面に働く吸着力や摩擦力,つまり塵の表面構造に大きく 依存する(既存のモデルでは,塵の形状は完全球体を仮 定している).

これまでの研究で、本来考慮に入れるべき表面幾何構 造という要素が扱われてこなかった主たる要因は、アモ ルファス氷表面の直接観察が実験的に非常に困難であっ たからである.そのため、アモルファス氷の物性測定が、 この困難を補うための主な研究手段となった、常温の水 蒸気を低温の基板に吹き付ける方法(蒸着法)で作製し たアモルファス氷の密度、表面積、熱伝導率などの測定 が精力的におこなわれた.これらの研究から、低温で作 製したアモルファス氷は多孔質であり、表面構造も起伏 に富んでいると考えられてきた.氷以外のアモルファス 物質では、蒸着時の温度、蒸着速度等によって表面構造 が変化することが直接観察されている.当然、アモル ファス氷でも作製方法に依存した表面構造をとることが 考えられる.我々は、アモルファス氷の表面構造を明ら かにするために、低温超高真空原子間力顕微鏡を用いた アモルファス氷表面の直接観察を試みた.本稿では、現 在までに得られた知見を報告する.

2. アモルファス氷の表面構造に関連する先行研究

2.1 物性測定によるアプローチ

蒸着法で作製したアモルファス氷の表面構造やバルク の欠陥構造を調べるために、種々の物性測定が行われて きた. 密度 (Seiber et al., 1970; Ghormley and Hochanadel, 1971; Berland et al., 1995; Brown et al., 1996; Westley et al., 1998), 表面積 (Ghormely, 1967; Ocampo and Klinger, 1982; Mayer and Pletzer, 1986; Pletzer and Mayer, 1989; Leu et al., 1997; Stevenson et al., 1999; Kimmel et al., 2001; Maté et al., 2012), 熱伝導率(Kouchi et al., 1992) 等である (表 1). 密度測定の結果から, 一 般に低温ほど低密度になる傾向が見て取れる。しかし、 温度依存性のない結果もあり、その原因はよくわからな かった. 表面積測定の結果を見ると、アモルファス氷は 非常に大きな表面積を持ち、多孔質 (porous) であるこ とがわかる.ちなみに、通常の氷 Ih の表面積は6 cm²/g であり、いかにアモルファス氷の表面積が大きいかがわ かる. アモルファス氷の表面積は温度によって大きく変 化し, 高温になるに従って表面積は小さくなる. しかし ながら、研究者によるばらつきが大きく、この原因も不 明であった. Stevenson et al. (1999) および Kimmel et

密度(g/cm ³)	氷の作成温度 (K)	測定方法	文献
0.81	82	光干涉法	Seiber et al. (1970)
0.94	80-110	浮遊法	Ghormley and Hochanadel (1971)
0.70-0.93	35-140	光干渉法	Berland et al. (1995)
0.6-0.9	20-140	光干涉法	Brown et al. (1996)
0.82	30-120	光干涉法	Westley et al. (1998)
表面積 (m²/g)			
241	77	N2 吸着法	Ghormley (1967)
3-10	77	N2 吸着法	Ocampo and Klinger (1982)
40	113	N2 吸着法	Mayer and Pletzer (1986)
252-321	77	N2 吸着法	Pletzer and Mayer (1989)
250-411	77	N2 吸着法	Leu et al. (1997)
640, 2700	77, 22	N2 吸着法	Steavenson et al. (1999)
			Kimmel et al. (2001)
280	40	CH4吸着法	Maté et al. (2012)

表1:先行研究で報告されたアモルファス氷の密度および表面積

al. (2001) は、これらの原因を解明するために、蒸着法で 作製したアモルファス氷の表面積を系統的に測定した. 蒸着法としては、一方向から入射するコリメートされた 分子線を用いる方法、および真空槽内に H₂O を充満さ せて吸着させる充満法の2種を採用した.前者では、 H₂O 分子線の入射角度も変化させている.さらに、基板 温度や膜厚も変化させた.その結果、測定された表面積 がそれぞれのパラメータに対して、大きく変化する事を 示し、これまでの研究者によるばらつきの原因が、これ らのパラメータに依存していることを明らかにした.こ のことは、氷の作製条件によって表面構造にも大きな変 化が現れることを示唆している.

2.2 表面構造の直接観察の重要性

Stevenson et al. (1999) や Kimmel et al. (2001) らの研 究は、先行研究に見られる表面積値のばらつきの原因を 上手く説明することに成功してはいるが、得られた表面 積とアモルファス氷表面の構造を直接結びつけることは 困難である. 例えば, Kimmel et al. (2001) では、入射角 60°の H2O 分子線法で蒸着した氷の表面積の基板温度依 存性は、充満法で作製した氷の基板温度依存性とほぼ等 しい事が示されている.しかし、これをもって、表面凹 凸の高低差やその構造体の大きさ等、表面構造を特徴付 けるものが同じであるとは必ずしもいえない. 一例とし て,図1にGwyddionというソフトウェアを使いSimple Monte Carlo deposition 法によるシミュレーションで作 成した,(a)分子線による斜め蒸着(入射角 60°)で作製 された氷と(b)充満法にて作製された氷の表面構造像 を示す.氷の平均膜厚はどちらも 50 分子層(およそ 20 nm)である.このモデルでは,分子形状は球体を仮定し, 直線的に飛んできた粒子が衝突した際に2分子分拡散し た後に吸着するという単純なモデルであるため、温度は 規定できない. よって、実際とは異なることが考えられ るが、それにしても蒸着法の違いによる表面構造の違い が明白である、つまり、アモルファス氷表面における幾 何学的構造を正確に理解するためには、実際に表面構造 を直接観察することが必要であることがわかる.

2.3 走査型プローブ顕微鏡による研究例

近年,固体表面の構造を直接観察する手段としての走 査型プローブ顕微鏡が目覚ましい発展を遂げている.基 本的な動作としては,先端の尖った針状のものを固体表 面に近づけ,表面を走査することにより表面構造を読み 取るものであるが,針先と固体表面間に作用する様々な 物理現象のうち,どのような物理量をプローブとして走



図1: Ballistic deposition 法によるアモルファス氷表面のシ ミュレーション. (a) 斜め蒸着法 (入射角 60°) により作製し たアモルファス氷. (b) 充満法により作製したアモルファス 氷. 氷厚 はどちらも 50 分子層(約 20 nm). 視野 は 250 nm×250 nm.

査動作を制御するかにより顕微鏡の名前が異なる.代表 的なものは,固体表面と針先間に電位差をつけ,その間 を流れるトンネル電流をプローブとする走査型トンネル 顕微鏡 (STM: Scanning Tunneling Microscope)と,針 先と固体表面間に働く原子間力をプローブとする原子間 力顕微 (AFM: Atomic Force Microscope)である. STM によるアモルファス氷の観察例はいくつか報告さ れているが (たとえば, Mehlhorn and Morgenstern, 2007; Lee et al., 2008),ほぼ1分子層程度の氷を観察しており, 我々が対象としているアモルファス氷とはほど遠いもの である.そもそも氷は電気伝導体ではないので,STM を用いて厚い氷を観察するのは困難である.一部,数 nmを超える厚い氷に対する観察例もあるが (Thürmer and Bartelt, 2008),測定のために高い電位差をかけてお



図2:低温測定用に改良した日本電子製超高真空走査型プローブ顕微鏡(JSPM-4500A)の全体図.

り,必ずしも氷表面構造を変化させずに観察できている とは言い切れない.一方,AFMは原子間に働く力をプ ローブとするため,導電性に関係なく表面構造の観察が 可能である.従って,厚い氷の測定ではAFMが適して いるが,アモルファス氷を対象としたAFM研究例は非 常に少ない.AFM 観察が行なわれた例としては, Donev et al. (2005)による,80-108 KのAu (111)基板 上に作製した14 nmのアモルファス氷に関するものが ある.しかし,アモルファス氷の表面をあまり高くない 分解能で観察しただけであり,表面構造の氷作製条件依 存性は未だ解明されていない.

3. 実験装置および実験方法

我々は、蒸着法や蒸着温度が異なることによるアモル ファス氷の表面構造の違いを理解するため、低温超高真 空非接触原子間力顕微鏡 (NC-AFM)を用いた、アモル ファス氷表面構造の直接観察を行なった。AFM の測定 原理については、本書別稿に杉本宜昭氏による解説があ るので参照されたい(杉本・塩足, 2020).ここでは、本 研究で使用した実験装置と実験方法のみを紹介する.

本研究は、日本電子製の超高真空走査型プローブ顕微 鏡(JSPM-4500A)を用いて行なった(図2).この装置 は室温用の装置であったが、独自に設計・製作した冷媒

容器および容器 – 基板間をつなぐヒートコンダクター (図3)を導入することで低温での測定を可能にした。冷 媒として液体窒素および液体ヘリウムを使用すれば、そ れぞれ 105 K および 45 K でのアモルファス氷表面観察 が可能である. 観察室内の真空度は8×10-9Pa 程度に 保たれており、作製したアモルファス氷への残留ガスの 堆積を抑制している. アモルファス氷を作製する基板に は Si (111) を用い, H₂O 蒸着の前には約 1200℃まで昇 温することで不純物の除去および7×7再構成表面の形 成を行なっている(図4(a)). H₂Oの蒸着は,充満法お よび斜め蒸着法(入射角 60°固定)どちらも可能なセッ トアップになっているが、本研究では斜め蒸着法のみを 用いた.作製したアモルファス氷の厚さは、表面構造測 定後に氷表面にカンチレバーを接触させて削り取ること により実測した (図4(b)). カンチレバーは、市販のSi カンチレバー (Olympus OMCL-AC160TS) を用いた. カンチレバーの先端を、イオン銃 (Specs IQE-11/35) を 用いた Ar⁺ スパッタリングでクリーニングした.アモ ルファス氷の作製は、45Kおよび105Kの基板に、それ ぞれ室温のH2Oガスを蒸着することで行い、蒸着速度、 氷厚はともにおよそ1.7 pm/s, 3 nm と同条件にした. すべての表面構造測定は周波数変調検出法で行ない、カ ンチレバーの振動制御には励振一定モードを用いた.


図3:走査型プローブ顕微鏡の観察室内および基板周辺部の拡大図.冷媒容器とSi基板周りのステージ間を,銀 箔を束ねたヒートコンダクター2本で接続することにより,冷却を行なっている.Si基板の縦横サイズは7 mm×1 mm.



図4: (a) Si (111) 7×7 再構成構造の AFM 像. 白い輝点の一つ一つが Si 原子を示している. 視野は 8 nm×8 nm. (b) アモルファス氷の厚さ測定のために, カンチレバーで氷部 分を削り取った場所の AFM 像. 視野は 200 nm×200 nm.

4. 実験結果と考察

図5の(a)と(b)に、45Kと105KのSi基板に作製 したアモルファス氷の表面構造像をそれぞれ示す.(a) に見られる斜めに走る数本の線(段差)は、H₂O蒸着前 にもともとあったSi基板のステップを示している.下 のグラフは、構造像内に引いてある白線位置(ステップ 位置や特徴的に高いもしくは低い構造の場所を避けた) の、高さ方向のプロファイルを示している.どちらの像 も、視野は 250 nm×250 nm である.二つの構造像を見 比べると、明らかにアモルファス氷表面の構造が異なっ ていることがわかる.特に高さプロファイルを見比べる と、凹凸を構成する構造体の微細さが大きく異なってい ることが容易に見て取れる.使用したカンチレバーの先 端曲率半径が数 nm 程度あるので、必ずしも構造像に見 られる構造体の大きさが実際の大きさを反映しているわ けではないが、45 K と 105 K での像内に見られる大き さの分布はそれぞれ 4-5 nm および 3-15 nm 程度であっ



図 5: (a) 45 K の Si 基板上に作成したアモルファス氷の表面構造像. (b) 105 K の Si 基板上に作製したアモルファ ス氷の表面構造像. 下部のグラフは,構造像内の白線部分における高さ方向のプロファイルを示している. 視野 は共に 250 nm×250 nm.

た.低温で作製した氷の方が,比較的均質な表面構造で あることが解る.図5に示した高さプロファイルの結果 から,表面の凹凸具合はどちらも同程度(±0.75 nm)で あるように見えるが,この凹凸具合は高さプロファイル を調べる位置に強く依存するため,その認識は正しいと はいえない.むしろ構造像全体を見ると,105 K 蒸着の 方が凹凸(高低差)が大きいことがわかる.

これらの基板温度による構造の違いは、室温のH2O が表面に吸着する際の、運動エネルギー散逸過程や氷表 面における H₂O 分子の自己拡散速度の温度依存性に起 因すると考えられる. 100 K 付近で測定された H₂O の 表面拡散係数 (Berland et al., 1995; Zondlo et al., 1997) か ら. 105 K において H₂O 分子が 1 nm 進むのに必要な時 間を見積もると、200秒程度である.対して、45Kでは 10⁶年以上になりほぼ拡散しない事がわかる(45Kの表 面拡散係数は100K付近の値を外挿した).本実験の蒸 着速度では、アモルファス氷が1分子層積層するまでに 300 秒以上かかるため、105 K ではアモルファス氷最表 面に吸着した H₂O 分子は(室温の H₂O が持つ運動エネ ルギーを考えると)数nm程度は拡散すると見積もられ る.これは、氷表面の構造体同士が H₂O 分子の拡散に より繋がり、大きな構造体となる事が可能である事を示 唆する. 一方, 45 K では, 吸着した H₂O 分子はほとん

ど動かず,図1(a) に示した Simple Monte Carlo deposition 法による氷のように,個々の構造体の大きさは比較的均一で,氷厚のみが厚くなっていくと考えられる.

観察された構造像から、高い温度(105 K)で作られた アモルファス氷は、低い温度(45K)で作られた氷に比 べて表面の凹凸が大きく、より粗い構造をしていること が明らかになった. Kimmel et al. (2001) らは, 基板温 度 45 K で作製した場合, 105 K のそれと比べて表面積 は約18倍大きくなることを報告している.本研究の結 果は,一見,この先行研究によって示された,「低温で作 られた氷は表面積が大きく高温で作られた氷は表面積が 小さい」ことと矛盾するように思える、なぜなら、一般 に、表面が粗い方が表面積も大きいと考えられるためで ある. しかしながら, Kimmel らが行ったガス蒸着法で 測定される表面積は、分子スケールの凹凸を反映してい て、本研究で得られた構造像に見られるような数 nm ス ケールの構造を反映しないと考えると、実は必ずしも矛 盾は生じない、測定法により、検出している表面構造の スケールが異なっているということである.これは, AFM による高分解能の直接観察でなければ数 nm ス ケールで現れる構造の特徴をとらえる事ができない事を 意味する.

5. まとめ

NC-AFM を用いて,アモルファス氷の表面構造の直 接観察を行い,異なった蒸着温度で作製した氷の表面構 造の違いを示すことに成功した.今後は,蒸着法や蒸着 角を変えたときに,アモルファス氷の表面構造にどのよ うな影響を与えるのかを実験的に明らかにしていく予定 である.本研究で用いた実験装置が,本研究課題を遂行 する上で十分なスペックを保持していない面もあり,測 定は困難を極めた.しかし,最近,高性能の極低温 AFM が導入されたため,今後の研究の進展が期待でき る.

参考文献

- Berland B. S., D. E. Brown, M. A. Tolbert and S. M. George (1995) Refractive index and density of vapor-deposited ice, *Geophys. Res. Lett.*, 22, 3493–3496.
- Brown D. E., S. M. George, C. Huang, E. K. L. Wong, K. B. Rider, R. S. Smith and B. D. Kay (1996) H₂O condensation coefficient and refractive index for vapor-deposited ice from molecular beam and optical interference measurement, *J. Phys. Chem.*, **100**, 4988–4995.
- Donev J. M. K., Q. Y. B. R. Long, R. K. Bollinger and S. C. Fain Jr. (2005) Noncontact atomic force microscopy studies of ultrathin films of amorphous solid water deposited on Au (111), J. Chem. Phys., 123, 044706.
- Ghormley J. A. (1967) Adsorption and occlusion of gases by the low temperature forms of ice, *J. Chem. Phys.*, **46**, 1321-1325.
- Ghormley J. A. and C. J. Hochanadel (1971) Amorphous ice: Density and reflectivity, *Science*, 171, 62–64.
- Hama T., and N. Watanabe (2013) Surface Processes on Interstellar Amorphous Solid Water: Adsorption, Diffusion, Tunneling Reactions, and Nuclear-Spin Conversion, *Chem. Rev.*, **113**, 8783–8839.
- Kimmel G. A., K. P. Stevenson, Z. Dohnálek, R. S. Smith and B. D. Kay (2001) Control of amorphous solid water morphology using molecular beams. I. Experimental results, *J. Chem. Phys.*, **114**, 5284–5294.
- Kouchi A., J. M. Greenberg, T. Yamamoto and T. Mukai (1992) Extremely low thermal conductiveity of amorphous ice: Relevance to comet evolution. *Astrophys. J. Lett.*, **388**, L73-L76.

- Lee J., D. C. Sorescu, K. D. Jordan and J. T. Yates Jr. (2008) Hydroxyl chain formation on the Cu(110) surface: Watching water dissociation, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 17672–17677.
- Leu M., L. F. Keyser and R. S. Timonen (1997) Morphology and surface areas of thin ice films, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 6259–6262.
- Loerting T., M. Bauer, I. Kohl, K. Watschinger, K. Winkel and E. Mayer (2011) Cryoflotation: Density of amorphous and crystalline ices, J. Phys. Chem. B, 115, 14167–14175.
- Maté B., Y. Rodríguez-Lazcano and V. J. Herrero (2012) Morphology and crystallization kinetics of compact (HGW) and porous (ASW) amorphous water ice, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14**, 10595–10602.
- Mayer E. and R. Pletzer (1986) Astrophysical implications of amorphous ice - a microporous solid, *Nature*, **319**, 298–301.
- Mehlhorn M. and K. Morgenstern (2007) Faceting during the transformation of amorphous to crystalline, *Phys. Rev. Lett.*, **99**, 246101.
- Ocampo J. and J. Klinger (1982) Adsorption of N₂ and CO₂ on ice, *J. Colloid Interface Sci.*, **86**, 377–383.
- Pletzer R. and E. Mayer (1989) Type I isotherms for N₂ adsorption on Vapor deposited amorphous solid water, J. Chem. Phys., 90, 5207–5208.
- Seiber B. A., B. E. Wood, A. M. Smith and P. R. Müller (1970) Density of low temperature ice, *Science*, **170**, 652–654.
- Stevenson K. P., G. A. Kimmel, Z. Dohnálek, R. S. Smith and B. D. Kay (1999) Controlling the morphology of amorphous solid water, *Science*, 283, 1505–1507.
- 杉本宜昭,塩足亮隼(2020)原子間力顕微鏡を用いた水分子 ネットワークの可視化.低温科学,78,71-78.
- Thürmer K. and N. C. Bertelt (2008) Growth of multilayer ice films and the formation of cubic ice imaged with STM, *Phys. Rev. B*, **77**, 195425.
- Wada K., H. Tanaka, T. Suyama, H. Kimura and T. Yamamoto (2007) Numerical simulation of dust aggregate collisions. I. Compression and disruption of two-dimensional aggregates, *Astrophys. J.*, **661**, 320–333.
- Westley M. S., G. A. Baratta and R. A. Baragiola (1998) Density and index of refraction of water ice films vapor deposited at low temperatures, *J. Chem. Phys.*, 108, 3321–3326.
- Zondlo, M. A., T. B. Onasch, M. S. Warshawsky, M. A. Tolbert, G. Mallick, P. Arentz and M. S. Robinson (1997) Experimental studies of vapor-deposited water-ice films using grazing-angle FTIR-reflection adsorption spectroscopy, J. Phys. Chem. B, 101, 10887–10895.

星周雲から diffuse cloud への分子供給を捉える 実験室分光と宇宙電波観測

荒木 光典1)*

2019年10月31日受付, 2019年11月15日受理

晩期型星の星周雲から diffuse cloud への分子の供給過程を明らかにするため、diffuse cloud の分子 による可視光吸収線 Diffuse Interstellar Bands (DIBs) に着目し、化学組成の解明を試みた.そのた めには、星間分子の実験室生成とそのスペクトルの DIBs との比較が必要である.そこで、星間分子 生成装置と Cavity Ring Down 分光装置を開発し、DIBs 候補分子であるベンゼン誘導体ラジカル(チ オフェノキシラジカル、フェノキシラジカル)の実験室分光測定を行った.その結果、電子遷移の波 長が得られ、これら2つのラジカルは DIBs の候補から除外されることになったが、同時に今後の天 文観測による検出が可能になった.また、直線炭素鎖分子 C7H と HC3N の宇宙電波観測も行い、C7H を分子雲で初めて検出することができた.

Laboratory spectroscopy and radio astronomical observations to reveal transportation of molecules from circumstellar envelopes to diffuse clouds

Mitsunori Araki¹

To reveal the transportation of molecules from circumstellar envelopes to diffuse clouds, the chemical composition of diffuse clouds needs to be investigated. Diffuse interstellar bands (DIBs) are optical absorption bands of molecules in diffuse clouds, and their origins have not yet been identified except for in one special case. To identify the origin of DIBs, we have developed an interstellar molecule production apparatus and a cavity ring-down (CRD) spectrometer. The benzene derivative radicals $C_6 H_5 S$ and $C_6 H_5 O$ produced in this apparatus were observed using the CRD spectrometer. The obtained transition wavelengths of these radicals can be used to identify DIBs that have not yet been observed. Further, we investigated the carbon-chain molecules C_7H and HC_3N in space using radio telescopes, and C_7H was first detected in molecular clouds.

キーワード: 星間分子, Cavity Ring Down 分光法, 炭素鎖分子, C7H, Diffuse Interstellar Bands interstellar molecule, cavity ring down spectroscopy, carbon chain, C7H, Diffuse Interstellar Bands

1. はじめに

星間空間における分子の化学進化が地球外有機物を生 み出し,それらが彗星衝突により原始地球に運ばれ,生

*連絡先
荒木 光典
東京理科大学 総合研究院
〒278-8510 千葉県野田市山崎 2641
e-mail: araki@rs.kagu.tus.ac.jp
1)東京理科大学 総合研究院
Research Institute for Science and Technology
Tokyo University of Science, Noda, Japan

命誕生の元となったと考えられている(図1). 宇宙の物 質循環において,まず,晩期型星から出た元素がその周 りで星周雲(本稿で星周雲とは晩期型星の星周雲を示す) を作り,そこで分子が生成される.それらはやがて宇宙 空間に拡散し,星間紫外線で破壊され原子に戻り,原子 ガス領域を作る.それらが集まってdiffuse cloud を形 成し,その一部が集まって暗黒星雲と呼ばれる濃い分子 雲を形成する.そして,その中で星形成が始まる.彗星 衝突により原始地球に運ばれた有機物やその原料となっ た分子は暗黒星雲で生成されたとする説明が一般的であ る.しかし,厳密にはある程度の星周雲の分子が破壊さ れずに diffuse cloud への供給されている(例えば Ziurys,



図1:分子雲進化

2006). ところが, 2010年に星周雲でフラーレン C_{60} が 発見され (Cami et al., 2010), 続く 2015年にフラーレン イオン C_{60}^+ (Campbell et al., 2015, Campbell and Maier, 2017)が diffuse cloud で発見されたために, 星周雲から diffuse cloud への分子供給がこれまで以上に注目される ようになった. 星周雲には多環芳香族化合物も含めて多 くの大型有機物の存在が推定されているため, これらの diffuse cloud への供給はそれ以降の分子雲進化に大きな 影響を与える. それ次第では, 生命の起源たる有機物の 起源は暗黒星雲ではなく, 星周雲まで遡ることになる. すなわち, 生命のゆりかごの時間的・空間的スケールが もっと大きいかもしれない. 例えば, 暗黒星雲から星形 成までは数百万年スケールだといわれているが, 星周雲 からの時間経過は 10億年単位で考えなければならない.

この diffuse cloud ではこれまで小さな分子しか発見 されてこなかったが、ここでの化学組成の情報が星周雲 から diffuse cloud への分子供給の解明の鍵となる. と ころが diffuse cloud では双極子モーメントを持ってい る分子は放射冷却により、極めて低温になってしまう. こうなると電波を放出せず発光としては検出できず、吸 収で観測するしか方法はない. 幸い diffuse cloud は希薄であるがゆえに可視光を透 過する. もし背後に光源となる恒星が存在すると可視光 領域の吸収スペクトルが観測される. 現在それらは Diffuse Interstellar Bands (DIBs) と呼ばれて 600 本程 度観測されている (図 2). これらバンドは 1919 年の 9 月に最初に観測され, すでに 100 年を迎えた (Heger 1922). ところが,本プロジェクトを始めた当時まだ全 く解明されていなかった (2015 年以降 5 本のみ同定, Campbell et al., 2015, Campbell and Maier, 2017). この バンド群の同定が diffuse cloud の化学組成の解明のた めには必須である.

既に宇宙では観測されているため、同定の鍵となる研 究は実験室での星間分子の生成とその電子遷移の測定で ある.分子の電子遷移の波長は各分子で固有であるた め、その波長が複数のバンドにおいて5桁の精度で一致 すれば、DIBsの同定となる.本プロジェクトでは、星 間分子生成装置とCavity Ring Down (CRD)分光装置を 開発し、その同定を試みた(第2章,第3章).

ここで, diffuse cloud の分子のある程度は晩期型星の 星周雲の分子の生き残りであるはずである. では, 実際 に, ある分子雲進化段階の分子が次の分子雲進化段階で



 $\boxtimes 2$: Diffuse Interstellar Bands

も生き残っている例があるのだろうか?この疑問に答え るために、本プロジェクトでは、暗黒星雲の分子が星形 成領域でも生き残っているかを考えた.そこで、電波観 測から星形成領域の化学組成を探った(第4章).

2. 実験室分光装置の開発

DIBs は吸収スペクトルであるため,実験室でも吸収 で測定することが望ましい.レーザー誘起蛍光法などの 発光分光法は,大型の分子に用いると,発光せず全く検 出できなかったり,検出できても振動構造の低波数側に 限られたりする傾向にあり,得られるスペクトルは DIBs との比較には適さない.そこで,本プロジェクト では CRD 分光法 (O'Keefe and Deacon, 1988)を採用し て,その分光装置を開発した(図3, Araki et al., 2014).

2.1 Cavity Ring Down 分光装置

CRD 分光法は波長可変のレーザー光を2枚のミラー からなるキャビティーに入射し、ミラー間で多重往復さ せる.レーザー光はミラーから少しずつ漏れ出し、その 強度は指数関数的減衰を示し、その減衰時間 r (リング ダウン時間)がミラー間の物質の吸収係数に比例する. τ は最大で 100 マイクロ秒 (通常 20 マイクロ秒) に達し, レーザー光のミラー内の多重往復から高感度の吸収スペ クトルを得ることができる.

本プロジェクトの装置では、2枚のミラーの間の距離 を 70 cm とした. ミラーの角度を調整するためのフォ ルダーは市販のステンレス蛇腹管とマイクロメータを用 いて作成した. レーザーは Lambda Physics 社の FL3002 を用いた. キャビティーから出た光は, 光電子 増倍管で検出した. レーザー光は10Hzであるが,用い たオシロスコープ(Tektronix TDS2012C)のUSBイン ターフェースでの転送速度は最大4Hzであったため、 いったんオシロスコープ内で4回積算をした後に、パソ コンに取り込んだ.パソコン内では, National Instrument 社の LabView によりリングダウンの取得を 行った. 同分光法の多くの装置では得られたリングダウ ンを直接 r に変換している (例えば, Motylewski and Linnartz, 1999). 本装置では、プログラム内で直接 r に 変換するのではなく、いったん対数をとり一次関数に変 換し、それを見ながらミラー調整をできるようにした. これは、理想的には指数関数カーブであるべきリングダ ウンは、実際にはミラーの角度に依存して歪んでいるた めである. 最後にその一次関数からτを求めた. このプ





図3: Cavity Ring Down 分光装置 上左:星間分子生成装置(写真中央),上右:色素レーザー Lambda Physics FL3002,下:装 置図

ロセスをすべてパソコン上で表示できるようにした(図 4). これにより、リングダウンを理想的な指数関数カー ブに近づけるミラーの角度調整が可能になった.

2.2 星間分子生成装置

DIBsの原因となる分子を実験室で生成するために放 電を用いた星間分子生成装置を作成した(図5).星間分 子の生成には実験室で疑似宇宙を作る必要がある.とは いえ,正確に似せることは不可能であるし,正確に似せ た宇宙での分子の生成を延々と待つことも不可能であ る.そこで,疑似宇宙といっても,真空,プラズマ,紫 外線,電子衝突などの環境はできる範囲でのみ再現し, かつ目的の分子に必要な前駆体は過剰に供給することに なる.そこで用いる方法が真空(正確には減圧環境)中 の放電である.ここで,分光測定するためには常に一定 量の分子を生成し続ける安定な放電が必要である.ス パーク放電のような時間的に一定でない放電は用いるこ とができない.そこで,グロー放電を用いた.電極には, イオンやラジカルを強力に生成することのできるホロカ ソード(中空陰極)を用いた.これは,電極内で電子が 多重往復するために,電子と分子の活発な衝突が可能で ある.

セルは,パイレックスのガラス管の両端にミラーを設 置し,その中心にホロカソードを設置し,それを前後か ら囲むように陽極を2つ設置した(図4は片方だけの場 合).2段式の油回転ポンプを用いて真空引きを行った.

高圧電源は、AC 100 V をスライダックに入力して任 意の電圧に調整できるようにし、それをトランスに入力 し2倍に昇圧した.このトランスは昇圧だけでなく、同 時に漏電防止の役割も果たす.トランスからの出力を5 段式のコッククロフト・ウォルトン回路を用いて昇圧し た.今回は最大 2000 V の放電を可能にした.この直流 電圧を高速高圧スイッチにより高圧パルスとして上記の 電極に導いた.

ここで,レーザー光が照射されるより前に高圧パルス が印加され放電が開始しされていなければ,分子の測定



図4: LabView によるリングダウン処理システム 上:リングダウン波形,下中央:その対数を取ったもの(理想的には直線になる.階段状の 構造は量子化ノイズ),下右:さらに傾きを除去したもの(理想的には水平の直線になる)

はできない.一つ前のレーザーパルスのトリガーを使っ て,目的のレーザーパルスのための放電を開始しなけれ ばならない.そこで,TTLパルス(信号用の5Vの直流 パルス)を3段階に組み合わせた遅延回路も開発した.

この星間分子生成装置の原理はこれまでに分光学で一 般に使われてきたものと同じである.しかし,最終的に 生成装置を組み上げると,セルや電極のサイズと材質・ 電源内の各種抵抗・排気方法・および制作者でも把握で きない複雑な要素によって,装置は強い個性を持つ.そ の個性を見極め(あるいは調整し)ながら,分光測定を 行うことになる.

3. 分光測定

3.1 チオフェノキシラジカル

多環芳香族化合物は DIBs の有力候補として注目され ている. さらに、これまで硫黄を含む星間分子が数多く 発見されていることから、この元素を含む芳香族化合物 の DIBs としての可能性を検討する必要がある. 特に Shibuya et al. (1988) によって報告されているチオフェ ノキシラジカル (C₆H₅S) の 0-0 バンド (振動を含まない 純粋な電子遷移) は、これまで報告された 517.6 nm の DIB (Hobbs et al., 2008, 2009) にかなり近い波長にある. 本プロジェクトでは、チオフェノキシラジカルを放電に より生成し、それらの電子遷移のスペクトルを測定し、 DIBs の比較検討を行った (Araki et al., 2014).

チオフェノキシラジカルは、長さ2 cm のステンレス 製のホロカソードを用い、チオフェノール (C₆H₅SH) 0.25 Torr のみで 1000 V の放電により生成された、チ オフェノキシラジカルの電子遷移の波長 (Shibuya et al., 1988) はこれまでに報告されているため、0-0 バンドの 回転プロファイルと遷移波長を高分解能で精密測定した (図 6).

観測された回転温度は 300 K 程度であった. DIBs と 比較するためには,低温での回転プロファイルと波長を 正確に知る必要がある.そのためには励起状態と基底状 態の回転定数が必要である.基底状態の回転定数は量子 化学計算(B3LYP/cc-pVTZ)から求められた.励起状 態の回転定数は,測定から得られた回転プロファイルと 基底状態の回転定数から求められた.これら回転定数を





図5:星間分子生成装置

橙色の矢印は電流を示す.ホロカソード(中空陰極)内の電 子の多重往復によりイオンが生成される.上の写真はアルゴ ンを放電させたものである.アルゴンでは、イオンは青く光 り、中性は赤く光る.ホロカソード内でイオンが発生してい ることがわかる.

用いて,星間空間におけるチオフェノキシラジカルの回 転プロファイルを予想した(図7下).そして,恒星 HD204827方向の分子雲で観測されている DIBs (Hobbs et al., 2008, 2009) との比較検討を行った.Shibuya et al. (1988)の測定精度では 0-0 バンドは,5176 Åの DIB に 一致する可能性もあったが,今回の結果から一致しない ことが明らかになった.そこで,柱密度の上限値を求め るため,量子化学計算(TD-B3LYP/cc-pVTZ)による振 動子強度f=0.003 と Hobbs et al. (2008, 2009)の天文観 測のノイズレベルを用いた.このとき検出に必要な DIB の S/N を5と仮定し、チオフェノキシラジカルの 回転プロファイルの幅を2Åと仮定した.その結果,こ の分子の柱密度の上限値として 2×10¹³ cm⁻²を得た. チオフェノキシラジカルのこの電子遷移は振動子強度が 弱いために、これまでに上限値が求まった C₆H(1.43×



図6:チオフェノキシラジカルの電子遷移吸収スペクトル 上:実験室で観測されたスペクトル.下:そのシミュレーショ ン結果(Araki et al. 2014).



図7:チオフェノキシラジカルのDIBs との比較 上:恒星 HD204827 方向のDIBs (赤丸, Hobbs et al., 2008), 下:星間で予想されるチオフェノキシラジカルの回転プロ ファイル (Araki et al., 2014)

10¹² cm⁻², Motylewski et al., 2000) などに比べると今回 の探査は浅いが,有力候補分子の不一致は今後の方向性 へのマイルストーンとなった.

3.2 フェノキシラジカル

チオフェノキシラジカルの電子遷移の吸収スペクトル で、DIBsの帰属ができないことを受けて、次の考察に 進んだ.硫黄を含む星間分子はこれまで発見されている 星間分子全体の1割だが、酸素を含む星間分子は3割を 占める.そこで、フェノキシラジカル(C₆H₅O)に着目 した.これまでに、低温の希ガスマトリックス中におけ る電子遷移が報告されている(Radziszewski et al., 2001).また、帰属されていない気相の低分解能スペク トルも報告されている(Ward, 1968).しかし、これら の波長精度は DIBs の同定には不十分であるため、本プ ロジェクトでは同電子遷移の気相中における高分解能ス ペクトルを測定した(Araki et al., 2015).

フェノキシラジカルの生成を,アニソール(C₆H₅ OCH₃) 0.1Torr とヘリウム 1Torr の混合ガスの 800 V のホロカソード放電により行った.波長掃引は 550~ 645 nm (15500~18100 cm⁻¹)の領域で行なった.この 領域において、5本の幅広かつ非対称のピーク群を確認 した(4本目まで図 8).広範囲をピークごとに掃引して いるため相対強度は厳密ではないが、このスペクトル構 造は過去のマトリックス中における吸収スペクトル (Radziszewski et al., 2001)のそれをよく再現している. さらに、このピーク群はフェノール C₆H₅OH を前駆体に 用いた場合でも同様に見られ、C₆H₅O 構造が解離では生 成しない 4-メチルアニソール (CH₃-C₆H₄-O-CH₃)では見 られなかった.そのため、我々はこのピーク群をフェノ キシラジカルの電子遷移に帰属した.

ピークの幅と非対称性からこれらを振動構造と考え, 3 成分の Lorentzian プロファイルでフィッティングを 行なった.すると、各ピークの最も強い成分は、約 500 cm⁻¹の間隔を持つプログレッションをなしていた.量 子化学計算(TD-B3LYP/cc-pVTZ)から,励起状態の 6a 振動モード(面内変角)の振動数は 501 cm⁻¹ と求めら れた.また、フランク-コンドン計算から、この電子遷 移において、6a 振動モードの振動プログレッションが出 現することが示唆された.そこで、観測されたこのプロ グレッションを 6a 振動モードに帰属した.マトリック ス中においては 0-0 バンドが 15930 cm⁻¹ 近傍に報告さ れていることから、今回観測されたピークは低波数側か らそれぞれ ν (6a) = 0-0、1-0、2-0、3-0 バンドである (図 8).

さらに、各ピークの中にある3つの振動成分はシーケ ンス ($\Delta v = 0$) であると考えられる. その間隔は約60 cm⁻¹である. しかし、励起状態と基底状態の間に60 cm⁻¹前後の振動数差を持つ振動モードは複数ある. そ



図8:フェノキシラジカルの電子遷移吸収スペクトル 振動構造は6a プログレッションと10b シーケンス(同じ振 動量子数間の遷移)に帰属される(Araki et al. 2015).

こで,これまで測定してきた室温(300 K)のスペクトル に加えて、ドライアイス冷却(200 K)とリボンヒーター 加熱(400 K)のスペクトルも測定した.ボルツマン分 布を仮定すると、そのときに見られた強度変化から、対 応する振動の波数は158±35 cm⁻¹であることが示唆さ れた.そこで、この振動モードを183 cm⁻¹の振動数を 持つ10b振動モード(面外変角)に帰属した.

このようにして、プログレッションは 6a 振動モード、 シーケンスは 10b 振動モードに帰属された. 星間空間 では、分子はその双極子モーメントによる輻射のために、 最低 3 K まで冷却される. それを考慮し、実験室で測定 されたスペクトルの中から v=0 の状態からの励起によ る成分だけを抽出した. 例えば、v(6a) = 2-0 に相当する 振電バンドとしては幅 23 Å で 5922.67±0.12 Å の成分 が抽出できる. このようなバンドはこれまでの DIBs の 報告の中に現れてはいなかった (Hobbs et al., 2008, 2009).

よって、本プロジェクトにより、最も基本的なベンゼ ン誘導体ラジカルであるチオフェノキシラジカルとフェ ノキシラジカルを、既存の DIBs の候補から除外するこ とになった.しかし、今回の分光測定で、これら分子の DIBs としての吸収波長が決定できた.そのため、今後 新たに観測される DIBs の同定が可能になり、さらに望 遠鏡で集中的にその波長域を観測してこれら分子を検出 することも可能になった.

3.3 ベンゾニトリルからの直線炭素鎖分子の生成

これまで、宇宙空間での星間分子の生成モデルは、原

子から大きな分子への成長生成モデルである bottom up が主流を占めていた.しかし,その一方で,大きな分子 からの解離生成モデルである「top down」も注目されて きている(例えば,Oka and Witt, 2016).diffuse cloud において,その大きな分子とは星周雲から供給される多 環芳香族化合物を含む分子群であるとされている.一 方,これまで,気相の高分解能分光測定において,直線 炭素鎖分子はアセチレンなどからの bottom up によって 作られてきた.直線炭素鎖分子が top down によって作 られた例は本プロジェクトの様な分子生成系においてこ れまでに報告されていなかった.しかし今回,それを CRD 分光法により偶然にも見つけることができた.

HC₅N⁺の生成には、ベンゾニトリル(C₆H₅-C = N) 0.001 Torr とヘリウム 0.7 Torr のホロカソード放電を 用いた.得られたスペクトルを図9に示す.報告されて いる回転定数(Sinclair et al. 1999)を用いた回転構造の シミュレーションにより、この分子は装置内では 300 K の温度を持つことが分かった.分子数や吸収断面積がわ からなくても、CRD分光法では吸収係数を τ から直接 求めることができる(O'Keefe and Deacon, 1988).ここ で HC₅N⁺ の吸収係数は最大で 1.5×10⁻⁷ cm⁻¹に達し た.メチル基が付加された m-トルニトリル(CH₃-C₆H₄-C=N)を前駆体に用いた場合にも、同様のスペクトルが 得られた.よって、プラズマ中で top down によって芳 香族化合物から生成される直線炭素鎖分子を初めて検出 した(荒木光典, 2018).

4. 宇宙電波観測

4.1 HC₃Nの観測

ここまでの議論では diffuse cloud の分子の中に星周 雲の分子が生き残っていることを想定してきた. ここか らは「ある分子雲進化段階の分子が次なる進化段階でも 生き残っている例」を見つけることを目指した. そこで, 宇宙電波観測により, 暗黒星雲の分子が星形成領域でも 生き残っているかを探った.

直線炭素鎖分子は,黒鉛とダイアモンドに次ぐ炭素の 第三の形態であるといわれ,その歴史はフラーレンより 古い.これらは,暗黒星雲でこれまで多く発見されてき たが,より進化が進み原始星が誕生した星形成領域でも 発見されてきている.その代表例が,低質量星の星形成 領域 L1527 である (Sakai et al., 2008).

直線炭素鎖分子の代表種であるシアノポリイン(H-(C≡C)_n-C≡N)の生成機構として,C₂H₂あるいは C₂H₂⁺からHC₃Nが生成する二炭素成長機構が,暗黒星



図9: 直線炭素鎖分子 HC₅N⁺ の電子遷移吸収スペクトル 前駆体はそれぞれ,(a) ベンゾニトリルと(b) m-トルニトリ ル(CH₃-C₆H₄-C=N) である.



図 10:アメリカ国立電波天文台のグリーンバンク 100 m 電 波望遠鏡

雲では受け入れられている.

$C_2H_2^+ + HCN$	→	$HC_3NH^+ + H$	(1)
C_2H_2 + HCNH ⁺	→	$HC_3NH^+ + H_2$	(2)
$C_2H_2 + CN$	→	$HC_3N + H$	(3)

特に, 暗黒星雲 TMC-1 では最も短いシアノポリインで ある HC₃N について ¹³C 同位体種の測定からこの機構が 明らかになっている (Takano et al., 1998). しかし, 星 形成領域での機構は明らかではなく, それを探るために は, 同様の精度の高い観測が必要である.

そこで、アメリカ国立電波天文台の100mグリーンバ



図 11: 星形成領域 L1527 における HC₃N の各 ¹³C 同位体の回転遷移 *J*=5-4 回転遷移(42-44 GHz 帯)のラインである。各ラインの周波数は少しずつ異なるが、 同じ天体からのスペクトルが同じ位置に表れるように、視線速度を横軸にとっている(Araki et al. 2016).

ンクの望遠鏡(図 10)を用い、42-44 GHz 帯のJ=5-4回 転遷移の観測を行なった(図 11).2015年2シーズンに わたり、延べ43時間の観測を行ない、各 ¹³C 同位体種に おいて、S/N=33~44 が達成できた(Araki et al., 2016). また、分子雲内の励起温度(分子の回転温度)を決定す るために、より高い回転遷移J=10-9と9-8の測定を野 辺山45 m 電波望遠鏡で行った.

HCC¹³CN について,回転遷移 *J*=5-4,9-8,10-9の電 波強度(*T*_{MB})を合わせて解析し,励起温度を12.1 K と 求めた.柱密度(存在量)の導出には,この励起温度を すべての同位体種に適用した.その結果,同位体存在量 比を

 $[H^{13}CCCN] : [HC^{13}CCN] : [HCC^{13}CN] : [HCCCN]$

1.00:1.01±0.02:1.35±0.03:86.4±1.6 と決定できた.もし,存在量比が,HC₃Nと¹³C⁺による 同位体交換反応で決められていたとすると,[H¹³CCCN] <[HC¹³CCN]<[HCC¹³CN]となるはずであるが,それ は今回の結果とは異なる.よって,これら存在量比は, 同位体交換反応によるものではない.H¹³CCCNと HC¹³CCNの存在量が等しいことから,星形成領域L1527 でも,HC₃Nは二炭素成長機構(反応(1)~(3))によっ て生成していることが明らかになった.

さらに, HCC¹³CN の存在量比は, 水素分子の衝突温度 の高いこの領域(20 K)でも, 衝突温度の低い暗黒星雲 TMC-1(10 K, Takano et al., 1998)と同じであった. こ れは L1527の HC₃N が暗黒星雲時代にできたものであ ることを意味する. すなわち, HC₃N は, ある分子雲進 化段階の分子が次の進化段階でも生き残っている例であ る(Araki et al., 2017).

4.2 C7Hの観測

直線炭素鎖分子は、これまで晩期星周辺雲と暗黒星雲 で多く発見されてきた.近年,暗黒星雲だけでなく星形 成領域でも検出されている. その代表例が L1527 であ る. しかし, 長い直線炭素鎖分子(原子数6個以上)に ついては, 検出が遅れている. そこで今回, L1527 での 長い直線炭素鎖分子の存在量調査を上記の HC₃N の観 測 と 同 時 に 行 な っ た. そ の 結 果, C₇ H, *l*-C₆H₂ (CCCCCCH₂), C₆H 等の分子が検出された.

- C7H:この分子はこれまで、晩期星周辺雲でしか観測されてこなかった。今回初めて、星形成領域で検出することができた。異なる周波数に現れる4本のピークを平均化することで、検出を明確化できた(図12). 柱密度は6(1)×10¹⁰ cm⁻²(括弧内は誤差)と求められた。
- *I*-C₆H₂:回転遷移 *J*=16-15の検出を行った(図13).励 起温度を12Kと仮定し3本の遷移から柱密度を求 めると、各スピン異性体 ortho 種と para 種でそれ ぞれ1.31(4)×10¹¹と5.5(3)×10¹⁰ cm⁻²となり、 ortho-para 比は2.4±0.2となった。
- C₆H:電子励起状態²Π_{1/2}成分の検出を行うことができた (図 13).²Π_{1/2}成分は電子基底状態である²Π_{3/2}よ りも、15.04 cm⁻¹高いエネルギー準位に位置して いる.²Π_{1/2}成分はこれまで、晩期星周辺雲でしか 観測されてこなかったが、今回初めて星形成領域で 検出することができた.柱密度はそれぞれ1.08 (2)×10¹²と1.58(4)×10¹¹ cm⁻²と求められた.

UMIST Database (McElroy et al., 2013) によれば、より小さい分子からの C₇H の成長生成経路には次の 2 つ がある (Walsh et al., 2009; Smith et al., 2004).

$$C + l \cdot C_6 H_2 \longrightarrow C_7 H + H$$
(4)

$$C + C_6 H^- \longrightarrow C_7 H + e^-$$
(5)

ここで, C7H の前駆体 *l*-C₆H₂と C₆H⁻ は両方とも,



図 12: 星形成領域 L1527 における直線炭素鎖分子 C₇H 回転遷移スペクトル 上の4本のスペクトルの平均をとると、最下段のスペクトルが現れ、中央の ピークはより明確になる (Araki et al. 2017).

L1527 での存在量が多いことが報告されている (Sakai et al., 2007). これらを考慮して, C₅H (Sakai et al. 2008), C₆H, C₇H の存在量について,モデル計算 (Hassel et al., 2008) と比較を行った. すると 20 K のモデルより, 10 K のモデルの方がよく一致した. よって, C₇N はこの星 形成領域が暗黒星雲であった時代にできた分子であるこ とが分かった. すなわち, HC₃N と同様に C₇H も, ある 分子雲進化段階の分子が次の進化段階でも生き残ってい る例であった.

5. まとめ

Diffuse Interstellar Bands を解明するための実験室分 光装置をホロカソード方式の星間分子生成装置と Cavity Ring Down 分光器の組み合わせにより構築する ことができた.そして、DIBs の有力候補であったチオ フェノキシラジカルとフェノキシラジカルの実験室生成 と測定に成功した.実験室分光データと DIBs を比較し たところ,これら2つの分子はいずれもこれまで観測さ れていた DIBs とは異なることが明らかになった.しか し同時に,これらの分子の作る新たな DIBs を望遠鏡で 探査することが今後できるようになった.一方,反応実 験からはベンゼン誘導体から直線炭素鎖分子が生成する ことが分かった.これは,Diffuse Cloud でも,ベンゼン 環から直線炭素鎖分子が生成している可能性を示唆す る.DIBs の同定は環状化合物だけでなく,直線炭素鎖 分子も候補に入れて研究すべきことが再認識できた.

一方で,宇宙電波観測から星形成領域L1527 での直線 炭素鎖分子の研究を行ってきた.本プロジェクトでは星 周雲から diffuse cloud へ移行する過程での分子の生き 残りを推定しているが,少なくとも星形成領域L1527 で は――直線炭素鎖分子 HC₃N と C₇H は暗黒星雲時代に 生成したものが星形成後も生き残っている――ことが明 らかになった.

今後とも, DIBs の解明から diffuse cloud の化学組成 を明らかにし, 星周雲から diffuse clouds への分子供給



図 13: 星形成領域 L1527 における *l*-C₆H₂と C₆H の回転遷移スペクトル *周波数スイッチングによる妨害成分.図内の表記は、化学式、電子状態(C₆H のみ)、回転遷移の順(Araki et al., 2017).

を解明していく計画である.

6. 謝辞

本プロジェクトは、実験室分光においては、築山光一 さん(東京理科大学),小山貴裕さん(東京理科大学,現 上智大学)との共同研究です.また、庭山桂さん、松下 友樹さん、宮崎彩音さんの修士課程および卒業研究の テーマでもありました.天文観測においては、築山さ ん・小山さんに加えて、学外協力により、高野秀路さん (日本大学)、坂井南美さん(理研)、山本智さん(東京大 学)、久世信彦さん(上智大学)のお世話になりました. 心よりお礼申し上げます.

参考文献

Araki, M., K. Niwayama and K. Tsukiyama (2014) Laboratory Optical Spectroscopy of Thiophenoxy Radical and Its Profile Simulation as a Diffuse Interstellar Band Based on Rotational Distribution by Radiation and Collisions. *Astron. J.*, **148**, 87.

- Araki, M., Y. Matsushita and K. Tsukiyama (2015) Laboratory Optical Spectroscopy of the Phenoxy Radical as a Candidate for Diffuse Interstellar Bands. *Astron. J.*, **150**, 113.
- Araki, M., S. Takano, N. Sakai et al. (2016) Precise Observations of the ¹²C/¹³C Ratios of HC₃N in the Low-Mass Star-Forming Region L1527. Astrophys. J., 833, 291.
- Araki, M., S. Takano, N. Sakai, et al. (2017) Long Carbon Chains in the Warm-Carbon-Chain-Chemistry Source L1527: First Detection of C7H in Molecular Clouds. *Astrophys. J.*, 847, 51.
- 荒木光典(2018)宇宙図を書き換えるフラーレンイオン C₆₀+の発見.天文月報5月号,111,308-314.
- Cami, J., J. Bernard-Salas, E. Peeters and S. E. Malek (2010) Detection of C₆₀ and C₇₀ in a Young Planetary Nebula. *Science*, **329**, 1180–1182.
- Campbell, E. K. and J. P. Maier (2017) Perspective: C₆₀⁺ and Laboratory Spectroscopy Related to Diffuse Interstellar Bands. J. Chem. Phys., **146**, 160901.
- Hassel, G. E., E. Herbst and R. T. Garrod (2008) Modeling the

Lukewarm Corino Phase: Is L1527 Unique? *Astrophys. J.*, **681**, 1385–1395.

- Heger, M. L. (1922) Further Study of the Sodium Lines in Class B Stars. *Lick Obs. Bull.*, 337, 141–145.
- Hobbs, L. M., D. G. York, T. P. Snow et al. (2008) A Catalog of Diffuse Interstellar Bands in the Spectrum of HD 204827. *Astrophys. J.*, 680, 1256–1270.
- Hobbs, L. M., D. G. York, J. A. Thorburn et al. (2009) Studies of the Diffuse Interstellar Bands. III. HD 183143. Astrophys. J., 705, 32–45.
- Ziurys, L. M. (2006) Interstellar Chemistry Special Feature: The chemistry in circumstellar envelopes of evolved stars: Following the origin of the elements to the origin of life. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **103**, 12274–12279.
- McElroy, D., C. Walsh, A. J. Markwick et al. (2013) The UMIST Database for Astrochemistry 2012. Astron. Astrophys., 550, A36.
- Motylewski, T., H. Linnartz, O. Vaizert et al. (2000) Gas-Phase Electronic Spectra of Carbon-Chain Radicals Compared with Diffuse Interstellar Band Observations. *Astrophys. J.*, **531**, 312–320.
- Oka, T. and A. N. Witt (2016) Top Down Chemistry Versus Bottom up Chemistry. *International Symposium on Molecular Spectroscopy*, RH15.
- O'Keefe, A. and D. A. G. Deacon (1988) Cavity Ring-Down Optical Spectrometer for Absorption Measurements using Pulsed Laser Sources. *Rev. Sci. Instrum.*, **59**, 2544–2551.
- Radziszewski, J. G., M. Gil, A. Gorski et al. (2001) Electronic States of the Phenoxyl Radical. J. Chem. Phys., 115, 9733–9738.
- Sakai, N., T. Sakai, Y. Osamura and S. Yamamoto (2007)

Detection of C₆H⁻ toward the Low-Mass Protostar IRAS 04368 + 2557 in L1527. *Astrophys. J.*, **667**, L65-L68.

- Sakai, N., T. Sakai, T. Hirota and S. Yamamoto (2008) Abundant Carbon-Chain Molecules toward the Low-Mass Protostar IRAS 04368 + 2557 in L1527. Astrophys. J., 672, 371–381.
- Shibuya, K., M. Nemoto, A. Yanagibori, M. Fukushima and K. Obi (1988) Spectroscopy and kinetics of thiophenoxy radicals in the gas phase. *Chem. Phys.*, **121**, 237–244.
- Sinclair, W. E., D. Pfluger and J. P. Maier (1999) Rotationally Resolved A² Π ← X² Π Electronic Spectra of Cyanodiacetylene and Dicyanoacetylene Cations. *J. Chem. Phys.*, **111**, 9600–9608.
- Smith, I. W. M., E. Herbst and Q. Chang (2004) Rapid Neutral-Neutral Reactions at Low Temperatures: a New Network andFirst Results for TMC-1. *Mon. Not. Roy. Astron. Soc.*, 350, 323–330.
- Takano, S., A. Masuda, Y. Hirahara et al. (1998) Observations of ¹³C Isotopomers of HC₃N and HC₅N in TMC-1: Evidence for Isotopic Fractionation. *Astron. Astrophys.*, **329**, 1156–1169.
- Motylewski, T. and H. Linnartz (1999) Cavity Ring Down Spectroscopy on Radicals in a Supersonic Slit Nozzle Discharge. *Rev. Sci. Instrum.*, **70**, 1305–1312.
- Walsh, C., N. Harada, E. Herbst and T. J. Millar (2009) The Effects of Molecular Anions on the Chemistry of Dark Clouds. Astrophys. J., 700, 752–761.
- Ward, B. (1968) Absorption Spectra of Aromatic Free Radicals: A Vibrational Analysis of the 3050 Å Absorption Spectrum of Benzyl and a New Transition of Phenoxyl. Spectrochim. Acta, Part A, 24, 813–818.

宇宙における核酸塩基生成に関する実験的アプローチ

大場 康弘1)*

2019年10月31日受付, 2019年11月8日受理

窒素を含む複素環化合物である核酸塩基は、糖、リン酸とともに、生命の遺伝情報をつかさどる核酸の構成成分である.これまでの研究で、炭素質隕石から隕石固有の核酸塩基数種(ウラシル、アデニン、キサンチン、ヒポキサンチン)が発見されており、地球外環境でも核酸塩基が生成可能であることを強く示唆した.本稿では、地球外における非生物的な核酸塩基生成に関する研究成果を著者らの最新の成果も交えて紹介し、関連研究の今後について展望を述べる.

Experimental studies on the formation of nucleobases in space

Yasuhiro Oba¹

Nucleobases are one of the prerequisite components of nucleic acids, which contain genetic information in terrestrial life. It has been demonstrated that several kinds of indigenous nucleobases (uracil, adenine, xanthine, and hypoxanthine) are present in carbonaceous meteorites. These findings strongly indicate that nucleobases can be abiotically synthesized in extraterrestrial environments. This review will provide an overview of previous and recent experimental studies on the synthesis of nucleobases in extraterrestrial environments and report on the future prospects of these and related studies.

キーワード:核酸塩基,星間分子雲,化学進化,炭素質隕石,生命の起源 Nucleobase, Molecular clouds, Chemical evolution, Carbonaceous meteorite, Origin of life

1. 炭素質隕石から核酸塩基検出とその意味

地球上でいつ、どのように最初の生命が誕生したのか、 という人類にとっての普遍的かつ根源的な謎の解明に向 けて、大きく分けて2種類のアプローチがなされてきた. 1つ目が、現在の生命の遺伝情報に基づいて最初の生命 まで遡るトップダウン的なアプローチで、2つ目が、非 生物的な反応でのアミノ酸、核酸塩基、たんぱく質など 生体関連分子の形成をもとに、生命の誕生までたどり着

*連絡先
大場 康弘
北海道大学低温科学研究所
〒060-0819 札幌市北区北 19 条西 8 丁目
e-mail:oba@lowtem.hokudai.ac.jp
1) 北海道大学低温科学研究所
Institute of Low Temperature Science, Hokkaido University, Sapporo, Japan

こうとするボトムアップ的なアプローチである. これら 2種のアプローチによって、地球上での生命の起源解明 に向けた多くの研究がなされてきたが、残念ながら現状 では両者のギャップは埋まりきっておらず、生命の起源 の謎に対する明確な回答は得られていない。地球化学や 宇宙化学分野で一般的なボトムアップ的な視点で考える と、地球上で最初の生命が誕生する前には、その材料と なった分子が地球上に存在していたはずである. そのた め、生命誕生直前に存在した分子を調べることが、生命 誕生の謎を紐解く最善の手段だといえる、しかし、地球 が誕生して間もない約46億年前は、地球形成時のエネ ルギー解放や小惑星等の衝突による加熱によって、地球 表層はマグマオーシャンに覆われた超高温環境であった ため (Matsui and Abe, 1986), 生命の材料となった分子, とくに有機分子の存在には適していなかった.地球表層 の温度が低下するにつれ、徐々にさまざまな分子が存在 可能な環境へと変化していったが、その当時、地球上に

どのような分子が存在したのかという情報は、風化によ る損失のため、残念ながら地球上の試料から得ることは できない.一方,地球外物質である炭素質隕石は,太陽 系とほぼ同時(~46億年前)に形成された小惑星の破片 であり、地球への落下までに風化による影響は受けてい ないため、隕石は太陽系誕生当時の情報を保持している と考えられている. つまり、炭素質隕石に含まれている 種々の固有の有機化合物(本稿では隕石有機物と呼ぶ) は、現在地球上で確認されている最古の生命の痕跡(~ 38 億年前, Mojzsis et al., 1996) よりも, 8 億年も前にす でに形成されてはずである. さらに、地球上での後期重 爆撃期(~40億年前)に隕石や彗星などの地球外物質と ともに供給された有機物が生命誕生に寄与したという説 があり (Chyba and Sagan, 1992), 代表的な地球外物質 である隕石に含まれる有機物の素性(種類・量・生成過 程など)を理解することは、地球上における生命の起源 解明のキーストーンとなりうる重要な課題である.

これまでに検出されている隕石有機物はアミノ酸やカ ルボン酸, ヒドロキシ酸, 芳香族炭化水素, 有機アミン, アルデヒドなど多岐にわたり、核酸塩基もその一つであ る (Pizzarello et al., 2006). 核酸塩基は複素環化合物の 一種であり、糖、リン酸とともに、生命の遺伝情報を担 う核酸の基礎単位、ヌクレオチドの構成成分の一つであ る(図1A). 生体のデオキシリボ核酸(DNA) およびリ ボ核酸 (RNA) ではおもにシトシン, ウラシル (RNA の み), チミン (DNA のみ), アデニン, グアニンが用いら れ、キサンチン、ヒポキサンチンも生体内に広く存在す る(図1B). それらの核酸塩基の多くが炭素質隕石から 検出されたことは (Shimoyama et al., 1990; Martins et al., 2008; Callahan et al., 2011), 核酸塩基も他の隕石有機物 と同様に、地球外環境で生成されたことを強く示唆する. 一般的に、地球上の生命では生合成の過程で核酸塩基構 造が形成されていく、それに対し、地球外での核酸塩基 生成プロセスはまったくわかっていない. 仮に地球外環



図1:(a) 生命の遺伝物質, 核酸の一般的な構造. の分子はアデノシンーリン酸を示す. (b) 核酸塩基7種(シトシン, ウラシル, チミン, アデニン, グアニン, ヒポキサンチン, キサ ンチン)の構造.

境で生成し,隕石とともに生命誕生前の原始地球上に供給された核酸塩基が地球上での最初の遺伝物質生成に寄与したとすると,隕石中核酸塩基の生成時期,生成プロセスを理解することは,地球上での生命の起源,および遺伝情報の発現の謎を紐解くうえで重要である.実際に,原始地球を模擬した環境での核酸塩基と糖の反応によるヌクレオシド(これにリン酸基が結合すると,核酸の単量体,ヌクレオチドになる)生成が確認されていることからも(Fuller et al., 1972),それらの材料となる核酸塩基の起源に関する理解は不可欠である.

これまでに多くの地球外環境を模擬した核酸塩基生成 実験がおこなわれてきた.大半の研究で目的生成物であ る核酸塩基検出を報告しているが,中には実際の地球外 環境では現実的ではない反応や,実験での核酸塩基検出 自体が疑わしいものも含まれている.それらの実験内容 の妥当性が全く吟味されずに,怪しい実験結果が独り歩 きして,地球外環境での核酸塩基生成について誤った認 識が広まっているのが現状である.本稿では,これまで におこなわれてきた,地球外環境を模擬した条件での核 酸塩基生成実験を概説し,著者らによる最新の核酸塩基 生成実験結果とともに報告する.

2. ホルムアミドを材料とした核酸塩基生成実験

これまでの前生物的な環境における核酸塩基生成実験 のうち、とくに反応温度が77K(-196℃)よりも高い ものでは、反応材料としてホルムアミド(NH₂CHO)が 用いられることが多かった(Barks et al., 2010; Ferus et al., 2012, 2014, 2017; Saladino et al., 2012, 2015). ホルム アミドは実際に宇宙でも多様な環境で存在することが確 認されており、銀河中心 (SgrB2 (N), Halfen et al., 2011) や原始星近傍(IRAS16293-1422, Kahane et al. 2013), 彗星コマ (ヘールボップ彗星, Bockelée-Morvan et al., 2000;チュリモフゲラシメンコ彗星, Altwegg et al., 2016)などで観測されている。低温の星間分子雲では固 相・気相ともに明確な検出例はないものの (López-Sepulcre et al., 2015; Boogert et al., 2015), 水やアンモニ ア,一酸化炭素などを含む混合氷への真空紫外光 (Grim et al., 1989; Fedoseev et al., 2016) や電子照射 (Jones et al., 2011) による生成が確認されており、同環境での存在 が期待されている.

これほど幅広い環境で検出されているという事実は, ホルムアミドは宇宙で生成されやすい分子ということを 示唆する.また,有機化合物に必須の四元素(炭素,酸 素,水素,窒素)のすべてを保有する特徴を考えると, 核酸塩基など種々の複雑分子生成に大きな寄与があると しても不思議ではない.実際に前述のホルムアミドを材 料とした研究の大半で,核酸塩基生成が報告されている. たとえばホルムアミド1.0mL(ホルムアミドは常温付 近では液体)と隕石粉末1mg程度を混合し、243K (-30℃)に冷却したのちに高エネルギープロトン(170 MeV)を照射すると、生成物としてシトシンやアデニン などすべての DNA/RNA 核酸塩基が同定された (Saladino et al., 2015). それに加え、同じ実験でグリシ ン, アラニンなどのアミノ酸, リボースやグルコースな どの糖類、ウリジンやシチジンなどのヌクレオシド(糖 と核酸塩基の化合物. これにリン酸基が結合すると核酸 の構成単位物質, ヌクレオチドになる) など, 極めて多 数の生体関連分子生成が報告されている. これらの結果 だけを聞くと,あたかも生命に必要なすべての分子が生 成可能なのではないかと錯覚してしまうほど、ホルムア ミドは高い複雑分子生成ポテンシャルを有すると推測さ れるが、当該研究には、大きな疑問点が2つある、一点 目は、実験で用いられたようなホルムアミドが凝集した 環境がはたして地球外環境に存在するか、という点であ る、先述のように、ホルムアミドは様々な地球外環境で その存在が確認されているが、その存在度は高くなく、 銀河中心や原始星近傍では水の0.001%程度,彗星では 0.01% 程度である (Bockelée-Morvan et al., 2000; Kahane et al., 2013). そうした水や他の分子に「希釈」 された環境では、ホルムアミドおよびそれに派生する化 学種(たとえば, NH2, HCO など)同士の反応は容易で はなく、極端な条件下でおこなわれた模擬実験と同程度 の分子生成は期待できないだろう.

二点目は一点目よりもさらに重要で、実験結果の解釈 に大きな問題が含まれている点である. たとえば Saladino et al. (2015) は、ホルムアミドへの高エネルギー プロトン照射実験でさまざまな種類の隕石粉末を触媒と して用い, 生成した分子を N, N-bis-trimethylsilyl trifluoroacetamide という試薬で誘導体化したのち、単一 の条件下でガスクロマトグラフィー / 質量分析法 (GC/ MS) で分析している.分子の同定には、データベースと のマススペクトルの比較や,標準物質の分析結果との比 較など、一般的な手法でおこなわれており、一見問題な いように思える。しかし生成物のガスクロマトグラムを 見てみると、報告されている結果の妥当性に疑問符が付 く. たとえば, NWA 4482 隕石を用いた結果 (図 2A) で は、シトシンがおよそ17.3分に検出されているが(図中 ピーク d'), Gold Basin 隕石 (図 2B), Al Haggounia 隕石 (図 2C) ではそれぞれ 10.2 (図中ピーク o), 11.3 分(図



図2: 隕石粉末とホルムアミドの混合試料へのプロトン照射による生成物のガスクロマトグラム (Saladino et al., 2015 を一部改編). (A) NWA 4482 隕石, (B) Gold Basin 隕石, (C) Al Haggounia 隕石. 赤丸:シトシン, 青丸: グリシン.

中ピーク n) である. また, グリシンは NWA 4482 隕石 を用いたときにはそのカラム保持時間はおよそ 5.5 分 (図 2A, ピーク g), Gold Basin 隕石を用いたサンプルで は 3.3 分 (図 2B, ピーク a) であるのに対し, Al Haggounia 隕石を用いて得られたクロマトグラムでは, グリシンはおよそ 7.4 分に検出されており (図 2C, ピー

クg),分子のカラム保持時間が最大で4分も異なる. 紹介したのは一例にすぎず,検出されたほかの分子の多 くで,サンプルごとにカラム保持時間が大きく異なって いた.単純に図のキャプションでの化合物名の記載ミス である可能性があるため,ここではこれ以上の指摘は避 けるが,仮にキャプションに記載通りの同定結果であっ た場合、同一分析条件で化合物ごとにこれほどカラム保 持時間が一致しないことは通常ありえず、それぞれ異な る分子に由来すると結論されるべきである. さらに、検 出されているピークの大半が、なんらかの生体関連分子 由来だと同定されていることに、強い違和感を覚える. 筆者らが真空チャンバー内で水、一酸化炭素、メタノー ル、アンモニアの混合氷に真空紫外光を照射し、室温で 回収した生成物を液体クロマトグラフ/オービトラップ 質量分析計で分析したところ、もっとも単純なアミノ酸 であるグリシンでさえ、その構造異性体(分子組成: C₂H₅NO₂)が多数検出され、グリシンはその中では量的 に少ない分子であった(図3, Oba et al., 2016). 一般的 に, 分子は構造が大きくなるにつれ, 構成可能な構造異 性体の数も飛躍的に増加するため、マススペクトルのみ に基づいた分子の同定には注意が必要とされる。たとえ クロマトグラム上の保持時間が一致していても、化合物 ピークの分離条件が最適でない場合があるため、決定的 な証拠とはならない.実際、同様の実験で生成するウラ シル(分子組成: C₄H₄N₂O₂)の生成量は他の構造異性体 に比べて著しく低く、もっとも多い構造異性体は4-イ ミダゾールカルボン酸であった(Oba et al. 2019). ま た、2-アミノオキサゾール、3-アミノイソキサゾール、 2-シアノアセトアミドという分子はいずれも分子組成 がC₃H₄N₂Oの構造異性体だが、それらを液体クロマト グラフで分析すると、ある分析条件下ではまったくカラ ム保持時間が同じであった (Oba et al., unpublished). この結果は、ピークの保持時間と質量数だけでは、正確 に分子を同定できないことを強く示唆する. このよう に, ある対象の分子に多数の構造異性体が存在する場合 では、Oba et al. (2019) でおこなったように、複数の分 析条件(異なる分離カラムの使用など)で目的分子の存 在を多方面から確認することが理想的である.実験結果 解釈の疑問については Saladino et al. (2015) に限ったこ とではなく、ホルムアミドを用いた多数の報告にも当て はまることを付け加えたい.

本項ではホルムアミドを用いた先行研究についての問 題点を挙げたが、これは実験条件や分析等の問題点であ り、ホルムアミド自身の複雑分子生成への寄与を否定す るものではない.むしろ非生物的環境での複雑分子生成 に関して高いポテンシャルがあると期待されており、近 年、天文観測の対象となるケースが増加している(López-Sepulcre et al., 2019)だけでなく、後述のようにホルム アミドを材料として用いない実験でも、反応の中間体と してホルムアミドが提案されている(Oba et al., 2019). したがって、核酸塩基生成に関しては、ホルムアミドは



図3:模擬星間塵氷の光化学反応で生成したサンプルのマス クロマトグラム(*m/z*=76.0363, グリシンの水素化イオン [C₂H₅NO₂+H]⁺に対応)(Oba et al. (2016)を一部改変).

反応材料というよりはむしろ,反応中間体としてとらえ るべきであろう.

ピリミジン、プリンを材料とした核酸塩基生 成実験

核酸塩基はその構造によってピリミジン塩基、プリン 塩基と呼ばれるように、それぞれピリミジン分子、プリ ン分子の構造(図4)を分子内に保有する. Nuevoら NASA の研究グループは、ピリミジンやプリンを反応材 料とした光化学反応による核酸塩基生成を検証した.実 験はおもに極低温の星間分子雲を想定した環境でおこな われており、この点で前述のホルムアミドを用いた模擬 実験とは異なる。例えば、ウラシルの作製を目的とした 実験では、水とピリミジンの混合氷を真空装置内に設置 された反応基板(20-30 K)上に作製し,真空紫外光を照 射した後に, 生成物をフーリエ変換型赤外分光光度計 (FTIR),液体クロマトグラフ (HPLC), GC/MS などで 分析している. FTIR や HPLC での分析ではサンプル中 の共存分子の影響で明確に同定できなかったが、GC/ MS を用いた分析でウラシルを同定・定量している(収 率 40 ppm. 1 ppm = 材料 1 g あたり生成物 1 µg) (Nuevo et al., 2009). ウラシルにメチル基が結合したチミンは, 水、メタン、ピリミジン(20:10:1)の混合氷に紫外線 照射したサンプルから検出され、そのときの収率はウラ シルと同程度の 20 ppm であった (Materese et al., 2013). また、ウラシルのカルボニル基 (C=O) のひと つがアミノ基 (-NH2) に置換されたシトシンは,水,ア ンモニア、ピリミジン混合氷を用いた同様の実験での検 出が報告されている (~100 ppm) (Nuevo et al., 2012). さらにプリン塩基も同様に、プリンと水、アンモニアの



図4:ピリミジン,プリンを用いた核酸塩基生成実験の概念図.ピリミジンを用いた実験ではピリミジン塩基のみ生成し、プリンを用いた実験ではプリン塩基のみ生成した.

混合氷への紫外線照射によって生成可能だと提案されて おり、そのときの生成収率は、ヒポキサンチンは5.7%、 アデニンは1.5%と非常に高かった.一方,キサンチン, グアニンの収率はピリミジン塩基同様に低く、それぞれ 70 ppm, 12 ppm であった (Materese et al., 2017, 2018). ヒポキサンチンとアデニンの収率が他の核酸塩基に比べ て極端に高いのは、分子生成に必要な置換基の数が他の 核酸塩基に比べて少ないことが寄与したと考えられる (ヒポキサンチン,アデニンは1つ,それ以外の塩基は2 つ;図1参照). これらの実験条件での核酸塩基生成経 路は量子化学計算でも対象とされてきた(Bera et al., 2010, 2016, 2017). たとえば、エネルギー的にはアミノ 基はヒドロキシル基よりも置換基として形成されやすい が、それら置換基の材料となる分子(それぞれアンモニ ア,水)の模擬星間塵氷中での存在量の違い(アンモニ ア<水)から、生成物としてはヒドロキシル基を含む分 子が多く生成されると結論された.またチミン生成のた めのメチル基付加反応は起こりにくいなど,量子化学計 算結果はおおむね実験結果と調和的であった.

これらの研究は核酸塩基の骨格となる分子(ピリミジ ン,プリン)を含む混合氷への紫外線照射,および室温 への加熱によってそれらへの置換基付加反応が起こり, 最終的に核酸塩基が生成する,という「化学反応プロセ ス」を実験的に検証した点で,これまでにない先駆的な 研究だといえる.一方,こうしたピリミジンやプリンへ の置換基付加反応が,実際の星間分子雲環境で起こりう るかについては,残念ながらそれらを強く支持する証拠 はない.たとえば,これまでに星間分子雲や彗星など地 球外環境でピリミジンとプリンが観測された例がなく, 検証されてきた反応自体が根本的に起こりえない可能性 がある.また,水,一酸化炭素,メタノール,アンモニ アなど,主要な星間塵氷成分への紫外線照射実験では,



図 5:模擬星間塵氷の光化学反応で生成したサンプルのマスクロマトグラム (m/z=81.0447, ピリミジン及びその構造異性体の水素化イオン [$C_4H_4N_2+H$]⁺に対応). ピリダジン, ピラ ジンは検出されたが, ピリミジンは明確に同定されなかった. Oba et al. (2019) を改変.

ピリミジンが生成物として明確に同定された例はなく, むしろその構造異性体のピラジンやピリダジン(図5) のみが検出されていることは、前述のピリミジンを反応 材料とした核酸塩基生成経路に対して否定的である (Oba et al. 2019). 前述のグループはピリミジンやプリ ンを極低温星間塵上での核酸塩基生成材料とする根拠と して、ある一つの実験結果を挙げている。それは、20K 程度に冷却されたベンゼンとアンモニアの混合固体へ紫 外線を照射し、その後室温に戻してサンプルを回収して 分析する、という実験だが、その中で、ベンゼン環の炭 素の一つが窒素に置換されたピリジン分子が生成したと 報告している (Materese et al., 2015). 仮にその実験結 果の解釈が正しいとしても、同実験でピリミジンやプリ ンのように複数の窒素原子を構造内に含む複素環化合物 生成は確認されておらず、両化合物の存在を支持するに は至っていない. さらに、ピリジンは紫外線照射サンプ ルを室温に戻してから検出されているため、紫外線照射 温度(20K)で生成したという証拠は皆無である。むし ろ、紫外線照射で生成するラジカルが20Kという極低 温では容易に拡散できないことを考慮すると、室温まで の昇温中に生成したと考えるのが妥当だと考えられる. そのため、極低温でのピリミジンを用いた光化学反応実 験の妥当性には疑問が残る.一方,プリンは炭素質隕石 や後述の模擬星間塵氷への紫外線照射サンプルから微量 ながら検出されており(Callahan et al., 2011; Oba et al., 2019), 地球外環境でも生成可能であることを示唆するが, いずれも極低温でのプリンの存在を支持するもので はない.

4. 星間塵氷の主成分を材料とした核酸塩基生成 実験

星間分子雲はおもに水素を主成分とするガスと、星間 塵と呼ばれるサブミクロンサイズの固体微粒子で構成さ れる.赤外線天文観測によって、星間塵はケイ酸塩や炭 素質物質を核として、その周囲が水を主成分とする氷の 層で覆われた構造を持つことがわかっている(Gibb et al., 2004: Boogert et al., 2015). 一酸化炭素を除く星間塵氷 の主成分は、おもに星間塵表面での反応で生成する (Watanabe and Kouchi, 2008, Hama and Watanabe, 2013). 星間分子雲の極低温環境(~10 K) では水素を 除く化学種は星間塵表面を拡散することができないた め、 塵表面では必然的に水素が関係する反応が中心とな る。そのため、星間分子雲環境は複雑な構造を持つ分子 の生成にはあまり適していないといえる。一方、星間分 子雲で星形成が進行すると、誕生した原始星を中心とし て温度が上昇し、水素以外の化学種も氷星間塵上で拡散 できるようになる. その結果, 星形成前の星間塵表面で



図6:模擬星間塵氷への紫外線照射による核酸塩基生成実験のフローチャート.

は起こりえない反応が可能になり,複雑分子生成につな がる,という分子進化のストーリーが考えられている (Aikawa, 2013; Öberg, 2016).これまでにそのような環 境を模擬した分子生成実験が数多くおこなわれ,水やメ タノール,アンモニアなど主要な星間塵氷の成分の光化 学反応によって,アミノ酸 (Muñoz Caro et al., 2002; Bernstein et al., 2002; Oba et al., 2016; Sugahara et al., 2019)や糖 (Meinert et al., 2016), ヘキサメチレンテト ラミン (C₆H₁₂N₄; Bernstein et al., 1995; Oba et al., 2017) など,種々の複雑分子生成が確認されている.それに対 し,分子の大きさ (あるいは分子量)という点ではアミ ノ酸や糖と同程度の核酸塩基が検出された例はない.

著者らは最近の研究で,水,メタノール,一酸化炭素, アンモニアの混合氷 (5:2:2:2) への真空紫外光照射 による生成物から核酸塩基検出を試みた (Oba et al., 2019). 生成物の分析は HPLC/オービトラップ型超高分 解能 MS (質量分解能 14 万)を用いておこなった.実験 の流れを図6に示す. 複数の分析条件(異なる LC 分離 カラムの使用など)で同一のサンプルを分析し、さらに 対象分子の標準試薬を内部標準とした分析法、さらに重 水素(D)や重窒素(¹⁵N)を標識とした分析法を利用す ることで、6種の核酸塩基(シトシン、ウラシル、チミ ン, アデニン, キサンチン, ヒポキサンチン) を同定す ることに成功した(図7).核酸塩基の生成収率はピリミ ジン塩基が1-4 ppm, プリン塩基が0.02-0.2 ppm で あった. これらの数字は同じサンプル中のアミノ酸(合 計 1000 ppm 程度)と比べると微量だが、それらの相対 量(核酸塩基収率/アミノ酸収率~10-2)は炭素質隕石か ら検出されている核酸塩基(Martins, 2018)とアミノ酸 (Glavin et al., 2011)の相対量と比較的良い一致を示した ことは, 隕石中両化合物の起源を議論するうえで, 非常 に興味深い.



図7:模擬星間塵氷への紫外線照射で生成した核酸塩基のマスクロマトグラム.(a)ウラシル,(b)シトシン, (c)チミン,(d)ヒポキサンチン,(e)アデニン,(f)キサンチン.赤で示した部分が当該核酸塩基を示す.

前述のピリミジンやプリンを用いた核酸塩基生成実験 では、材料と生成物の構造の類似から、反応経路として それらへの置換基付加反応による生成が提案された (Nuevo et al., 2009). 一方, 水やメタノール, アンモニ アなどの単純な分子を材料とした場合、核酸塩基など複 雑分子生成に至るまでの経路が複数存在する可能性が高 い. 実際、メタノール単体の光化学反応でも多くの生成 物が検出され、同一の生成物が複数の経路で生成する場 合もある (Öberg et al., 2009). たとえば, 比較的単純で かつ星間空間で検出されている分子、たとえばイソシア ン酸(HNCO)やプロピオンアルデヒド(CH₃CH₂CHO), 尿素(NH₂CONH₂)などを材料とした反応経路が,量子 化学計算によって提案されている (Wang and Bowie, 2012; Jeilani et al., 2015). これらの計算結果は、必ずし もピリミジン塩基、プリン塩基生成にプリンやピリミジ ンを必要としないことを示す.本研究では核酸塩基生成 経路の特定には至らなかったが,先行研究との比較から, 生成経路に関してある制約を与えることができたので, 以下にそれを述べる.

Eddhif et al. (2018) では,水、メタノール、アンモニ アの混合氷 (3:1:1) への紫外線照射による核酸塩基生 成を検証した.アミノ酸や糖類など種々の生体関連複雑 分子は検出されたが、いずれの核酸塩基も検出すること はできなかった.サンプルの分析には HPLC-オービト ラップ MS を用い、LC の分離カラムも HypercarbTM を 用いるなど、Oba et al. (2019) と分析条件はほぼ同一で あった.そのため、もしサンプル中に存在すれば核酸塩 基検出は可能であったはずである.Oba et al. (2019) は、 Eddhif et al. (2018) で核酸塩基が検出されなかった理由 として、紫外線照射時の混合氷の温度の違い— Eddhif et al. (2018) は77 K、Oba et al. (2019) では 10 K—につ いて言及している.77 K では一酸化炭素が基板表面に 吸着できないためその場での化学反応に寄与できず,以 下の反応は進行しえない:

 $CO + H \rightarrow HCO$ (1)

 $NH_3 + h\nu \rightarrow NH_2 + H$ (2)

 $HCO + NH_2 \rightarrow NH_2 CHO$ (3)

生成物のホルムアミド(NH2CHO)は前述のように核酸 塩基生成のカギとなりうる分子である。ホルムアミド生 成は反応(1)-(3)以外でもおこりうるが、反応材料と 生成物の構造を考えたとき、これらがもっとも効率的な 生成経路だと考えられる. HCO ラジカルはメタノール (CH₃OH)の光化学反応でも生成可能だが、その生成効 率は 77 K では高くない (Öberg et al., 2009). したがっ て, Eddhif et al. (2018) の実験条件ではホルムアミドは 生成されにくい分子だと結論できる.一方,10Kでは 反応(1)(2)は容易に進行し、反応(3)もHCOとNH2 が近接して存在すれば、ホルムアミド生成は容易だろう. もし近接しない場合には、それらラジカルの混合氷上で の拡散が必要となるが、それは紫外線照射後の温度上昇 にともなって可能になる. ホルムアミド生成後の反応経 路については不明な点が多いが、理論的な手法による反 応経路の推定が多くおこなわれている (Jeilani et al. 2013, 2016; Nguyen et al., 2015). ただ,いずれの反応経 路も複雑であるために実験的な検証は容易でなく、今後 の課題の一つとして挙げられる.

5. 原始地球環境を模擬した核酸塩基生成実験

これまでに紹介してきた模擬実験はいずれも地球外環 境を想定していた.しかし,生命誕生前の原始地球上を 想定した核酸塩基生成実験もこれまでに多くおこなわれ ている.対象が宇宙環境と地球表層という点で,温度や 圧力など実験環境は異なるが,生物が核酸塩基生成に関 与していないという点で共通しており,参考までにいく つかの例を紹介する.

Ponnamperuma らは今から 50 年以上前に,比較的還 元的な組成の原始大気 (メタン,アンモニア,水,水素) を想定し,高エネルギー電子との相互作用による核酸塩 基生成を検証した (Ponnamperuma et al., 1963). ペー パークロマトグラフィーによる生成物分析の結果,プリ ン塩基の一つ,アデニンが検出された.また同様の大気 組成を用いて,ミラーの実験としても知られる電気放電 による核酸塩基生成が検証されており,アデニンに加え て,グアニンの生成も報告されている (Yuasa et al., 1984). 後年, 原始地球の大気が還元的というよりも酸 化的であったという説(Kasting, 1993)が受け入れられ るにつれ,より酸化的な大気(一酸化炭素,二酸化炭素, 窒素,水など)を用いた同様の実験がおこなわれるよう になった.しかし酸化的な大気であっても,プロトン照 射や電気放電などのプロセスによるウラシル生成が確認 されている(Kobayashi and Tsuji, 1997; Miyakawa et al., 2002).

大気での放電等のプロセスに加えて,隕石の地表,海 洋への衝突や,それにともなう衝撃波のエネルギーを利 用した核酸塩基生成も検証されており,アンモニアや重 炭酸,水などから,シトシンとウラシル生成が確認され ている(Furukawa et al, 2015).炭素質隕石には固有の 核酸塩基が含まれているため,原始地球への核酸塩基供 給源となりうる.しかし,固有の核酸塩基を含まない隕 石(鉄隕石など)でも非生物的に核酸塩基を全成し,結 果として原始地球上に核酸塩基を供給可能であることを 証明した点で,本実験は非常に価値が高い.

6. おわりに

これまでに、模擬星間塵氷へのエネルギー照射実験に より,核酸塩基をはじめ無数の生成物が確認されてきた. 核酸塩基は生命の遺伝物質、核酸の構成成分の一つであ るが,残り二つの成分,糖,リン酸も極低温環境での同 様のプロセスで生成することが報告されており (Meinert et al., 2016; Turner et al., 2019), 著者らの研究 (Oba et al., 2019) によって、核酸のすべての構成成分が 極低温の星間塵表面でのエネルギー照射反応およびその 後の温度上昇により生成可能であることがわかった (注:リン酸はホスフィン (PH₃)を材料とした実験での 生成物である.星間塵上で固体ホスフィンが観測された 例はないが、気相では観測例がある. Agúndez et al., 2014).同じ実験の生成物にはいまだ未同定の化合物が 無数に含まれており、今後さらにそれらの詳細が明らか にされることが強く期待される.一方,生成物が複雑に なるほど一つの分子組成に対する構造異性体の数が増 え,目的化合物を同定,定量することが困難になる.そ のため、それら複雑分子に対応した分析法の開発も併せ て必要とされる.また混合氷の光化学反応実験等では. 初期条件と生成物以外の情報が希薄であり、目的の生成 物に至るまでの反応素過程を明らかにすることは困難で ある. そのような実験的に解明困難な点への対応として は,量子化学計算やマシンラーニング等,コンピューター シミュレーションを利用する機会が今後増えると予想さ

れる (*cf.* Wang et al., 2009). そのため,異なる領域の研 究者間コミニュケーションが,研究分野のさらなる発展 に不可欠である.

謝辞

本稿の執筆の機会をいただいた,北海道大学低温科学 研究所の香内晃教授に深くお礼を申し上げます.また共 同研究者である北海道大学低温科学研究所の渡部直樹教 授,海洋研究開発機構の高野淑識博士,九州大学の奈良 岡浩教授に感謝いたします.本稿で紹介した著者の研究 は,日本学術振興会科学研究費(若手研究 A)(17H04862) および文部科学省新学術領域研究(研究領域提案型:公 募研究)(16H00926)を利用しておこなった.

参考文献

- Agúndez, M., J. Cernicharo, L. Decin, P. Encrenaz and D. Teyssier (2014) Confirmation of circumstellar phosphine. *Astrophys. J. Lett.*, **790**, L27.
- Aikawa, Y. (2013) Interplay of chemistry and dynamics in the lo-mass star formation. *Chem. Rev.*, **113**, 8961–8980.
- Altwegg, K., H. Balsiger, A. Bar-Nun, J.-J. Berthelier, A. Bieler, P. Bochsler, C. Briois, U. Calmonte, M. R. Combi, H. Cottin, J. De Keyser, F. Dhooghe, B. Fiethe, S. A. Fuselier, S. Gasc, T. I. Gombosi, K. C. Hansen, M. Haessig, A. Jäckel, E, Kopp, A. Korth, L. Le Roy, U. Mall, B. Marty, O. Mousis, T. Owen, H. Rème, M. Rubin, T. Sémon, C.-Y. Tzou, J. H. Waite and P. Wurz (2016) Prebiotic chemicals-amino acid and phosphorus-in the coma of comet 67P/Churyumov-Gerasimenko. Sci. Adv., 2, e1600285.
- Barks, H. L., R. Buckley, G. A. Grieves, E. Di Mauro, N. V. Hud and T. M. Orlando (2010) Guanine, adenine, and hypoxanthine production in UV-irradiated formamide solutions: relaxation of the requirements for prebiotic purine nucleobase formation. *ChemBioChem*, **11**, 1240–1243.
- Bera, P. P., M. Nuevo, S. N. Milam, S. A. Sandford and T. J. Lee (2010) Mechanism for the abiotic synthesis of uracil via UVinduced oxidation of pyrimidine in pure H₂O ices under astrophysical conditions. *J. Chem. Phys.*, **133**, 104303.
- Bera, P. P. M. Nuevo, C. K. Materese, S. A. Sandford and T. J. Lee (2016) Mechanisms for the formation of thymine under astrophysical conditions and implications for the origin of life. *J. Chem. Phys.*, **144**, 144308.
- Bera, P. P., T. Stein, M. Head-Gordon and T. J. Lee (2017) Mechanisms of the formation of adenine, guanine, and their analogs in UV-irradiated mixed NH₃: H₂O molecular ices containing purine. *Astrobiology*, **17**, 771–785.
- Bernstein, M. P., S. A. Sandford, L. J. Allamandola and S. Chang (1995) Organic compounds produced by photolysis

of realistic interstellar and cometary ice analogs containing methanol. *Astrophys. J.*, **454**, 327–344.

- Bernstein, M. P., J. P. Dworkin, S. A. Sandford, G. W. Cooper and L. J. Allamandola (2002) Racemic amino acids from the ultraviolet photolysis of interstellar ice analogues. *Nature*, 416, 401–403.
- Bockelée-Morvan, D., D. C. Lis, J. E. Wink, D. Despois, J. Crovisier, R. Bachiller, D. J. Benford, N. Biver, P. Colom, J. K. Davies, E. Gérard, B. Germain, H. Houde, D. Mehringer, R. Moreno, G. Paubert, T. G. Phillips and H. Rauer (2000) New molecules found in comet C/1995 O1 (Hale-Bopp). Investigating the ling between cometary and interstellar material. *Astron. Astrophys.*, **353**, 1101–1114.
- Boogert, A. C. A., P. A. Gerakines and D. C. B. Whittet (2015) Observations of the icy Universe. Ann. Rev. Astron. Astrophys., 53, 541–581.
- Callahan, M. P., K. E. Smith, H. J. Cleaves II, J. Ruzicka, J. C. Stern, D. P. Glavin, C. H. House and J. P. Dworkin (2011) Carbonaceous meteorites contain a wide range of extraterrestrial nucleobases. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, **108**, 13995–13998.
- Chyba, C. and C. Sagan (1992) Endogenous production, exogenous delivery and impact-shock synthesis of organic molecules: an inventory for the origins of life. *Nature*, 355, 125–132.
- Eddhif, B., A. Allavena, S. Liu, T. Ribette, N. Abou Mrad, T. Chiavassa, L. L. S. d'Hendecourt, R. Sternberg, G. Danger, C. Geffroy-Rodier and P. Poinot (2018) Development of liquid chromatography high resolution mass spectrometry strategies for the screening of complex organic matter: Application to astrophysical simulated materials. *Talanta*, 179, 238–245.
- Fedoseev, G., K.-J. Chuang, E. F. van Dishoeck, S. Ioppolo and H. Linnartz (2016) Simultaneous hydrogenation and UVphotolysis experiments of NO in CO-rich interstellar ice analogues; linking HNCO, OCN⁻, NH₂CHO, and NH₂OH. *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, 460, 4297–4309.
- Ferus, M., S. Civiš, A. Mládek, J. Šponer, L. Juha and J. E. Špooner (2012) On the road from formamide ices to nucleobases: IR-spectroscopic observation of a direct reaction between cyano radicals and formamide in a highenergy impact event. J. Am. Chem. Soc., 134, 20788–20796.
- Ferus, M., R. Michalčíková, V. Shestivská, J. Špooner, J. E. Špooner and S. Civiš (2014) High-energy chemistry of formamide: A simpler way for nucleobase formation. J. Phys. Chem. A, 118, 719–736.
- Ferus, M., F. Pietrucci, A. M. Saitta, A. Knižek, P. Kubelik, O. Ivanek, V. Shestivska and S. Civiš (2017) Formation of nucleobases in a Miller-Urey reducing atmosphere. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, **114**, 4306–4311.
- Fuller, W. D., R. A. Sanchez and L. E. Orgel (1972) Studies in prebiotic synthesis. VII Solid-state synthesis of purine nucleosides. J. Mol. Evol., 1, 249–257.

- Furukawa, Y., H. Nakazawa, T. Sekine, T. Kobayashi and T. Kakegawa (2015) Nucleobase and amino acid formation through impacts of meteorites on the early ocean. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **429**, 216–222.
- Gibb, E. L., D. C. B. Whittet, A. C. A. Boogert and A. G. G. N. Tielens (2004) Interstellar ice: the *Infrared Space Observatory* legacy. *Astrophys. J. Suppl. Ser.*, **151**, 35–73.
- Glavin, D. P., M. P. Callahan, J. P. Dworkin and J. E. Elsila (2011) The effects of parent body processes on amino acids in carbonaceous chondrites. *Meteor. Planet. Sci.*, 45, 1948–1972.
- Grim, R. J. A., J. M. Greenberg, M. S. de Groot, F. Baas, W. A. Schutte and B. Schmitt (1989) Infrared spectroscopy of astrophysical ices: new insights in the photochemistry. *Astron. Astrophys. Suppl. Ser.*, 78, 161–186.
- Halfen, D. T., V. Ilyushin and L. M. Ziurys (2011) Formation of peptide bonds in space: a comprehensive study of formamide and acetamide in Sgr B2(N). *Astrophys. J.*, 743, 60.
- Hama, T. and N. Watanabe (2013) Surface processes on interstellar amorphous solid water: Adsorption, diffusion, tunneling reactions, and nuclear-spin conversion. *Chem. Rev.*, **113**, 8783–8839.
- Jeilani, Y. A., H. T. Nguyen, D. Newallo, J.-M. D. Dimandja and M. T. Nguyen (2013) Free radical routes for prebiotic formation of DNA nucleobases from formamide. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 21084–20188.
- Jeilani, Y. A., C. Fearce and M. T. Nguyen (2015) Acetylene as an essential building block for prebiotic formation of pyrimidine bases on Titan. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17, 24294–24303.
- Jeilani, Y. A., P. N. Williams, S. Walton and M. T. Nguyen (2016) Unified reaction pathways for the prebiotic formation of RNA and DNA nucleobases. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18, 20177–24303.
- Jones, B. M., C. J. Bennett and R. I. Kaiser (2011) Mechanistical studies on the production of formamide (H₂NCHO) within interstellar ice analogs. *Astrophys. J.*, 734, 78.
- Kahane, C., C. Ceccarelli, A. Faure and E. Caux (2013) Detection of formamide, the simplest but crucial amide, in a Solar-type protostar. *Astrophys. J. Lett.*, **763**, L38.
- Kasting, J. F. (1993) Earth's early atmosphere. *Science*, **259**, 920–926.
- Kobayashi, K. and T. Tsuji (1997) Abiotic synthesis of uracil from carbon monoxide, nitrogen and water by proton irradiation. *Chem. Lett.*, **1997**, 903–904.
- López-Sepulcre, A., A. A. Jaber, E. Mendoza, B. Lefloch, C. Ceccarelli, C. Vastel, R. Bachiller, J. Cernicharo, C. Codella, C. Kahane, M. Kama and M. Tafalla (2015) Shedding light on the formation of the pre-biotic molecule formamide with ASAI. *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, **449**, 2438–2458.
- López-Sepulcre, A., N. Balucani, C. Ceccarelli, C. Codella, F. Dulieu and O. Theulé (2019) Interstellar formamide (NH₂

CHO), a key prebiotic precursor. *ACS Earth Spa. Chem.*, **3**, 2122–2137.

- Martins, Z., O. Botta, M. L. Fogel, M. A. Sephton, D. P. Glavin, J. S. Watson, J. P. Dworkin, A. W. Schwartz and P. Ehrenfreund (2008) Extraterrestrial nucleobases in the Murchison meteorite. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **270**, 130–136.
- Martins, Z. (2018) The nitrogen heterocycle content of meteorites and their significance for the origin of life. *Life*, 8, 28.
- Materese, C. K., M. Nuevo, P. P. Bera, T. J. Lee and S. A. Sandford (2013) Thymine and other prebiotic molecules produced from ultraviolet photo-irradiation of pyrimidine in simple astrophysical ice analogs. *Astrobiology*, 13, 948–962.
- Materese, C. K., M. Nuevo and S. A. Sandford (2015) *N* amd *O*heterocycles produced from the irradiation of benzene and naphthalene in H₂O/NH₃-containing ices. *Astrophys. J.*, **800**, 116.
- Materese, C. K., M. Nuevo and S. A. Sandford (2017) The formation of nucleobases from the ultraviolet photoirradiation of purine in simple astrophysical ice analogs. *Astrobiology*, **17**, 761–770.
- Materese, C. K., M. Nuevo, B. L. McDowell, C. E. Buffo and S. A. Sandford (2018) The photochemistry of purine in ice analogs relevant to dense interstellar clouds. *Astrophys. J.*, 864, 44.
- Matsui, T. and Y. Abe (1986) Evolution of an impact-induced atmosphere and magma ocean on the accreting Earth. *Nature*, **319**, 303–305.
- Meinert, C., I. Myrgorodska, P. de Marcellus, T. Buhse, L. Nahon, S. V. Hoffmann, L. L. S. d'Hendecourt and U. J. Meierhenrich (2016) Ribose and related sugars from ultraviolet irradiation of interstellar ice analogs. *Science*, 352, 208–212.
- Miyakawa, S., H. Yamanashi, K. Kobayashi, H. J. Cleaves and S. L. Miller (2002) Prebiotic synthesis from CO atmospheres: Implications for the origins of life. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, **99**, 14628–14631.
- Mojzsis, S. J., G. Arrhenius, K. D. McKeegan, T. M. Harrison, A. P. Nutman and C. R. L. Frlend (1996) Evidence for life on Earth before 3,800 million years ago. *Nature*, **384**, 55–59.
- Muñoz Caro, G. M., U. J. Meierhenrich, W. A. Schutte, B. Barbier, A. Arcones Segovia, H. Rosenbauer, W. H.-P. Thiemann, A. Brack and J. M. Greenberg (2002) Amino acids from ultraviolet irradiation of interstellar ice analogues. *Nature*, **416**, 403–406.
- Nguyen, H. T., Y. A. Jeilani, H. M. Hung and M. T. Nguyen (2015) Radical pathways for the prebiotic formation of pyrimidine bases from formamide. *J. Phys. Chem. A*, **119**, 8871–8883.
- Nuevo, M., S. N. Milam, S. A. Sandford, J. E. Elsila and J. P. Dworkin (2009) Formation of uracil from the ultraviolet

photo-irradiation of pyrimidine in pure H₂O ices. *Astrobiology*, **9**, 683–695.

- Nuevo, M., S. N. Milam and S. A. Sandford (2012) Nucleobases and prebiotic molecules in organic residues produced from the ultraviolet photo-irradiation of pyrimidine in NH₃ and H₂O + NH₃ ices. *Astrobiology*, **12**, 295–314.
- Oba, Y., Y. Takano, N. Watanabe and A. Kouchi (2016) Deuterium fractionation during amino acid formation by photolysis of interstellar ice analogs containing deuterated methanol. *Astrophys. J. Lett.*, **827**, L18.
- Oba, Y., Y. Takano, H. Naraoka, A. Kouchi and N. Watanabe (2017) Deuterium fractionation upon the formation of hexamethylenetetramines through photochemical reactions of interstellar ice analogs containing deuterated methanol isotopologues. *Astrophys. J.*, 849, 122.
- Oba, Y., Y. Takano, H. Naraoka, N. Watanabe and A. Kouchi (2019) Nucleobase synthesis in interstellar ices. *Nat. Commun.*, **10**, 4413.
- Öberg, K. I., R. T. Garrod, E. F. van Dishoeck and H. Linnartz (2009) Formation rates of complex organics in UV irradiated CH₃OH-rich ices. I. Experiments. *Astron. Astrophys.*, **504**, 891–913.
- Öberg, K. I. (2016) Photochemistry and astrochemistry: Photochemical pathways to interstellar complex organic molecules. *Chem. Rev.*, **116**, 9631–9663.
- Pizzarello, S., G. W. Cooper and G. J. Flynn (2006) The nature and distribution of the organic material in carbonaceous chondrites and interplanetary dust particles. In Lauretta, D. S. and H. Y. McSween Jr. (eds) *Meteorites and the Early Solar System II*, 625–651. Arizona University Press.
- Ponnamperuma, C., R. M. Lemmon, R. Mariner and M. Calvin (1963) Formation of adeinie by electron irradiation of methane, ammonia, and water. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, 49, 737–740.

- Saladino, R., G. Botta, S. Pino, G. Costanzo and E. Di Mauro (2012) Genetics first or metabolism first? The formamide clue. *Chem. Soc. Rev.*, 41, 5526–5565.
- Saladino, R., E. Carota, G. Botta, M. Kapralov, G. N. Timoshenko, A. Y. Rozanov, E. Krasavin and E. Di Mauro (2015) Meteorite-catalyzed syntheses of nucleosides and of other prebiotic compounds from formamide under proton irradiation. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, **112**, E2746-E2755.
- Shimoyama, A., S. Hagishita and K. Harada (1990) Search for nucleic acid bases in carbonaceous chondrites from Antarctica. *Geochem. J.*, 24, 343–348.
- Sugahara, H., Y. Takano, S. Tachibana, I. Sugawara, Y. Chikaraishi, N. O. Ogawa, N. Ohkouchi, A. Kouchi and H. Yurimoto (2019) Molecular and isotopic compositions of nitrogen-containing organic molecules formed during UVirradiation of simulated interstellar ice. *Geochem. J.*, 53, 5–20.
- Turner, A. M., M. J. Abplanalp, A. Bergantini, R. Frigge, C. Zhu, B.-J. Sun, C.-T. Hsiao, A. H. H. Chang, C. Meinert and R. I. Kaiser (2019) Origin of alkylphosphonic acids in the interstellar medium. *Sci. Adv.*, **5**, eaaw4307.
- Wang, T. and J. H. Bowie (2012) Can cytosine, thymine and uracil be formed in interstellar regions? A theoretical study. Org. Biomol. Chem., 10, 652–662.
- Wang, L.-P., A. Titov, R. McGibbon, F. Liu, V. S. Pande and T. J. Martínez (2009) Discovering chemistry with an ab initio nanoreactor. *Nat. Chem.*, 6, 1044–1048.
- Watanabe, N. and A. Kouchi (2008) Ice surface reactions: A key to chemical evolution in space. *Prog. Surf. Sci.*, 83, 439–489.
- Yuasa, S., D. Flory, B. Basile and J. Oró (1984) Abiotic synthesis of purines and other heterocyclic compounds by the action of electrical discharges. J. Mol. Evol., 21, 76–80.

低温基板上に成長させた結晶氷のプロトン秩序と 物性に迫る和周波発生振動分光

杉本 敏樹¹⁾*

2019年11月14日受付, 2019年11月21日受理

固体表面に吸着した水分子凝集系においては、水分子の並進構造のみならず配向構造(プロトン配 置)によって化学的特性や物性が大きく変化する.したがって、プロトン配置は水分子凝集系の重要 な構造情報であるが、これをプローブすることは従来の表面科学的実験手法では困難であった.我々 は、プロトン配置に敏感になり得るヘテロダイン検出和周波発生振動分光法を低温 Pt (111) 基板上の 吸着水や氷の研究に世界に先駆けて応用することで、それらの系のプロトン配置を決定することに成 功した.さらに、氷と基板の界面において形成される異方的なプロトン秩序によって、バルク氷では 発現しない新奇な強誘電物性が氷膜全体に創発されることを見出した.

Observation of proton ordering in crystalline ice films grown on a low-temperature substrate by sum frequency generation spectroscopy

Toshiki Sugimoto¹

Interfacial water is ubiquitous in nature and plays crucial roles in a variety of disciplines. In such a symmetrybreaking system, not only adsorption geometry but also anisotropic molecular orientation (i.e., H-up/H-down configuration) is a key structural parameter that determines the unique physicochemical properties of interfacial water systems. However, orientation of water molecules in interfacial hydrogen bond networks has been extremely difficult to investigate with traditional experimental techniques, such as electron diffraction, grazing X-ray scattering, and even scanning probe microscopy because hydrogen has only a single electron and thus respond extremely weakly to the probes used in these techniques. Therefore, the determination of molecular orientation of interfacial water has been an experimental challenge. We have used recently developed heterodyne-detected sum frequency generation (SFG) spectroscopy in our pioneering investigation of the orientation and structure of water molecules on the metal surfaces of the Pt(111). Then, we succeeded in directly demonstrating that the adsorbed first layer water molecules prefer an H-down configuration. The H-down ordering in the first layer was significantly pinned by the Pt(111) substrate and was subsequently propagated to the overlayer during the growth of a multilayer ice film. Temperature dependence of the SFG spectra revealed that such an exotic proton ordering is thermodynamically stable and has an extremely high critical temperature of \sim 173 K, which is more than twice as large as that of ferroelectric bulk ice XI $(T_c = -72 \text{ K})$. It was demonstrated that anisotropy at the heterointerface is key for stimulating novel exotic proton ordering in many-body proton systems such as ice.

キーワード:プロトン秩序,界面水分子,低温氷,強誘電氷,和周波発生振動分光 Proton ordering, Interfacial water, Low-temperature ice, Ferroelectric ice, Sum-frequency generation spectroscopy

*連絡先
杉本 敏樹
自然科学研究機構 分子科学研究所
〒444-8585 愛知県岡崎市明大寺町字西郷中 38
e-mail:toshiki-sugimoto@ims.ac.jp
1)自然科学研究機構分子科学研究所

科学技術振興機構さきがけ

National Institutes of Natural Sciences, Institute for Molecular Science, Okazaki, Japan

Precursory Research for Embryonic Science and Technology of Japan Science and Technology Agency

1. はじめに

我々にとって最も身近な分子の一つである水分子は. 地球上において実に様々な物質の表面上に凝集してお り、物質表面の触媒活性・腐食性などの化学的特性や電 気・熱伝導特性などの物性に本質的な影響を及ぼしてい る. また, 宇宙の星間分子雲においては, 低温の星間塵 表面上で形成される氷が分子進化の反応場として本質的 に重要な役割を果たしている (Hama and Watanabe, 2013: Watanabe and Kouchi 2008). こうした固体表面に 吸着した水分子凝集系においては、水分子の並進構造の みならず配向構造(プロトン配置)によって化学的特性 や物性が大きく変化する (Sun et al., 2012; Garrity et al., 2010: 2013). 例えば、分子動力学 (MD) シミュレーショ ンを併用した過去の密度汎関数理論(DFT)計算では, プロトン配置の違いによって氷表面における水分子の電 気双極子モーメントが2.6 デバイ(D)程度から3.1D 程度にまで変化することが報告されている (Sun et al., 2012). それに応じて、氷表面における H₂O 分子や H₂S 分子の吸着エネルギーがそれぞれ0.5~0.9 eV, 0.4~ 0.6 eV 程度にまで変化することが報告されている(Sun et al., 2012). この結果は、氷の成長特性や氷表面におけ る原子・分子の吸着特性がプロトン配置によって大きく 変化することを示唆している. さらに, 分子の吸着特性 や反応特性は巨視的な強誘電分極の有無やその向きに応 じて変化し得ることも報告されている (Garrity et al., 2010; 2013). このような研究例からも分かるように、プ ロトン配置やその巨視的秩序は氷のような水分子凝集系 において非常に重要かつ本質的な構造情報である.

しかしながら,水素は最も軽く周囲の電子数が最も少 ない元素であるため、X線や電子線、走査型プローブ顕 微鏡等を用いた既存の表面化学的実験手法では固体表面 上の水分子凝集系のプロトン配置を直接的に抽出するこ とは困難である.我々は、プロトン配置に敏感になり得 るヘテロダイン検出和周波発生振動分光法 (Nihonyanagi et al., 2013; Shen, 2013; Inoue et al., 2016) を固体表面吸着水や低温氷の研究に世界に先駆けて応用 し(図1), それらの系の H-up/H-down プロトン配置の 決定と構造物性(巨視的プロトン秩序の創発と無秩序化 特性)の解明に開拓的に取り組んできた (Sugimoto et al., 2016; 2019; Otsuki et al., 2017; Aiga et al., 2018). そこで 本稿では、水分子の O-H 伸縮振動に対する和周波発生 振動分光によって水分子凝集系のプロトン配置を抽出す ることが可能となるメカニズムを解説し、その後に著者 らが展開してきた、Pt (111) モデル基板上での水分子の



図1:低温固体表面に成長させた結晶氷に対する赤外可視和 周波発生(SFG)振動分光の模式図と、エネルギーダイアグ ラム(Sugimoto et al., (2016)を改変). v は氷中の OH 振動 の振動量子数を表す.赤外光の吸収による分子振動の励起と 可視光によるアンチストークスラマン過程がコヒーレントに 誘起されることで和周波光が発生する.

プロトン配置や氷の特異な強誘電物性に関する研究成果 を紹介する.

氷のプロトン秩序の有無に敏感な和周波発生 (SFG)振動分光法の特徴

赤外-可視の組み合わせによる和周波発生(SFG)は二 次の非線形光学効果に起因する現象であり,直観的には, 図1のエネルギーダイアグラムに示すように赤外光によ る分子振動の励起過程と可視光によるアンチストークス ラマン過程がコヒーレントに誘起された過程とみなすこ とができる.本節では,まずSFG過程の概要について 説明し,その後にSFG分光の選択律や重要な特徴(プロ トン配置に対する敏感性)について述べる.なお,プロ トン秋序化氷が成長する場合はSFG強度が氷の膜厚と 共に増大する事(4.1節で重要となる内容),及びSFG スペクトル(二次非線形感受率の虚部のスペクトル)の 正・負の符号が H-up, H-down 配置に対応する事(4.2 節で重要となる内容)を認めてもらえれば、本節の以下 の部分を読み飛ばして頂いても本稿の理解には差し支え ない.

角周波数 ω_{IR}と ω_{VIS}をもつ赤外光と可視光が空間的時 間的に重なって入射された際に,次式で表される二次の 非線形分極が誘起される.

$$\vec{P}^{(2)}(\omega_{\rm SFG}) = \chi^{(2)} \vec{E}(\omega_{\rm IR}) \vec{E}(\omega_{\rm VIS}), \qquad (1)$$

ここで、 $\vec{E}(\omega_{\rm IR})$ 及び $\vec{E}(\omega_{\rm VIS})$ はそれぞれ入射赤外光 と可視光の電場であり、 $\chi^{(2)}$ は二次非線形感受率、 $\omega_{\rm SFG} \equiv \omega_{\rm IR} + \omega_{\rm VIS}$ である。 $\vec{E}(\omega_{\rm IR})$ と $\vec{E}(\omega_{\rm VIS})$ の時間発展 は、それぞれ exp($i\omega_{\rm VIS}t$)と exp($i\omega_{\rm IR}t$)で表されるた め、(1)式によりで誘起される二次の非線形分極 $\vec{P}^{(2)}$ の 時間発展は exp($i(\omega_{\rm IR} + \omega_{\rm VIS})t$) = exp($i\omega_{\rm SFG}t$)で表され、 $\vec{P}^{(2)}$ が $\omega_{\rm IR}$ と $\omega_{\rm VIS}$ の和の角周波数 $\omega_{\rm SFG}$ で振動すること が確かめられる。古典電磁気学における光の輻射理論 (電気双極子輻射)で説明されるように、 $\omega_{\rm SFG}$ で振動す る分極 \vec{P} によって、同じ角周波数で振動する電場 \vec{E} ($\omega_{\rm SFG}$)が誘起される($\vec{E}(\omega_{\rm SFG}) \propto \vec{P}(\omega_{\rm SFG})$).したがって、 $|\vec{E}(\omega_{\rm SFG})|^2$ に比例する強度 $I_{\rm SFG}$ を持つ光(すなわち和周 波光)が発生する。 $I_{\rm IR} \propto |\vec{E}(\omega_{\rm IR})|^2$, $I_{\rm VIS} \propto |\vec{E}(\omega_{\rm VIS})|^2$ 及び (1)式の関係を用いると、 $I_{\rm SFG}$ は次式で表される。

$$I_{\rm SFG} \propto \left| \vec{E}(\omega_{\rm SFG}) \right|^2 \propto \left| \vec{P}(\omega_{\rm SFG}) \right|^2 \propto \left| \chi^{(2)} \right|^2 I_{\rm IR} I_{\rm VIS.}$$
(2)

これより、ある既知の強度の赤外光と可視光を入射させる SFG 分光実験においては、観測する SFG 光の強度は $|\chi^{(2)}|^2$ に比例するものであることが分かる.また、対象 とする分子系において $\chi^{(2)}=0$ であるならば $I_{SFG}=0$ と なり SFG 光は生じず、SFG 過程が誘起されるためには $\chi^{(2)} = 0$ でなければならないことも分かる.したがって、SFG 分光においては対象とする分子系の $\chi^{(2)}$ が本質的 に重要な物理量である.ここで、 $\chi^{(2)}$ の中で系の分子振動に由来する寄与は次式で表される(森田、2004; Lambert et al., 2005; Nihonyanagi et al., 2013; Ishiyama et al., 2014).

$$\chi^{(2)} = \frac{A}{\omega_0 - \omega_{\rm IR} - i\Gamma_0} \tag{3}$$

A は次の段落以降で説明する "分子系の特徴" を反映し た $\chi^{(2)}$ の比例係数であり、 ω_0 及び Γ_0 は対象となる分子 振動の励起エネルギーに相当する角周波数と振動励起状 態の寿命の逆数に相当する減衰定数である。入射させる 赤外光のエネルギー(角周波数、波数)が対象となる分 子振動と共鳴する ($\omega_{IR} \approx \omega_0$)際に $|\chi^{(2)}|^2$ の値が増加し ((3) 式)、その結果 SFG 光の強度が増大する ((2) 式). そのため、図 2 に示すように、SFG 光の強度 *I*sFG (∞



図 2: $|\chi^{(2)}|^2$ SFG スペクトルの例. (3) 式において ω_0 = 3280 cm⁻¹, Γ_0 = 80 cm⁻¹ を代入してシミュレートした結果.

 $|\chi^{(2)}|^2)$ を ω_{IR} の関数としてプロットすることで振動分光 が可能となる.しかし、すべての分子振動モードが SFG 活性を示すわけではい.次の段落で述べるように、 $\chi^{(2)} \neq 0$ ($A \neq 0$)となる条件から SFG 活性を示す分子振 動モードや SFG 分光法のユニークな特徴が導かれる.

 $\chi^{(2)}$ の分子 A は遷移双極子 ($\partial \mu / \partial Q$) と遷移分極率 ($\partial \alpha / \partial Q$)の積に比例する (Ishiyama et al., 2014; Sugimoto et al., 2016). ここで,Q は対象となる振動子 の分子座標系における振動座標である (図 3a).そのた め,赤外活性 ($\partial \mu / \partial Q \neq 0$, $\Delta \nu = +1$)かつラマン活性 ($\partial \alpha / \partial Q \neq 0$, $\Delta \nu = -1$)な振動モードの場合に $\chi^{(2)} \propto$ $A \propto (\partial \mu / \partial Q) (\partial \alpha / \partial Q) \neq 0$ が満たされ SFG 活性と る.例えば,水分子の OH 伸縮振動は赤外活性かつラマ ン活性な振動モードの典型的な例であり,本質的に SFG 活性である.この"微視的な観点"における SFG 選択律 の存在については,SFG 過程が赤外光による分子振動励 起過程 ($\Delta \nu = -1$)から成ることを示す図1のダイア グラムからも直観的に理解できる.

一方で、SFG 過程には"より巨視的な観点"においても 特徴的な選択律が存在する. $\chi^{(2)}$ は、対象となる振動子 の配向角 θ (図 3a) に対して、その方向余弦 $\cos\theta$ と \cos^3 θ の分子和に比例する ($\chi^{(2)} \propto A \propto \Sigma_k [a\cos\theta_k + b\cos^3\theta_k]$, *a*, *b* は係数、 Σ_k は対象となる領域に存在する振動子に ついての総和).実験室座標系において、例えば *k* 番目 の OH 振動子が H-up ($0 \le \theta_k < \pi/2$) 配向であれば $\cos\theta_k$ や $\cos^3\theta_k$ は正の値をとり、H-down ($\pi/2 < \theta_k \le \pi$) 配向で あれば $\cos\theta_k$ や $\cos^3\theta_k$ は負の値をとる。そのため、例え ば強誘電氷 (ice XI) のように OH 振動子が全体として ある方向に揃った水分子系においては、 $\Sigma_k [a\cos\theta_k + b\cos^3\theta_k]$ の和が同符号で加算されるため必然的に $\chi^{(2)} \neq 0$ となり、SFG 過程が誘起される。この場合、試料の強誘



図3: (a) 基板表面に対して定義される実験室座標系 (X, Y, Z),及び対象となる水分子の OH 振動子. θ は OH 振動子の配向角(分子座標系の c 軸と Z 軸の成す角),Qは分子座標系における OH 伸縮振動子 の振動座標.(b) H-down 配向,及び (c) H-up 配向における OH 振動子の $\chi^{(2)}$ の虚部(実線)と実部(点 線)のスペクトル. ω_0 = 3280 cm⁻¹, Γ_0 = 80 cm⁻¹の場合について(3) 式を用いてシミュレートした結 果.(Sugimoto et al. (2016)を改変)

電ドメインが増加した際には SFG 光強度も増大する (Sugimoto et al., 2016; Aiga et al., 2018). 一方, 常誘電 氷 (例えば ice I) のように OH 振動子の配向が全体とし てランダムに向いている水分子においては, バルク内部 において逆向きの OH 振動子ペアが常に存在し得るた め, $\cos\theta_k \geq \cos^3\theta_k$ の総和は相殺されて $\chi^{(2)} \propto A \propto \Sigma_k$ [$a\cos\theta_k + b\cos^3\theta_k$]=0となる. そのため, ice Ih のような 常誘電氷ではバルクで SFG 過程が誘起されないことが 分かる. しかし, ice Ih の表面近傍においては, Σ_k [$a\cos\theta_k + b\cos^3\theta_k$]を完全に相殺するペアが欠けため, $\chi^{(2)} \neq 0$ が満たされ SFG 活性となる. そのため, ice Ih に対しては SFG は表面選択的な分光法となる (Otsuki

SFG 活性な試料・ドメインから発生した SFG 光の強 度 IsFG をそのまま検出する従来の方法をホモダイン検 出法と呼ぶ. IsF は SFG 光の電場の2乗に比例するた め, 観測される信号は χ⁽²⁾ の絶対値の 2 乗すなわち |χ^{(2)|2}に比例したものになることは(2)式が示すとおり である. それに対し, ここでは詳細を省略するが, Local oscillator (LO) と呼ばれる位相既知の SFG 光を発生さ せる媒体を用いて、LO で発生させた SFG 光と試料で発 生させた SFG 光を意図的に干渉させるヘテロダイン検 出法 (Nihonyanagi et al., 2013; Shen, 2013; Inoue et al., 2016) を用いた場合には |χ⁽²⁾| ではなく χ⁽²⁾ そのものを 計測することができる. すなわち, 吸収型のスペクトル 形状を示す χ⁽²⁾ の虚部 (Imχ⁽²⁾) や分散型のスペクトル 形状を示す χ⁽²⁾ の実部(Reχ⁽²⁾)を計測することができ る (図 3(b) (c)). $Im\chi^{(2)} \propto \sum_{k} [a\cos\theta_k + b\cos^3\theta_k]$ である ため、ヘテロダイン検出 SFG 測定で得た氷の Imχ⁽²⁾ ス ペクトルは、OH 振動子が H-down 配向をとる場合は負 のピークを(図3(b)), H-up 配向をとる場合は正のピー クを示す(図3(c))という特徴を持つ. そのため,

Imχ⁽²⁾ スペクトルの符号から水素結合ネットワーク中の 水分子の H-up/H-down 配向の情報を得ることが可能に なる.

3. 実験装置の概要と実験方法

3.1. 超高真空低温和周波発生振動分光装置

SFG 分光をその場観測手法として用いる場合. エネル ギー幅の狭い(狭帯域)赤外光を波長スキャンさせる必 要があるピコ秒パルスレーザーシステムよりも、エネル ギー幅の広い(広帯域)赤外光により対象とする振動バ ンドを一度にカバーできるフェムト秒パルスレーザーシ ステムに基づく方が有利である. また, SFG スペクトル の波数分解能を向上させるために、可視光についてはエ ネルギー幅の狭い光を用いた方が良い. このような広帯 域赤外光と狭帯域可視光を準備するため, 我々はチタン サファイアレーザーの再生増幅器 (Spectra Physics, Spitfire-pro) から光パルス (時間幅 130 fs, 中心波長 800 nm, 半値全幅 10 nm, 強度 1.6 mJ/pulse, 繰り返し1 kHz) を発振させ、この光をビームスプリッターで7対 3に分けた.7割の光を光パラメトリック発生・増幅過 程・差周波過程を通じて広帯域の赤外光(中心波数 3300 cm⁻¹, 半値全幅 150 cm⁻¹, 強度 7 µJ/pulse) に変換し (図 4(a)),残る3割の光を4f光学系を通じて狭帯域の可視 光(時間幅2ps,中心波長800nm,半值全幅0.5nm,強 度3µJ/pulse) に変換した.

これらの赤外光と可視光をダイクロイックミラーに よって同軸に重ね合わせた後に, CaF2窓を通して超高 真空チャンバー内に導いた. 図4(b) に実験装置の概要 を示すように, 超高真空装置内に設置されている軸外し 放物面鏡を用いてこれらの光を試料上に集光させ, p 偏 光配置で試料に入射させた. これらの反射光と同軸上に

et al. 2017).



図4:(a)結晶氷薄膜のSFG分光に使用した広帯域赤外レーザーパルスの波数分布.3300 cm⁻¹ 近傍にピーク位置を持つように波長調整している.一度の計測で200 cm⁻¹程度の波数幅をカ バーすることができる.(b)実験装置の模式図.超高真空雰囲気下で140 K に冷却した基板上に 水分子を蒸着させ、成長させた結晶氷薄膜に対してヘテロダイン検出でSFG分光測定を行う.結 晶成長時、及び温度変調時に氷薄膜をその場観測することが可能.昇温時に脱離する水分子のフ ラックスを四重極質量分析計で検知することで、昇温脱離スペクトル(TDS)計測を行うことも可 能.

発生する試料からの SFG 光をチャンバーの外に設置し た凹面鏡で受け,適切な光カットフィルターを通した後 に SFG 光を検出した.得られた SFG 光の強度を入射赤 外光の強度分布(図4a)で割ることで,ホモダイン検出 SFG スペクトル(|x⁽²⁾² スペクトル,図2)を得た.

SFG 光をヘテロダイン検出する際には、同軸の赤外光 と可視光を超高真空装置内に導入する直前に Local oscillator (LO)のZカット水晶(厚さ0.1 mm)と位相変 調板を透過させ、赤外光と可視光、並びにLOからの SFG 光を同軸に全てp 偏光試料表面に入射させた.こ の場合、検出した SFG 光はLO で発生した SFG 光と試 料で発生した SFG 光が干渉したものになっている.詳 細はここでは省略するが、LOと試料の間の光路に設置 した楔型の位相変調板でこれら2つの SFG 光の相対位 相を変調させた際に、複雑に変化する SFG 光の干渉パ ターン (Inoue et al., 2016)を解析することで試料の $\chi^{(2)}$ の位相と絶対値を求めることができ、 $Im\chi^{(2)}$ スペクトル (図 3(b) (c))を得ることができる.この詳細は文献 (Inoue et al., 2016; Sugimoto et al., 2016)の Supplementary Materialsを参照されたい.

3.2. 同位体希釈による氷の OH 振動スペクトルの単純 化

H₂O 氷や D₂O 氷の場合には分子間および分子内の OH (OD) 振動子間のカップリングによって振動波動関 数が複数の H₂O (D₂O) 分子の OH (OD) 振動子に非局 在化し振動励起子が形成される (Wójcik et al., 2002; Li and Skinner, 2010b; Shi et al., 2012). その結果として振 動スペクトルの形状と帰属が複雑になり, IR スペクト ルとラマンスペクトルは全く異なった複雑な形状を有す る (図 5a). 結果として, SFG スペクトルの形状も複雑 なものになる (Aiga et al., 2018; Su et al., 1998). それに



図 5: (a) H₂O 結晶氷 Ih の OH 伸縮振動に関する cc 偏光ラマンスペクトル (測定温度 128 K, (Scherer and Snyder, (1977) を改変) と IRAS スペクトル (測定温度 140 K). (b) D₂O 氷 Ih 中 に同位体希釈された HDO 分子の OH 伸縮振動に関する cc 偏光ラマンスペクトル (HDO 濃度~3 mol%, (Scherer and Snyder, (1977) を改変) と IR スペクトル (HDO 濃度~15 mol%, (Sugimoto et al. (2016) を改変).

対し、D₂O(H₂O)氷中に同位体希釈された HDO 分子の OH(OD)振動の場合は振動カップリングの影響をほと んど無視でき、そのスペクトル形状が単純化され帰属も 容易(Li and Skinner, 2010a)になる(図 5b). この単純 化された振動スペクトルは同位体希釈濃度に応じての線 幅は多少変化するが(Piatkowski et al., 2009), ピーク波 数は濃度にほとんど依存しないという特徴を有する(図 5b). また、そのピーク波数は隣接する水分子同士の酸 素-酸素間距離 R₀₀ と直接的に対応することが知られて いる(Klug et al., 1987). そこで、本稿では氷の水素結合 ネットワーク内の水素の配置(強誘電秩序)や水素結合 の局所構造の情報に焦点を当てるため、同位体希釈 HDO 氷薄膜の水素結合 OH 伸縮振動バンドに着目して SFG 分光測定を行った結果を中心に紹介する.

3.3. 実験方法

水試料としては純軽水 H₂O (milli-Q) および D 体の純 度が 99.96%の重水 D₂O (ISOTEC)を用い,これらの H₂O と D₂O を 1 対 4 の比で混合することで [H₂O]: [HDO]:[D₂O]=1:8:16([H₂O]<<[HDO]<[D₂O]) の同位体希釈 HDO 試料を調製した.これらの水試料を 超高真空ガスラインに設置し,凍結脱気法を繰り返すこ とで水試料中に溶け込んだ酸素や二酸化炭素等の不純物 気体を取り除き水蒸気の高純度化を行った.その後,流 量を微調可能なバルブを通して超高真空チャンバー内に 水蒸気を導入し,雰囲気曝露にて 140 K に冷却した Pt (111) 基板に氷薄膜を蒸着した.その結晶氷に対して赤 外反射吸収分光法(IRAS) で得た OH 伸縮振動スペクト



図6:赤外反射吸収分光法(IRAS)で計測した,140 KのPt (111) 基板上に成長させた同位体希釈 HDO 結晶氷の OH 伸 縮振動スペクトル.SFG 分光に使用した広帯域赤外レー ザーパルス(図4(a))がカバーする波数範囲が紫色で示され ている.

ルを図6に示す. この IRAS スペクトルから, SFG 分光 に使用した広帯域赤外レーザーパルス(図4(a))は、本 氷試料の OH 伸縮振動バンドの主要な部分をカバーで きていることが分かる.以下では、結晶氷の蒸着量は BL 単位(氷 Ih における1 バイレイヤーの分子数密度:1 BL~1.1×10¹⁵分子/cm²)で示す.

4. 低温 Pt (111) 表面における強誘電氷の成長 と昇温特性のその場観察

4.1. 強誘電氷の成長

Pt (111) 基板上に HDO 結晶氷を多層成長させた際の $|\chi^{(2)}|^2$ SFG スペクトルを図 7(a) に示す (Sugimoto et al., 2016). 各蒸着量においてスペクトルは 3275 cm⁻¹ に ピークをもち, その強度は吸着量 ϕ と共に単調に増加し た. 同位体希釈氷についてよく知られている OH 伸縮



図 7: (a) 140 K の清浄 Pt (111) 基板上に同位体希釈 HDO 結 晶氷を成長させた際の水素結合 OH 伸縮振動バンドのホモダ イン検出 ($|\chi^{(2)}|^2$) SFG スペクトル,及び (b) $|\chi^{(2)}|^2$ スペクト ル強度の氷吸着量依存性.挿入図は, $|\chi^{(2)}|$ の氷吸着量依存 性. (Sugimoto et al. (2016) を改変)
振動スペクトルのピーク波数と R_{00} との相関関係 (Klug et al., 1987) に基づくと, Pt (111) 上の多層 HDO 氷薄膜 のピーク波数 3275 cm⁻¹から, R_{00} は 2.76 Å と見積も られる.これは,バルクの氷 Ih や氷 XI の R_{00} と等し く, Pt (111) 基板上の多層吸着氷の格子構造はバルク氷 の Ih や XI 相とほぼ同様の格子構造 (Petrenko and Whitworth, 1999) を持つことを示唆している.実際に, 原子間力顕微鏡を用いた過去の研究では Pt (111) 基板 上に多層成長する結晶氷の酸素位置が六方晶系を成して いる事が報告されており (Thürmer and Nie, 2013), そ の結果と良く整合する.

図7(b) に、 $|\chi^{(2)}|^2$ スペクトルの面積の ϕ 依存性を示 す. $|\chi^{(2)}|^2$ は ϕ に比例 ($|\chi^{(2)}|$ は $\phi^{1/2}$ に比例)して増加し 続けていることが分かる.これは、Pt (111)上で氷薄膜 が成長する際に強誘電ドメインが飽和せずに増加し続け ていることを示唆する.なお、本稿では実験結果を示さ ないが、H₂O や D₂O の場合においても HDO の場合と同 様の ϕ 依存性で Pt (111)基板上に強誘電秩序を持つ氷 が成長する (Aiga et al., 2018).それに対して、Rh (111) 上では常誘電氷が成長することも確かめている (Otsuki et al., 2017).

4.2. Pt (111) 表面第一層・多層吸着水のプロトン秩序

前節で紹介したように, Pt (111) 基板に強誘電氷が成 長し続けることが明らかになった. では, この氷薄膜に おいて水分子は基板側(H-down 配向)と真空側(H-up 配向)のどちらの向きを好んで配向しているのであろう か?

図 8(a) に, Pt (111) 上の同位体希釈 HDO 氷薄膜の Im $\chi^{(2)}$ -SFG スペクトルを示す.表面第一層吸着水が完成する直前の 0.8 BL においては 3370 cm⁻¹ 付近に負の ピークが現れ, 1 BL 以上の多層吸着の領域では新たに 3275 cm⁻¹ に負のピークが出現し成長を続ける.ピーク の符号が負であることから, Pt (111) 表面第一層,及び 多層氷中の水分子が全体として水素原子を Pt 基板側に 向けた H-down 配向で吸着していることが本実験ではじ めて明らかになった (Sugimoto et al., 2016).

過去の DFT 計算(Nie et al., 2010)では、Pt (111)表 面に吸着して $\sqrt{39} \times \sqrt{39}$ 超構造をとる第一層の水分子は H-up 配向よりも H-down 配向を好むことが予言されて おり、この実験結果と良く整合する. さらに、このよう な計算においては、「第二層の水分子が吸着する際に第 一層の水分子の配向が H-down から H-up に反転する (Nie et al., 2010)」ことや、「H-down・H-up 間のフリップ により、氷薄膜は強誘電状態をとることができない



図8: (a) Pt (111) 基板上の強誘電 HDO 氷薄膜のヘテロダイ ン検出 (Im $\chi^{(2)}$) SFG スペクトル,及び (b) 表面第一層吸着 水 (~3370 cm⁻¹) と多層氷 (3275 cm⁻¹) の Im $\chi^{(2)}$ ピーク強 度の氷吸着量依存性. (Sugimoto et al., (2016) を改変)

(Witek and Buch, 1999)」ことなども結論づけられてい る.しかし、表面第一層の H-down 吸着水に由来する 3370 cm⁻¹の負のピークの強度が多層吸着によって変化 しないことから(図8(b)),実際は第一層吸着水のHdown 配向は多層吸着が起こっても H-up に反転しない ことが分かる、この実験結果から、過去の理論計算(Nie et al., 2010; Witek and Buch, 1999) においては H-down 状態の安定化 (ピン止め) に寄与する Pt 基板と水分子の 間の相互作用が過小評価されていることが推測される. その要因としては、これらの計算においては金属-水分 子間において重要となりうるファンデルワールス相互作 用(Hamada, 2014)の寄与を考慮できていないことが挙 げられる.したがって、本実験結果は、ファンデルワー ルス相互作用を適切に表現して表面吸着水分子系の構造 を正しく再現可能な高精度計算法を確立する際のモデル 系としても今後重要な役割を果たしていくと考えてい る.

4.3. 昇温による強誘電的プロトン秩序の無秩序化

前節までに,140 K に冷却した Rh (111) 表面では通常 の常誘電氷 Ih が成長するが,Pt (111) の場合は H-down のプロトン秩序を持つ強誘電氷が成長することを議論し てきた.強誘電氷の成長という観点で驚くべきことは, バルク氷においては強誘電氷 XI 相が 72 K 近傍で氷 Ih に相転移してしまうのに対し, Pt (111) 上では結晶氷の 蒸着温度である 140 K においても強誘電氷が成長して いるという点である.この結果は, Pt (111) 上の強誘電 氷とバルクの強誘電氷 XI は全く異なる熱力学的安定性 を有しているということを示唆している.本稿の最後の トピックとして,この特異な Pt (111) 上の強誘電氷の熱 力学的性質について紹介する (Sugimoto et al., 2016; Aiga et al., 2018).

SFG スペクトルの温度依存性を観測する際に,140 K 以上の温度領域では昇温に伴って氷が昇華して膜厚が減 少しうるという点に注意する必要がある. 図7に示すよ うに, SFG 強度は氷の膜厚に依存するため, 強誘電-常 誘電転移(実験室座標系でみた OH 振動子の H-down 配 向の無秩序化)とは無関係に強誘電氷の昇華に伴う膜厚 の減少による SFG 強度の減少を考慮しなければならな い、そこで、昇華する水分子のフラックスを質量分析計 (QMS) で観測し (図 4(b)), 各温度における氷薄膜の厚 さをモニターできるようにした.また,氷の∂µ/∂Qや ∂α/∂Qも温度に依存して変化するため、強誘電-常誘 電転移とは無関係に SFG 強度は温度に依存して変化す る. そこで. バルク氷の IR スペクトルの強度とラマン スペクトルの強度から $\partial \mu / \partial Q$ 及び $\partial \alpha / \partial Q$ の温度依 存性もあらかじめ求めた上で、これらの情報を元に、各 温度における SFG 強度(図 9(a))から強誘電 – 常誘電 転移の秩序パラメータ η を抽出した (Sugimoto et al., 2016; Aiga et al., 2018). その温度依存性を図 9(b) に示 す. ηは150 K以下では一定値をとり、150 K以上から 徐々に減少を開始して臨界温度 Tc~173 K で完全に0 になり常誘電化するという2次相転移型の強誘電-常誘 電転移挙動を示した.また図9(b)の挿入図に示すよう に、 η は試料の加熱・冷却に対して可逆に変化している. このことは、強誘電-常誘電転移が各温度における熱力 学的安定状態を経由して進行していることを示唆してい る.バルクの強誘電氷 XI の場合は、昇温とともに T_c ~ 72 K で不可逆に1次の常誘電転移を起こすことが知ら れているが (Tajima, 1982),それとは対照的な結果であ る.このように、Pt (111) 基板上の結晶氷薄膜において は、Pt と直接相互作用する第一層の水分子が H-down 配 向で強くピン留めされているために、バルク氷 XI より も倍以上も高い T_c の H-down 強誘電状態が熱力学的な 安定状態として発現していることが明らかになった.

また, H₂O 氷と D₂O 氷を用いて Pt (111) 上の特異な 高 *T*。強誘電性の同位体効果を検証したところ,水素結 合における核の量子効果の影響で,H₂O 氷膜の場合に比 べて D₂O 氷膜の方が *T*。が約4K 高温にシフトすること 等も明らかになってきている (Aiga et al., 2018).

5. まとめと今後の課題・展望など

本稿では、Pt (111) 基板上のヘテロエピタキシャル氷 薄膜に関する SFG 分光の成果をレビューしてきた. ヘ テロダイン検出法を併用することで、SFG 分光は固体表 面吸着水や氷の水素結合ネットワーク中のプロトン秩序 (水分子の H-up/H-down 配向)を探る非常に強力なツー ルとなる. その成功例として、終端(表面・界面)が存 在する不均一な水分子凝集系では、均一なバルク環境と は異なり、たった一分子層レベルの水分子の配向(水素



図 9: Pt (111) 上の同位体希釈 HDO 結晶氷薄膜の (a) $|\chi^{(2)}|^2$ SFG スペクトルの温度依存性,及び (b) 強誘電 – 常誘秩序パラメータ η の温度依存性 (Sugimoto et al., 2016). η は 120 K で 1 の値に なるように規格化している.挿入図は,143 K と 157 K の間で冷却 (\blacktriangle) と再加熱 (\bigcirc) を行った 際の η の温度依存性. (Sugimoto et al. (2016) を改変)

の配置)が周辺の水素結合の構造や誘電物性等に大きな 影響を及ぼすことが分かってきた.特に,Pt (111) 基板 上での実験結果から,第一層の水分子の向きを配列させ たことにより熱力学的な安定状態として多層膜全体に配 向秩序が形成されることや,バルクの強誘電状態に比し て著しく高温の臨界温度が達成されることが明らかに なった.

しかし、これらの知見に関して更に根源的なレベルで の疑問点「そもそも固体表面のどのようなファクターに よって第一層水分子吸着系に配向秩序が創発されるの か?その際に、全体として H-up 状態が優勢になるのか H-down 状態が優勢になるのかを決める要因は何なの か?」などに関して、現時点ではほとんど何も分かって いない. 4.1節の末尾において Rh(111) 基板上では常 誘電氷が成長する (Otsuki, 2017) ことに触れたが、Pt (111) も Rh (111) も面心立方格子を持つ遷移金属の最 安定な同一指数面に関わらず、「なぜ Pt (111) 表面上で は H-down 配向の強誘電状態が発現し, Rh (111) 表面上 では H-up 配向と H-down 配向がほぼ等量存在する常誘 電状態が発現するのか?」という基本的な事でさえ分 かっていない. すなわち, Pt (111) と Rh (111) では格 子定数やd電子占有数に僅かな差異が存在するが、そう した差異が吸着水分子系のプロトン秩序の形成にどのよ うなメカニズムで影響を与えるのか分子レベルで未解明 である.とはいえ、これらの実験結果は基板表面の僅か な構造の差異によって吸着水(氷膜)にプロトン秩序が 形成される可能性があることを示唆しており、 例えば、 分子雲の星間塵を基板とする星間氷においても高 T_cの プロトン秩序が形成されている可能性がある. こうした 星間塵基板上には水素原子や酸素原子,一酸化炭素分子 等も水分子と共吸着して存在している、したがって、こ れらの原子や分子の存在が基板上に成長した氷のプロト ン秩序形成にどのような影響を与えるのかを調べること は本質的に重要である.また,星間塵コアは珪酸塩や炭 素質から成るため、そうした非金属基板における氷のプ ロトン秩序形成を調べることも本質的に重要な課題であ る. 我々は、Pt (111) 基板上のアモルファス氷において も H-down 強誘電状態が発現し、その熱力学的安定性が 結晶氷の場合と著しく異なることを実験で突きとめてい る. したがって、結晶氷膜とアモルファス氷膜の挙動の 質的な違いの起源を分子レベルで解明することにも大き な興味を持っている.原子レベルで構造を規定・制御し た種々の金属・非金属基板上の結晶氷・アモルファス氷 に対する系統的な SFG 分光研究をより精力的に展開す ることで、固体表面上の水分子系にプロトン秩序が形成

されるキーファクターに関する分子レベルの知見が積み 上げられ,それと同時に,塵基板が必然的に存在する星 間氷における強誘電性の有無も検証されると期待され る.

謝辞

共同研究者の大槻友志氏,相賀則宏氏,渡邊一也准教 授,松本吉泰教授,石山達也准教授,森田明弘教授に感 謝申し上げます.また,研究成果に至るまでに,北海道 大学低温科学研究所の羽馬哲也助教,渡部直樹教授,香 内晃教授,佐崎元教授に様々な議論・コメントを頂きま した.ここに感謝申し上げます.

参考文献

- Aiga, N., T. Sugimoto, Y. Otsuki, K. Watanabe and Y. Matsumoto (2018) Origins of emergent high-T_c ferroelectric ordering in heteroepitaxial ice film: Sum-frequency generation vibrational spectroscopy of H₂O and D₂O ice films on Pt(111). *Phys. Rev. B*, **97**, 075410.
- Garrity, K., A. M. Kolpak, S. I.-Beigi and E. I. Altman (2010) Chemistry of Ferroelectric Surfaces. *Adv. Mat.*, **22**, 2969–2973.
- Garrity, K., A. Kakekhani, A. Kolpak and S. I,-Beigi (2013) Ferroelectric surface chemistry: First-principles study of the PbTiO₃ surface. *Phys. Rev. B*, 88, 045401.
- Hama, T. and N. Watanabe (2013) Surface processes on interstellar amorphous solid water: Adsorption, diffusion, tunneling reactions, and nuclear-spin conversion. *Chem. Rev.*, **113**, 8783–8839.
- Hamada, I. (2014) Van der Waals density functional made accurate. *Phys. Rev. B*, **89**, 121103(R).
- Ishiyama, T., T. Imamura and A. Morita (2014) Theoretical studies of structures and vibrational sum frequency generation spectra at aqueous interfaces. *Chem. Rev.*, 114, 8447–8470.
- Inoue, K-I, K. Watanabe, T. Sugimoto, Y. Matsumoto and T. Yasuike (2016) Disentangling multidimensional nonequilibrium dynamics of adsorbates: CO desorption from Cu(100). *Phys. Rev. Lett.*, **117**, 186101.
- Klug, D. D., O. Mishima and E. Whalley (1987) High-density amorphous ice. IV. Raman spectrum of the uncoupled O-H and O-D oscillators. J. Chem. Phys., 86, 5323–5328.
- Lambert, A. G., P. B. Davies and D. J. Neivandt (2005) Implementing the theory of sum frequency generation vibrational spectroscopy: A tutorial review. *Appl. Spectrosc. Rev.*, **40**, 103–145.
- Li, F. and J. L. Skinner (2010a) Infrared and Raman line shapes for ice Ih. I. Dilute HOD in H₂O and D₂O. J. Chem. Phys.,

132, 204505.

- Li F. and J. L. Skinner (2010b) Infrared and Raman line shapes for ice Ih. II. H₂O and D₂O. J. Chem. Phys., **133**, 244504.
- 森田明弘 (2004) 表面和周波発生 (SFG) スペクトルの非経験 的シミュレーションと理論解析. 真空, 47, 503-508.
- Nie, S., P. J. Feibelman, N. C. Bartelt and K. Thürmer (2010) Pentagons and heptagons in the first water layer on Pt(111). *Phys. Rev. Lett.*, **105**, 026102.
- Nihonyanagi, S., J. A. Mondal, S. Yamaguchi and T. Tahara (2013) Structure and dynamics of interfacial water studied by heterodyne-detected VSFG. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 64, 579–603.
- Otsuki, Y., T. Sugimoto, T. Ishisyama, A. Morita, K. Watanabe and Y. Matsumoto (2017) Unveiling subsurface hydrogenbond structure of hexagonal water ice. *Phys. Rev. B*, 96, 115405.
- Petrenko, V. F. and R. W. Whitworth (1999) *Physics of Ice.* Oxford University Press, New York.
- Piatkowski, L., K. B. Eisenthal and H. J. Bakker (2009) Ultrafast intermolecular energy transfer in heavy water. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **11**, 9033–9038.
- Scherer, J. R. and R. G. Snyder (1977) Raman intensities of single crystal ice Ih. J. Chem. Phys., 67, 4794–4811.
- Shen, Y. T. (2013) Phase-sensitive sum-frequency spectroscopy. Annu. Rev. Phys. Chem., 64, 129–150.
- Shi, L., S. M. Gruenbaum and J. L. Skinner (2012) Interpretation of IR and Raman Line Shapes for H₂O and D₂O Ice Ih. *J. Phys. Chem. B*, **116**, 13821–13830.

- Su, X., L. Lianos, Y. R. Shen and G. A. Somorjai (1998) Surfaceinduced ferroelectric ice on Pt(111). *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 1533–1536.
- Sugimoto, T., N. Aiga, Y. Otsuki, K. Watanabe and Y. Matsumoto (2016) Emergent high-*T*c ferroelectric ordering of strongly correlated and frustrated protons in a heteroepitaxial ice film. *Nature Phys.*, **12**, 1063–1068.
- Sugimoto, T., Y. Otsuki, T. Ishisyama, A. Morita, K. Watanabe and Y. Matsumoto (2019) Topologically disordered mesophase at topmost surface layer of crystalline ice between 120 and 200 K. *Phys. Rev. B*, **99**, 121402(R).
- Sun, Z., D. Pan, L. Xu and E. Wang (2012) Role of proton ordering in adsorption preference of polar molecule on ice surface. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 109,13177-13181.
- Tajima, Y., T. Matsuo and H. Suga (1982) Phase transition in KOH-doped hexagonal ice. *Nature*, **299**, 810–812.
- Thürmer, K. and S. Nie (2013) Formation of hexagonal and cubic ice during low-temperature growth. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **110**, 11757–11762.
- Watanabe, N. and A. Kouchi (2008) Ice surface reactions: A key to chemical evolution in space. *Prog. Surf. Sci.*, 83, 439–489.
- Witek, H. and V. Buch (1999) Structure of ice multilayers on metals. J. Chem. Phys., 110, 3168–3175.
- Wójcik, M. J., K. Szczeponek and S. Ikeda (2002) Theoretical study of the OH, OD stretching regions of the vibrational spectra of ice Ih. J. Chem. Phys., 117, 9850–9857.

原子間力顕微鏡を用いた 水分子ネットワークの可視化

杉本 宜昭¹⁾*, 塩足 亮隼¹⁾

2019年11月6日受付, 2019年11月8日受理

氷の表面が化学反応の場として重要であることが知られている.したがって,氷表面を微視的に観察して,さらにその上に吸着する個々の原子分子を可視化する研究が求められている.原子間力顕微鏡(AFM)は、それを実現するポテンシャルを有している.超高真空環境で動作する高分解能AFMは、広く用いられている大気中AFMと異なる点が多くある.本稿では、原子分解能を有するAFMの原理と装置について説明し、試料表面の観察例をいくつか示した後、金属基板に低被覆率で水分子を吸着して形成される水分子ネットワークのイメージングの結果を示す.そして、この技術を用いて氷表面を調べる展望について述べる.

Imaging water molecule networks with atomic force microscopy (AFM)

Yoshiaki Sugimoto¹ and Akitoshi Shiotari¹

AFM is a powerful tool for investigating various sample surfaces with atomic resolution. Here, the principles and instruments used in AFM are described. After showing a number of sample AFM images, AFM images of water networks are shown and discussed. Finally, the prospects for future works on ice surfaces using our AFM techniques are discussed.

キーワード:原子間力顕微鏡, 走査プローブ顕微鏡, 氷表面 Atomic force microscopy, Scanning probe microscopy, Ice surface

1. はじめに

宇宙空間で,原子から分子,さらにより複雑な分子が 形成されていく過程を化学進化という(渡部・香内,2005; 日高ほか,2007).これまでの研究で,星間空間にある分 子雲で様々な化学進化が起こっていることがわかってき た.生命の材料となりうるような有機分子までもが,形 成されていることが明らかになっている.気相反応に対 する優位性から,分子雲では星間塵表面で起こる化学反

*連絡先

杉本 宜昭

東京大学大学院新領域創成科学研究科

1) 東京大学大学院新領域創成科学研究科

Graduate School of Frontier Science, The University of Tokyo, Kashiwa, Japan

応の重要性が指摘されている. 星間塵は, アモルファス 状態の氷が覆っていると考えられており, その氷表面で 起こる化学反応を理解することが重要である. 分子雲内 部では10K程度の低温になっているので, 活性化障壁 が大きい反応はほとんど起こらないと考えられ, 触媒効 果やトンネル効果の重要性が指摘されている. しかし, 氷表面への原子・分子の吸着, 表面拡散, 化学反応に関 して, 基礎的な実験データが不十分であるというのが現 状である.

氷表面上の原子・分子の吸着,拡散,反応の過程が実 空間で可視化されれば,化学進化の理解が劇的に進むと 考えられる.そこで,表面の個々の原子分子を可視化す る走査プローブ顕微鏡を用いた研究が本分野に大きく貢 献できると期待される.特に,原子間力顕微鏡(AFM) は絶縁体表面も観察できるので,基板に成長させた様々 な氷を使って研究することができる(図1).

本稿では,まず AFM の原理や装置について説明して,

^{〒277-8561} 千葉県柏市柏の葉 5-1-5

e-mail : ysugimoto@k.u-tokyo.ac.jp



図1:AFM を用いた氷表面の微視的な研究の模式図

原子分子が可視化されることを示す.そして,AFMを 用いた水分子のネットワークを観察した研究を紹介す る.そして,最後に展望を述べる.

2. 原子間力顕微鏡の原理

AFMでは、鋭い探針の先端の原子と試料を構成する 原子との間に働く原子間力を計測することで、表面の原 子を観察する(Binnig et al., 1986). 鋭い針で表面の凹凸 を検出するという意味において、AFMの原理はレコー ドプレーヤーと似ている. AFMの基本原理は古典的で あるにも関わらず、その空間分解能は光学顕微鏡を超え る. 光学顕微鏡の分解能が、光の波長によって制限され るのに対して、AFMの分解能は探針先端の鋭さによっ て決まる. 100 nm をきる分解能が必要な時に AFM は 広く用いられている. また、針先端は1つの原子で終端 されているので、もし試料表面が原子レベルで平らであ れば、原子分解能が得られる. いわば「視覚」よりも「触 覚」の方が高い空間分解能が得られるといえる.

空間分解能と同様に重要なのが,力の検出感度である. つまり,どれだけ微弱な力まで検出することができるか が重要で,それが不十分だと信号がノイズに隠れてしま う.表面の個々の原子を可視化するためには,針先端の 1つの原子と表面の1つの原子との間に働く力を検出す る必要がある.その力の強さは,共有結合などの化学結 合力では1nNのオーダー,水分子と関わる水素結合力 では最大で100pNのオーダーである.したがって少な くとも10pNの精度で力を検出する必要がある.力の センサーとして,片持ち梁(カンチレバー)を用い,力 をカンチレバーの変位量に変換して検出する[図2(a)].



図2:(a) AFM の概念図 (b) 原子間力の模式図

バネ秤と同じ仕組みであるという意味で、古典的な検出 法であるといえる.もし10N/mのバネ定数を持つカン チレバーを用いるとすると、10 pN 働いたときの変位量 は1pmとなる. それは水素原子の大きさよりも小さ い、このような微小な変位を静的に計測することは、通 常は困難である、なぜなら周波数が低いほどノイズが増 大する 1/f ノイズが支配的であるためである. そこで AFM で原子分解能を得るために、周波数変調法という 技術が用いられる (Albrecht et al., 1991). この方式で は、カンチレバーをその共振周波数で振動させる、そし て、力による共振周波数の変化(周波数シフト)を検出 する. この周波数の変化の検出は, 共振周波数付近の変 位ノイズの影響しか受けない.したがって、1/fノイズ の影響を著しく下げることができる。加えて、周波数シ フトを利用することで力を感度よく検出することができ る.ただし、周波数シフトは力そのものではなく、力の 勾配によって引き起こされることに注意が必要である.

以上のように,空間分解能と力の検出感度が十分に高いと AFM によって原子分解能を得ることができる (Giessibl, 2003; 杉本, 2015).次に検出する力の種類について述べる.典型的な力のカーブを図2(b) に示す.縦軸が原子間力で,横軸が2原子間の距離である.便宜的に,距離を次の3つの領域に分ける.(1)遠方から力が弱い領域である Noncontact 領域,(2)引力が強い領域 である Near contact 領域, (3) 斥力が働く Contact 領域 である. 古典的には Noncontact 領域と contact 領域と をはっきり区別できるが, 量子的には電子雲の重なりに よる微弱な引力が生じるので, 接触の定義があいまいに なり, そこが Near contact 領域となる.

AFM で原子スケールの研究を行うとき, 探針と試料 の間の距離がこれら3つの領域のどこに位置しているか 理解することが重要である.まず, Noncontact の領域 で、探針を試料に近づけていくと、ファンデルワールス 力や静電気力などの長距離的な力が働く. これらは、探 針が表面上のどの場所に位置していても,力の大きさが 変わらないので、原子分解能をもたらさない、探針がさ らに試料に近づくと、電子雲が重なり始め、短距離的な 力が働き始める. この Noncontact と Near contact の境 界で、AFM の原子分解能を得ることができる. Near contact の領域では、引力が強くなり、AFM 像の信号雑 音比が向上する (Sugimoto et al., 2010). しかし, 強い引 力によって,探針や試料の原子が動く可能性があり, AFM 像の取得には注意が必要となる. 強い引力でも原 子が動かないような試料表面でのみ、安定な AFM イ メージングが可能である.ただし、この Near contact の 領域は、化学結合など化学情報に富んだ領域であり、元 素同定などの可能性に満ちている(杉本, 2017). 最後 に、Contact 領域は、探針と試料間の制御が不十分だと、 探針と試料の破壊を伴う領域である. 実際, 開発当初の AFM では、その破壊によって真の原子分解能は達成さ れていなかった.しかし、現在では探針と試料間の距離 が精密に制御できるようになり、Contact 領域において でさえ、非破壊に原子分解能が得られるようになった. Contact 領域は、物理的な接触領域であるので、化学的 な情報は得られないが、原子位置の情報を直接教えてく

れる. Contact 領域に到達するには,必ず Near contact の領域を通過する必要があるので,試料を破壊しないよ うに引力を抑制する必要がある. そのため,探針先端は 不活性である方が, Contact 領域のイメージングには適 している. そこで,探針先端に CO 分子を付着させて, AFM イメージングする方法が,定着している (Gross et al, 2009). そのような分子修飾探針による実験を行うた めに,低温の AFM が広く用いられている. 5K に冷や した金属基板に CO 分子を吸着させ,そのうちの1つを 探針でピックアップして CO 修飾探針を準備する. CO 分子は不活性であり,表面との引力を抑制することがで き,探針を Contact 領域まで近づけやすい. また,この CO 修飾により,探針が先鋭化するという利点がある. これにより元々の探針がさほど先鋭でなくても空間分解 能を向上させることができる. さらに, 探針先端の CO 分子は, しなやかに角度を変えることができて, 探針が 破壊されないように, 力を緩和してくれる. また, CO 分子は, 炭素原子側が金属と結合し, 酸素原子が真空側 を向いて, 吸着する. したがって, 探針先端の原子が酸 素原子となり, よく定義された探針となる. この CO 修 飾探針は, 後述する水分子のイメージングにも用いられ た.

3. AFM の装置

本研究で用いた超高真空 AFM の装置について説明す る. カセンサーとして, Si カンチレバーを用いるもの と, 水晶振動子を用いるものの, 2つのタイプに大別さ れる. それぞれの模式図を図3(a), (b) に示す. Si カン チレバーは, カンチレバーと探針が一体となったものが 市販されており, シリコン微細加工技術により探針先端 はとても鋭い. 一方, 水晶振動子には, 接着剤で探針を 取り付ける必要がある. エッチングによって先鋭化した 金属の探針を接着することが多い.

Si カンチレバーの AFM では、その変位はマイケルソ ン干渉計で検出している.この光干渉計の原理について 簡単に説明する.光ファイバーにレーザーを通すと、光 ファイバーの端面でレーザーが反射する光と、端面を透 過する光に分かれる.さらに光ファイバーをカンチレ バーの背面に近づけると、光ファイバーから出たレー ザーがカンチレバーの背面で反射して、再び光ファイ バーに入って戻る.この時、2つの光路のレーザーが干 渉することになる.干渉した反射光の強度は、光ファイ バーの端面とカンチレバーの背面の距離に敏感に依存す る.したがって、カンチレバーのわずかな変位も検出す ることができる.この方式は、変位検出の感度が高いと いう利点がある.また、光の強度を上げるほど、変位検 出の感度を上げることができる.

一方,水晶振動子を用いる AFM では,水晶時計に用 いられるチューニングフォークを用いる.水晶は圧電性 があるので,変形するとピエゾ電流を生じる.したがっ て,チューニングフォークの1本の水晶をカンチレバー として用いれば,その変位を自己検出することができる. この方式はカンチレバーの変位に光学系を用いないた め,装置構成を単純化できるという利点があり,低温の AFM によく用いられている.

Si カンチレバーと水晶振動子のどちらのタイプの AFM を行うにしても,高精度な実験を行うためには, 装置の除振が大切である.特に,低温の装置の場合,寒



図 3: カセンサーの模式図 (a) Si カンチレバー (b) チューニングフォーク. 超高真空 AFM の装置の写真 (c) Si カンチレバータイプ (d) チューニングフォークタイプ.

剤を溜めるタンクが備え付けられており,装置の重心が 高くなる傾向にあり,振動の影響を受けやすい.装置を 建物の梁の上に載せて設置したり,顕微鏡のユニットを バネで吊ったりするなどして,除振対策を徹底して行う ことが,高精度な計測を行うのに重要である.図3に本 研究室が有している(a)Siカンチレバータイプと(b) 水晶振動子タイプの低温 AFM 装置の写真を示す.

4. 基板の AFM イメージング

AFM による原子のイメージングについて理解するために、いくつかの基板のイメージングの例を紹介する.

図4に,我々がSiカンチレバーを用いて取得した(a)Si (001)表面,(b)KCl(001)表面,(c)TiO2(110)表面 のAFM像を示す.いずれの試料においても,個々の原 子がイメージングされている.全て探針との引力でイ メージングが行われており,明るい箇所ほど引力が強い ことを意味する.

Si (001) 表面は、半導体デバイスで用いられる重要な 試料である. Si 原子上での引力は共有結合力が起源で あると考えられている. 表面の Si 原子は不対電子を1 つずつ持っている. そこに先端が Si など不対電子を 持った原子である探針を近づけると、共有結合しようと して探針が引力を受ける. この機構は、半導体表面など



図4:AFM像(a)Si(001)表面,(b)KCl表面,(c)TiO2(110)表面

不対電子を有する試料表面に共通である.

一方, KCl などイオン結晶の表面では不対電子は存在 しない. イオン結晶では2つの構成元素の電気陰性度の 差が大きいため,電子を完全に移動させて,陽イオンと 陰イオンとなり,それらがクーロン力で凝集している. このような表面では,探針とのクーロン力がイメージン グの起源となる. すなわち,探針先端が電荷を持つ場合, それと異符号のイオンとの間に引力が働く. 実際に,イ オン結晶の AFM 像では,片方のイオンしかイメージン グされないことが知られている. アルカリハライドの場 合,陽イオンと陰イオンが等価な配列をしているため, どちらのイオンをイメージングしているのかを決定する ことは困難である.しかし,探針先端の電荷が決まって いる探針を用いたり (Teobaldi et al., 2011),静電気力を 抽出して検出したり (Gross et al., 2014)することによっ て,陽イオンと陰イオンの識別が可能になってきている.

次に、TiO2 は極性結合性の物質である. このような 表面の AFM によるイメージングは、イオン性も含んだ より複雑な化学結合力が起源となる(Yurtsever et al., 2012). AFM 像のパターンは、イオン結晶と同様に探針 先端の電荷によってほぼ決定される、つまり、探針先端 が正である場合は、TiO2の酸素原子がイメージングさ れ、負である場合は、チタン原子がイメージングされる. この表面のいくつかの酸素原子の上には水素原子が吸着 しているため,酸素原子とチタン原子の位置を識別する ことができ、したがって探針先端の電荷の正負も識別で きる. 図 4(c) は、負電荷の探針を用いた時の AFM 像 であり、Ti 原子の並びが明るい線でイメージングされ、 酸素原子に吸着した水素原子が輝点としてイメージング されている. 探針先端はおそらく酸素原子であり、表面 の水素原子との水素結合を検出していると言える. な お、TiO2で観察された水素原子は超高真空チャンバー に残留した水分子が TiO2 表面で解離して生成されたと 考えられている.

以上,共有結合性,イオン結合性,極性結合性の表面 のAFM 像を示した.このように,AFM の引力による イメージングの機構としては,観察対象の物質の凝集の 機構と等しいことが多い.したがって,今後,水分子が 凝集した氷を引力で観察すれば,水素結合力がイメージ ングの機構となると予想される.

5. 水分子ネットワークのイメージング

分子雲における化学進化はアモルファス氷上で起こっ ていると考えられている.とはいえ、より秩序だった結 晶氷表面をモデル系として用いて,AFMによるイメー ジングの機構,氷表面への原子分子の吸着状態や拡散を 研究することは重要である.触媒表面のモデル系として TiO₂の清浄表面が長く研究されてきたことと同様であ る.固体表面への水分子の吸着を理解することは,星間 における化学進化のみならず,金属材料の腐食や触媒表 面での化学反応とも関わる.

水分子のイメージングを行う第一歩として、金属表面 に低被覆率で水分子を吸着して得られる水分子ネット ワークの AFM 観察から始めた. 金属表面上に吸着した 水分子は、分子同士が水素結合することで多彩なネット ワーク構造を形成することが知られている. その中でも Cu (110) 表面を超高真空中で 80 K に保って,水分子を 吸着させてできる一次元の水分子ネットワークが興味を 持たれてきた. この一次元鎖は、走査トンネル顕微鏡 (STM) で発見され (Yamada et al., 2006), その後, 赤外 分光法と理論計算によって構造モデルが提唱された (Carrasco et al., 2009). Cu 基板の異方性と格子定数に 起因して、5つの水分子が五員環を作り、その五員環を 連ねるようにしてネットワーク構造をとるという大変ユ ニークな構造をしている「図5(a)].1つの五員環のユ ニットに着目するとチェーンの外側に位置する1つの水 分子が Cu 基板へ水素原子を向けて吸着しており、他の 4つの水分子が分子面を基板に平行にして互いに水素結 合で連結している.STM でこの水分子ネットワークを イメージングすると、チェーンの外側に位置する水分子 の近傍が大きな明点となって画像化される. それは STM 像が空間的に広がった電子状態を反映するためで あると考えられる.したがって,五員環のネットワーク 構造が実空間で確かめられていなかった.

そこで、我々は低温 AFM を用いて、基板表面に形成 される水分子のネットワークを可視化することにした. まず、Cu (110)の清浄表面は超高真空中でアルゴンイオ ンスパッタリングと 600℃のアニールを繰り返して得 た.そして、その試料を AFM のユニットにセットして 80 K に冷却した.そして、冷却した Cu (110) に水分子 を吸着させて、試料を作製した.その後、AFM ユニッ トを 5 K に冷却し、AFM 観察した.チューニング フォークタイプの AFM を用いて、CO 修飾探針によっ て、イメージングを行った.高さ一定でスキャンした結 果、図 5(b)のような像が得られた.この像の全体に渡っ て、周波数シフトが負であり、暗い箇所ほど周波数シフ トがより負に大きいことを表している.明るい箇所に着 目すると、五員環が連なった構造が可視化されている. 五員環の頂点に水分子が配置していると考えられ、過去



図 5: Cu (110) 表面の水分子ネットワークの (a) モデルと (b) AFM 像 (Shiotari and Sugimoto, 2017)

に提唱されていた構造モデルを直接検証することに成功 したといえる (Shiotari and Sugimoto, 2017).

AFM 像で明るい箇所では,周波数シフトが周りに比 べて相対的に正の方向になっており,それはその箇所で 斥力が働いていることを意味している.つまり,五角形 状に配列している水分子のネットワークに沿って,探針 は斥力を受けている.これは,AFM で多数研究されて いる有機分子のイメージングと同様に理解することがで きる(Gross et al., 2009). AFM で有機分子を観察する と,図6に示すように(Shiotari et al., 2017),有機分子を 構成している個々の炭素原子が可視化されるのではな く,炭素原子の結合のネットワークに沿って,斥力が働 きイメージングされる(杉本, 2015). 有機分子を構成し ている炭素原子の間隔は狭く,2つの炭素原子からくる 斥力分布は重なり合っている. これは2つの炭素原子を 完全に分解するほど AFM の分解能が高くないことを意



図 6: 多環芳香族炭化水素の(a) 構造式と(b) AFM 像(Shiotari et al., 2017)

味している.ただし,探針先端のCO分子が緩和するこ とによって,炭素原子の結合手の部分が先鋭化してイ メージングされるという機構が存在する(Hapala et al., 2014). すなわち, 探針先端の CO 分子は水平力を受け るとその向きに少し倒れる.炭素原子の直上や2つの炭 素原子を結ぶ結合手の真上では、対称性がよく CO 分子 は倒れず、探針は強い斥力を受ける、対して、そのよう な対称性のよい位置から少しでもずれた位置に探針がい ると、CO分子は水平力を受けて倒れ、探針先端が感じ る斥力が弱められてしまう.結果として、炭素原子の結 合手を反映した AFM 像が得られることとなる. 今回得 られた水分子のネットワーク構造でも同様の機構が働い てると考えられる. すなわち,水分子の直上に加えて, 近接している水分子を結ぶように探針が斥力を感じて, 水分子ネットワーク構造が可視化されている.より具体 的には、水分子中の酸素原子を結んだネットワーク構造

を可視化していると解釈している (Shiotari and Sugimoto, 2017). さらに詳しく図 5(b)の AFM 像を見ると、チェーン

の外側に位置する水分子が内側に位置する水分子よりも 斥力が強くなっている.これは、チェーンの外側に位置 する酸素原子が内側に位置する酸素原子よりも、高い位 置にいることを反映している.過去の理論計算によると 高さの差は 39 pm と見積もられており(Carrasco et al., 2009)、その差を反映して、より高い酸素原子は探針との 距離が近く、探針がより強い斥力を受けたと解釈するこ とができる.このように、AFM によって原子の水平位 置のみならず、垂直方向の位置の情報も得られる.

AFMによって、水分子のネットワーク構造が直接可 視化されることがわかった.このことは、過去に提唱さ れた構造モデルが正しいことを直接示しただけではな く、一次元鎖の端の構造や欠陥の構造を直接決定するこ ともできることを示している.実際、図5に示す一次元 鎖には、途中で鎖の位置がずれるキンク構造がある.こ のような不規則な構造であっても、図5(a)のモデル図 に示すように構造を決定することができる.キンク構造 は六員環を含んだ構造を有している.また、端の構造と して、図5のように五員環で終端しているものに加えて、 五員環にさらに1つ水分子が付着した末端が共存してい ることも確認できた.このように、水分子の吸着構造を 理解するのに、AFM が強力なツールであることが示さ れた.

6. まとめと展望

AFM の原理と装置について説明し, AFM の探針が 受ける力の種類について述べた. そして, AFM によっ て様々な試料が原子分解能で観察できる例を示し, その イメージングの機構について説明した. そして, 金属表 面上の水分子のネットワーク構造が高分解能で可視化さ れる実験を紹介した.

AFM による超高解像イメージング技術を応用するこ とによって、今後、さらに厚い氷表面の個々の水分子を 観察できる可能性がある.そして,様々な原子・分子が, 氷表面のどのサイトに吸着して、どのように拡散し、ど のように反応が起こるのかを調べる研究へ発展させるこ とができる、氷表面では複数の吸着サイトがあり、それ ぞれ異なるポテンシャル極小値を持っていることが知ら れている.これまでの分光学的な手法などでは、表面の 広い範囲にわたって平均化された情報しか得られなかっ たが, AFM によって, 個々の原子・分子の素過程に対し てサイト依存性を調べることができる、すると、どの吸 着サイトが化学反応を律速するのかなどを調べることが でき, 分子進化のモデル構築のための有力なデータとな る. 宇宙でありふれた固体物質である氷とその上の原 子・分子の吸着、拡散、反応を直接可視化する研究は字 宙分子進化と表面科学の分野で大きな相乗効果を生むと 期待できる.

参考文献

- Albrecht T. R., P. Grutter, D. Horne and D. Ruger (1991) Frequency modulation detection using high-Q cantilevers for enhanced force microscope sensitivity. *Journal of Applied Physics*, **69**, 668–673.
- Binnig G., C. F. Quate and Ch. Gerber (1986) Atomic Force Microscope. *Physical Review Letters*, 56, 930–933.
- Carrasco J., A. Michaelides, M. Forster, S. Haq, R. Raval and A. Hodgson (2009) A one-dimensional ice structure built from pentagons. *Nature Materials*, 8, 427–431.
- Giessibl F. J. (2003) Advances in atomic force microscopy. *Reviews of Modern Physics*, 75, 949–983.
- Gross L., F. Mohn, N. Moll, P. Liljeroth and G. Meyer (2009) The Chemical Structure of a Molecule Resolved by Atomic Force Microscopy. *Science*, **325**, 1110–1114.
- Gross L., B. Schuler, F. Mohn, N. Moll, N. Pavlicek, W. Steurer, I. Scivetti, K. Kotsis, M. Persson and G. Meyer (2014) Investigating atomic contrast in atomic force microscopy and Kelvin probe force microscopy on ionic systems using functionalized tips. *Physical Review B*, **90**, 155455.

Hapala P., G. Kichin, C. Wagner, F. S. Tautz, R. Temirov and P.

Jelinek (2014) Mechanism of high-resolution STM/AFM imaging with functionalized tips. *Physical Review B*, **90**, 085421.

- 日高宏,渡部直樹,香内晃 (2007)分子雲で生じる低温表面 反応.低温科学,66,13-21.
- Shiotari A. and Y. Sugimoto (2017) Ultrahigh-resolution imaging of water networks by atomic force microscopy. *Nature Communications*, 8, 14313.
- Shiotari A., T. Nakae, K. Iwata, S. Mori, T. Okujima, H. Uno, H. Sakaguchi, and Y. Sugimoto (2017) Strain-induced skeletal rearrangement of a polycyclic aromatic hydrocarbon on a copper surface. *Nature Communications*, 8, 15155.
- Sugimoto Y., Y. Nakajima, D. Sawada, K. Morita, M. Abe and S. Morita (2010) Simultaneous AFM and STM measurements on the Si(111)-(7x7) surface. *Physical Review B*, 81, 245322.
- 杉本宜昭(2015)原子間力顕微鏡による単原子計測と原子操 作. 固体物理, **50**, 235-247.
- 杉本宜昭(2015)原子間力顕微鏡で化学結合は見えるのか?

化学, 70, 32-36.

- 杉本宜昭(2017)原子間力顕微鏡を用いた化学結合理論の検 証.表面科学, **38**, 514-519.
- Teobaldi G., K. Lammle, T. Trevethan, M. Watkins, A. Schwarz, R. Wiesendanger and A. L. Shluger (2011) Chemical Resolution at Ionic Crystal Surfaces Using Dynamic Atomic Force Microscopy with Metallic Tips. *Physical Review Letters*, **106**, 216102.
- 渡部直樹, 香内晃 (2005) 表面反応実験で探る星間塵上での 分子進化. 日本物理学会誌, **60**, 39-44.
- Yamada T., S. Tamamori, H. Okuyama and T. Aruga (2006) Anisotropic Water Chain Growth on Cu (110) Observed with Scanning Tunneling Microscopy. *Physical Review Letters*, 96, 036105.
- Yurtsever A., D. Fernandez-Torre, C. Gonzalez, P. Jelinek, P. Pou, Y. Sugimoto, M. Abe, R. Perez and S. Morita (2012) Understanding image contrast formation in TiO2 with force spectroscopy. *Physical Review B*, **85**, 125416.

低温低圧環境下における触媒反応による 有機分子の生成実験

木村 勇気¹⁾*,佐藤 理佳子¹⁾,土山 明^{2,3)},為則 雄祐⁴⁾,羽馬 哲也¹⁾, 日髙 宏¹⁾,渡部 直樹¹⁾,香内 晃¹⁾,永原 裕子⁵

2019年11月13日受付, 2019年11月22日受理

現在の太陽系に見られる有機分子の多様性は,星間分子雲から原始太陽系星雲,小惑星,惑星へと 進化する中で段階的に豊かになっていったと考えられる.本研究では,この段階の中で最も実験的研 究の少ない原始太陽系星雲を想定した有機物生成に注目し,最も豊富に存在する水素や一酸化炭素か ら,どの程度効率的に複雑な分子が生成し得るのか,という化学進化の初期過程を調べる実験を行っ た.実際の環境を意識した低温(50-750 K),低圧(10¹-10³ Pa)で,非晶質マグネシウムケイ酸塩や鉄 を基板として触媒反応実験を行った所,反応効率には温度依存性があり,事前の予想通り750 K で最 も効率よく反応が進んだ.一方,効率は低いながらも,50-200 K の低温でも触媒反応による分子進化 が進むことが分かった.

Formation experiments of organic molecules by catalytic reactions in low-temperature and low-pressure environments

Yuki Kimura¹, Rikako Sato¹, Akira Tsuchiyama^{2,3}, Yusuke Tamenori⁴, Tetsuya Hama¹, Hiroshi Hidaka¹, Naoki Watanabe¹, Akira Kouchi¹ and Hiroko Nagahara⁵

The diversity of organic molecules in our Solar System at present is a result of its chemical evolution in each stage from an interstellar molecular cloud to a solar nebula, asteroids, and planets. In this study, we investigated the formation efficiency of complex molecules from the abundant hydrogen and carbon monoxide molecules that are a part of the physical evolution of molecular clouds into the beginning of solar nebulae. We conducted a catalytic reaction experiment using realistic substrates, such as amorphous magnesium silicate and iron, at low temperatures (50–750 K) and low pressures (10^1-10^3 Pa) in consideration of the actual environment. We found that the reaction efficiency depended on temperature and reached its highest point at 750 K, as expected. However, it was also found that the molecular evolution by catalytic reaction proceeded even at low temperatures in the range of 50–200 K.

キーワード:ダスト,フィッシャー・トロプシュ型反応,室内実験,分子進化 dust, Fischer-Tropsch type reaction, laboratory experiment, chemical evolution

*連絡先	3) 中国科学院广州地球化学研究所		
木村 勇気	Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of		
北海道大学低温科学研究所	Sciences, Guangzhou, China		
〒060-0819 北海道札幌市北区北 19 条西 8 丁目	4) 公益財団法人高輝度光科学研究センター 分光・イ		
e-mail : ykimura@lowtem.hokudai.ac.jp	メージング推進室		
1) 北海道大学低温科学研究所	Japan Synchrotron Radiation Research Institute/SPring-8		
Institute of Low Temperature Science, Hokkaido	Spectroscopy and Imaging division, Sayo, Japan		
University, Sapporo, Japan	5) 東京工業大学 地球生命研究所		
2) 立命館大学総合科学技術研究機構	Earth-Life Science Institute, Tokyo Institute of		
Research Organization of Science and Technology,	Technology, Tokyo, Japan		
Ritsumeikan University, Kusatsu, Japan			

1. はじめに

太陽系の惑星は,星間分子雲,原始太陽系星雲,小惑 星,惑星と進化し,それぞれの段階で多様な有機物が生 成したと考えられる.分子雲における表面原子反応や光 化学反応による有機分子生成は実験的研究が行われてい る.隕石母天体である小惑星内部を想定した有機物生成 実験も行われ,さらに隕石中の有機物の分析は古くから 行われている.しかし,星間分子雲と小惑星をつなぐ原 始太陽系星雲を想定した有機物生成に関する研究はほと んど行われておらず,依然として謎のままである.そこ で我々は,原始太陽系星雲で起こりうる触媒反応による 有機分子生成に着目した.

分子雲は、低温(~10K)、低密度($10^{2}-10^{3}$ cm⁻³)の環 境で、気相中の原子や分子の密度は小さく、それらが気 相中で互いに衝突する頻度は極めて小さい、その代わ り、原子、分子は低温のダスト上に凍り付き、表面拡散 の後に出会うことで反応し、比較的小さな分子(H_2 , H_2O , CO₂, NH₃, H_2CO , CH₃OH など)が生成する(Watanabe and Kouchi, 2008; Hama and Watanabe, 2013). これら の分子からなる氷に紫外線が照射されることで、アミノ 酸(Muñoz Caro et al., 2002; Bernstein et al., 2002), 糖(de Marcellus et al., 2015; Meinert et al., 2016), 核酸塩基 (Oba et al., 2019) などの分子量の大きな分子も生成され る.

原始太陽系星雲まで進化が進むと、その温度は100-500 K 以上にもなり、密度も分子雲に比べて10 桁程度 も大きな環境になる.それでも、分子量の大きな有機分 子は、揮発性も数密度も低いので気相中の反応でより大 きな分子へと進化する効率は極めて低い.そのため、こ こでも分子雲と同様にダスト表面での反応が主役になる と考えられる.分子雲と異なるのは、温度が高いために、 水や一酸化炭素などの氷は昇華して、反応はケイ酸塩や 鉄などの無機化合物の表面上で進む点にある.このよう な無機化合物のダスト表面では触媒効果が期待されるた め、活性化エネルギーが高く気相では反応の進まない系 においても、分子生成反応が進む可能性がある.

有機化合物の骨格となる炭化水素分子の生成過程とし て最もよく知られているのはフィッシャー・トロプシュ (Fischer-Tropsch)型の触媒反応 (FT 反応)である (式 1). この反応では,水素と一酸化炭素から水と炭化水素 分子が形成する.最も小さい分子は n=1 のメタン (CH4)である.反応が進むにつれ,徐々に大きな分子へ と成長していくと考えられる.圧力が高い時には長い炭 素鎖分子へと成長し,低い圧力では,メタンが生成され やすいことが報告されている (van Dijk, 2001).

 $(2n+1)H_2 + nCO \longrightarrow CnH_{2n+2} + nH_2O \qquad (1)$

この反応には水性ガスシフト(water gas shift)反応(式 2)という付随反応があることが知られている.

$$CO + H_2O \longleftrightarrow CO_2 + H_2$$
 (2)

FT 反応と水性ガスシフト反応の効率は、基板、温度、圧 力などの条件で決まる.また、両者とも発熱反応である. 水性ガスシフト反応の平衡位置は、低温だと右側に、高 温だと左側に動く.FT 型反応は、燃料を合成するため に積極的に利用されており、世界の燃料の2%を賄って いる.この時、水性ガスシフト反応の効率が低いという 理由で、触媒としてコバルトが用いられている (Anderson, 1984; Chaumette et al., 1995).工業的には、 効率よく燃料合成を行うために、高温(500-700 K)、高 圧(10⁵-10⁶ Pa; 10¹⁹-10²⁰ cm⁻³)で、H₂/CO=2の組成比 の条件が設定されており(van der Laan and Beenacker, 1999)、低温、低圧条件において定量的な反応効率を調べ る研究は進んでいない。

この触媒反応過程は単純ではなく、最もシンプルで歴 史のある FT 反応においても、例えば、competition model, carbide model, slow activation model などが提 案されており (Smit and Weckhuysen, 2008),素過程は 理解されていない(Navarro et al., 2016). コバルト上で のFT 反応のメカニズムとして、コバルト結晶表面上の ステップでの炭化水素鎖の成長や (Geerlings et al., 1990; Beitel et al., 1997; Oosterbeek, 2007), CH₂ をモノマーと した炭化水素鎖への付加反応 (Schulz, 1935; Flory, 1936; Friedel and Anderson, 1950), 結晶表面のテラス上での アルキル基 $(C_nH_{2n+1}-)$ の蓄積 (Anderson et al., 1952; Schulz, 2003) などが提案されているが, 決定的なモデル の構築には至っていない.素過程が分かっていないため に、工業的に行われている触媒反応プロセスの結果や高 温高圧条件の結果を元に原始太陽系星雲内での生成プロ セスに演繹することはできない.

原始太陽系星雲内でのプロセスを意識して行われた過 去の実験では、窒素を加えた系において、メタン、エタ ン (C_2H_6)、ベンゼン (C_6H_6)、トルエン (C_7H_8)、アセト ン (C_3H_6O)、メチルアミン (CH_3NH_2)、アセトニトリル (CH_3CN) などの生成が報告されている (Hill and Nuth, 2003). しかし、この先行研究では、原始太陽系星雲内の 環境に比べて、高温高圧の条件 (~1気圧、600-800 K) で実験を行い、例えば、1気圧 1 週間の実験が原始太陽 系星雲の 200 年に対応すると外挿している (Nuth et al.,

図1:本研究で立ち上げた,原始太陽系星雲条件で表面反応実験が可能な装置.反応部(A 中央右側)と分析部(A中央左側)から成る.Aの右端に見られるのがフーリエ変換型赤 外分光高度計.B:Aの反対側から撮影した写真.中央に見られるのが反応部で,上から 冷凍機が取り付けられている.

2010). そこで我々は、原始太陽系星雲の環境を意識し て、現実的な系(温度 50-750 K, 圧力 10¹-10³ Pa)で触媒 反応効率を調べることのできる装置を新たに立ち上げ、 かつ、原始太陽系星雲内に存在するダストを想定した反 応基板(非晶質ケイ酸塩、鉄、ニッケル、鉄ニッケル合 金)を用いて実験を行い、触媒反応効率を調べることで、 分子雲内で検出されているシンプルな分子と、隕石中に 見つかっている多様な分子とのギャップが原始太陽系星 雲内でどの程度埋まるのかを調べるために実験を始め た. ここでは、その初期結果をまとめる.

2. 実験装置

原始太陽系星雲初期に存在していたダストは,水素と 一酸化炭素のガスが,式(1)に示す反応を中心に有機分 子を形成する際に触媒としての役割を果たすことで,有 機分子を供給したと考えられる.ここで,温度と圧力を パラメーターとして,どの様なダストが,どの程度 FT 反応を促進するのかを,定量的に明らかにすることを目 的として装置の仕様を決定し,新たに立ち上げた(図1).

本装置は、反応部と検出部の二つの部分で構成される. 反応部では、温度制御した基板上で触媒反応を一定の圧 力下で継続的に進められる.基板温度は、試料取り付け 部に加熱機構を備えた冷凍機(DE-102B-600 UHV-type, Advanced Research Systems)を用いて 50-750 K の範 囲で制御できる.その基板温度はシリコンダイオード温 度センサーと熱電対で測定した.また、ガス圧は、水素 (99.99999%)、重水素(99.999%)、一酸化炭素(99.95%) のガスラインそれぞれにマスフローコントローラー (model 5100; 5100SR, Kofloc)を取り付けてガス流量を 制御した.実験中の全圧はガス種に依存しない測定が可 能な隔膜真空計(ceramic capacitance gauge, CMR 365,



図2:冷凍機の先端に基板を取り付けた様子、冷凍機本体(A) と基板(B)の間には加熱機構(C)が備わっている、下方に 見られるのは四重極型質量分析計(M-400QA-MG, Canon ANELVA Co.)のヘッド部分である(D). 触媒反応実験後に、 基板上の分子を昇温脱離させることで、基板から放出される 分子を検出できる.

Pfeiffer Vacuum GmbH; ceramic capacitance manometer, CCMT-10D, ULVAC Inc.; Compact FullRangeTM Gauge, PKR 251, Pfeiffer)を用いた.ここで、冷凍機の 振動が隔膜真空計に伝わるのを防ぐために、真空計と検 出部をフレキシブルチューブを介して接続するととも に、真空装置とは別の架台に固定した.冷凍機の先端に 基板を取り付けた様子を図2に示す.基板直下には、質 量数400 までの分子質量を測定可能な四重極型質量分析 計(Q-MS; M-400QA-MG, CANON ANELVA Co.)を配 置し、基板上に生成した分子を、反応実験後に昇温脱離 させることで同定を試みた.さらに、基板上に存在する 分子は、真空チェンバーの外からフーリエ変換型赤外分 光 高 度 計(FT-IR)を 用 い て (Spectrum 400, PerkinElmer Co., Ltd.; Mercury Cadmium Telluride 検出 器 P2748-40, Hamamatsu Co.) 反射吸収赤外線スペクト ルを 650-6000 cm⁻¹の波長範囲でその場測定すること で同定を試みた.

検出部は、ターボ分子ポンプ(320 L s⁻¹; TMP-303M, Shimadzu Co.) とオイルフリーのスクロールポンプ(252 L min⁻¹; nXDS15i, Edwards) で常に真空排気を続けた. 検出部の全圧はクリスタルイオンゲージ(M-336MX, Canon ANELVA Co.) で測定した. 実験中,反応部と検 出部はオリフィス(直径 0.1 mm,長さ 1 mm)を通して 繋がっており、質量数 200 まで測定できる Q-MS(M-201QA-TDM, Canon ANELVA Co.) をオリフィスの正 面に配置することで,反応部で生成した揮発性の分子を 検出部で逐次測定した.

実験前に反応部と検出部をつなぐゲートバルブを開け た状態で真空排気すると、それぞれ2×10⁻⁶ Paと1× 10⁻⁶ Paになる. 基板温度を設定した後に、ゲートバル ブを閉めて水素(又は重水素)と一酸化炭素ガスを流す と、反応部の全圧は10¹-10³ Paまで徐々に増加し、それ に伴って検出部の全圧も10⁻⁴ Pa代まで上昇する. 典型 的な実験条件は、CO:D₂(H₂)=1:2,全圧~700 Pa,基 板温度 50-750 K で,反応時間は 24h である.

水素と一酸化炭素ガスを流して FT 反応と水性ガスシ フト反応の二つが起こる時に検出が期待される Q-MS シグナルと対応する分子種、シグナル強度を表1に示す. 検出したい主要な分子量のほとんどすべてにバックグラ ウンドの水や空気によるシグナルが影響することが分か る.低温低圧実験における分子の生成効率は低いことが 予想されるため、水素に替えて重水素を用いた実験も 行った.その際に期待される Q-MS シグナルと対応す る分子種、シグナル強度を表2に示す.分子量18以下 のシグナルはバックグラウンドの水などの影響で絶対値 を得るのは難しいが、メタンと水の生成を決定付けるた めに最も重要な分子量20の検出は容易になる.

3. 実験基板

基板は、参照データを得るための金、地球型惑星の主 な材料の一つであり、宇宙に豊富に存在している非晶質 マグネシウムケイ酸塩、同じく宇宙に豊富に存在してい て触媒反応効率も高いと予想される鉄、鉄と共存してお り、鉄と同様に触媒反応効率が高いと予想されるニッケ

表1: FT 反応で H₂O と CH₄ が生成する際の Q-mass シグナルに対応する分子種 とシグナル相対強度

分子量	対応する生成分子	クラッキングパターン のシグナル相対強度*	その他の候補
18	H ₂ O	100	Background H ₂ O
17	HO	21	HO of background H ₂ O
16	CH_4	100	O of background O ₂
			O of flowing CO gas
15	CH_3	86	
14	CH ₂	17	N of background N ₂
13	CH	9	
12	С	3	C of flowing CO gas

*分子量 17 と 15-12 のシグナル強度は、それぞれ 18 と 16 のシグナル強度を 100 とした時の相対値.

表 2: FT 反応で D₂O と CD₄ が生成した際の Q-mass シグナルに対応する分子種 とシグナル相対強度

分子量	対応する生成分子	クラッキングパターン のシグナル相対強度*	その他の候補	
20	D_2O	100	Forming CD ₄	
18	DO	21	Background H ₂ O	
20	CD_4	100	Forming D ₂ O	
18	CD ₃	86	DO of forming D ₂ O	
			Background H ₂ O	
16	CD_2	17	O of background O ₂	
14	CD	9	N of background N ₂	
12	С	3	C of flowing CO gas	

*DO のシグナル強度は, D₂O のシグナル強度を 100 とした時の相対値. 下 4 列 の質量数 18-12 のシグナル強度は, CD₄のシグナル強度を 100 とした時の相対値.



図3:参照基板として用いた金基板の光学写真.A:無酸素銅に中間層としてニッケル膜を成形し,その上に金を メッキした,実験に供する前の金基板.B,D:金基板の光学顕微鏡の反射像.C,E:それぞれB,Dに対応する 微分干渉像.表面の凹凸が強調されている.D,E:それぞれB,Cの拡大像.低倍率では細かな筋の間に多数の 隙間(深い谷)があるように見えるが,拡大像では,波打つように表面積が増加していることが見て取れる.F: 実験後に取り出した金基板の光学写真.黄金色が薄れ,白銀色に呈していることが分かる.

ルに加え,鉄ニッケル合金2種類(ニッケル含有量1% と10%)を用いた.基板を最初に実験装置に取り付けた 際には,真空排気後に水素ガスを全圧~1000 Paで保つ ようにフローしながら~800 K で5時間,表面の加熱洗 浄を行った後に使用した.それぞれの基板の詳細を以下 に記す.

3.1. 金基板

冷凍機にネジ止めするための直径 3.2 mm の皿ネジ用 の貫通穴を4つ準備した直径 25 mm,厚み2 mm の無酸 素銅にニッケルを中間層として形成し,その上に~1 µm 程度の金メッキを施した基板 (Kodama Inc.)をリファレ ンス用に準備した (図 3A). この基板表面を光学顕微鏡 観察した所,凹凸が強調される微分干渉像において無数 の筋が見られた (図 3B-E).これは,基板直径から単純 な計算で求められる表面積よりも広い基板が実験に供さ れることを意味する.走査型電子顕微鏡観察の結果, 100-数 100 nm サイズの粒子の集合体も見られた.

3.2. 非晶質マグネシウム珪酸塩基板

金基板のメッキが~1 μm 程度と薄い場合,中間層の ニッケルと合金を作ることが分かった.そのため,金の 厚みを~10 μm に増加させて,合金化がおこらないこと を確認した金基板を用意した.その上に,Mg₂SiO₄の焼 結体(多少の Al₂O₃ を含む)をターゲットに用いて高周 波プラズマ法で厚み 300 nm の非晶質マグネシウムケイ 酸塩を成膜した(図 4A). 走査型電子顕微鏡観察の結 果,成膜前の金メッキ表面に見られるのと同様のサイズ の凹凸が存在し,成膜した非晶質マグネシウム珪酸塩基 板表面は金表面のモルフォロジーを反映していた.

3.3. 鉄およびニッケル基板

金基板と同様の貫通穴を準備した直径 25 mm のサ ファイア基板 (図 4B)の上に,鉄を高周波スパッタリン グで 60-70 nm 蒸着した基板 (図 4C)と,鉄板から切り 出した基板 (図 4D)の2 種類の鉄基板を用意した.前 者は,成膜後に赤茶色に呈しているのが見られ,鉄は酸 化していたと考えられる.

鉄板の表面も空気に晒されると薄い酸化膜層が形成す る.触媒反応は基板の表面で起こるため、清浄表面を用 いることが望ましい.そこで、酸化を防ぐために油に浸 かった状態で納品された鉄基板 (2.0×100×100 mm,純 度 99.99%、ニラコ製)を、そのままの状態で4つに切断 して、2.0×47×47 mmの板にし、冷凍機に取り付ける ために、 φ 3 mmの通し穴を4つあけた(図4D).実験 時には、窒素ガス中でアセトンとエタノールで洗浄した 後に、そのまま空気に晒すことなく冷凍機に取り付けた.

3.4. 鉄ニッケル合金基板

金基板と同様に冷凍機にネジ止めするための直径3.2



図4:実験に用いた基板の光学写真.A:金基板にMg2SiO4 焼結体(不純物として AlzO3 を含む)をターゲットと して高周波スパッタリング法で非晶質マグネシウムケイ酸塩を~300 nm 蒸着した基板(Au/Cu-25 (OU05)).B: サファイア基板.C:Bのサファイア基板上に鉄を 60 nm スパッタ蒸着した基板、冷凍機先端のヒーターに取り 付けるための無酸素銅製の治具にSUS ネジで取り付けられている.D:装置に取り付ける前の油中に保管されて いる鉄基板.E:鉄ニッケル合金.F:実験後に取り出した鉄基板、基板の角付近とネジの頭に黒い堆積物が見ら れる、G:鉄基板の固定にアルミナネジを使用した様子.H:アルミナネジを用いて固定したニッケル基板.

mmの皿ネジ用の貫通穴を4つ準備した直径25mm,厚み2mmの鉄ニッケル合金製の基板を,ニッケル含有量1%と10%の2種類用意した(図4E:99.99%; Rare Metalic Co. Ltd.).

4 実験結果と考察

4.1. 水素(H2) ガスを用いた低温低圧実験

4.1.1 金基板

リファレンスとなる金を基板に用いて,低温 (100-300 K),低圧 (全圧~10¹ Pa) で実験を進めた.基板温度 100

K で行った実験で取得した Q-MS のスペクトルを図5 に示す. ~250 秒で CO ガスを $0.06 \text{ cm}^3 \text{min}^{-1}$ 導入した 後に, ~2700 秒で H₂ を~ $2.0 \text{ cm}^3 \text{min}^{-1}$ 導入した. そ れぞれの秒時において Q-MS のシグナル強度の増加が 見られた.反応部と検出部の全圧は、それぞれ 5×10^1 Pa と 5×10^{-4} Pa まで徐々に増加した. H₂ を導入すると すぐに、炭化水素の生成を示唆する質量数 27, 28, 29 に 顕著な増加が見られた.例えば、質量数 29 の増加量は シグナル強度にして~ 1×10^{-10} であり、対応する分子と して CHO が考えられる.これはホルムアルデヒド (CH₂O) やメタノール (CH₃OH) などの親分子の解離生



図5:金(金ニッケル合金) 基板を用いて、100 K, 5×10^{1} Pa 中で測定した Q-MS スペクトル. 250 秒で CO ガスを 0.06 cm³ min⁻¹ 導入し、2700 秒で H₂ を~2.0 cm³ min⁻¹ 導入した. それぞれの秒時においてシグナル強度の 増加が見られる.反応部と検出部の全圧はそれぞれ 5×10^{1} Pa と 5×10^{-4} Pa で定常状態になった.丸で示した数値は質量数.



図 6:非晶質マグネシウムケイ酸塩基板を用いた実験の Q-MS スペクトル. A:基板温度 180 K の結 果. ~370 秒で CO ガスを~0.06 cm³ min⁻¹ 導入し, ~930 秒で H₂ を~2.0 cm³ min⁻¹ 導入した. それぞれの秒時においてシグナル強度の増加が見られる. 反応部と検出部の全圧はそれぞれ 4×10¹ Pa と 4×10⁻⁴ Pa まで上昇した. B:基板温度 300 K の結果. ~200 秒で CO ガスを~0.06 cm³ min⁻¹ 導入し, ~650 秒で H₂ を~2.0 cm³ min⁻¹ 導入した. それぞれの秒時においてシグナル強度 の増加が見られる. 反応部と検出部の全圧はそれぞれ 2×10¹ Pa と 2×10⁻⁴ Pa まで上昇した. 全圧 の違いは, H₂ の流量を下限値付近で制御していることが原因で, H₂ の供給量が異なるためであると 考えられる. 丸で示した数値は質量数.

成物である可能性が高い.しかし,Q-MSスペクトル, FT-IR とも検出感度の問題で親分子の同定には至らな かった.

実験後に金基板をはずすと、元の黄金色は薄れ、白銀 色に近くなっていた(図3F). これは、800 K で加熱洗 浄を行った際にニッケルと金の拡散により合金が形成し たためであると考えられる.実際、金基板のメッキの厚 みを~1 µm から~10 µm に増加させたところ、合金化 は見られず、上記のシグナル強度の顕著な増加もおこら なかった.

4.1.2. 非晶質マグネシウム珪酸塩基板

星間空間で最も存在度の高い物質の一つで、地球型惑 星の主原料である非晶質マグネシウムケイ酸塩を基板に 用いて実験を行った. 基板温度 100-300 K, H₂ と CO の 混合雰囲気, 1-10² Pa の条件下で実験を行った. 基板温 度 180 K と 300 K で実験した際の Q-MS スペクトルを 図 6A と B にそれぞれ示す. 基板温度にかかわらず, H2 を流し始めるとすぐに質量数29の顕著な増加が見られ た. その増加量は180 K と300 K でそれぞれ~1×10⁻¹⁰ と~0.5×10⁻¹⁰で、低温の180Kの方が2倍大きな増加 を示した.しかし、実験中の全圧も同様に、それぞれ 4×10¹ Paと2×10¹ Paで,180 Kの方が2倍大きな値で あるため、触媒反応効率は、検出限界以下で温度依存性 を持たないと考えられる. 全圧の違いは、H2の流量を 下限値付近で制御しているため、H2の流量が異なった 結果であると考えられる.以上のことから、Q-MS シグ ナル強度の増加は, 基板上での触媒反応による分子の生 成ではなく, バックグラウンドの変化が主な原因である

と言える.

一方,180 K では,H2を流し始めた時に,質量数29の 増加に合わせて質量数16の減少が見られた(図6A). 質量数16の主な起源は,流しているCOガスが検出時 に解離した酸素である.つまり,質量数16のシグナル 強度の低下は,COの分圧の低下を意味する.同時に見 られる質量数29の顕著な増加は,H2とCOが反応して 生成した分子の解離生成物であるCHOが増加したと考 えられる.この結果は,非晶質マグネシウムケイ酸塩上 では,180 K の低温環境下においても触媒反応が起こる ことを示している.

4.1.3. 鉄基板

宇宙に豊富に存在し、かつ、高い触媒効率が期待され る鉄基板を用いて実験を行った.サファイア上に成膜し た鉄(鉄酸化物)基板を用いて、基板温度 180 K, CO ガ スを 0.06 cm³ min⁻¹, H₂ を~2.0 cm³ min⁻¹ 導入し、検 出部で Q-MS スペクトルを測定した(図 7A). CO と H₂ ガスを導入した際には、それぞれの秒時において多くの 質量数でシグナル強度の増加が見られた.一方、非晶質 マグネシウムケイ酸塩基板を用いた実験と同様に、CHO 分子に対応する質量数 29 のシグナル強度の増加と同時 に、質量数 16 のシグナル強度の低下が見られた.これ は、H₂ と CO が基板上で反応してホルムアルデヒド (CH₂O) やメタノール(CH₃OH) などが生成した可能性 を示している.しかし、ここでも検出感度の問題で、Q-MS だけではこれらの分子の生成を確認できなかった.

両分子とも脱離温度は約190Kであるため,180Kで 実験を行った後に昇温脱離を行い,基板直下のQ-MSで



図7:サファイア基板上に鉄を 60-70 nm 蒸着した基板を用いて、180 K、4×10¹ Pa 中で実験した結果. A:Q-MS スペクトル. ~10 秒で CO ガスを 0.06 cm³ min⁻¹ 導入し、~210 秒で H₂ を~2.0 cm³ min⁻¹ 導入した. それぞれの秒時においてシグナル強度の増加が見られる. 反応部と検出部の全圧 はそれぞれ 4×10¹ Pa と 4×10⁻⁴ Pa で定常状態になった. B:実験後に真空に引いた後に、180 K から 300 K まで 4 K/min で昇温脱離させたときに、基板直下の Q-MS で検出した質量数の強度変化.

生成分子の検出を試みた(図7B).4K/minで180Kから300Kまで徐々に昇温したが、検出されたのは水に起因する質量数16,17,18のシグナル強度の増加だけであった.基板の反射赤外吸収スペクトルでも、ホルムアルデヒドやメタノールに対応するピークは見られなかったことから、これらの分子は生成していたとしても、非常に微量であると考えられる.

4.2. 重水素 (D2) ガスを用いた高温高圧実験

低温低圧の実験では、どの基板においても触媒反応に よって新たに生成する分子はごくわずかで、検出限界近 傍であった.また、真空装置のバックグラウンドとして 存在している水素が、流量計で制御している水素分圧に 対して、無視できない可能性や、バックグラウンドの H₂O や酸素の影響により、反応でわずかに生成する H₂O や質量数 16 の CH₄のシグナルが埋もれてしまっている 可能性があった.そこで、比較的高温、高圧の条件で積 極的に FT 反応を促進し、水素の代わりに重水素を用い ることで、生成する有機分子の検出がどの程度可能なの かを調べた.

重水素を用いる場合,式(1)に示すFT反応が起こる と、まずCD₄とD₂Oが生成する.両者の質量数は共に 20であるため、両者の生成量を個別に直接決めることは できないが、質量分析計でシグナルを検出することは容 易になる.ここで、重水素の流量を水素の流量よりも微 調節できる流量計を導入し、D₂を 0.1 cm³ min⁻¹, CO を 0.06 cm³ min⁻¹ で制御して実験を行った.

4.2.1. 鉄基板

高い触媒効果が期待される鉄製の基板(厚さ2.0 mm, 47 mm 角)を用意し(図 4D), 100-750 K, 10² Pa という 幅広い温度範囲と高い圧力で実験を行った. その結果, 質量数 20 に顕著なシグナルが得られた. 質量数 20 の Q-MS のシグナル強度の温度依存性を図 8A に示す. 500-750 K の温度範囲で,シグナル強度に温度依存性が 見られた. 100-400 K においては,重水素メタン,また は重水の生成は確認できなかった.

ー連の実験を終えた後に基板を取り出したところ,黒 い煤のような生成物の堆積が見られた(図4F).特に基 板の四隅で顕著であった.これは,炭素質物質の生成を 示唆している.式(1),(2)の触媒反応の他に,式(3) に示す Boudouard 反応が知られており,この反応によ り一酸化炭素から二酸化炭素と固体の炭素が生成する.

$$2CO \longrightarrow CO_2 + C_{BK}$$
 (3)

そこで、二酸化炭素に対応する質量数44に着目した所、 図8Bに示すように時間経過とともに、強度が大きくな る結果が得られた、確かに Boudouard 反応が起こり CO2が生成したと考えられる、また、300-750 K の温度 範囲で、シグナル強度に温度依存性が見られた、100-200 K においては、実験時間内にシグナルの増加は確認 できなかった。

黒ずみは、基板上に加えて SUS ネジの上でも見られ、 より顕著であった.これは、SUS 基板の上では、鉄基板 よりも Boudouard 反応が進むことを示唆している.走 査型電子顕微鏡で観察した所、確かに SUS ネジの表面 に炭素質物質の形成が確認できた.

4.2.2. 鉄, ニッケル基板: バックグラウンドシグナルの 比較

SUS ネジの上に炭素の堆積物が見られたことから、ネジをアルミナに替えて実験を行った(図4G).最も反応



図8:鉄基板を用いて、重水素と一酸化炭素の混合ガス5×10¹ Pa 中で測定したQ-MSスペクトルの質量数20(A)と44(B)のシグナル強度の温度依存性. 反応部と検出部の全圧はそれぞれ5×10¹ Paと5×10⁻⁴ Paまで上昇し、D2ガスを0.1 cm³ min⁻¹. COガス0.06 cm³ min⁻¹を導入することで圧力を保った.



図 9: 鉄基板 (図 4G) とニッケル基板 (図 4H) を基板温度 750 K, 重水素と一酸化炭素の混合ガス~ 10² Pa, ガス流量 D₂ 0.1 cm³ min⁻¹, CO 0.06 cm³ min⁻¹ の条件で実験した際の, 質量数 20 (A) およ び 44 (B) のシグナル強度の時間変化. 青:ニッケル基板をアルミナネジで固定,赤:鉄基板を SUS ネジで固定,緑:鉄基板をアルミナネジで固定,黄:基板なし,の各基板条件における結果.

効率の高い,基板温度 750 K において, SUS ネジを用い た鉄基板の結果と,アルミナネジを用いた鉄基板とニッ ケル基板を用いた Q-MS スペクトルの質量数 20 と 44 のシグナル強度をバックグラウンドのシグナル強度と比 較した(図9).その結果,両質量数に対応するシグナル 強度は,アルミナネジを用いた鉄基板と,バックグラウ ンドとの間で有意な差は見られなかった.ここで,バッ クグラウンドは、基板と基板を取り付ける銅製の治具を 外した状態で行った実験である.また、ニッケル基板は アルミナネジを用いても、質量数 20 と 44 共に SUS ネ ジと同等以上のシグナルの増加が見られた.それでも、 ニッケルと SUS ネジの表面積の違いを考えると、ニッ ケルよりも SUS の方が触媒効果が高いことが示唆され る.また、鉄よりもニッケルの方が触媒効果は大きいと



図 10: 一連の実験終了後に回収した基板を止めていたネジの頭 (A) と側面 (B) の写真. ['] は実験後のネジを示す. a, g, s はそれぞれアルミナ, 金, SUS ネジ.

結論付けられる.

SUS ネジの触媒効率が高いという事実は,原始太陽系 星雲内で共存していた鉄とニッケルの合金の触媒効率 が,純粋な鉄やニッケルよりも高かったと想像できる. そこで,図4Eに示す鉄ニッケル合金を用いて同様の実 験を行ったところ,予想に反して,ニッケル含有量が1% や10%の合金では,ニッケルのようなシグナル強度の増 加は見られず,鉄に近い結果となった.

5. 隙間における触媒反応

実験終了後に基板を回収すると、その表面以上にネジ の頭や側面に炭素質物質の生成による黒ずみが確認され た.一連の実験を行った後のSUSネジ、アルミナネジ、 SUSに金メッキを施したネジの写真を図10に示す.金 ネジでは、合金化による色の変化が見られる.実験結果 から触媒効率が低いと考えられたアルミナネジにおいて も炭素の生成が見られる.特にネジの側面にも多くの黒 い堆積物が見られる.これは、基板表面での触媒反応よ りも原子や分子の滞在時間が長くなる隙間の方が触媒反 応効率を高めるのに重要であることを示唆している.同 様の現象は、過去のナノ粒子を用いた触媒反応実験でも 見られている(Kimura et al., 2011).この過去の実験で は、水素、一酸化炭素、窒素を用いた反応実験後に試料 を透過型電子顕微鏡で観察した所、炭素質物質の中に粒 子が埋め込まれている様子が観察された.触媒反応で は、表面での滞在時間が重要であると考えられる.これ は、低温環境では原子や分子の脱離が抑えられて、高温 よりも反応効率が高まる可能性や、低圧環境下でも隙間 が存在することで反応が進むことを示唆している.原始 太陽系星雲中においては、ダストがどの程度アグリゲイ トになっているかということが、有機分子や炭素質物質 の形成により重要な役割を果たしていることが考えられ る.

6. まとめ

水素(重水素)と一酸化炭素ガスを流しながら温度を 制御した基板上で触媒反応実験を行った所,FT反応に よるメタンと水の生成と,Boudouard反応による二酸化 炭素と炭素質物質の生成が確認できた.非晶質マグネシ ウムケイ酸塩と鉄基板を用いた実験では,180Kの低温 環境下でも CO ガスが消費されたことから,比較的低温 の原始太陽系星雲環境でも触媒反応が起こり得ることが 分かった.また,触媒反応効率は Fe よりも Ni の方が大 きく,それよりも SUS の方が大きいことが分かった. さらに,鉄基板を用いた実験では,基板温度が 300 K 以 上の時に Boudouard 反応が起こり,固体の炭素が生成 することが分かった.一連の実験を通して,ガス分子の 滞在時間が長くなる隙間の存在が反応効率を高める示唆 が得られた.

謝辞

本研究は文部科学省科学研究費,新学術領域研究「宇宙における分子進化:星間雲から原始惑星系へ」 25108001,「原始惑星系における有機物生成とその進化」 25108003の助成を受けたものです.非晶質マグネシウムケイ酸塩基板は、岡山大学惑星物質研究センターにおいて作製しました.

参考文献

- Anderson, R. B. (1984) The Fischer-Tropsch Synthesis. Academic Press, Orlando.
- Anderson, R. B., B. Seligman, J. F. Shultz, R. Kelly and M. A. Elliott (1952) Fischer-Tropsch synthesis. Some important variables of the synthesis on iron catalyst. *Ind. Eng. Chem.*, 44, 391–397.
- Beitel, G. A., C. P. M. de Groot, H. Oosterbeek and J. H. Wilson (1997) A Combined in-situ PM-RAIRS and Kinetic Study of Single-Crystal Cobalt Catalysts under Synthesis Gas at Pressures up to 300 mbar. J. Phys. Chem. B, 101, 4035–4043.
- Bernstein, M. P., J. P. Dworkin, S. A. Sandford, G. W. Cooper and L. J. Allamandola (2002) Racemic amino acids from the ultraviolet photolysis of interstellar ice analogues. *Nature*, **416**, 401–403.
- Chaumette, P., Ph. Courty, A. Kiennemann and B. Ernst (1995) Higher alcohol and paraffin synthesis on cobalt based catalysts: Comparison of mechanistic aspects. *Top Catal.*, **2**, 117–126.
- van Dijk, H. A. J. (2001) The Fischer-Tropsch Synthesis: A Mechanistic Study Using Transient Isotopic Tracing. Eindhoven: Technische Universiteit Eindhoven.
- Flory, P. J. (1936) Molecular size distribution in linear condensation polymers. J. Am. Chem. Soc., 58, 1877–1885.
- Friedel, R. A. and R. B. Anderson (1950) Composition of synthetic liquid fuels. I. Product distribution and analysis of C₅-C₈ paraffin isomers from cobalt catalyst. J. Am. Chem. Soc., 72, 1212–1215.

- Geerlings, I. J. C., M. C. Zonnevylle and C. P. M. De Groot (1990) The Fischer-Tropsch reaction on a cobalt (0001) single crystal. *Catal. Lett.*, **5**, 309–314.
- Hama, T. and N. Watanabe (2013) Surface Processes on Interstellar Amorphous Solid Water: Adsorption, Diffusion, Tunneling Reactions, and Nuclear-Spin Conversion. *Chem. Rev.*, **113**, 8783–8839.
- Hill, H. G. G. M. and J. A. Nuth (2003) The Catalytic Potential of Cosmic Dust: Implications for Prebiotic Chemistry in the Solar Nebula and Other Protoplanetary Systems. *Astrobiology*, 3, 291–304.
- Kimura, Y., N. A. Nuth III, A. M. Johnson, K. D. Farmer, K. P. Roberts and S. R. Hussaini (2011) Synthesis of stacked-cup carbon nanotubes in a metal free low temperature system. *Nanosci. Nanotechnol. Lett.*, **3**, 4–10.
- van der Laan, G. P. and A. A. C. M. Beenacker (1999) Kinetics and Selectivity of the Fischer-Tropsch Synthesis: A Literature Review. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **41**, 255–318.
- de Marcellus, P., C. Meinert, I. Myrgorodska, L. Nahon, T. Buhse, L. L. S. d'Hendecourt and U. J. Meierhenrich (2015) Aldehydes and sugars from evolved precometary ice analogs: Importance of ices in astrochemical and prebiotic evolution. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **112**, 965–970.
- Meinert, C., I. Myrgorodska, P. de Marcellus, T. Buhse, L. Nahon, S. V. Hoffmann, L. L. S. d'Hendecourt and U. J. Meierhenrich, (2016) Ribose and related sugars from ultraviolet irradiation of interstellar ice analogs. *Science*, 352, 208–212.
- Muñoz Caro, G. M., U. J. Meierhenrich, W. A. Schutte, B. Barbier, A. Arcones Segovia, H. Rosenbauer, W. H.-P. Thiemann, A. Brack and J. M. Greenberg (2002) Amino acids from ultraviolet irradiation of interstellar ice analogues. *Nature*, **416**, 403–406.
- Navarro, V., M. A. van Spronsen and J. W. M. Frenken (2016) In situ observation of self-assembled hydrocarbon Fischer-Tropsch products on a cobalt catalyst. *Nature Chem.*, 8, 929–934.
- Nuth, J. A., Y. Kimura, C. Lucas, F. Ferguson and N. M. Jphnson (2010) The formation of graphite whiskers in the primitive solar nebula. *Astrophy. J. Let.*, **710**, 98–101.
- Oba, Y., Y. Takano, H. Naraoka, N. Watanabe and A. Kouchi (2019) Nucleobase synthesis in interstellar ices. *Nature Commun.*, **10**, 4413.
- Oosterbeek, H. (2007) Bridging the pressure and material gap in heterogeneous catalysis: cobalt Fischer-Tropsch catalysts from surface science to industrial application. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **27**, 3570–3576.
- Schulz, G. V. (1935) Uber die bezeihung zwischen reaktionsgeschwindigkeit und zusammensetzung des reaktionsproduktes bei macropolymerisationsvorgangen. Z. Phys. Chem., 30B, 379–398.
- Schulz, H. (2003) Major and minor reactions in Fischer-Tropsch synthesis on cobalt catalysts. *Top. Catal.*, 26, 1–4.

- de Smit, E. and B. M. Weckhuysen (2008) The renaissance of iron-based Fischer-Tropsch synthesis: on the multifaceted catalyst deactivation behavior. *Chem. Soc. Rev.*, 37, 2758–2781.
- Watanabe, N. and A. Kouchi (2008) Ice surface reactions: A key to chemical evolution in space. *Prog. Surf. Sci.*, 83, 439–489.

有機分子進化のその場観察を目指した 軟 X 線顕微鏡分光装置の開発

為則 雄祐¹¹*, 星野 真人¹¹, 渡辺 紀生², 青木 貞雄^{2,31}

2019年10月31日受付, 2019年11月1日受理

放射光軟 X 線を光源とする X 線顕微鏡は,XANES (X 線吸収端近傍構造)測定と組み合わせた顕 微分光装置として利用することで,微小領域の化学組成や元素分布を可視化できる.本研究では,分 子雲や原始太陽系星雲を模擬した環境下で,有機物の成長に対する氷や鉱物の触媒効果をその場観察 することを目指して,様々な空間分解能・視野を持つ結像型軟 X 線顕微鏡の開発を行った.本稿では, 放射光軟 X 線を光源としたイメージング手法と XANES 測定の概要を紹介するとともに,本研究で 開発した装置のコンセプトや現状について紹介する.

Development of soft X-ray microscope to elucidate the evolution of organic molecules in space

Yusuke Tamenori^{1*}, Masato Hoshino¹, Norio Watanabe² and Sadao Aoki^{2.3}

Synchrotron-based soft X-ray spectromicroscopy provides chemical images at a spatial resolution better than 100 nm. The purpose of this study is to elucidate the catalytic effect of ice and minerals on the growth of organic matter in solar systems. To that end, we have developed a multi-scale imaging type soft X-ray imaging system. This paper introduces an outline of the analysis method using the synchrotron soft X-ray and the concept and status of the soft X-ray microscope developed in this research.

キーワード:軟X線,X線顕微鏡,結像型X線顕微鏡,XANES soft X-ray, X-ray microscope, Imaging type X-ray microscope, XANES

1. 序論

分光学の分野では、およそ4keVよりも低いエネル ギー領域のX線を軟X線と呼ぶ. 軟X線は物質により 強く吸収されるため、XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure: XANES) と呼ばれるX線吸収分光法 を中心に、古くから電子状態や化学状態の分析手法とし て利用されてきた (Stöhr, 1992). また、この20年の間 に X 線光学技術が大きく進歩したことによって,100 nm 以下に集光された軟 X 線を比較的容易に利用できる ようになってきた.それにより,軟 X 線を利用して微 小領域の電子状態・化学状態を分析することは,現在の 放射光科学では欠かすことができない分析手法の一つと なっている(為則,2018).地球惑星科学の分野でも, XANES とイメージングを組み合わせた化学分析結果 を,この10 年間で数多くに見かけるようになってきた.

*連絡先	Japan Synchrotron Radiation Research Institute,
為則 雄祐	Spectroscopy and Imaging Division, Sayo, Japan
公益財団法人高輝度光科学研究センター,分光・イメージ	2) 筑波大学,数理物質系,物理工学域
ング推進室	University of Tsukuba, Faculty of Pure and Applied
〒679-5198 兵庫県佐用郡光都 1-1-1	Sciences, Department of Applied Physics, Tsukuba, Japan
e-mail : tamenori@spring8.or.jp	3) 一般財団法人総合科学研究機構
1)公益財団法人高輝度光科学研究センター, 分光・イメー	Comprehensive Research Organization for Science and
ジング推進室	Society, Tsuchiura, Japan

その代表的な研究例はスターダスト隕石の分析(藪田, 2009)であろう.他にも,隕石・惑星間塵・彗星塵など の種々の地球外物質に含まれる微小な有機物の化学組成 分析において,放射光軟X線が活躍している(藪田, 2016).

分子雲や原始太陽系星雲においては、鉱物微粒子・ア モルファス氷・ケイ酸塩などの表面は、有機物を成長さ せる重要な反応場であると考えられている.「宇宙分子 進化」では、このような有機物生成環境を実験室で再現 し、実際に有機物が成長している現場をその場観察する ことで、有機物の成長に対する鉱物や氷の触媒効果を明 らかにすることを一つの目標とした.その実現のため、 ここでは、有機物/鉱物/氷の化学状態や組成分布ならび にそれらの相関をその場観察可能な、XANES分析法と X線顕微鏡を組み合わせた新たな軟 X線顕微鏡の開発 を実施した.本稿では、2章で軟 X線を用いる分光法と イメージング計測の概略について解説した後、3章にお いて、我々が本研究で開発した軟 X線顕微鏡の概要と 現状について紹介する.

2. 軟 X 線を用いた分析法

2-1. 軟 X 線を用いる顕微鏡の特徴

一般に, 顕微鏡の空間分解能は照明する光の波長で制 限され, 可視光では 300 nm 程度である. そこで, 可視 光よりも波長が短い X 線を利用することで, より高い 空間分解能で試料を観察することができる. X 線を用 いる顕微鏡の理論的な回折限界は 10 nm 以下であり, 近 年の X 線光学技術の進歩によって, X 線を用いた顕微 鏡の空間分解能は 10 nm 程度に到達している (Mino et al., 2018). また, 軟 X 線の領域では, システムとして整

表1:様々な軟X線顕微鏡とその特徴

備された X 線顕微鏡も市販されており,100 nm 程度の 空間分解能での試料観察は汎用的な分析手法となりつつ ある(Hitchcock et al.,2001).一方,より高い空間分解 能で試料観察ができる顕微鏡に電子顕微鏡がある.電子 線と比較すると,波長が長い X 線は空間分解能では電 子線に劣るものの,透過力が高いことからトモグラ フィーなど試料の内部観察に適している.また,電子線 と比較して照射対象に与える損傷が小さいととともに, 透過率が高いことから試料環境を比較的自由に選べると いう利点もある.軟 X 線は X 線の中では透過力が弱い ものの,それでも電子線と比較すると透過力は高く,反 応セルやヘリウムパスなどの試料環境制御技術の発達に より,電池や触媒反応などのその場観察にも広く利用さ れている(為則,2016).

X線を用いる顕微鏡には、測定手法の違いによってい くつかの種類がある (Guttmann and Bittencourt, 2015). 表1に、主に利用されている軟 X 線顕微鏡の種類をま とめた.現在の軟 X 線顕微鏡の主流は、集光素子を用 いて軟 X 線を微小領域に集光し、焦点位置で試料を走 査しながら画像を取得する走査型の顕微鏡である.軟 X 線領域で広く利用されている STXM (scanning transmission soft X-ray microscopy) は走査型に分類される (Hitchcock et al., 2001). 軟 X 線領域で使用されている 集光素子は主にフレネルゾーンプレート (FZP) であり, 空間分解能は 50~100 nm 程度である. 走査型は, 後に 紹介する顕微分光測定の様に、微少領域の化学的特徴を 高感度で分析することに優れているが、その一方で微小 領域に軟 X 線を集中させるため、有機物や生体試料を 中心に試料の照射損傷が大きな問題となっているととも に (Howells et al., 2009), 測定が終了するまで試料の全 体像が分からないという欠点もある.

種類	密着型	投影型	結像型	走査型
測定配置	光学系は不要. 試料の背面 に密着した検出器で透過光 強度を画像検出器で測定	点光源から発する発散光内 に試料を配置し,投影拡大 像を画像検出器で測定	コンデンサー素子により X線を試料上に集光し, 試 料を透過した X線を結像 素子で検出器上に拡大結像	集光素子により X 線を集 光し,集光点で試料の位置 を走査しながら透過光強度 を測定
特徴	・光学素子が不要	 ・装置が簡便 ・視野が広い 	・高分解能 ・視野が狭い	 ・高分解能 ・微少域の分析に有利
分解能	・約 10 nm (フォトレジスト) ・約 1 μm (シンチレータ+CCD)	・数 100 nm~µm	 ・20~100 nm (結像素子に依存) 	・20 nm~1 μm (集光素子に依存)
本装置	 ・シンチレータ+ CCD (空間分解能は約1µm) 	・測定は可能(未テスト)	 ・FZP による結像 (×280 倍: 200 nm) ・ウォルター鏡による結像	・FZP 集光(200 nm) ・ポリキャピラリ集光(20 μm)

結像型の軟 X 線顕微鏡は,基本的には光学顕微鏡と 同様の光学配置であり,試料を透過した X 線を結像素 子を用いて検出器上に拡大結像して画像を取得する.結 像型顕微鏡では,試料に照射する軟 X 線は極度に集光 していないため,集光 X 線を使用する走査型と比較す ると照射領域の光子密度が低く,照射損傷の低減が期待 できる.また,結像型の X 線顕微鏡は試料像をリアル タイムで観察可能であるため,計測中においても試料の 全体像を視覚的に把握できるとともに,時分割測定や三 次元観察への応用を図りやすいという利点がある.走査 型と同様,軟 X 線の領域でも FZP が結像素子として主 に利用されており,空間分解能は同じく 50~100 nm 程 度である (Mino et al., 2018).

その他,密着型顕微法や投影顕微法などは,試料を透 過した X 線をそのまま画像検出器で観測する手法であ る.装置が単純である一方,空間分解能は検出器の画素 サイズで制限される.一般的に,軟 X 線用の CCD 検出 器などを用いた場合の空間分解能は数 µm 程度である. 光学素子の製作技術が発達した今日では,空間分解能で 劣るために利用される頻度は低いが,光学素子を必要と せず,測定が簡便であるという大きな特徴がある.近年, 放射光光源から得られる光の可干渉性が大きく向上して おり,ホログラフィーやコヒーレント X 線回折など,光 学素子を使用せず,X 線の干渉性を利用した顕微鏡も新 たに注目を集めている.こちらの詳細については,文献 を参照していただきたい (Sakdinwat and Attowood, 2010).

2-2. 軟 X 線吸収分光法から分かること

X線吸収端微細構造(XAFS)分光法とは、X線を励 起源とした吸収分光法の総称である. XAFS スペクト ルには、吸収端付近(~50 eV 程度)に現れる微細構造 と, 吸収端から高エネルギー側に広く現れる振動構造 (1,000 eV 以上)が観察される.両者はそれぞれ区別し て、吸収端近傍 X 線吸収構造(X-ray Absorption Near Edge Structure: XANES) ならびに広域 X 線吸収微細 構造 (Extended X-ray Absorption Fine Structure: EXAFS) と呼ばれる. 軟 X 線の領域では XANES は, NEXAFS (Near Edge X-ray Absorption Fine Structure : XANES)と呼ばれることもある. XANES スペクトル は内殻軌道から空軌道への電子遷移として理解でき、価 数や軌道の対称性といった,対象元素の電子状態・化学 結合状態に関する情報を含んでいる. それに対して, X 線吸収によって放出された電子が周囲の原子によって散 乱され、そうした電子と元の光電子との干渉によって生 じる構造が EXAFS であり、そこには分析対象元素の近傍に配置された原子の構造に関する情報が含まれている.

ここでは XANES に議論を絞り,軟 X 線領域の XANES 分析から得られる情報について紹介する.分子 軌道論に基づいて考えると,軟 X 線の吸収は特定の元 素内殻軌道から非占有軌道への共鳴電子励起として理解 できる.価電子帯とは異なり,内殻領域の電子の束縛エ ネルギーは元素ごとに大きく離散しているため,軟 X 線を利用した吸収分光やその後続過程の分光分析では, 元素選択的に電子状態や化学状態に関する情報が得られ るということが大きな特徴である.XANESでは,測定 した吸収スペクトルには,内殻電子が励起された元素近 傍にある非占有軌道の部分状態密度が反映されている. また,分子軌道の構成は対象元素の価数や対称性によっ て決まることから,XANES 測定から得られるスペクト ルのパターンは,試料の化学状態を識別する"指標"とし て利用することができる (Stöhr, 1992).

X線を用いる顕微鏡の利点の一つは、顕微観察にさま ざまな X 線分析手法を複合的に利用できる点にある. 例えば、上述した XANES 測定とイメージング測定を組 み合わせることにより、特定の元素あるいは化学的特徴 を持つ元素の分布を観察することができる. XANES分 析で得られたスペクトルから特徴的な共鳴励起エネル ギーを選択し、そのエネルギーの軟 X 線を集光してイ メージング測定を行えば、任意の化学状態や価数を持つ 元素分布を選択的に観察することができる. 各元素の吸 収端で特徴的なピークを選んで測定を繰り返すことに よって, 試料中の元素分布のみならず, 化学結合・電子 状態・化学状態などの空間分布を知ることができる (Ade and Stoll, 2009). この様な手法は顕微分光あるいは分光 イメージングなどと呼ばれる. 単純なイメージング測定 が試料の形態のみを観察する白黒写真であるとすると、 分光イメージングから得られる画像は、元素や分子分布 を色づけして観察できるカラー写真として、その違いを 理解することができる.

3. 軟 X 線顕微鏡

3-1. SPring-8 における軟 X 線顕微鏡開発

本研究における軟 X 線顕微鏡の開発は, SPring-8 の BL27SUにおいて実施した.先に紹介した通り,現在の 軟 X 線顕微鏡は, FZP を集光素子として利用した走査 型の顕微鏡である.それに対して,本研究は照射損傷の 影響を受けやすい有機物を主要な観察対象としているこ と、さらに、軟 X 線顕微鏡を化学反応追跡の手段として 利用することを考慮して、ここで開発する装置として結 像型の軟 X 線顕微鏡を選択した. さらに、観察対象と して様々なスケールの粒子を観察可能とするため、必要 な視野や分解能に応じて複数の光学系を簡便に切り替え て利用できる機構の開発を目指した.表1の下段に、本 研究で開発した顕微鏡が適用できるモードを合わせて示 した.本稿では、その中から FZP を結像素子として用 いた結像型顕微鏡、シンチレータ検出器を用いた密着型 顕微鏡、ウォルター鏡を用いたリレータンデム型顕微鏡 について紹介する.

3-2. FZP を結像素子として用いた結像型軟 X 線顕微鏡

図1に, FZPを結像素子として用いた,拡大率200倍の結像型軟X線顕微鏡の概要を示すとともに,実際の装置の概観を図2に示した.対物レンズならびに測定試料は同一の真空槽に導入し,試料ならびに対物レンズの位置調整機器には,真空容器の小型化ならびに正確なアライメント走査の観点から,1台のステージで6軸を独立に制御可能なヘキサポッド型(PI 社製 H-811)を採用した.ヘキサポッドステージは,光軸に対して光学素子の平行移動(X,Y,Z)ならびに回転動作(θ x, θ y, θ z)の6軸の精密調整が可能で,平行移動に対して0.5 μ m,回転動作に対して3.5 μ radの最少駆動量での光学素子の調整が可能である.また,拡大結像された試料像は,



図1:フレネルゾーンプレート(FZP)を結像素子として用いた拡大率200倍の結像型軟X線顕微鏡の概要



図2:フレネルゾーンプレート(FZP)を結像素子として用いた結像型 X 線顕微鏡の外観



図3:(a) フレネルゾーンプレート (FZP) を結像素子として用いた結像型X線顕微鏡によって撮影 された銅メッシュ(#1,000)の試料像.(b, c)メッシュ上の赤および青の矢印部分の立ち上がりか ら評価した空間分解能の測定結果

背面照射型フレームトランスファ CCD 検出器(浜松ホ トニクス製: ORCA II C11090-22BSPL) で検出した. カ メラのピクセルサイズは 13 µm,素子数は 1024×1024 ピクセルである、顕微鏡を構成する全ての機器は、一枚 の光学定盤(1400×4000 mm)で構成されたエアダンパー 付きの除振台上に設置した. すべての機器を一体のス テージ上に配置することで、床振動などによって試料像 がブレる影響を低減できる.分析槽と CCD カメラはそ れぞれ独立の XY キャリヤー上に設置されており, 光軸 に対して独立に位置調整を行うことが可能である.ま た,他のタイプの軟 X 線顕微鏡も,全て本光学定盤上に 搭載できるよう開発を行った. 複数のキャリヤーに光学 素子や検出器を搭載し、キャリヤーの移動によって機器 の入れ替えや、光学素子と検出器間の距離を調整するこ とで、異なる軟 X 線顕微鏡間のセットアップ切替を容 易に行うことを可能とした.

図3に、銅メッシュ(#1,000)を用いた空間分解能評価結果を示した.ここで使用したFZPの最外輪帯は100 nmであり、その他の仕様は図1中に示した.図3(a)は、750.0 eV(鉄のL吸収端付近)の励起光で撮像したメッシュ像であり、メッシュ間隔の計測から実質的な顕微鏡の倍率は285倍と見積もられた.本測定では、照明光学系には特別な光学系を構築せず、ビームラインで得られる発散光をスリットで成形して試料に照射した(平行照明).検出器上では、メッシュの影が試料像とし

て観測されている.メッシュのエッジ部分の立ち上がり として顕微鏡の空間分解能を定義し,立ち上がりの強度 プロファイルを微分することで分解能を評価したとこ ろ,縦・横方向ともに,得られた半値全幅は5ピクセル であった(図3(b)ならびに(c)).顕微鏡の倍率から決 定された検出器の実効画素サイズは45.6 nmであった ことから,ここで開発した軟X線顕微鏡の空間分解能 は約230 nmと見積もられた.図3で示した試料像は2 秒積算して得られたものであるが,300 ms程度まで撮 像時間を早くしても同質の試料像を得ることができた. その結果,FZPを用いる結像型の配置では,約200 nm の空間分解能で,300 ms程度の時間分解能で反応追跡 に利用可能であることが確認された.

次に、薄片化したタイラギ貝の殻を試料とした、顕微 分光測定の例を紹介する(Tamenori and Hoshino, 2018). 図4は、ここではタイラギの殻断面を試料とし、 殻の主成分である炭酸カルシウム中の酸素の化学イメー ジング測定を行った. 図4(a)の吸収スペクトルは、同 一試料に対して、別途測定した XANES スペクトルを示 した. ここで示したスペクトルは、試料全面に軟 X線 を照射して測定したスペクトルであるため、試料中に含 まれる酸素の平均スペクトルである. 図4(b)は SEM で観察した試料像であり、図4(c)には、酸素の吸収端を 利用し、異なる励起エネルギーで観察した試料の透過像 を示した. 試料像は励起エネルギーの変化に対して、濃



図4:(a)酸素の吸収端で測定したタイラギ貝の XANES スペクトル.(b)タイラギ貝断面の SEM 像.(c)タイラギ貝殻の酸素の K 殻吸収端で励起エネルギーを変化させながら測定した軟 X 線顕 微鏡による試料像[イメージングデータは,許可を得て文献(Tamenori and Hoshino, 2018)の図4 を加工して使用した]

淡の変化を示している. 525 eV は酸素の吸収端よりも 低エネルギー側に位置するため、酸素の吸収は起こって いない. そのため得られた試料像はほぼ透明である. 観 察された試料の僅かなコントラストは、主に試料中の炭 素や窒素の吸収によるもとであると考えられる.軟X 線エネルギーを変化させ、540 eV で測定した画像は全 体として陰が濃く、コントラストが高い. このエネル ギーは、酸素の共鳴励起エネルギーと対応していること から、炭酸塩中の酸素の強い吸収によって X 線の透過 量が減衰したものであり、画像の濃淡は炭酸塩の分布を 示していると考えられる. さらに高エネルギー側に変化 させてゆくと,酸素の共鳴吸収領域を通り過ぎるために 再び試料の吸収が低下し、試料が透明に見えていること が確認できる.一方, 試料の上部には全ての励起エネル ギー領域において強い吸収が見られる領域がある.この 部分は殻の外周部に相当し、二枚貝においては殻皮など の有機物の皮膜が存在する部位に対応する、全ての測定 を通して強い吸収が起こり、また濃淡変化を見せないこ とから、酸素よりも低い吸収エネルギーを持つ窒素や炭 素の吸収によるもと推測される. イメージング測定結果 は、外周部にはこれらの元素を主成分とする有機物が多 く存在していることを示しており,二枚貝の構造と整合 した結果となっている.

3-3. シンチレータを用いた密着型軟 X 線顕微鏡

密着型軟 X 線顕微鏡は、レントゲン写真のように試 料と乾板を密着させて透過像を撮像するため, X線光学 素子が不要な軟 X 線顕微鏡として、古くから研究され てきた (Beese et al., 1986). かつての密着型軟 X 線顕微 鏡では、試料の透過像を PMMA などに焼き付けて、後 に SEM や AFM などで読み出す方法が利用されてきた (Beese et al., 1986). この方法では撮像毎に乾板の交換 を必要とし、また、撮像後に乾板からのデータ読み出し も必要であることから、顕微 XAFS 法や時間変化を伴 う試料の様に、連続的な撮像を必要とする分析に適用す ることは困難であった.近年,江島らによって,乾板の 代わりにシンチレータと二次元検出器を用いることで. 密着型軟 X 線顕微鏡を用いた連続撮像が可能となるこ とが、生体試料のその場観察実験によって示された (Ejima et al., 2013). 本研究では, 密着型軟 X 線顕微鏡 を顕微 XAFS 法へとさらに展開し、X 線光学素子を省 略して簡便に広視野かつ µm 分解能で試料を観察するた めの顕微鏡として,密着型軟 X 線顕微鏡の開発を行っ た.

図5に,製作した密着型顕微鏡の概略を示した.表面 に試料を貼り付けた Ce:YAG シンチレータ (Ce ドープ 量:0.1%,厚さ:5μm, Crytur 社製)を, ICF70 のガラ



図5:本研究で開発した密着型軟X線顕微鏡の(a)概観,および(b)光学配置

ス製ビューポートの真空側に固定し、BL27SUのビーム ライン末端に取り付けた. 試料に軟 X 線を照射し, 試 料を透過した軟 X 線をシンチレーター上に投影するこ とによって、 試料の X 線透過像を可視像に変換した. ビューポートの大気側には無限遠補正対物レンズ(ユニ オン光学製:PL-LWDM40x)を配置してシンチレータ 上の試料像を拡大し、チューブレンズ (ユニオン光学製: IPL-TU)を用いて検出器上に結像した. 試料像の撮像 には、科学計測用デジタル CMOS カメラ(浜松ホトニク ス製:ORCA-Flash4.0)を使用した. 顕微 XAFS 測定 時には、カウンター(ツジ電子製:CT08-01C)から出力 される TTL 信号をトリガーとして CMOS 検出器の撮 像を制御した. 目的元素の吸収端近傍で励起エネルギー を掃引しながら連続的に試料像を撮像し、画像解析ソフ トウェア (Image]) のスタックモードを利用して、特定 領域のX線透過強度を算出することで、顕微 XAFS ス ペクトルを得るシステムを構築した.

図6に、450.0 eVの励起光で撮像した銅メッシュ (#1,500)の試料像を示した.先ほどと同様に強度プロ ファイルの微分から分解能を評価したところ、得られた 半値全幅は約0.9 µmであった.使用した対物レンズの 仕様から期待される回折限界は0.7 µmであり、ほぼ設 計通りの性能が達成された.空間分解能が、若干理論値 よりも低下しているのは、シンチレータ内での可視光の にじみによるものであると推測している.また、顕微鏡 の視野は約300 µmであり、先に紹介した FZPを用いた 結像型顕微鏡と比較すると、約10 倍の視野を持ってい ることが確認された. FZP を用いる結像型顕微鏡が高 精細で微少領域を観察するための顕微鏡とすると,本顕 微鏡は中程度(µm 程度)で広視野の試料を観察できる 顕微鏡に位置づけることができる.こちらも,一枚の画 像を 300 ms 程度で撮像可能であることから,両顕微鏡 を使い分けることでマルチスケールで試料観察可能であ ることが確認された.

3-4. ウォルター鏡を用いたリレータンデム型軟 X 線顕 微鏡

多くの軟 X 線顕微鏡において,現在使用されている 光学素子の主流は FZP であるが,FZP には色収差とい う特徴がある. 色収差があると,光学素子に入射する X 線の波長に応じて,焦点距離が変化する.従って,FZP を光学素子として用いる STXM などの軟 X 線顕微鏡 は,XANES など励起エネルギーを変化させる分析手法 と組み合わせて使用した場合,X線の集光位置の変化に 合わせて試料位置を調整する必要がある.一般的な STXM では,試料ならびに光学素子の位置をレーザー 干渉計で計測し,色収差による焦点位置の変化を補正し ながら測定している (Kilcouyne et al, 2003).

本研究では、結像素子として色収差をもたないウォル ター鏡を使用し、吸収分光測定と組み合わせても焦点位 置の補正を必要としない軟 X 線顕微鏡の開発も試みた. アッベの正弦条件を満足するウォルター鏡は、理想的な 光学素子であることは古くから知られているが、その加 工の困難さから広く普及するには至っていない.近年で



図 6:(a) 密着型顕微鏡によって撮影された銅メッシュ(#1,500)の試料像と(b) 白枠部分の拡大 図.(c, d) メッシュ上の赤および青の矢印部分の立ち上がりから評価した空間分解能の測定結果



図7: (a) 本研究で開発したリレータンデム型の結像型軟 X 線顕微鏡の概要. (b) 放射光軟 X 線を光源として測 定したメッシュの32 倍拡大像. (c) Xe ランプを光源として測定した, メッシュの1,000 倍拡大像.

は、硬X線領域で開発された高精度な光学素子の研磨 技術を応用し、ウォルター鏡やそれに類似する形状を有 する光学素子の開発も活発に行われる様になっている. また、ウォルター鏡を直列に設置するタンデム配置によ り、短い光路長で大きな拡大率を実現できる手法が提唱 され、その実証実験が行われている(星野, 2008).本課 題では、ウォルター鏡をリレータンデム型に配置した軟 X線顕微鏡を構築し、100 nm以下の空間分解能で、試料 の軟X線吸収分光測定可能なシステムの開発を試みた。

図7(a) に、本研究で開発したリレータンデム型の結 像型軟X線顕微鏡の概要を示した.ここでは、32倍の 倍率を持つウォルター鏡をタンデムに配置した、リレー タンデム方式により1,000倍の拡大率を持つ顕微鏡の構 築を目指した.リレータンデム方式で顕微鏡を構築した 場合,最終的な拡大率は二つのウォルター鏡の倍率の積 (32×32)で得られる一方,装置の全長はおおよそ二つの ウォルター鏡の物点-像面間距離の和となるため,コン パクトな光学系で大きな拡大率を得ることができる.例 えば,本開発で使用するものと同等のウォルター鏡を使 用する場合,単一のミラーで1,000倍の拡大率を得るた めには顕微鏡の全長が約40m必要であるのに対して, 32倍のミラーをリレータンデムに配置することで,約3 mの距離で1,000倍の拡大率が得られることが,星野に よって示されている(星野,2008).特に,装置を真空環 境に置く必要がある軟X線の領域では,コンパクトに 拡大率が高い顕微鏡を構築できることは大きな利点であ る.

図7(b) に、キセノンランプを光源として取得したリ レータンデム型顕微鏡の試料像を示した. 試料として銅 メッシュ(#1,000)を用い,一段目の顕微鏡の結像位置 で撮像したメッシュ像および、リレータンデム配置で取 得した1,000 倍の拡大のメッシュ像を示した. 32 倍の 拡大像が得られる初段の結像位置ではメッシュの構造が 確認できるが、1,000 倍の拡大位置では拡大率が大きい ためワイヤーの一部のみが観測されている. 試料像上の 白い影は検出器に入射した散乱光である. 可視光による 結像テストによって、1,000 倍の拡大率を持つリレータ ンデム型顕微鏡の光学系が機能していることは確認でき た. しかしながら、同じ配置で放射光軟 X 線を用いた 結像テストを実施したところ、32倍拡大の位置では試料 像を確認できたものの, 1,000 倍拡大の位置では強度不 足によりメッシュ像の取得には至らなかった. 今後, 照 明光学系を改良してより入射光強度を向上させる他、先 に紹介したシンチレータを用いた顕微鏡をリレータンデ ムの二段目に配置して顕微鏡の検出感度を向上させるな どの改良を行い、リレータンデム型顕微鏡の完成を目指 す予定である.

4. まとめ

本稿では、「宇宙分子進化」で開発した軟 X 線顕微鏡 の概要について紹介した.これまでの軟 X 線顕微鏡は 主に集光した軟 X 線を利用する走査型であり,結像型 の軟 X 線顕微鏡は開発例が少ない.特に,硬 X 線と同 様に,様々な光学系を組み合わせたマルチスケールでの 顕微鏡システムの開発は他に例が無く,本装置の大きな 特徴の一つである.まだ一部開発要素を残しているも の, 軟X線顕微鏡としてほぼ所定の性能を達成しており, 今後は制御システムやデータ解析環境を整備し, 利用を開始する予定である.

5. 謝辞

タイラギ貝の薄片試料を作成して頂いた三宅 亮准教 授(京都大学),密着型顕微鏡の開発に対して数々の有益 な技術アドバイスをいただいた江島 丈雄准教授(東北 大学・多元物質科学研究所),ならびに,軟X線顕微鏡 の開発に協力いただいた東山 将弘氏(高輝度光科学研 究センター/JASRI)に感謝申し上げる.本研究は,科学 研究費補助金・新学術研究領域「宇宙分子進化」(課題番 号:25108003)の支援のもと実施した.また,本研究の 放射光実験は,大型放射光施設 SPring-8 の BL27SU に おいて,課題選定委員会の承認により実施した(実験課 題番号:2019A1328,2018B2085,2018A1119,2017B1140, 2016B1133, 2016A1835, 2015B1984, 2015A2039, 2014B2055).

参考文献

- Ade, H. and H. Stoll (2009) Near-edge X-ray absorption finestructure microscopy of organic and magnetic materials. *Nature Materials*, 8, 281–290.
- Beese, L., Feder, R. and Sayre, D. (1986) CONTACT X-RAY MICROSCOPY A New Technique for Imaging Cellular Fine Structure. *Biophys J.*, 49, 259–266.
- Ejima, T., Neichi, Y., Ishida, F. and Yanagihara M. (2013) Development of Soft X-ray Contact-type Microscope and Application to Micro-spectroscopy in Water-window. *J. Phys.: Conf. Ser.*, **463**, 012055.
- Guttmann, P. and Bittencourt, C. (2015) Overview of nanoscale NEXAFS performed with soft X-ray microscopes. J. Nanotechnol., 6, 595-604.
- Hitchcock, A. P., Koprinarov, I., Tyliszczak, T., Rightor, E. G., Mitchell, G. E., Dineen, M. T., Hayes, F., Lidy, W., Priester, R. D., Urquhart, S. G., Smith, A. P. and Ade, H. (2001) Optimization of scanning transmission X-ray microscopy for the identification and quantitation of reinforcing particles in polyurethanes. *Ultramicroscopy*, 88, 33-49.
- 星野真人(2008)ウォルター鏡を用いた三次元イメージング X線顕微鏡の開発.筑波大学,博士論文.
- Howells, M. R., Hitchcock, A. P. and Jacobsen, C. J., (2009) Introduction: Special issue on radiation damage. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **170**, 1–3.
- Kilcoyne, A. L. D., Tyliszczak, T., Steele, W. F., Fakra, S., Hitchcock, P., Franck, K., Anderson, E., Harteneck, B., Rightor, E. G., Mitchell, G. E., Hitchcock, A. P., Yang, L.,

Warwick T. and Ade, H. (2003) Interferometer-controlled scanning transmission X-ray microscopes at the Advanced Light Source. *J. Synchrotron Rad.*, **10** 125–136.

- Mino, L., Borfecchia, E., Segura-Ruiz, J., Giannini, C., Martinez-Criado, G. and Lamberti, C. (2018) Materials characterization by synchrotron x-ray microprobes and nanoprobes. *Rev. Mod. Phys.*, **90**, 025007.
- Sakdinawat, A. and Attwood, D. (2010) Nanoscale X-ray imaging. *Nature Photonics*, 4, 840–848.
- Stöhr, J. (1992) NEXAFS Spectroscopy. Springer, Berlin.
- 為則雄祐 (2016) 軟 X 線分光法を利用した in-situ/operando 分析の進展. J. Vac. Soc. Jpn. (日本真空学会誌), 59, 333-340.

- Tamenori, Y. and Hoshino, M. (2018) Development of the fullfield imaging microscope for nanoscale analysis with minimal radiation damage. SPring-8 Section C: Technical Report, 6, 383–387.
- 為則雄祐 (2018) 試料環境が開いた軟 X 線利用の新天地. 放 射光, **31**, 93-101.
- 藪田ひかる(2009) 走査型透過 X 線顕微鏡を用いた隕石・彗 星塵有機物の μ-XANES 分析.地球化学, **43**, 155-168.
- 藪田ひかる(2016) 走査型透過 X 線顕微鏡を用いた宇宙物質 科学と材料科学の連繫:「はやぶさ」のサンプルキャッ チャーから回収された未知炭素微粒子の起源推定を例とし て. 放射光, 29, 303-312.

フォルステライトおよびアモルファス Mg₂SiO₄の X 線吸収分光

高橋 修1)*

2019年10月21日受付, 2019年11月7日受理

X線吸収分光法(XAS)は電子状態を反映した物質の構造に敏感な測定法である.本稿ではフォル ステライトおよびアモルファス Mg2SiO4,さらに表面敏感な {001}, {010}, {100} 面の Mg K 端の吸 収端近傍の XAS スペクトルについて紹介する.また実験スペクトルは密度汎関数法による理論スペ クトルとよい一致を示す.さらに 11 種類の安定なフォルステライト表面の表面エネルギーを算出し, 0 K における平衡形を求めた.

Amorphous state and surface structure of forsterite: X-ray absorption spectroscopy (XAS) and theoretical calculations

Osamu Takahashi¹

The electronic structure of forsterite and its amorphous state were investigated using soft XAS at the Mg Kedge. The experimental spectra were reproduced theoretically using density functional theory (DFT) calculations. Surface-sensitive XAS spectra for the {001}, {010}, and {100} surfaces were also observed. We found that the observed spectra were surface-sensitive at the Mg K-edge, and the present study demonstrates that XAS is a powerful tool for studying silicate compounds. Furthermore, surface energies for all of forsterite's flat surface were estimated using DFT. The equilibrium form of forsterite at 0 K was also predicted.

キーワード:フォルステライト,結晶,アモルファス,XAS,第一原理計算 Forsterite, crystal, amorphous, XAS, first-principles calculation

1. はじめに

惑星系の形成過程を理解する上で、その主要構成物質 の性質を理解することは重要であろう.ケイ酸塩のうち の1つであるフォルステライトは化学式 Mg2SiO4 で表 され、その構成原子どれもが宇宙空間中において存在量 が多いことからもその重要性が理解できる.実際、星間

高橋 修

広島大学大学院理学研究科化学専攻

1) 広島大学大学院理学研究科化学専攻

Department of Chemistry, Graduate School of Science, Hiroshima University, Higashi-Hiroshima, Japan 塵として、また赤外線天体観測により、若い星や晩期型
 星の星周領域において多量のフォルステライトが観測されている(Waters et al., 1996; Molster et al., 2002;
 Waelkens et al., 1996; Meeus et al., 2001).

また,分子雲などではフォルステライト表面に水素, 水,その他有機物が吸着し,化学反応場を提供すること が期待される.まず基礎情報を把握するため,固体の内 部を意味するバルクの構造,表面構造を原子レベルで理 解する意義がある.

X線吸収分光法(XAS)は非破壊分析手法の1つであ る.元素を選択して励起が可能であり,励起原子周辺の 電子状態を反映した物質の構造情報を提供する.つま り,励起原子種周辺の構造および化学状態を知ることが でき,今日ではSPring-8のような大型放射光施設を用 いた一般的な測定手法となった.カナダのLiらは,SiK 端において,フォルステライトを含むいくつかのケイ酸

^{*}連絡先

^{〒739-8526} 広島県東広島市鏡山1-3-1

e-mail : shu@hiroshima-u.ac.jp

塩の XAS スペクトルを報告した(Li et al., 1995). 原子 レベルにおいてイオンの構造を明らかにするためには理 論計算が必要である.Wuらは、散乱理論を用いてフォ ルステライトやファイアライト(Fe₂SiO₄)の XAS スペ クトルを報告した(Wu et al., 1996).さらに同じグルー プにより、オリビン鉱物の Mg K 端, Fe K 端の XAS 実 験スペクトルを報告した(Wu et al., 2004).Thompson らはエンスタタイト(MgSiO₃)、フォルステライトの Mg K 端, Si K 端の XAS スペクトルを報告した (Thompson, 2008).Garvie らは、電子エネルギー損失 分光法(EELS)により、フォルステライトの O K 端の XAS を報告した(Garvie, 2009).Winkler らは、理論計 算により、フォルステライトの O K 端の EELS スペク トルを報告した(Winkler et al., 2013).

これらの研究を受け、原子レベルにおけるフォルステ ライト、そのアモルファス状態の構造を実験的、理論的 に明らかにする.我々はフォルステライトのO, Mg, Si K 端全ての XAS スペクトルをバルクにおいて結晶とア モルファス状態に対し、さらに結晶表面の XAS を一連 の測定において行った.さらに第一原理計算によるモデ ル計算と比較し、原子レベルの描像を明らかにする.本 解説では Mg K 端の結果について述べる.他のエネル ギー領域のスペクトルについては文献(Takahashi et al., 2018)を参照してほしい.

さらに,結晶の表面を特徴づける物理量として表面エ ネルギーがある.フォルステライトの表面エネルギーに ついて古くから研究されているが,本研究では第一原理 に基づく理論計算によって,安定な11種類の表面の表 面エネルギーを算出した.

2. フォルステライトの結晶構造,表面構造

フォルステライトの結晶構造は古くから知られている (Yoder and Sahama, 1957; Hazen, 1976; Fujino et al., 1981). 具体的には直方晶系,空間群 *Pbnm* に属し,単 位格子中に Mg₂SiO₄を4単位分含む.格子定数は 298K, 0.1 MPa の条件下でそれぞれ *a*=4.752 Å, *b*= 10.193 Å, and *c*=5.977 Å である (Hazen, 1976). Si 原 子は4つの酸素原子に囲まれ正四面体に近い構造を,ま た Mg 原子は6つの酸素原子に囲まれ正八面体に近い構 造を形成する.

表面構造についても報告例は多い.結晶構造の特徴だけから期待される結晶の形状として構造形がある. Hartman らの Periodic Bond Chain (PBC) 理論(Hartman and Perdok, 1955)を用い, 't Hart はフォルステライト (オリビン)の構造形態について報告した ('t Hart, 1978b). PBC 理論によると、結晶表面は強い周期的な 結合鎖 (PBC; periodic bond chain) の数により, PBC を 2本以上含む面を F (flat) 面, 1本含む面を S (stepped) 面, PBC を含まない面を K (kinked) 面に分類される. フォルステライトの場合, {010} 面をはじめ, 11 種類の F面が存在する.また、表面エネルギーの総和が最小と なる形が平衡形である.現在ではさまざまな計算レベル で表面エネルギーを評価でき、結晶の構造形態について 議論されている. 't Hart は PBC 理論をもとにアタッチ メントエネルギーを求めることにより, 平衡形と成長形 を求めた ('t Hart, 1978a). また de Leeuw らは固体の Born モデルに基づくシミュレーションにより、フォル ステライトの主要な結晶面について表面エネルギーを計 算した (de Leeuw et al., 2000). さらに Bruno らは第一 原理レベルでフォルステライトの7つの結晶面について 表面エネルギーを計算し、真空中、0K状態における平 衡形を求めた(Bruno et al., 2014). 彼らはガウス型基底 に基づくコードで周期境界条件を考慮し計算を行ってい る.

3. XAS 測定および第一原理計算

フォルステライト結晶および {100}, {010}, {001} 結 晶面を切り出した結晶は㈱オキサイドより購入したもの を用いた.このフォルステライト単結晶は Czochralski 法によって作成されている.また,結晶の配向は X 線 回折計を用いて決定した.なお試料はダイアモンドスラ イサーを用いて切り出しを行っている.粉末状の試料 は、単結晶試料を砕くことによって作製した.走査電子 顕微鏡 (SEM) 像によると、平均粒子サイズは約 100 nm であった.アモルファス Mg2SiO4 の粉末は誘導熱プラ ズマ (ITP) 法を用いて作成した.透過電子顕微鏡 (TEM) 像によると、作成された粉末の平均粒子サイズ は約 70 nm であった (Takahashi et al., 2018).

XAS 測定は兵庫県西播磨にある大型放射光施設 SPring-8の軟X線光化学ビームラインBL27SUを用い 行われた.本ビームラインのエネルギー領域は0.17~ 2.2 keVであり,O端(約540 eV),Mg端(約1300 eV), Si端(約1800 eV)全ての範囲をカバーする.励起エネ ルギーの解像度はOK端において70 meVに設定した. 試料への光子の流量は0.55 keVにおいて1x10¹¹ photon/sである.ほとんどのXASスペクトルの測定は 部分蛍光収量法(PFY; partial fluorescence yield 法)に よって行い,アモルファス Mg2SiO4の測定では全電子収
量法(TEY; total electron yield) も行った.前者はバル クの情報を反映するのに対し,後者は表面の情報を反映 する.

近年の計算機の進歩および計算アルゴリズム及びコードの開発により,経験的なパラメータを用いることなく 原子分子レベルにおける理論計算が可能となった.基礎 方程式はシュレディンガー方程式である.物理物性分野 ではこれを"第一原理計算",また化学分野では"分子軌道 計算"と呼び,両者は同義である.波動関数は関数形の わかった基底関数で展開されて表現されるのが常である が,前者は平面波基底を用いるのに対し,後者はガウス 型関数を用いる.

さて、本研究は結晶がターゲットであるため、平面波 基底のコードを適用する.結晶及び表面の構造は密度汎 関数法に基づく第一原理計算コード VASP (Kresse and Furthmüller, 1996b, a; Hafner, 2008) を用い, 構造最適化 を行った. 平面波のカットオフエネルギーは 900 eV と し, 交換相関ポテンシャルは Perdew, Bruke, Ernzerhof の交換相関汎関数(Perdew et al., 1996; 1997) を用い, 擬ポテンシャルとして PAW (projector augmented-wave) 法(Blöchl, 1994; Kresse and Joubert, 1999) を用いた. k 点サンプリングは Monkhorst-Pack 法 (Monkhorst and Pack 1976) によってサンプリングし, エネルギーが収束するまで増やした.本研究では (9,9, 9) 点で十分であった. アモルファス Mg2SiO4 の構造は 以前深澤らによって古典動力学計算(MD)法を用いて 作成されたものを用いた (Ikeda-Fukazawa, 2016). 図1 にフォルステライトの結晶構造,アモルファス Mg2SiO4 の構造を示す.

得られた構造を使い,第一原理計算コード Quantum-ESPRESSO (Barone et al., 2009; Giannozzi et al., 2009) を用いて XAS スペクトル計算を行った.結晶構造につ いて,単位格子内の結晶学的に独立な原子種に対し (Mg の場合は2種類),スペクトル計算を行った.アモルファ ス状態について, 励起する Mg 原子をランダムに選択し, その原子を中心にして 11.2×7.5×18.5 Å³のボックス 内に含まれる原子(140~160 個)で構成されるクラスタ を作成し,スペクトル計算に用いた.このような計算を 約30通り行い,スペクトルを積算した.なお,ボックス サイズはスペクトル形状がボックスサイズに大きく依存 しなくなるなるまでサイズを大きくしていき,上の値を 求めている.表面の XAS スペクトルは,表面1構造単 位(Mg2SiO4)に含まれる各原子種に対しスペクトル計 算を行い,それらの総和を求めた.

フォルステライトの表面エネルギーを VASP を用い て計算した.先行研究では主要な 7 つの F 面について 検討されていたが,本研究では't Hart によって報告さ れた 11 種類の F 面と,XAS 計算で用いた {100} 面につ いても求めた.交換相関汎関数,擬ポテンシャルは上の 結晶の計算と同じものを用いた.Monkhorst-Pack 法に よる k 点サンプリングは,求めようとする表面を xy 平 面とした場合,(3,3,1) と (5,5,1) について検討し た.

表面の切断についてはかなり慎重に行う必要がある. 表面のモデルとして,スラブモデルを適用した.つまり, xy 平面方向には周期境界条件を科し, z 軸方向には一定 の大きさの真空状態を設置したボックスを作成する.本 研究では約15Åとした.まず原子間の結合エネルギー について, Mg-O 結合より Si-O 結合の方が大きいため, Mg-O 結合のみを切断するように切断面を選択する.ま た同じ {010} 面であっても,切断する位置で表面エネル ギーが変わってくる.本研究ではそれぞれの面に対し 10通りの切断方法を検討し,最も表面エネルギーの小さ くなる切断面を選び出す.さらに真空状態に接する面に 対し Mg の数が異なる場合, Mg の位置依存性を検討し, 最も表面エネルギーが小さくなる配置を選び出した.な お,0K における表面エネルギーγは次式で定義される (Bruno et al., 2014).



図1: (a) フォルステライト, (b) アモルファス Mg₂SiO₄ の構造. ((Takahashi et al., 2018) の図 1を一部修正)

Figure 1 : Structures of (a) forsterite and (b) amorphous Mg₂SiO₄.



図2: Mg K 端のフォルステライトおよびアモルファス状態の XAS スペクトル. (a) 実験,(b) 計算. アモルファス状態の実験スペクトル中の TEY は全電子収量スペクトル, PFY は部分蛍光収量 スペクトルを示す.((Takahashi et al., 2018)の図2を一部修正) Figure 2: XAS spectra of forsterite at the Mg K edge. (a) Experimental and (b) calculated spectra are listed in the left and right panels.

$$\gamma = \lim_{n \to \infty} E_s(n) = \lim_{n \to \infty} \frac{E(n)_{\text{slab}} - nE_{\text{bulk}}}{2A}$$

ただし, $E(n)_{slab}$ は n 層スラブモデルのエネルギー, E_{bulk} はバルク状態のエネルギー, Aはスラブモデルの単 位格子の表面積, n は層の数である.真空状態に接して いる面は上下 2 つあるので 2 で割ってある.層の数 nは (n-1)層の表面エネルギーと比べ誤差が 2%以内に なるまで計算をすすめた.なお,計算に用いた各表面の 構造は補足資料として別途掲載する.

4. XAS スペクトル

本報では Mg 端の結果を示す. 図2に Mg K 端のフォ ルステライト及びアモルファス Mg₂SiO₄ の XAS スペク トルを示す. 観測されたスペクトルは Wu ら, Thompson らのものとよく一致している. 結晶におい て,特徴的なピーク A-D があり, また 1308 eV におい て小さなピークが見られる. アモルファス状態では構造 の乱れ,つまりマグネシウム周りの6 配位構造の乱れを 反映し,スペクトルはなめらかになっており,特にピー ク D は消失してしまっている.また,アモルファス状態では TEY と PFY に大きな違いは見られなかった.

計算スペクトルは実験スペクトルで得られる特徴を反 映している. なお,計算スペクトルは内殻正孔存在下に おけるフェルミレベルを0として図示している.単位格 子内に2つの異なる6配位のMgサイトが存在すること がすでに知られている.これらをそれぞれMgl,Mg2 とすると,Mg1は9.0eVのところで鋭いピークが存在 するのに対し,Mg2は幅広い吸収構造を示す.アモル ファス構造のスペクトルは5~10eVの範囲で2つの大 きなピークが残るが,構造の乱れを反映しスペクトルの 構造が失われていく.

図3にフォルステライト {001}, {010}, {100} 表面の XASスペクトルを示す.また入射光において,光の進 行方向に対して水平偏光 (horizontal)か,垂直偏光 (vertical)かを選択することができる.入射光による違 いは偏光面に対する Mg-O 距離依存性を反映している. しかし,実験的に最表面の結合情報のみをスペクトルに 反映させるのはきわめて難しく,一部はバルクの情報も 混入していると思われる.



図3: MgK端の {001}, {010}, {100} 表面のフォルステライトのXASスペクトル. (a) 実験, (b) 計算. サンプルに対する入射光の変更ベクトルの向きは実験スペクトル中に示す. ((Takahashi et al., 2018) の図5を一部修正)

Figure 3 : XAS spectra of forsterite for {001}, {010}, and {100} clean surfaces at the Mg K edge. (a) Experimental and (b) calculated spectra are listed in the left and right panels. Blue and red lines show spectra with horizontal and vertical polarized vectors of incident light, respectively.

	Surface effergy		or crystar surface	of forsterne.	
表面	This work $^{\left(a\right) }$	This work $^{(b)}$	De Leeuw	Bruno	
{120}	1.13	1.13	1.56	1.36	
{010}	1.25	1.25	1.28	1.22	
{130}	1.32	1.31			
{112}	1.33	1.33			
{001}	1.48	1.48	1.74	1.78	
$\{111\}$	1.53	1.53	1.81	1.84	
{110}	1.58	1.58	1.96	2.18	
{132}	1.60	1.59			
{021}	1.64	1.62	1.94	1.90	
{121}	1.80	1.80			
{101}	2.00	1.99	1.88	1.78	
{100}	2.11	2.11			

表1:0Kにおけるフォルステライト表面の表面エネルギー(単位 J m⁻²) Table 1:Surface energy at 0K (in J m⁻²) of crystal surface of forsterite

^(a)k 点サンプリング数は(3, 3, 1)

^(b)k 点サンプリング数は(5, 5, 1)

5. フォルステライトの表面エネルギー

表1にフォルステライト {001}, {010}, {100} 表面の 理論計算による表面エネルギーを示す。2種類のk点サ ンプリング法について検討したが,大きな依存性はなく, k 点数に対し十分収束していると思われる。先行研究 (de Leeuw et al., 2000; Bruno et al., 2014) との大きな違 いは、最も表面エネルギーの小さな表面は {010} 面では なく、 {120} 面となったことである. 単純に {120} 面で 切断した平面を使用すると上下の真空状態に接している Mg 原子の数が異なる.これでは真空状態に接している それぞれの面で表面エネルギーが異なってしまい、正し い表面エネルギーの算出が困難となる.表1は上下に対 しバランスよく Mg 原子を配置し表面エネルギーを求め た結果である. {120} 面の場合と同様の状況が {001} 面, |021| 面, |110| 面, |111| 面に対して生じた. 実際, 本研究によるこれら5つの表面の表面エネルギーは先行 研究のものよりかなり低く見積もられている.一方, {010} 面, {101} 面ではこのような事情は生じず, 先行 研究とよく一致する.

得られた表面エネルギーを使って得られるフォルステ ライトの真空中,0K状態における平衡形を図4に示す. 平衡形は界面の自由エネルギーを最小にする形として求 められる(Gibbs 1928).比較のためBrunoらの表面エ ネルギーを用いて作成した平衡形も示した.計算によっ て予想される平衡形は実測の結晶形(Watson et al., 1997)とは条件が異なるため必ずしも一致しないことを 注意しておく.さらにそれぞれの面の面積比より求めた Morphological Relevance Index(MRI)を表2に示す. De Leeuw, Bruno らの計算には {112} 面が考慮されてお

表 2: フォルステライトの結晶表面を用いて算出した0Kに おける Morphological relevance Index (MRI). Table 2: Morphological relevance index (MRI) at 0K (%) of

crystal surfaces of forsterite.					
surface	This work $^{\left(a\right) }$	De Leeuw	Bruno		
{120}	43.6	25.5	37.0		
{010}	12.6	24.9	21.7		
{130}	0.0	0.0	0.0		
{112}	40.3	0.0	0.0		
{001}	1.6	16.2	15.8		
{110}	0.0	0.0	0.0		
{111}	0.0	25.6	8.2		
{121}	0.0	0.0	0.0		
{132}	0.0	0.0	0.0		
{021}	1.8	3.8	5.1		
{101}	0.0	4.0	12.0		

^(a)k 点サンプリング(5, 5, 1)の場合

らず, MRI はゼロとなっている.本研究では {112} 面の 表面エネルギーが比較的低く算出されたため, MRI の値 が大きく算出されたものと思われる.また {001} 面の MRI は相対的に下がり,さらに {111} 面はほぼゼロと なった.

6. おわりに

本解説では、フォルステライト、アモルファス Mg₂SiO₄、および表面の構造を調べるため、軟X線吸収 分光法と理論計算を組み合わせ総合的に行った.ここで は Mg K 端の例を示したが、OK 端、Si K 端においても 同様の情報は得られており、これらを合わせて議論して いくことで、フォルステライトの原子分子レベルの構造 論を展開していくことが可能である.理論計算による XAS スペクトルは結晶、アモルファス、そして検討した



図4:フォルステライトの0Kにおける平衡形. (a) 本研究によるもの, (b) Bruno らによるもの (Bruno et al., 2014).

Figure 4 : Equilibrium form of forsterite at 0 K with (a) surface energy values from this work and (b) calculated by Bruno et al. (Bruno et al., 2014)

3つの結晶表面全てにおいて実測スペクトルとよい一致 を示した.実測スペクトルと理論解析を融合して行うこ とで,鉱物の構造の詳細を調べることができる.

フォルステライトの表面エネルギーを第一原理レベル で再検討した.今まで検討されていなかった4つのF 面と,先行研究において表面の切り出し方が必ずしもよ くなかったものに対して表面エネルギーを再評価するこ とができた.現在はソフトウェアが発達しており,表面 の切り出しは比較的容易に行うことができるが,それで は真空状態に接する上下2面の状態が異なってくる場合 があり,注意を要する.

表面の状態がわかってきたので,H₂O,H,COなどの 分子の表面への吸着過程へ研究をシフトさせていくこと ができる.実験手法による研究の展開のみならず,第一 原理レベルの計算科学シミュレーションはますます重要 になるに違いない.

謝辞

本研究は,文部科学省科学研究費補助金新学術領域(研 究領域提案型)「宇宙における分子進化:星間雲から原子 惑星系へ」(研究課題/領域番号 25108003)の支援を受け て実施した.本研究を行うにあたり,京都大学大学院理 学研究科の土山明教授(現在の所属は立命館大学総合科 学技術研究機構および中国科学院广州地球化学研究所) には貴重なご助言をいただいた.SPring-8における XAS 測定は JASRI/SPring-8 の為則雄祐博士にご協力 いただいた.フォルステライトのアモルファス状態の構 造は明治大学理工学部深澤倫子教授よりご提供いただいた.本研究で実施した理論計算の一部は,自然科学研究 機構岡崎共通研究施設計算科学研究センター,九州大学 情報基盤研究開発センターの計算機を使用した.XAS 測定は,SPring-8 BL27SU(課題番号 2014B2055, 2015A2039, 2015B1984, 2016B1133, 2017B1140, 2017B1151)で行われた.

参考文献

- Barone, V., M. Casarin, D. Forrer, M. Pavone, M. Sambi, and A. Vittadini (2009) Role and effective treatment of dispersive forces in materials: Polyethylene and graphite crystals as test cases. *J. Comput. Chem.*, **30**, 934–939.
- Blöchl, P. E. (1994) Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, **50**, 17953–17979.
- Bruno, M., F. R. Massaro, M. Prencipe, R. Demichelis, M. De La Pierre, and F. Nestola (2014) Ab Initio Calculations of the Main Crystal Surfaces of Forsterite (Mg₂SiO₄): A Preliminary Study to Understand the Nature of Geochemical Processes at the Olivine Interface. J. Phys. Chem. C, 118, 2498–2506.
- de Leeuw, H. N, C. S. Parker, A. C. R. Catlow, and D. G. Price (2000) Modelling the effect of water on the surface structure and stability of forsterite. *Phys. Chem. Miner.*, 27, 332-341.
- Fujino K, S. Sasaki, Y. Takeuchi, and R. Sadanaga (1981) X-ray determination of electron distributions in forsterite, fayalite and tephroite. *Acta Crystallogr. Sect. B*, **37**, 513–518.
- Garvie, L. A. J. (2009) Can electron energy-loss spectroscopy (EELS) be used to quantify hydrogen in minerals from the

O K edge? Am. Mineral., 95, 92-97.

- Giannozzi, P., S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, et al. (2009) QUANTUM ESPRESSO: a modular and opensource software project for quantum simulations of materials. J. Phys.: Condens. Matter., 21, 395502.
- Gibbs, J. W. (1928) Collected Works. Longman, New York
- Hafner, J. (2008) Ab-initio simulations of materials using VASP: Density-functional theory and beyond. J. Comput. Chem., 29, 2044–2078.
- Hartman, P. and W. G. Perdok (1955) On the relations between structure and morphology of crystals. I. Acta Crystallogr., 8, 49–52.
- Hazen, R. M. (1976) Effects of temperature and pressure on the crystal structure of forsterite. Am. Mineral., 61, 1280–1293.
- Ikeda-Fukazawa, T. (2016) Molecular dynamical investigations for effect on temperature history of forsterite glass structure. J. Soc. Inorg. Mater. Jpn., 23, 130–135.
- Kresse, G. and J. Furthmüller (1996a) Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Comput. Mater. Sci.*, 6, 15–50.
- Kresse, G. and J. Furthmüller (1996b) Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B*, **54**, 11169–11186.
- Kresse, G. and D. Joubert (1999) From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, **59**,1758–1775.
- Li, D., G. M. Bancroft, M. E. Fleet, and X. H. Feng (1995) Silicon K-edge XANES spectra of silicate minerals. *Phys. Chem. Mineral.*, 22, 115–122.
- Meeus, G., L. B. F. M. Waters, J. Bouwman, M. E. van den Ancker, C. Waelkens, and K. Malfait (2001) ISO spectroscopy of circumstellar dust in 14 Herbig Ae/Be systems: Towards an understanding of dust processing. *Astron. Astrophys.*, **365**, 476–490.
- Molster, F. J., L. B. F. M. Waters, A. G. G. M. Tielens, and M. J. Barlow (2002) Crystalline silicate dust around evolved stars. *Astron. Astrophys.*, 382, 184–221.
- Monkhorst, H. J. and J. D. Pack (1976) Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*, 13, 5188–5192.
- Perdew, J. P., K. Burke, and M. Ernzerhof (1996) Generalized

Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3865–3868.

- Perdew, J. P., K. Burke, and M. Ernzerhof (1997) Generalized Gradient Approximation Made Simple Phys. Rev. Lett., 77, 3865 (1996)]. Phys. Rev. Lett., 78, 1396–1396.
- 't Hart, J. (1978a) The structural morphology of olivine. II. A quantitative derivation. *Can. Mineral.*, **16**, 547–560.
- 't Hart, J. (1978b) The structural morphology of olivine; I, A qualitative derivation. *Can. Mineral.*, **16**, 175–186.
- Takahashi, O., Y. Tamenori, T. Suenaga, T. Ikeda-Fukazawa, J. Matsuno, and A. Tsuchiyama (2018) XANES spectra of forsterite in crystal, surface, and amorphous states. *AIP Adv.*, 8, 025107.
- Thompson, S. P. (2008) Structural signatures of mediumrange order in annealed laboratory silicates. *Astron. Astrophys.*, **484**, 251–265.
- Waelkens, C., L. Waters, M. S. De Graauw, E. Huygen, K. Malfait et al. (1996) SWS observations of young mainsequence stars with dusty circumstellar disks. *Astron. Astrophys.*, **315**, L245–L248.
- Waters, L., F. J. Molster, T. De Jong, D. A. Beintema, C. Waelkens, et al. (1996) Mineralogy of oxygen-rich dust shells. Astron. Astrophys., 315, L361–L364.
- Watson, G. W., P. M. Oliver, and S. C. Parker (1997) Computer simulation of the structure and stability of forsterite surfaces. *Phys. Chem. Mineral.*, 25, 70–78.
- Winkler, B., M. Avalos-Borja, V. Milman, A. Perlov, C. J. Pickard, and J. R. Yates (2013) Oxygen K-edge electron energy loss spectra of hydrous and anhydrous compounds. *J. Phys.: Condens. Matter.*, **25**, 485401.
- Wu, Z., A. Mottana, A. Marcelli, C. R. Natoli, and E. Paris (1996) Theoretical analysis of X-ray absorption near-edge structure in forsterite, Mg₂SiO₄-Pbnm, and fayalite, Fe₂SiO₄-Pbnm, at room temperature and extreme conditions. *Phys. Chem. Mineral.*, 23, 193–204.
- Wu, Z. Y., A. Mottana, A. Marcelli, E. Paris, G. Giuli, and G. Cibin (2004) X-ray absorption near-edge structure at the Mg and Fe K edges in olivine minerals. *Phys. Rev. B*, 69, 104106.
- Yoder, H. S. and T. G. Sahama (1957) Olivine X-ray determinative curve. Am. Mineral., 42, 475–491.



図 S1: [001] 方向から見た(120) 面



図 S2: [001] 方向から見た(010) 面



図 S3: [001] 方向から見た(130) 面



図 S4: [110] 方向から見た(112) 面



図 S5: [100] 方向から見た(001) 面



図 S6: [110] 方向から見た(111) 面



図 S7: [001] 方向から見た(110) 面



図 S8: [130] 方向から見た(132) 面



図 S9: [120] 方向から見た(121) 面



図 S10: [100] 方向から見た(021) 面



図 S11: [010] 方向から見た(101) 面



図 S12: [010] 方向から見た(100) 面

初期原始惑星系円盤化学構造進化

永原 裕子1)*

2019年10月31日受付, 2019年11月28日受理

原始惑星系円盤の進化は惑星形成の場であり、その進化解明は天文学、惑星科学における重要課題 の一つである.しかし、望遠鏡による観測、円盤進化の物理モデル、隕石や彗星塵からえられる実証 的なデータの間には多くの不整合があり、それらを整合的に理解することが求められている.本研究 では原始惑星系円盤進化の物理と化学をつなぐ試みの一つとして、固体微粒子の運動を追跡し、粒子 の化学進化を調べた.その結果、円盤は初期は化学的に不均質であるが、10⁵年程度の間に物質の移 動・混合が進行し、以後はほとんど均質になることがわかった.本研究の結果は、惑星が異なる化学 組成を持つためには 10⁵年程度の間に急速に集積・合体しなくてはならないことを示しており、観測 による若い円盤の多様な構造形成とも調和的である.

Evolution of chemical structure of a protoplanetary disk

Hiroko Nagahara¹

The evolution of protoplanetary disks is one of the most intensely debated issues in astronomy and planetary science, since the disk is the formation site of planets. There are numerous inconsistencies and missing links among physical models of disks, astronomical observations, and evidence from meteorite studies. In the present work, a new model was developed combining physics and chemistry in a protoplanetary disk to solve these inconsistencies. We investigated the chemical evolution of protoplanetary disks with a special interest on the transportation of dust particles in a spatially and temporally changing disk. We found that planets with different chemical compositions should have been formed in the early stage of disk evolution ($\sim 10^5$ years); otherwise, the solid materials in the disk, and thus the resultant planetary system, would become chemically homogeneous. The early formation of planetesimals (and planets) is consistent with recent observation of protoplanetary disks with structures that are thought to have been formed by the interaction between the disk and large planets.

キーワード:原始惑星系円盤,固体物質,移流-拡散,化学組成 Protoplanetary disk, dust, advection-diffusion, chemical composition

1. はじめに

恒星は分子雲において高密度のガス塊(分子雲コア)

*連絡先
永原 裕子
東京工業大学地球生命研究所
〒152-8550 東京都目黒区大岡山 2-12-1-IE-19
e-mail:nagahara@elsi.jp
1)東京工業大学地球生命研究所
Earth-Life Science Institute, Tokyo Institute of Technology, Tokyo, Japan

が重力収縮することにより誕生する.その際,原始星(形 成中の星)の周囲には角運動量をもつガスと塵(ダスト) が円盤状の構造を形成し,惑星はその円盤中で塵が効率 的に集積して形成される.観測により,通常,原始惑星 系円盤と呼ばれるのは,中心星の年齢が数100万年程度 で,分子雲からのガスの降着が終了した円盤である.こ の進化段階は天文学においてはクラスIIと呼ばれる. ガスが収縮をはじめてから100万年以下で,分子雲から のガスの降着が続いている段階は,ガスの量によりクラ ス0あるいはクラスIと呼ばれ,原始星周囲では円盤形 成が続いている.円盤は1000万年程度の時間で消滅す る. 初期の 200-300 万年から 1000 万年の間に, 原始惑 星系円盤のサイズ(空間的拡がり、あるいは半径)は大 きくなることが観測により明らかにされている. Najita and Bergin (2018) は星形成の活発な牡牛座領域のクラ ス0およびクラス1の円盤観測結果をまとめ、 文献によ るクラスIIの30以上の円盤と比較した.クラス0の円 盤の半径は数10 AU から200 AU (1 AU は太陽から地 球までの距離)であったものが、クラスⅡ天体の円盤は 大きいもので半径数 100 AU まで拡大しているおり、そ の拡がり方は初期に半径 10 AU から 50 AU の円盤が粘 性により拡散したと考えた場合の拡がり方とほぼ調和的 で、古くより理論的に示されてきた粘性拡散モデル (Hartmann et al., 1988) を支持しているように見える. すなわち、原始惑星系円盤の中では初期の数100万年の 間に, 大部分の物質 (水素とヘリウムからなるガスと1% 程度の塵)は中心に移動し原始星を成長させたが、ごく 少量の物質は角運動量を担って外側に移動し、円盤は薄 く拡がっていったということである. 分子雲コアは重力 収縮が始まった当初は10Kという極低温であるが、重 カエネルギーの解放によりコア中心の温度は上昇してゆ く、円盤内においても中心星に近いほど重力エネルギー の解放による加熱が効き、中心から外側に受かって温度 が顕著に低下するという温度勾配ができる. すなわち, 粘性により内側から外側に移動する物質は、内側の高温 領域で獲得した物質の化学的特徴を持ったまま低温領域 に移動する. したがって, 原始惑星系円盤では時間・空 間とともに化学的特徴の異なる物質が混在すると予想さ れる.

近年の ALMA による高分解能の観測により,きわめ て多くのクラス II の原始惑星系円盤に渦巻き状構造や 同心円状構造が発見された(たとえば,Nomura et al, 2016; Andrews et al, 2016; Fedele et al, 2018). このよう な構造の成因はいろいろなアイディアが出されている が,質量が天王星程度より大きな惑星と円盤との重力的 な相互作用という説が有力である.すなわちクラス II に至る以前(100万年より早期)に大きな惑星が形成さ れること,惑星形成が円盤内の複数箇所で同時進行的に 起こることなどが示唆されているのである.この結果を 受け,現在はクラス 0 あるいはクラス I の若い円盤の観 測が精力的に進められている.

他方,われわれの太陽系に関しては,原始惑星系円盤 中で形成されたと考えられる様々な物質や小天体の作ら れた年代について,隕石が貴重な情報を提供してくれる. それらの情報は,実際に起こったことは,単純なモデル や天文観測からだけでは理解しきれないより複雑な現象 であったことを示している. 隕石として手に入る物質の うち最古のものは、45.672 億年前に形成された CAI と いわれる難揮発性成分のみからなる物質で(Amelin et al., 2010), それから 200 万年程度の後には, 小天体(半 径 100 km 程度以下) 中で融解して金属が岩石成分から 分離したり、コアを形成したりした天体も作られていた (Amelin, 2008). 内部が融解した小天体, およびコンド ライトとよばれる集積したものの融解にいたらず冷却固 化した小天体の形成は1000万年後くらいまで継続して いたと考えられる (たとえば, Bouvier et al., 2011; Hellmann et al., 2019). それらの小天体は, 化学的には それぞれ異なっており、原始太陽系円盤は時間・空間に より様々な成分から成る天体を作り得たことがわかる. このように隕石からは天体の構成要素や天体が形成され た年代やマグマ活動のおきた年代に関する情報は得られ る。しかし残念ながら、それらが原始太陽系円盤のどこ の位置でのできごとなのかの情報は得られない.

さらに重要なことは、円盤内のミクロン以下のサイズ のダストが合体成長によってセンチメートル程度以上に なってから半径 100 km 以下の天体が形成されるまでの 過程は、今後いかに観測技術が高度化されようが、われ われは直接見ることができないということである。観測 でとらえられるのは、センチメートル以下の細かいダス トからの熱放射と、半径が数1000km 程度以上となり重 力的に円盤ガスに影響を及ぼすようになった天体であ る.ましてや、個々の天体の化学的特徴を詳しく観測す ることは難しい.他方,円盤観測とは別に,形成期より 後の系外惑星の観測も精力的に進められており、質量と 半径の関係からどのような(固体、氷、ガスのいずれが 主か) 惑星であるかを知る試みも多くなされているが, それらの数字は大きな誤差を伴う上、形成過程を知るこ とは難しい. さらには、直接観測により高層大気組成を 知ることも進められているが、天体全体の化学組成には 直結しない、従って、原始惑星系円盤における物理過程 と化学過程が複雑に相互作用しながら進む小天体形成 は、理論的な研究によりその全体像を理解しなくてはな らない.

本論では、原始惑星系円盤の初期の物質の移動、円盤 の温度構造の変化、温度による物質の安定性の関係から、 円盤内がどのような化学的進化をとげたかをモデルを用 いて検討する.モデルにより、隕石に記録される太陽系 形成時の化学的情報と天文観測で得られる空間情報を結 びつけることができる.原始惑星系円盤形成時(すなわ ちクラス0あるいはクラスI)の円盤サイズや質量、さ らにその時間変化などは、現在観測や理論的研究が進め られている段階であり,詳細は今後の観測を待たなくて はいけない.われわれが入手することの可能な唯一の情 報である隕石から得られる化学的および年代についての 情報と比較することにより,原始惑星系円盤の初期条件, 物質移動がどのように進んだかなどを明らかにすること が本研究の目的である.隕石情報の最大の欠点は,それ が形成した場所がわからないということであり,モデル の検証にあたってはそのことに注意を払う必要がある.

2. 原始惑星系円盤の温度と物質

原始惑星系円盤の物質の状態(固体,液体,気体)や 化学変化を支配する要素は温度と密度(気体が主である 系においては圧力と見なすことができる)であるが、低 圧の環境下では液体は準安定な条件下でしか存在せず, 固体と気体の間における相変化、すなわち昇華と凝縮と いうプロセスが主である. 低圧下では固体/気体の相境 界は圧力に対する依存性は小さく,物質の状態や化学変 化は主として温度により支配されていると見なすことが できる. すなわち, 原始惑星系円盤の温度構造が円盤進 化とともにどのように変化したかがもっとも重要な要素 である。他方、原始惑星系円盤の温度には、ダストの熱 放射が影響する.温度構造を正確に決定しようとすると ダスト種,サイズ,空間密度等を決定しなくてはならず, しかしそれは温度に依存するということになる. さら に、円盤の厚さ方向(半径と垂直な方向)の構造を考え た場合、上層の希薄な領域ではダストとガスは熱平衡に ないため、温度と物質の関係はことさらに複雑である. 円盤進化における温度構造について観測と理論を結びつ ける試みは古くよりあるが (たとえば Boss, 1998; Cassen, 2001), ある特定の条件下での研究であるなど, 全体的理解には不十分である.

3. モデル

本研究では,初期の原始惑星系円盤の化学進化を,古 典的な1次元粘性加熱円盤モデルに基づく移流-拡散方 程式により検討する.1次元粘性加熱円盤モデルでは, 円盤構造を半径方向の1次元で考え,物理条件は中心星 からの距離のみに依存すると考える.また,円盤の差動 回転により重力エネルギーが熱エネルギーに変換される ことにより円盤は加熱される.このモデルは,最初はブ ラックホールや中性子星周囲の降着円盤の進化について 考えられたものである.粘性をもたらすものは乱流であ るが,その乱流を担う物理については議論が続いており +分には理解されていない.そこで一般に,粘性係数を パラメータとして扱う.乱流のために円盤中で角運動量 輸送やガスとダストの拡散がおこり,円盤の内側から外 側にダストが移動することを可能にする(Gail, 2001, 2004).このことが原始惑星系円盤の化学にとっては多 様性をもたらす重要なプロセスとなる.

本研究では、移流 - 拡散方程式を Ciesla (2011) の考 え方にのっとり Lagrange 型で記述し、一つ一つの粒子 の移動を経時的に追跡する. 乱流による粒子の拡散はラ ンダム・ウオークとして確率的に扱うことができる。な お、個々の粒子に着目せず、円盤全体の構造進化を考え たい場合は、方程式は Euler 型で記述され、Lagrange 型 で円盤全体の進化を検討する場合は、多くの粒子を扱っ て Euler 型の計算との整合性をとる必要があり、その妥 当性については Ciesla (2011) により検証されている. 個々の粒子の移動を追跡することで、円盤の化学的進化 を考えることが可能となる、星形成にともなう円盤の進 化では、大部分の質量は星を形成するために中心方向(形 成中の恒星)に移動し、一部の質量は角運動量を担って 外側に移動する.しかし個々の粒子に着目すると、ラン ダム・ウオークによって、一方的に内側あるいは外側に 移動するもの、内側に移動した後外側に移動したり、そ の逆であったり、行きつ戻りつを繰り返したりと、多様 であることがわかる.円盤に温度構造があるため、移動 にともない個々の粒子はさまざまな温度を経験すること になる. 温度変化に対応して粒子がどのように化学組成 を変化させるかを厳密に記述しようとすると、原始惑星 系円盤中に存在しうるすべての物質の昇華様式.昇華速 度,凝縮速度を円盤内で変化しうる温度範囲全般にわ たって知らなくてはならない. しかし実験的にそれらが 決定されている物質やパラメータ範囲はかぎられている ため (Nagahara, 2018), 本研究では, 粒子は基本的に最 高温度で獲得した化学組成を維持すると仮定する.

粒子の運動にともなう移動と,温度変化にともなう化 学変化を追い,ある瞬間ある場所に存在するすべての粒 子の化学組成を足し合わせると,その場の固体成分の化 学組成が決定されることになる.

以下では上述のモデルの詳細を述べる.

円盤進化の基本的な考え方は、面密度の変化は内側への正味の物質移動であるという単純な質量保存の関係である。円盤表面は原始太陽(表面温度=4000 K を仮定) に照らされ、円盤表面からの放射冷却と太陽照射、および粘性降着による加熱の釣り合いで赤道面温度が決定すると考える。粘性降着などについては Ciesla (2010a) によるパラメタを用いて、円盤面密度と温度の時間変化を



図1:原始惑星系円盤の初期状態.(a)面密度,(b)温度. 円盤は最初10AUの拡がりをもち,0.1,0.2,1太陽質量の場合についての結果を示してある.面 密度の図において10AUより外側までカーブがかかれているのは、計算においてそれ以遠で急激 に面密度が低下する指数関数的関数を用いているためである.

太陽からの距離の関数として求める.次に,質量保存を 考えることで,原始惑星系円盤進化を記述する基本的な 1次元移流-拡散方程式を円筒座標を用いて以下のよう に表す(Gail, 2001; Cuzzi et al., 2003).

$$\frac{\partial \Sigma_i}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \Sigma D \frac{\partial}{\partial r} \frac{\Sigma_i}{\Sigma} \right) - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r v_r \Sigma_i), \qquad (1)$$

ここで Σ_i は成分iの円盤内の面密度,rは太陽からの 動径方向の距離, D は拡散係数,vは動径方向の移動速 度である.この式は円筒座標であるため,この式を r^2 = x^2+y^2 (rは中心星からの距離,xは動径方向,yは動径方 向に垂直な方向)の関係を用いて直交座標に直し,個々 の粒子の次の瞬間の位置を,円盤全体の中心方向への移 動とガス抵抗,面密度勾配の効果,拡散速度勾配の効果 を合わせたものとして表す.この式にもとづき個々の粒 子の時間変化を追うことで,それぞれの粒子の経験する 位置,温度や面密度といった物理条件を追跡できる.こ の方法は Ciesla (2010b, 2011)により Particle Tracking Model と名付けられている.

最後に,物質の化学的状態は,熱平衡にあるガスとダ ストの関係であると考え,化学平衡計算によりある温度 における物質の化学組成を決定する.ただし,温度が低 いにもかかわらず移動により化学平衡が成立するのであ ればダスト移動を追跡する必要はなく,最終的な面密度 分布と温度分布さえわかればよいことになってしまう. しかし,隕石からは高温で形成された物質と低温で形成 された物質が混在することがよく知られており,高温で 形成された物質が低温に移動した場合に化学反応は効率 的には進行せず,高温状態で獲得した化学組成が保持さ れている.このことは原始惑星系円盤の化学進化を考え る上でもっとも重要な点で,円盤内の化学的不均質を作 り出すプロセスに他ならない.本研究では、ダストの初 期組成を円盤半径により決定される温度における化学平 衡計算により決定する.その後粒子の経路を追い、経験 した最高温度における化学平衡の組成に変化するものと する.時間とともに円盤全体の温度は低下するため、多 くのダスト粒子の化学的性質は初期の位置、あるいは円 盤進化の早い段階で経験した最高温度により決定される ことになる.

一次元円盤モデルでは、面密度、温度は太陽からの距離の関数であり、それらは初期の円盤サイズと円盤の質量に依存する.本研究では初期円盤半径が10,20,50,100 AU、円盤質量が太陽の0.05-0.5倍の場合について検討した.円盤形成後には周囲の分子雲からの質量降着はないものとし、円盤の粘性係数α(粘性応力と圧力の関係を表すパラメタ)は0.001、ダストサイズは1ミクロンとし、合体成長によるダストの成長や破壊による細粒化は考慮しない、ダスト種は、ケイ酸塩、金属、有機物、氷を考え、それぞれ独立の粒子とし、相変化のカイネティクスは考慮しない.低温におけるケイ酸塩成分は太陽系元素存在度をもつ未分化なものとし、高温では平衡計算による化学組成をもつものとする.

4. 結果

4.1. 初期状態

円盤の初期状態は、円盤のサイズ(空間的拡がり)と 円盤質量に依存する。初期半径10AUの場合の面密度 分布と温度分布を図1に示す。なお、初期の面密度分布 は10AUを境に外側でゼロではなく、それ以遠では指 数関数的に減少する関数を仮定しており、10AUで面密 度カーブが急激に折れ曲がっているように見えるのはそ



盤初期質量 0.2 太陽質量の場合.

カーブにつけられた数字はスタートからの時間(年).時間とともに面密度,温度,圧力が低下するが,わずかな質量は10AUより外側に拡がり,10⁶年後には100AUより外側まで薄く拡がっている.

のためである.円盤質量が大きくなるにつれ,面密度, 温度とも高くなり,高温部分が外側まで拡がっているこ とがわかる.図1(b)において1300-1400 K あたりにプ ラトーがあるのは,この温度が太陽系元素存在度の系に おいて主要な固体物質が安定に存在する境界の条件であ ることを表している.これよりも高温領域では固体物質 (ダスト)が昇華し,ダストによる輻射冷却が効かなくな る.初期質量が0.1太陽質量の円盤では,現在の太陽系 の火星軌道より外側あたりまで高温条件が達成してお り,高温において化学平衡となる固体物質が形成されう る.初期円盤質量が大きくなると,現在の小惑星帯以遠 (2-3 AU より外側)まで,高温物質が存在可能となるこ とは興味深い.

4.2. 円盤進化

4.1. で述べた初期状態でスタートした円盤が時間とと もにどのように進化したかを示したものが図2である. 初期円盤質量は0.1 太陽質量の場合を示してあるが, 10⁴ 年程度まではあまり大きく変化しないが,その後は 顕著に面密度,温度,圧力が低下する.図2(a)の面密度 分布を見ると,円盤がどのように外側に拡がっていくか が明瞭である.10⁵ 年程度から円盤全体の質量が小さく なるとともに,円盤は外側に拡がり,10⁶ 年程度までの 間に顕著に拡がり,最初に10AUしかなかった円盤は 数10AU以遠まで拡がっている.温度変化をみると, 100万年では,地球軌道より内側の領域でも500K以下 で,氷と有機物以外のケイ酸塩や金属は化学反応がおこ らない温度まで低下している.

4.3. ダストの運動

進化する円盤の中で、一つ一つのダスト粒子がどのよ うな軌跡をたどるかを Particle Tracking Model により 追跡したものが図3である。初期に10AUの位置に あった粒子100個それぞれが100万年の間にどのような 条件変化を経験したかを示したものである. カラーは1 個の粒子をあらわすが、この図では同じ色を複数回用い ているため,図3(a)位置,(b)温度,(c)圧力の3枚の 図の関係を見出すのは容易ではない.わかりやすいもの としては、たとえば、図3(a)の図でもっとも上にある黒 の粒子は、若干の行きつ戻りつはするものの、100万年 を通じて円盤外側に移動していったことがわかる. (b) の図においてはその粒子の軌跡はほとんどわからない が、円盤外側領域は一貫して低温にあり、その粒子はこ の図ではほとんど底辺をはって行ったと考えられる。し かし(c)の図では、圧力の低い方へ移動した黒いカーブ がその粒子であることがわかる. 円盤外側のより低圧の



図3: 原始惑星系円盤において当初10 AU にあった個々のダスト粒子が移動により経験する物理 条件. (a) 太陽からの距離,(b) 温度,(c) 圧力. 円盤初期サイズ10 AU, 円盤初期質量0.2 太陽 質量の場合. 多くの粒子は初期位置より内側に移動し,より高い温度,より高い圧力を経験する. その半分程 度のものは1500 Kより高い温度となり,昇華する. 外側に移動した粒子は,より低い温度,より 低い圧力を経験する.

場に移動し、35万年程度でこの図では表されないほど低 温領域に移動したということである.他方、もう一つの 黒い粒子はまったく逆の挙動を示す.(a)の図において は、時間とともに太陽からの距離が近い方に移動し、40 万年程度で消滅している.(b)の図では、その粒子は40 万年あたりで一気に温度が上昇し、この図の上限からは みだしてしまっている.そのことは、粒子が円盤内側の 高温の場まで移動して昇華してしまったことを表してい る.(c) 圧力の図においても、40万年あたりで急激に上 昇している.ここの図では、相対的に多くの粒子が時間 とともに高い温度,圧力を経験したことが示されている. すなわち、初期円盤に存在していた粒子の多くが太陽に 落下し、一部のものだけが円盤外側に移動したことがわ かる.

図4には、10³年後から10⁶年後のダストの分布を、も ともとの位置とは無関係にダストの種類で分類した結果 を示す.なお以下の図においては、初期円盤サイズ0.2 太陽質量、初期円盤サイズ10AUの結果を紹介する. 図4の縦軸は各半径に存在する全ダスト粒子のそれぞれ の固体成分の相対比であり、絶対的な量ではないことに 注意をする必要がある.初期に円盤内側は高温のため氷 や有機物は外側領域のみに存在するが、時間とともにそ れらは内側にも運搬され,逆に内側に存在したケイ酸塩 や金属鉄が外側領域にも移動することになる.このモデ ルでは,円盤は初期に形成された後は周囲の分子雲から の物質の降着はないものとしているため,氷や有機物の 存在量は絶対的に乏しい.そのため時間経過とともに, たとえ10 AU 以遠であっても,相対的にダストはケイ 酸塩や金属鉄が多く,有機物や氷は少ないという結果と なっている.円盤形成後の物質の降着などがある場合 は,当然外側領域では氷や有機物がより多くなるものと 予想される.

原始惑星系円盤の化学的多様性を生む原因としての外 側へ移動した粒子に着目し,初期位置1,2,3,---,10 AUのダストが100万年の間にどのように拡がったかを 示したものが図5である.4枚の図は時間発展を示して おり,カラーはダストの初期位置を示す.濃いピンクは 1 AU,薄いピンクは2 AU,藤色が10 AUである.縦軸 は初期のダスト全量に対する割合で,円盤進化とともに 量は減少するもののダストが外側に分布すること,初期 位置にかかわらず,同じ程度の割合で遠方に移動してい ることがわかる.

以上をまとめると, 原始惑星系円盤は進化とともに拡張・薄化し, 初期には1AUや2AUのような内側領域



図4:原始惑星系円盤進化において存在する異なる種類の粒子の相対的割合.(a) 10³年,(b) 10⁴年,(c) 10⁵年,(d) 10⁶年.円盤初期サイズ 10 AU,円盤初期質量 0.2 太陽質量の場合. 初期には内側領域は酸化物,ケイ酸塩と金属粒子,外側領域は氷や有機物が存在しているが,移流 と拡散の結果両者は混合し,混合の程度は時間,空間で変化する.後期に外側領域で氷や有機物 が減少しているのは,このモデルでは円盤形成後に外から物質は流入してこないことを仮定して いるためである.



Dust mass fraction [initial dust mass]

Mass fraction in dust

図5:原始惑星系円盤進化において拡散により外側に運ばれた粒子の時空分布.(a) 10³年,(b) 10⁴年,(c) 10⁵年,(d) 10⁶年.円盤初期サイズ 10 AU,円盤初期質量 0.2 太陽質量の場合. 色はスタートのときに存在していた位置を表し,時間とともに量は減少するが,遠方まで粒子が 移動していることがわかる.また,スタート時の位置 1-10 AU の違いはほとんどみられない.



図6:原始惑星系円盤に初めに存在するダストの化学組成.1.5-10 AU について,円盤初期サイズ10 AU,円盤 初期質量0.2太陽質量の場合. 横軸の元素は揮発性の順番で並べてあり,縦軸の存在度はそれぞれの元素の太陽系存在度とSiの個数で規格化

してある.内側領域は難揮発性元素に富み、5 AUより外側はほとんどの重元素の存在度(縦軸の値)が1.0で、 すべて固体として存在している.

に存在していた粒子が 100 AU もの外側まで拡散しうる ことが明らかとなった. なお, どれだけの質量のダスト が遠方に運ばれるか, それらのダストがどのような化学 的性質をもっているかは,上述のとおり円盤の初期条件 (円盤半径, 質量) に大きく依存する.

4.4. 円盤の化学進化

原始惑星系円盤は温度・密度とも、内側が高く、外側 が低いという構造をもつため、その条件でガスと化学平 衡に存在するダストの化学組成も太陽からの距離の関数 として変化する.固体物質の安定性の観点からは、いく つかの特徴的な温度がある.ひとつは、図1で示される ように1300-1400 Kという、主要なケイ酸塩と金属の凝 縮/昇華温度であり、これ以上の温度ではほとんどの重 元素(ここでは Naより原子番号の大きいものを重元素 と呼ぶことにする.天文学で一般的に重元素と言う場合 は H と He のみを指すのと異なる)がガスであり、この 温度以下では、ほとんどが固体である.2つめは450 K と 550 K 程度であり、有機物の安定限界である.ただ し、この温度に関しては、原始惑星系円盤条件下で存在 する有機物の化学構造を一意的に決定することが困難で あること、有機物自体がわずかな温度変化で構造を多様 に変えうること、加熱・蒸発実験がきわめて乏しいこと などから、不確定性が大きい.ここでは Pollack et al. (1994) および Nakano et al. (2003)の実験結果にもとづ き、相対的に低温で蒸発してしまう有機物と相対的に高 温で蒸発する有機物の2種類があるものと考え、それら の蒸発温度 450 K および 550 K を採用した.3 つめは氷 の昇華温度で、全圧(太陽系元素存在度の場合、大部分 は H と He の量)に応じ 140-180 K 程度の範囲である. 酸素はケイ酸塩に含まれるが炭素、チッ素、水素は有機 物と氷にしか含まれないため、固体物質の化学組成は場 所により多様に変化する.

図6に初期円盤サイズが10AUの円盤における1.5-10AUそれぞれの場での固体物質の化学組成を示した. 横軸は元素を揮発性に応じて並べたもので,揮発性とは その元素の50%がガス,50%が固体である温度と定義し ている.縦軸は、それぞれの元素の固体として存在する 割合を太陽系元素存在度(CIコンドライトで代表させ るためCIと記述している)とSiで規格化したもので、 たとえばMgの場合は(Mg/Si)(Mg/Si)crという比で ある.分子はその距離の温度条件の化学平衡で存在する (a)

1.5

2x104 yr

(b)

1.0 Si] 1.0 40 au 40 au Elemental abundance [CI, 0.75 au 0.75 au 0.5 0.5 0 Al Ca Mg Si Fe Na K S OCN Al Ca Mg Si Fe Na K S O C N H H 1.5 1.5 10⁵ yr 10⁶ yr (C) (d) 1.0 1.0 0.5 0.5 O Al Ca Mg Si Fe Na K S O Al Ca Mg Si Fe Na K S O Ó C N H C N Elements [increasing order of volatility]

図7:原始惑星系円盤でのダストの移流-拡散の結果,円盤中の固体成分の化学組成分布進化.(a) 10⁴年,(b)2x10⁴年,(c)10⁵年,(d)10⁶年.円盤初期サイズ10AU,円盤初期質量0.2太陽質 量の場合. 初期円盤内は化学的不均質があるが,10⁵年程度以降は均質となる.異なる化学組成の惑星が形成

されるためには、きわめて初期に微惑星、さらには惑星の合体成長が必要であることを示している.

固体物質全体の Mg/Si 比, 分母は太陽系元素存在度の Mg/Si 比である.この規格化は、隕石の化学組成を示す ときに用いられる方法で、それとの比較のため、ここで も同様の規格化をおこなっている.もっとも内側1.5 AUでは、Al, Caはすべてが固体として存在するが、Si の一部が固体となっていないため、Si で規格化した Al, Caの存在量は1より大きくなっている.とはいえ Mg, Si, Feは縦軸の値が1に近く大部分が固体であり、それ より揮発性の高い元素(横軸がそれらより右側に示され ている元素)は基本的にガスである(縦軸の値が1より 有意に小さい).酸素のみは一部が Mg, Si と化合して 固体となっているために 0.2 程度となっている. 5 AU 以遠は、基本的に大部分の重元素が固体となっており、 10 AU では N の大部分も固体となっている. この計算 では円盤の初期半径を10AUと仮定しており、円盤外 縁部で分子雲条件にきわめて近い温度条件であるため, C および大部分の N は有機物として存在していること

1.5

104 yr

を示している. なお, H は他の元素に対して 3-4 桁以 上存在量が多く, たとえ H₂O として固体になったとし てもそれは H の全量に対しては 1% 程度でしかないた め, この図では常に限りなくゼロに近い値として示され ている.

初期状態においてこのような化学組成をもつダスト粒

子が,モデルで説明したような移流-拡散により移動し, ある時間の後にある場所に存在する粒子の化学組成をす べて合わせると,その場の固体成分の化学組成が求まる. 図7が,10⁴年後,2x10⁴年後,10⁵年後,10⁶年後の円盤 中の固体成分の化学組成を,それぞれの年代において円 盤の内側0.75 AU から外側40 AU までをカーブの色に よって示したものである.なお、この初期条件では,図 1 でわかるとおり,現在の火星軌道よりさらに外側まで 高温領域が広がっているため,図6の元素存在度パター ンは右下がり(高温で安定な成分は多量に含まれている が,揮発性の高いものほど乏しい)となっている.ちな みに,初期円盤が大きく拡がっていたり,円盤質量が小 さかったりする場合は,円盤全体が低温となり,元素存 在度パターンは,H,C,N,O等の軽元素を除けば,他 の元素は存在量1のフラットなパターンとなる.

4枚の図を見比べることにより,きわめて重要な結果 を得ることができる.円盤中の固体成分の化学組成は, 初期には位置による多様性があるが,時間とともに均質 化し,10⁵年後ではほぼ一様,10⁶年後では場所による化 学的差はほとんどなくなっているのである.すなわち, 原始惑星系円盤進化のきわめて早期に微惑星が形成され た場合は,太陽からの距離により化学的に多様な微惑星 が形成されうる.10⁶年程度より後に形成された場合 は、どこで形成した微惑星であっても同じような化学組 成を持つということである。105年というのは惑星形成 論においてはきわめて初期であり、かつ、その時期に円 盤に存在していた固体物質の多くは太陽に落下してし まったはずだと考えられている。他方10%年後では、太 陽系のいたるところ同じ化学組成の微惑星しか形成され ず、ひいては同じ化学組成の惑星しか形成され得ないの である。なお、この元素存在度の傾きや、いつから円盤 内部が化学的に均質になるかは,円盤初期条件や,円盤 形成後の物質の集積の有無によって異なるため、この結 果を隕石の化学組成と比較して太陽系の初期条件に制約 を与えることは難しい. 円盤形成後の物質の集積に関し ては、現在精力的に観測が進められている. Sakai et al. (2014)の観測によれば、30万年以下の若い円盤の100 AU 程度の位置にある円盤の外側には遠心力バリアと呼 ばれるショックフロントが形成されており、その外側か ら円盤へのガスの流入はアウトフローなどによる角運動 量輸送により制限されているのかもしれない.

5. まとめと今後の展望

本研究では原始惑星系円盤におけるダストの移流-拡 散を Particle Tracking Model により追跡し,円盤の各 半径領域での物理条件変化に対する固体物質の化学を重 ねることで,円盤の物理的な進化と化学組成進化の結合 を目指した.円盤初期条件が結果を大きく支配するた め,われわれの太陽系について具体的制約を与えること は難しいが,重要な発見として,(質量やサイズについて) 一般に考えられるような原始惑星系円盤はきわめて短時 間で化学的に均質になってしまうということである.

原始惑星系円盤における惑星形成に関する研究は力学 的研究がほとんどである.しかし太陽系をみると,惑星 や小惑星の化学組成の多様性は顕著であり,その事実が 説明できなくては惑星形成論ということができない.発 見された多くの系外惑星系の質量と軌道の関係と比較 し,太陽系は特殊であるかもしれないという多くの指摘 がなされているが,仮にそうだとしても,太陽系の観測 事実は説明されなくてはならないし,多くの系外惑星と 何が異なっていたために異なる惑星系が作られたのが説 明されなくてはならない.本研究は,原始惑星系円盤初 期進化の物理過程と化学過程を結びつけるところにその 独自性があるが,用いた物理モデルはきわめて単純なも ので,これですべてが説明できるわけではない.今後, より複雑な過程も取りこんだ物理モデルと化学過程の結 合を試みることが必要であろう.

謝辞

相川祐理さんには大変丁寧に原稿を読んでいただき, 有益なコメントをいただいたほか誤りを指摘していただ きました.記して感謝いたします.本研究は,科研費補 助金(課題番号 25108003)の助成のもとに,科研費新学 術領域研究"宇宙における分子進化"の一部としておこな われました.領域による新しいサイエンスの展開を導い てくださった香内晃氏に感謝いたします.

参考文献

- Amelin, Y. (2008) U-Pb ages of angrites. Geochim. Cosmochim. Acta, 72, 221–232.
- Amelin, Y., A. Kaltenback, T. Iizuka, C. H. Stirling, T. R. Ireland, M. Petaev, and S. B. Jacobsen (2010) U-Pb chronology of the solar system's oldest solids with variable ²³⁸U/²³⁵U. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **300**, 343–350.
- Andrews, S. M., D. J. Wilner, D. J., Z. Zhu Z., T. Birnstiel, J. M. Carpenter, L. M. Perez, X-N. Bai, K. I. Oberg, A. M. Hughes, and A. Isella (2016) RInges substructure and a gap at 1 au in the nearest protoplanetary disk. *Astrophys. J. Lett.*, 820, L40.
- Boss, A. (1998) Temperatures in protoplanetary disks. Ann Rev Earth Planet. Sci., 26, 53-80.
- Bouvier, A., L. J. Spivak-Burndorf, G. A. Brennecka, and M. Wadhwa (2011) New constraints on early Solar System chronology from Al-Mg and U-Pb isotope systematics in the unique basaltic achondrite Northwest Africa 2976. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **75**, 5310–5323.
- Cassen, P. (2001) Nebular thermal evolution and the properties of primitive planetary materials. *Meteorit. Planet. Sci.*, **36**, 671–700.
- Ciesla, F. J. (2010a) The distributions and ages of refractory objects in the solar nebula. *Icarus*, 208, 455–467.
- Ciesla, F. J. (2010b) Residence times of particles in diffusive protoplanetary disk environments. I. Vertical motions. *Astrophys. J.*, **723**, 514–529.
- Ciesla, F. J. (2011) Residence times of particles in diffusive protoplanetary disk environments. I. Radial motions and applications to dust annealing. *Astrophys. J.*, **740**, 9.
- Cuzzi, J. N., S. S. Davis, A. R. Dobrovolskis (2003) Blowing in the wind. II. Creation and redistribution of refractory inclusions in a turbulent protoplanetary nebula. *Icarus*, 166, 385–402.
- Gail, H. P. (2001) Radial mixing in protoplanetary accretion disks. I. Stationary disc models with annealing and carbon combustion. Astron. Astrophys., 378, 192–213.
- Gail, H. P. (2004) Radial mixing in protoplanetary accretion disks. IV. Metamorphosis of the silicate dust complex.

Astron. Astrophys., 413, 571-591.

- Hartmann, L., N. Calveet, E. Gullbring, and P. D'Alessio (1998) Accretion and the evolution of T Turi disks. *Astrophys. J.*, 495, 385–400.
- Hellmann, J. L., T. S. Kruijer, J. A. Van Orman, K. Metzler, and T. Klein (2019) Hf-W chronology of ordinary chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 258, 290–309.
- Nagahara, H. (2018) Kinetics of gas-solid reactions in the Solar System and beyond. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 84, 461–497.
- Najita, J. R. and E. A. Bergin (2018) Protoplanetary disk sizes and angular momentum transport. Astrophys. J., 864,168.
- Nakano, H., A. Kouchi, S. Tachibana, and A. Tsuchiyama (2003) Evaporation of interstellar organic materials in the solar nebula. *Astrophys. J.*, **592**, 1252–1262.

- Nomura. H., T. Tsukagoshi, R. Kawabe, D. Ishimoto, S. Okuzumi, T. Muto, K. D. Kanagawa, S. Ida, C. Walsh, T. J. Millar, and X-N. Bai (2016) ALMA observations of a gap and a ring in the protoplanetary disk around TW HYA. *Astrophys. J. Lett.*, **819**, L7.
- Pollack, J. B., D. H. Hollenbach, S. Beckwith, D. P. Simonelli, T. Roush, and W. Fong (1994) Composition and radiative properties of grains in molecular clouds and accretion disks. *Astrophys. J.*, **421**, 615–639.
- Sakai, N., Y. Oya, T. Sakai, Y. Watanabe, T. Hirota, C. Ceccarelli, C. Kahane, A. Lopez-Sepulcre, B. Lefloch, C. Vastel, S. Bottinelli, E. Caux, A. Coutens, Y. Aikawa, S. Takakuwa, N. Ohashi, H-W, Yen, and S. Yamamoto (2014) A chemical view of protostellar-disk formation in L1527. *Astrophys. J. Lett.*, **791**, L38.

気相金属化合物クラスターの反応研究による 宇宙分子進化へのアプローチ

荒川 雅¹⁾*

2019年11月10日受付, 2019年11月12日受理

惑星形成過程での有機分子生成や水の運搬といった化学過程を探究するため、星間塵を構成する鉱物に類似した組成のクラスターと、水や一酸化炭素分子との気相反応を調べた。MgSiOm⁻とH₂Oとの反応では、H₂O吸着の後、O₂の脱離が起こった。Mgを含まないSi_nOm⁻($m/n \approx 2$)では、水分子の吸着が観測された。H₂OはHとOHに解離し、SiO₃(OH)四面体を2つ形成するように吸着することが分かった。また、Si_nOm⁻とCOとの反応ではCO吸着が観測され、SiO₄四面体上のdanglingOがCOの吸着サイトであることが分かった。本研究により、宇宙空間でのクラスターイオン種の反応研究が拓かれた。

Gas-phase reaction of mineral clusters related to chemistry in space

Masashi Arakawa¹

We present the reaction of gas-phase free clusters with compositions similar to silica $(Si_nO_m^-)$ and silicates $(Mg_I SiO_m^-)$ with H₂O and CO molecules to investigate chemistry in space. It was found that adsorption of H₂O on Mg_ISiO_m⁻ is followed by molecular oxygen release. For Si_nO_m⁻, H₂O adduct was observed as a major reaction product, where H₂O was dissociatively adsorbed on Si_nO_m⁻ to form two SiO₃(OH) tetrahedra. In the reaction of Si_nO_m⁻ with CO, adsorption of CO was observed as a major reaction channel, which could be a first step in organic molecule formation. A pair of dangling O atoms in Si_nO_m⁻ was the reaction site. The present findings give molecular-level insight into chemical evolution during the planetary formation process.

キーワード:イオン-分子反応, 珪酸塩, シリカ, 鉱物クラスター, 水 ion-molecule reaction, silicate, silica, mineral cluster, water

1. はじめに

スマートフォンやコンピュータに使われる IC チップ などの最先端の加工技術は、数ナノメートル(10⁻⁹ m) 程度の細かさである、肉眼では見えないほど微小だが、

*連絡先

荒川 雅
九州大学 大学院理学研究院 化学部門
〒810-0395 福岡市西区元岡 744
e-mail:arakawa@chem.kyushu-univ.jp
1)九州大学 大学院理学研究院 化学部門
Department of Chemistry, Faculty of Science, Kyushu
University, Fukuoka, Japan

含まれる原子の数は数万個にものぼり,原子が一つ多い か少ないかはほとんど問題にならない.ところが,わず か数個から数十個の原子から成る,さらに小さな極微粒 子「クラスター」は、構成原子数(サイズ)が一つ増減 するだけで物質としての性質が劇的に変化する.その 上,大きな粒子やバルク固体では見られなかった新しい 性質が現れることから,非常に魅力的な物質群である.

質量分析技術を用いることにより,真空中に孤立した 気相のクラスターのイオンの構成原子数(サイズ)や組 成を原子1個の精度で精密に制御できる.サイズ・組成 を制御したクラスターの化学反応を調べると,クラス ターの新しい性質を開拓できるだけでなく,何個の原子 や分子が関与して反応が進行するのか,活性サイトはど こなのかといった,反応のメカニズムを探究することが できる.著者らは化学反応を一段階ずつ追跡する「反応 素過程の逐次追跡法」を提案し、天然に存在する水和ア ルミナ鉱物(ギブサイト、ベーマイトなど)と類似の組 成のクラスター(Al₂O₃(H₂O)_nH⁺)が生成するメカニズ ム(Arakawa et al., 2015; 荒川, 2016)や、5 族元素の窒化 物(VN, NbN, Ta₃N₅)の組成が金属元素の電気陰性度 によって決まること(Arakawa et al., 2018)を報告して きた.本稿では、クラスター研究を宇宙空間での分子進 化に応用し、宇宙での化学反応のメカニズムの解明にア プローチした成果について記述する.

惑星の形成は低温の分子雲から始まり,原始星が誕生 すると,原始惑星系円盤へと進化する.天体観測によっ て,惑星形成の初期段階である分子雲や原始惑星系円盤 には様々な有機物が存在することが知られている.これ ら有機分子の生成,進化過程の探究は,生命の起源の解 明にも繋がる研究課題である.宇宙空間には星間塵と呼 ばれる鉱物と氷などから成る微小粒子が存在しており, 星間塵が関与した反応が有機分子の生成に重要な役割を 果たしたことが知られている.例えば,H₂CO や CH₃OH などの小さな分子は,惑星形成の初期段階である分子雲 において,氷粒子上での CO の連続的な水素化により生 成することが実験で示されている(Watanabe and Kouchi, 2002).

一方で、より複雑な有機分子の生成は、原始惑星系円 盤での CO, N₂, H₂ を原料に、星間塵を構成する鉱物を 触媒とした反応が有力な説である(Nuth, 2008). Fischer-Tropsch 反応や水性ガスシフト反応等を経て有 機分子が生成したと考えられているが、メカニズムの詳 細は明らかにされていない.星間塵を構成する鉱物のう ち最も存在度が高いのは、カンラン石(Mg2SiO4)や輝石 (MgSiO3)をはじめとする珪酸塩である.星間塵の大き さは1 ナノメートルから10 マイクロメートル程度と言 われるが、星間塵は強い宇宙線に曝されており、これら 鉱物と類似組成を持つ、より小さなクラスターイオン種 が存在すると考えられる.したがって、惑星形成初期段 階での有機分子生成メカニズムを探究する上で、鉱物組 成のクラスターと CO, H₂ などの分子との反応研究が望 まれている.

さらに,惑星形成過程での化学過程として,どのよう にして水が地球や火星にもたらされたかも,議論の続く 課題である.有力な説の一つに含水珪酸塩による水の運 搬(Drake, 2005)が挙げられる.水の運搬過程の研究は, 有機分子の生成と同様に生命の起源の解明にも関連し, 珪酸塩鉱物と水との反応メカニズムの解明が喫緊の研究 課題となっている. 以上の背景から、宇宙での化学過程の解明を目指し、 Mg, Si, O 原子から成る珪酸塩クラスター負イオン (Mg/SiOm⁻)および Si, O 原子から成るシリカクラスター 負イオン (SinOm⁻)と H₂O もしくは CO との反応を観測 した.本稿では、2節で実験方法を紹介した後、Mg^J SiOm⁻と H₂O との反応、SinOm⁻と H₂O との反応、Sin Om⁻ と CO との反応について、それぞれ 3、4、5節で解 説する.

2. 実験方法

実験はすべて真空槽中で行った.本研究で用いた実験 装置は既報の文献に詳述されており(Terasaki et al., 2007), ここでは簡単に手順を説明する.まず, マグネト ロンスパッタと呼ばれる方法で、MgiSiOm⁻および Si_nO_m⁻ を生成した. ここで, *l*, *n*, *m* は原子数 (サイズ) を表す自然数である. Mg/SiO_m- は, 酸素ガス存在下で マグネシウムとシリコンのプレートを同時にスパッタ し、生じた原子とイオンを液体窒素温度のヘリウムガス との衝突で冷却・凝集することで生成した. SinOm⁻を 生成する場合にはマグネシウムプレートを取り除き、シ リコンプレートのみをスパッタした. 生じたクラスター イオンは、液体窒素温度に冷却したヘリウムガスとの衝 突で熱平衡化し, 高周波で駆動した八極子イオンガイド で真空中を搬送した.四重極質量選別器 (MAX-4000, Extrel CMS) で目的のサイズ・組成のクラスターイオン のみを選別した後、室温(298K)の水もしくは一酸化炭 素分子を連続的に導入した反応セルに導いた、反応で生 じたイオン種を第2の四重極質量選別器 (MAX-4000, Extrel CMS) とチャネルトロン検出器で同定し、クラス ターのサイズ・組成毎に生成物とその収量を測定した.

反応セル内の一酸化炭素や水の分圧 (P_{CO} , P_{H2O}) は, 直接測定することができない. そこで,反応セルの外に 設置した残留ガス分析計 (RGA100, SRS) で測定した分 圧に基づき,既報 (Ito et al., 2012) と同様の方法で,既 知 の Cr_2^+ と O_2 と の 反 応 断 面 積 (Griffin and Armentrout, 1998) を参照した校正によって反応セル内 部の分圧に変換した.本実験では,反応セル内の分圧を 10^{-4} から 10^{-1} Pa の間で調整した. これらの分圧は, 10^2 から 10^5 s⁻¹のクラスターとの衝突頻度に相当する. こ のとき, CO, H₂O の衝突断面積は average dipole orientation theory (Su and Bowers, 1973),

$$\sigma_{\text{ADO}} = \pi e \left\{ \frac{2}{\left(4\pi\varepsilon_0\right)^2 E} \right\}^{\frac{1}{2}} \left\{ \alpha^{\frac{1}{2}} + c\mu_{\text{D}} \left(\frac{2}{\pi kT}\right)^{\frac{1}{2}} \right\}, \tag{1}$$

により見積もった.ここで, α は分極率 (CO, H₂O につ いて, それぞれ1.94, 1.48 Å³), e は電気素量, ε_0 は真空 の誘電率, c は locking constant (CO, H₂O について, そ れぞれ0.02, 0.25), μ_D は永久双極子モーメント (CO, H₂O について, それぞれ0.10, 1.84 D), k はボルツマン 定数, T は温度, E は重心系での衝突エネルギーを表す.

また, Gaussian09 を用いた DFT (Density Functional Theory) 計算により,反応物 (Mg/SiO_m⁻, Si_nO_m⁻) およ び生成物の構造最適化を行った. 汎関数に B3LYP, 基 底関数に aug-cc-pVDZ を採用した. 相対エネルギーは ゼロ点エネルギー補正を行い, クラスター上の電荷分布 は自然結合軌道 (NBO) 解析により求めた.

3. 珪酸塩クラスターと H2O との反応

まず, 珪酸塩クラスター負イオン (Mg/SiOm⁻) と H₂O との反応(Arakawa et al., 2017) について述べる. 輝石 (MgSiO₃) やカンラン石 (Mg₂SiO₄) に近い組成として, l=1 について m=3-5, l=2, 3 については m=4-6の 組成を取り上げた.反応で生じたイオン種の質量スペク トルを図1に示す. 横軸は反応物 (Mg/SiOm⁻) からの質 量数差 (Δm) を示している. l=1では生成物が観測さ れないのに対し、l=2、3では $\Delta m = +18$ 、-14、-46に 主要なピークが観測された.水の分子量は18であり, △m=+18は水付加物が生成したことを示す.水の付 加は、Mg₂SiO₆⁻ で観測された、一方、△*m*=-14のピー クは, Mg/SiO_{m-1}H₂⁻ に帰属された. これは, 水分子が クラスターに吸着した後に、O2分子が一つ脱離したこ とを意味する. $\Delta m = -46$ のピークは Mg/SiO_{m-3}H₂⁻ に 帰属され、O2がさらにもう一分子脱離したことを示す. ここで、Mg/SiOm-3H2⁻はMg/-2SiOm-1H2⁻と同じ質量 数であり、本測定の分解能では区別できないため、後者 の生成を否定できない.しかしながら、Δ*m*=+18と -14, -14 と-46 の生成物同士の質量数差がいずれも 32 であることから、水が付加した後に O2 が逐次的に脱 離して Mg/SiO_{m-3}H₂⁻ が生成したと推測した. 以上のこ とから, Mgを少なくとも二原子以上含む珪酸塩クラス ターは水分子と反応し,酸素分子を生成することが示さ れた.

4. シリカクラスターへの H₂O の吸着

次に、マグネシウムを含まないシリカクラスター (Si_nO_m⁻)とH₂Oとの反応を観測した(Arakawa et al, 2017). イオン源で生成された Si_nO_m⁻の組成は, *n*:



図1:珪酸塩クラスター負イオン (a) MgSiO₃⁻, (b) MgSiO₄⁻, (c) MgSiO₅⁻, (d) Mg2SiO₄⁻, (e) Mg2SiO₅⁻, (f) Mg2SiO₆⁻, (g) Mg3SiO₄⁻, (h) Mg3SiO₅⁻, (i) Mg3SiO₆⁻ と水分子との反 応で生じたイオン種の質量スペクトル (Arakawa et al., 2017 を改変). MgSiO₃⁻ と Mg2SiO₄⁻ は, それぞれ輝石, かんらん 石の組成のクラスターである. 横軸は反応物である珪酸塩ク ラスター負イオン (MgSiO_m⁻) からの質量数差 (Δm) であ る. ピーク強度は全てのピークの和で規格化した.

m=1:2を中心に $2n-1 \le m \le 2n+2$ の範囲であった. そ こで、n=3-8のクラスターについて、 $2n-1 \le m \le 2n+2$ の組成範囲で実験を行った. 図 2a-dは、 Si_7O_m ⁻ と H_2O との反応で生じたイオン種の質量スペクトルである. い ずれの m においても $\Delta m = +18$ にピークが観測され、 水付加物($Si_nO_{m+1}H_2^{-}$)が生成したことが分かる. ここ で、反応セル中の水の数密度は十分に高く、クラスター との反応が進行する間、一定であると見なせる. した がって、擬一次反応を仮定し、下記の式で反応速度係数 を求めることができる.



図2:シリカクラスター負イオン (a) Si₅O₉⁻, (b) Si₅O₁₀⁻, (c) Si₅O₁₁⁻, (d) Si₅O₁₂⁻ と水分子との反応で生じたイオン種 の質量スペクトル (Arakawa et al., 2017 を改変). 横軸は反 応物である珪酸塩クラスター負イオン (Si_nO_m⁻) からの質量 数差 (Δm) である. ピーク強度は全てのピークの和で規格 化した.

$$k = - \left[\ln \left\{ I_{\rm rct} / (I_{\rm rct} + I_{\rm Dro}) \right\} \right] / (n_{\rm H2O}t)$$
(2)

*n*H20 は H2O の数密度, *t* はクラスターが反応セルを通過 する時間, *I*_{ret} と *I*_{pro} はそれぞれ反応物と生成物の強度を 示す. こうして得られた反応速度係数を図3に示す.水 付加が観測されなかった Si₃O₅⁻, Si₃O₈⁻, Si₄O₇⁻, Si₄O₁₀⁻ は白いピクセルで表され,線影で示したピクセルは,十 分な量の反応物イオンが生成できず,実験を行わなかっ た組成である. 図から,構成原子数が多く,酸素含有量 の多いクラスターほど高い反応性を示す傾向があること が読み取れる.

水付加物の構造を調べるため,理論計算を行った. n=4,5について,図4にSinOm⁻•(H2O)の最安定構造 (4a, 4b, 4c, 5a, 5b, 5c)と水分子の結合エネルギーを 示す.Si4O7⁻へのH2Oの結合エネルギーは1.72 eVで あるのに対し,Si4O8⁻,Si4O9⁻,Si5O9⁻,Si5O10⁻,Si5O10⁻ では,2.34 eV以上と大きな値となった.このことは, Si4O7⁻で水付加が観測されなかったことと符合する.



図3:シリカクラスター負イオン(SinOm⁻)中のSiおよびOの数に対する水分子との反応における速度係数(Arakawa et al., 2017を改変).赤い丸印と点線はm = 2nを示す.白いピクセルは反応が観測されなかった組成,線影で示したピクセルは、実験を行わなかった組成である.

ここで、水付加反応の挙動の違いは、H₂O 付加物の構造 的特徴で説明される. 図中に緑色太線で示した通り、水 付加反応が観測されなかった Si₄O₇⁻•(H₂O)(4a)を除き、 構造 4b, 4c, 5a, 5b, 5c 中には SiO₃(OH) 四面体が 2つ 存在する. Si₄O₇⁻ では、このような四面体を形成するよ うな付加構造を取り得ない. したがって、SiO₃(OH) 四 面体の形成が、水付加反応において重要な因子であると 考えられる.

5. シリカクラスターへの CO の吸着

続いて、有機分子生成に深く関わる分子である CO との反応に着目し、酸化シリコンクラスター負イオン
 (Si_nO_m⁻) と CO との反応を調べた(Arakawa et al., 2016).
 特に、有機分子生成反応の第一段階となる CO 吸着の反応サイトの解明に取り組んだ.

n=5のクラスターについて、 $Si_nO_m^-$ とCOとの反応 で得られた生成イオン種の質量スペクトルを図5に示 す. 図から、m=9, 10の反応性が極めて低いことが分 かる. ここで、わずかに観測された H₂O 付加物のピー クは、反応セル内に残留した微量の水によるものである.



図4:Si_nO_m⁻の水付加物(Si_nO_m⁻•(H₂O))の最安定構造(Arakawa et al., 2017 を改変). H と OH に解離して吸着した水を青色の点線で囲んだ. H₂O の結合エネルギー(D₀)を括弧 内に eV 単位で与えた. Si₄O₈⁻•(H₂O), Si₄O₉⁻•(H₂O), Si₅O₉⁻•(H₂O), Si₅O₁₀⁻•(H₂O), Si₅O₁₁⁻•(H₂O)の構造中には SiO₃(OH) 四面体が存在し、これらを緑色太線で示した.



図5:(a) Si₅O₉⁻, (b) Si₅O₁₀⁻, (c) Si₅O₁₁⁻, (d) Si₅O₁₂⁻ と CO との反応における生成物の質量スペクトル (Arakawa et al., 2016 を改変). ピーク強度は全てのピークの和で規格化 した.

対照的に, Si: O=1: 2 に対して酸素過剰な Si₅O₁₁⁻, Si₅O₁₂⁻ は高い反応性を示した. Si₅O₁₁⁻の反応では, CO 吸着物 (Si₅O₁₁(CO)⁻, Si₅O₁₁(CO)(H₂O)⁻)の大きなピー



図 6:シリカクラスター負イオン(Si_nO_m⁻)中の Si および O の数に対する CO 吸着反応の速度定数(Arakawa et al., 2016 を改変).赤い丸印と点線はm=2nを示す.最も淡いグレー のピクセルは CO 吸着が観測されなかった組成を示す.線影 で示したピクセルは、実験を行わなかった組成である.

クが観測された. Si₅O₁₂⁻の反応では, CO 吸着に加えて O 解離物 (Si₅O₁₁⁻, Si₅O₁₁(CO)⁻)のピークも観測され, CO₂の生成が示唆された. 他のサイズ (n=3, 4, 6, 7) でも同様の傾向が見られ, $m \le 2n$ では反応性が低いのに 対し, $m \ge 2n+1$ では高い反応性が示された.

n=3-7のSinOm⁻について、4節での記述と同様の方

法で求めた CO 吸着反応の速度係数を,図6に示す. Si₃O₅⁻,Si₃O₆⁻,Si₄O₇⁻,Si₄O₈⁻,Si₅O₉⁻,Si₆O₁₁⁻,Si₇O₁₃⁻, Si₇O₁₄⁻では CO 吸着は観測されず,これらは最も淡い グレーで示した.線影のピクセルは、十分な量のイオン が生成できず,実験を行わなかった組成を示す.この結 果から、いずれの n でも酸素過剰な $m \ge 2n+1$ のクラス ターの反応性が高いことが分かった.

SinOm⁻へのCO吸着サイトを明らかにするために, DFT 計算により,SinOm⁻ (n=3-5, $2n-1 \le m \le 2n+1$) およびそれぞれのCO吸着物の構造最適化を行った. Si₃Om⁻の最安定構造(**3a, 3b, 3c**)を図7の上段に示し た.スピン多重度は全て2重項である.n=4,5につい ての結果は,Arakawa et al. (2016)を参照されたい.

反応性の高かった Si₃O₇⁻の最安定構造(**3c**)には,緑 色太線で示した通り,SiO4 四面体が2つ形成含まれる. SiO4 四面体は互いに2つのO原子を共有し,それぞれ dangling O原子を1つずつ持つ.この dangling O原子 上の局在電荷は-0.94eであり,他のO原子上の電荷 (-1.2eから-1.3eの範囲)と比較して例外的に高い. 同様の dangling O原子の組は,Si₄O₉⁻,Si₅On⁻ にも見ら れた.

図7の下段には、それぞれのSi₃O_m-に対するCO吸 着物の最安定構造(3a', 3b', 3c')を示す.Si₃O₇-に対 するCOの結合エネルギー(D₀)が1.12 eV であるのに 対し、Si₃O₅-、Si₃O₆-では0.5 eV 以下と小さな値となっ た. n=4, 5のクラスターについても, COの結合エネ ルギーはm=2n+1で大きく, $m\leq 2n$ では小さい値を取 り, n=3と同様の結果が得られた. このことは, $m\geq 2n+1$ で高い CO吸着速度定数を示した実験結果と 符合する. $m\leq 2n$ とm=2n+1との CO吸着の挙動の違 いは, CO吸着物の構造的特徴で説明される. $m\leq 2n$ (3a', 3b')では, 三角錐型3配位SiがCO吸着サイトで あり, COの吸着によってSiO₃(CO)四面体が形成され る. 一方で, Si_nO_{2n+1}⁻への CO吸着サイトは上記の dangling O原子である(3c'). 構造 3c'において, 2つの dangling O原子のうち, COが結合していない O原子の 電荷が-1.26 e と大きく負に変化している. したがっ て, 片方の dangling O原子に電子が供与されることで CO との結合が形成されることがわかった.

さらに、三角錐型3配位のSiと dangling Oのどちら が吸着サイトとなるかの選択性は、SOMOの局在によ ることを明らかにした.SOMOがどの原子上に局在し ているかを調べると、 $m \le 2n$ (3a, 3b)では三角錐型3配 位のSi上に、m = 2n + 1 (3c)では dangling O原子上に 分布しており、dangling O原子の組が CO吸着に対して 活性であることが明らかとなった.

一連の結果から, 珪酸塩クラスター中に存在する dangling O 原子の組が CO 吸着のサイトとなり, 宇宙空 間での分子進化の役割を担っている可能性が示唆され



図 7:Si₃O_m⁻ とその CO 吸着物 (Si₃O_m(CO)⁻)の最安定構造 (Arakawa et al., 2016 を改変). 上部には Si₃O_m⁻ の最安定構造を,下部には対応する CO 吸着物の最安定構造を示した.吸 着した CO は点線で囲んだ. CO の Si₃O_m⁻ への結合エネルギー (D₀)を括弧内に eV 単位 で与えた.また,局在電荷を素電荷単位で記した.緑色太線で示した通り,Si₃O₇⁻ は構造 中に O 原子 2 つを互いに共有した二つの SiO₄ 四面体を有し,各四面体は dangling O 原子 を持つ.

た. 有機分子の生成には,クラスターに吸着した CO が, さらに H₂ などの分子と反応する様子を観測する必要が ある. 現在,クラスター上に共吸着した CO と H₂ との 反応による有機機分子生成を観測する実験を進めてお り,今後の原稿で報告したい.

6. まとめ

クラスター研究を宇宙空間での反応に応用し、鉱物ク ラスターイオンと星間分子との化学過程の解明を目指し た研究について解説してきた. 珪酸塩クラスター負イオ ンと水分子との反応では、輝石組成の MgSiO3⁻ が不活 性だったのに対し、かんらん石組成の Mg2SiO4⁻には水 分子が吸着した後、O2が脱離することが分かった。一 方,シリカクラスター負イオンとの反応では,主に水分 子の吸着が観測された.サイズが大きく、0に富むクラ スターほど反応性が高かったが、DFT 計算の結果から、 吸着した水分子がHとOHに解離し、二つのSiO₃(OH) 四面体を形成することが反応の鍵となることを見出し た. また, シリカクラスター負イオンと CO との反応で は CO 吸着反応が観測され, SiO4 四面体上の dangling O 原子の組が CO の吸着サイトであることを明らかにし た. CO 吸着は有機分子生成に至る反応の最初のステッ プであり, 宇宙空間でのクラスターイオン種の反応研究 の先駆けとなる成果が得られたと言える.

謝辞

本稿で解説した研究は,重田翼氏,山根崚氏と共同で 行われたものです.また,寺嵜亨教授には本研究を進め る上で多大な支援をいただきました.本研究は,科学研 究補助金(新学術領域研究:Nos. 26108510, 16H00938, 17H06456)の支援を受けて遂行されました.

参考文献

Arakawa, M., K. Kohara and A. Terasaki (2015) Reaction of Aluminum Cluster Cations with a Mixture of O₂ and H₂O Gases: Formation of Hydrated-Alumina Clusters, J. Phys. Chem. C, 110, 10981–10986.

- Arakawa, M., R. Yamane and A. Terasaki (2016) Reaction Sites of CO on Size-Selected Silicon Oxide Cluster Anions: A Model Study of Chemistry in the Interstellar Environment, J. Phys. Chem. A, 120, 139–144.
- 荒川雅(2016)鉱物組成クラスターイオンの生成と反応:星 間空間での化学反応のモデルとして,ナノ学会会報,14, 83-89.
- Arakawa, M., T. Omoda and A. Terasaki (2017) Adsorption and Subsequent Reaction of a Water Molecule on Silicate and Silica Cluster Anions, J. Phys. Chem. C, 110, 10981-10986.
- Drake, M. J. (2005) Origin of Water in the Terrestrial Planets. Meteorit. Planet. Sci., 40, 519–527.
- Griffin, J. B. and P. B. Armentrout (1998) Guided Ion Beam Studies of the Reactions of Cr_n^+ (n=2-18) with O_2 : Chromium Cluster Oxide and Dioxide Bond Energies, *J. Chem. Phys.*, **108**, 8062–8074.
- Hatchell, J., M. A. Thompson, T. J. Millar and G. H. Macdonald (1998) A Survey of Molecular Line Emission towards Ultracompact H_{II} Regions, *Astron. Astrophys., Suppl. Ser.*, 133, 29–49.
- Ito, T., K. Egashira, K. Tsukiyama and A. Terasaki (2012) Oxidation Processes of Chromium Dimer and Trimer Cations in an Ion Trap, *Chem. Phys. Lett.*, **538**, 19–23.
- Nuth, J. A., N. M. Johnson and S. Manning (2008) A Self-Perpetuating Catalyst for the Production of Complex Organic Molecules in Protostellar Nebulae, *Astrophys. J.*, 673, L225–L228.
- Su, T. and M. T. Bowers (1973) Ion-Polar Molecule Collisions: The Effect of Ion Size on Ion-Polar Molecule Rate Constants; the Parameterization of the Average-Dipole-Orientation Theory, *Int. J. Mass. Spectrom. Ion Phys.*, **12**, 347–356.
- Terasaki, A., T. Majima and T. Kondow (2007) Photon-trap Spectroscopy of Mass-selected Ions in an Ion Trap: Optical Absorption and Magneto-Optical Effects, *J. Chem. Phys.*, 127, 231101.
- Watanabe, N. and A. Kouchi (2002) Efficient Formation of Formaldehyde and Methanol by the Addition of Hydrogen Atoms to CO in H₂O-CO Ice at 10 K, *Astrophys. J.*, 571, L173-L176.

アモルファス氷表面の構造とダイナミクス

深澤 倫子¹⁾*

2019年11月7日受付, 2019年11月8日受理

星間分子雲では、気相中の水素、酸素、炭素、窒素等の元素が塵粒子表面に凝集し、氷や様々な分子を生成する、生成した単純な構造の分子は様々な過程を経て複雑な有機分子へと進化する、塵粒子表面を覆う氷は、星間分子雲における主要な反応場になると考えられているが、その多くはアモルファス状態であるため、表面構造や反応におよぼす機能等、不明な点が多く残されている、本稿では、最近の分子動力学計算による研究を中心に、アモルファス氷の表面構造およびプロトンの表面拡散について解説する.

Structure and dynamics of amorphous ice surface

Tomoko Ikeda-Fukazawa¹

In interstellar molecule clouds, various elements are deposited onto dust grains, and amorphous ice and various other molecules are formed. Because the molecules undergo chemical evolution through processes that take place on amorphous ice, the surface structure of the ice is an important factor governing the chemical evolution of organic molecules in molecular clouds. This paper reviews the structure of and proton diffusion on the surface of amorphous ice.

キーワード:アモルファス氷,表面,分子動力学計算 Amorphous Ice, Surface, Molecular dynamics calculation

1. はじめに

星間分子雲には、水素、酸素、炭素、窒素等の元素が 気相として存在する.これらの元素は星間塵として浮遊 する微粒子表面に凝集し、水(H₂O)や二酸化炭素(CO₂)、 アンモニア(NH₃)、ホルムアルデヒド(H₂CO)、メタノー ル(CH₃OH)等、様々な分子を形成する(Ehrenfreund and Charnley, 2000; Keane et al., 2001; Pontoppidan et al., 2003).星間分子雲で形成した単純な構造の分子は、原

*連絡先

深澤 倫子

明治大学理工学部応用化学科

〒214-8571 川崎市多摩区東三田 1-1-1

e-mail : fukazawa@meiji.ac.jp

1)明治大学理工学部

Department of Applied Chemistry, Meiji University, Kawasaki, Japan

始太陽系星雲, 微惑星を経て隕石母天体に至る過程で複 雑な構造の有機物へと進化する (Oro, 1961; Kissel and Krueger, 1987; Greenberg and Hage, 1990). この分子進 化の過程を理解するためには, 星間分子雲において主要 な反応場として機能する微粒子表面の構造を明らかにす ることが重要となる.

星間分子雲に存在する微粒子物質としては、ケイ酸塩 鉱物、炭素質物質、氷が知られているが、これらの物質 の表面構造に関する研究はあまり報告されていない (Jenniskens et al. 1993). その理由としては、これらの 物質の多くが原子配列に長距離の周期性をもたないアモ ルファス(非晶質)状態であることが挙げられる. 著者 らは、アモルファス状態の微粒子表面の構造と物性を明 らかにするため、分子動力学(Molecular Dynamics: MD) 法を用いた研究を進めている(Ikeda-Fukazawa. 2016; Kumagai and Ikeda-Fukazawa, 2017; Nishizawa and Ikeda-Fukazawa, 2018; Kubo et al., 2018; Nishizawa and Ikeda-Fukazawa, 2019; Aoki et al., 2019). 本稿では,星間分子雲における主要な微粒子物質の一つであるアモルファス氷の表面構造と表面拡散について紹介する.

2. アモルファス氷の構造

星間分子雲のような低温低圧環境下で凝集した水は, アモルファス氷とよばれる非晶質の固体となる.アモル ファス氷は実験室でも生成することが可能で,星間分子 雲における生成過程と近い方法では,真空中で冷却した 基板に水蒸気を蒸着する方法(蒸着法)がある.人工の アモルファス氷の生成方法としては,蒸着法の他にも, 結晶氷を加圧する圧力誘起法(Mishima et al., 1984)や 液体急冷法(Brüggeller and Mayer, 1980)が知られてい る.

Narten ら (1976) は、蒸着法を用いてアモルファス氷 を生成した場合、蒸着温度に依存して密度が変化するこ とを見出した. 低温(約 30 K以下)で生成する密度 1.1 g cm⁻³ 付 近 の 高 密 度 の 氷 を HDA (High Density Amorphous) 氷、高温で生成する密度 0.94 g cm⁻³ 付近 の氷を LDA (Low Density Amorphous) 氷とよぶ. HDA 氷は、水分子が歪んだ四面体配置を形成するため、 LDA 氷に比べて密度が高くなる (Jenniskens et al., 1995).

アモルファス氷の構造は、生成条件や生成後の温度・ 圧力履歴により変化する。例えば、蒸着法により温度10 K で生成した HDA 氷を昇温した場合、LDA 氷の構造 を経たのちに145 K 付近で立方晶氷(cubic ice:Ic)に変 化する.さらに温度を上げると、157 K 付近で六方晶氷 (hexagonal ice:Ih)に相転移する(Kouchi, 1990).各相 転移点については、起源となる HDA 氷の生成条件や昇 温速度によって異なるため、完全な理解には至っていな い.さらに最近、Kouchiら(2016)は、マトリックス法 により生成した高密度アモルファス氷(MS-HDA 氷)は 140 K 付近まで安定に存在し、LDA 相を経ることなく結 晶氷 Ic に相転移することを示した。MS-HDA 氷は、H2 O と揮発性ガスの混合氷から揮発性ガスを昇華させる ことにより生成する。

3. アモルファス氷の表面構造

蒸着法によって生成したアモルファス氷は、表面に凹 凸構造を持つため、大きな表面積をもつ(Mayer and Pletzer, 1986). その表面構造は生成条件に敏感なため、 実験では表面の状態を制御するのが困難である. 従って



図1:温度10Kにおけるアモルファス氷の表面構造 (Kumagai and Ikeda-Fukazawa (2017)を改変). グレーと黒 の球は水分子を構成する酸素と水素を示す.

アモルファス氷の表面構造に関しては,理論計算による 研究が先行している.Buch (1992)は,水分子 450 個か ら成るアモルファス氷クラスターの MD 計算を行い,ア モルファス氷表面に存在する水素結合に寄与しない O-H ボンド (ダングリングボンド)の存在が,表面の凹凸 構造の形成要因となることを示した.また Wilson ら (1995)は, MD 計算により結晶氷基板上に水蒸気が蒸着 する過程を解析し,アモルファス氷表面の多孔質性を示 した.

著者ら(Kumagai and Ikeda-Fukazawa, 2017)は、MD 計算によりアモルファス氷表面層の詳細な構造を解析し た.図1に温度10Kにおけるアモルファス氷の表面構 造を示す.この図から、アモルファス氷表面は内部に比 べて隙間の多い構造であることが分かる.図2(a)に、 表面からの深さによる密度の変化を示す.ここで、表面 (距離0の面)は、最表面の酸素原子の中心位置と定義し た.図2(a)より、表面に近づくにつれて平均密度が減 少することが分かる.

表面層では、個々の水分子が形成する水素結合数が減 少するため(図2(c))、水分子の熱振動の振幅が大きく なる.熱振動の振幅については、原子変位パラメータ (Atomic displacement parameter: ADP)を指標とする ことができる.図2(b)に示すように、表面層のADP 値は内部に比べて高い.このことから、表面層における 密度減少は凹凸構造のみでは説明できず、水分子の熱振 動の振幅の増加に起因したものであると考えられる.表 面層の水分子の平均水素結合数(2.67本)は液体状態の 水の値(温度283 Kで2.3本(Stillinger, 1980))に近い. このことから、アモルファス氷の表面層は、弱い水素結



図2: 温度10Kにおけるアモルファス氷の(a)密度,(b)原 子変位パラメータ(ADP),および(c)平均水素結合数の表 面からの深さ依存性(Kumagai and Ikeda-Fukazawa (2017) を改変). 点線は結晶内部の値を,破線は表面層(最表面酸素 原子から深さ1.0 nm までの層)の平均値を示す.

合で構成されるネットワーク性の低い状態で、液体の水 に近い構造であると考えられる。

4. アモルファス氷におけるプロトンの表面拡散

アモルファス氷表面層は液体に近い状態であるため, 原子・分子の吸着や拡散を生じやすく,表面反応の場と して機能すると考えられる.アモルファス氷上の表面反 応については, H₂や H₂CO, CH₃OH, H₂O 等の生成反応 が報告されている(Watanabe and Kouchi, 2008; Hama and Watanabe, 2013).極低温条件では,水素(プロトン H⁺も含む)以外の表面拡散は非常に遅いため,いずれ の反応も水素が他の原子や分子に付加することで進行す ると考えられる.従って,表面反応の過程を理解するた めには,水素の表面拡散のメカニズムを明らかにするこ とが不可欠である.

Hama ら (2012) は、アモルファス氷表面における水 素原子の吸着サイトについて、ポテンシャルエネルギー の大きさから、(i) very shallow site, (ii) middle site, (iii) deep site の3種類に分類し、8-15 K の温度範囲に おいて各サイトに吸着した水素原子の拡散の活性化エネ ルギーを見積もった. この結果、各サイトの活性化エネ ルギーは、(i) 1.7 kJ mol⁻¹ 以下,(ii) 2.1 kJ mol⁻¹,(iii) 2.9 kJ mol⁻¹ 以上となった.

温度20K以上になると水素原子が昇華するため、UV 照射によって生じたプロトン(水素イオンH⁺)の表面 拡散が表面反応の律速過程となる(Rosenberg et al., 1981; Baggott et al., 2002). 著者ら (Aoki et al., 2019) は, MD 計算によりアモルファス氷表面におけるプロトンの 拡散メカニズムを解析した.図3に,110Kにおける吸 着プロトンと周囲の水分子のスナップショットを示す. アモルファス氷に吸着したプロトン (図中の赤の球)は, 酸素の一つ(図中の緑の球)と共有結合を形成する.計 算開始から 40 ps の時点 (図 3(a)) では, 図中の緑の酸 素がヒドロニウムイオン (H₃O⁺)の型をとっている.80 psの時点(図3(b))になると、一つの水素が緑の酸素か ら解離して移動し、隣の酸素(図中の青の球)と新たな 共有結合を形成している.このとき、青の酸素が H₃O⁺ となり、緑の酸素は H2O に戻っている. この結果から、 プロトンは H₃O⁺ の分解と再形成を繰り返すことにより アモルファス表面を移動することが分かる.

図4に、H₃O⁺ として存在する酸素の中心の軌跡を示 す.この図より、H₃O⁺ の位置が時間と共に変化してい ることが確認できる.110 K における H₂O や H₃O⁺ の拡 散速度は極めて小さいため、H₃O⁺ の位置の変化はプロ トンの移動に伴う H₃O⁺ の分解と再形成に起因したもの であると考えられる.H₃O⁺ は一定時間構造を保ったま ま安定位置で熱振動するが、時折 H₃O⁺ から解離したプ





図 3:温度 110 K における計算開始から(a) 40 ps 後および (b) 80 ps 後の吸着プロトン周辺の構造(Aoki et al. (2019)を 改変). グレーと黒の球は水分子を構成する酸素と水素を示 す.吸着プロトン(赤の球)は、40 ps の時点では緑色でマー クした酸素と共有結合してヒドロニウム(H₃O+)を形成して いる.80 ps の時点ではプロトンの一つが隣の酸素原子(青 色でマークした原子)に移動し、緑の酸素は H₂O,青の酸素 は H₃O+ の構造となっている.

ロトンがジャンプし、新たな O 原子を中心とする H₃O⁺ を再形成する.ジャンプ頻度 (1.23×10¹¹s⁻¹)を基に 110 K におけるプロトンの拡散係数を算出すると、 6.37×10^{-9} m² s⁻¹になる.

図5に、ジャンプ頻度を基に求めたプロトンの拡散係 数の温度依存性を示す. 拡散係数は降温に伴って減少す るが、減少率が約70K付近で変化することが確認でき る. Arrhenius 式を用いた近似により活性化エネルギー を求めた結果、72K以上では3.83kJ mol⁻¹、72K以下 では1.29kJ mol⁻¹となった. この値は8-15Kの温度 範囲における水素原子の拡散の活性化エネルギー (1.7-2.9kJ mol⁻¹ (Hama et al., 2012))に近い.

図 6(a) に示すように、アモルファス氷表面層の密度 の増加率は 72 K 付近で僅かに変化する.この温度で熱



図4:温度110KにおけるH₃O⁺を構成する酸素中心の軌跡 (Aoki et al. (2019)を改変). グレーと白の丸は水分子を構成 する酸素と水素を示す.



図 5: プロトンの拡散係数の温度依存性(Aoki et al. (2019) を改変). 点線は Arrhenius 式を用いた近似線を示す.

振動の振幅が急激に増加することから(図6(b)),72K 以上では表面層の水分子の再配向運動が活発になり,表 面層の凹凸が減少すると考えられる.このことから,72 K付近で生じる表面拡散の活性化エネルギーの変化は, 表面構造の変化に起因したものであると結論できる.

5. おわりに

アモルファス氷表面は,星間分子雲における分子進化 の過程を理解する上での鍵の一つとして注目されている


図6: (a) 密度および (b) 原子変位パラメータ (ADP) の温 度依存性 (Aoki et al. (2019) を改変). ●は表面の値を,□は 内部の値を示す.

が、その構造や物性には未解明な点が多い、その原因の ひとつとして、アモルファス氷の表面構造が、試料の生 成法や不純物の存在に非常に敏感なことが挙げられる. 本稿では、実験では実現の難しい不純物が皆無の状態の アモルファス氷表面の構造について、MD 法を用いた研 究を中心に紹介した。MD 計算の成果として、アモル ファス氷の表面構造やプロトンの表面拡散のメカニズム 等が明らかになってきた、また最近、アモルファス氷生 成の 基板となるフォルステライトの表面構造 (Nishizawa and Ikeda-Fukazawa, 2019)やフォルステラ イト-アモルファス氷界面の構造(Kubo et al., 2018)つ いても解き明かされつつある。今後さらに、気体分子等 の不純物がアモルファス氷の構造と物性に及ぼす影響を 調べることにより、宇宙空間におけるアモルファス氷の 機能を解き明かすことが可能になると期待している.

参考文献

- Aoki, M., N. Hara and T. Ikeda-Fukazawa (2019) Surface diffusion of proton in amorphous ice. Surf. Sci., 684, 58-61.
- Baggott, S. R., K. W. Kolasinski, L. M. A. Perdigao, D. Riedel, Q. M. Guo and R. E. Palmer (2002) Vacuum ultraviolet surface photochemistry of water adsorbed on graphite. *J. Chem. Phys.*, **117**, 6667–6672.
- Brüggeller, P. and E. Mayer (1980) Complete vitrification in pure liquid water and dilute aqueous solutions. *Nature*, **288**, 569–571.
- Buch, V. (1992) Growth and structure of amorphous ice condensates: a computational study. II. J. Chem. Phys., 96, 3814–3823.
- Ehrenfreund, P. and S. B. Charnley (2000) Organic molecules in the interstellar medium, comets, and meteorites: a voyage from dark clouds to the early earth. *Astron. Astrophys.*, **38**, 427-483.
- Greenberg, J. M. and J. Hage (1990) From interstellar dust to comets - A unification of observational constraints. *Astrophys, J.*, **361**, 260–274.
- Hama, T., K. Kuwahata, N. Watanabe, A. Kouchi, Y. Kimura, T. Chigai and V. Pirronello (2012) The mechanism of surface diffusion of H and D atoms on amorphous solid water: existence of various potential sites. *Astrophys. J.*, 757, 185.
- Hama, T. and N. Watanabe (2013) Surface processes on interstellar amorphous solid water: adsorption, diffusion, tunneling reactions, and nuclear-spin conversion. *Chem. Rev.*, **113**, 8783–8839.
- Ikeda-Fukazawa, T. (2016) Molecular dynamical investigations for effect on temperature history of forsterite glass, J. Soc. Inorg. Mat. Jpn., 23, 130–135.
- Jenniskens, P., G. A. Baratta, A. Kouchi, M. S. de Groot, J. M. Greengerg and G. Strazzulla, (1993) Carbon dust formation on interstellar grains, *Astron. Astrophys.*, 273, 583–600.
- Jenniskens, P., D. F. Blake, M. A. Wilson and A. Pohorille (1995) High-density amorphous ice, the frost on interstellar grains. *Astrophys. J.*, 455, 389–401.
- Keane, J. V., A. G. G. M. Tielens, A. C. A. Boogert, W. A. Schutte and D. C. B. Whittet (2001) Ice absorption features in the 5–8 μ m region toward embedded protostars. *Astron. Astrophys.*, **376**, 254–270.
- Kissel, J. and F. R. Krueger (1987) The organic component in dust from comet Halley as measured by the PUMA mass spectrometer on board Vega 1. *Nature*, **326**, 755–760.
- Kouchi, A. (1990) Evaporation of H₂O-CO ice and its astrophysical implications. J. Cryst. Growth, 99, 1220–1226.
- Kouchi, A., T. Hama, Y. Kimura, H. Hidaka, R. Escribano and N. Watanabe (2016) Matrix sublimation method for the formation of high-density amorphous ice. *Chem. Phys. Lett.*, 658, 287–292.

- Kubo, A., J. Nishizawa and T. Ikeda- Fukazawa (2018) Effects of H₂O adsorption on surface structure of forsterite glass. J. Comput. Chem. Jpn., 17, 202–203.
- Kumagai, Y. and T. Ikeda-Fukazawa (2017) Structures of surface and interface of amorphous ice, *Chem. Phys. Lett.*, 678, 153–158.
- Mayer, E. and R. Pletzer (1986) Astrophysical implications of amorphous ice a microporous solid. *Nature*, **319**, 298–301.
- Mishima, O., L. D. Calvert and E. Whalley (1984) 'Melting ice' I at 77 K and 10 kbar: a new method of making amorphous solids. *Nature*, **310**, 393–395.
- Narten, A. H., C. G. Venkatesh and S. A. Rice (1976) Diffraction pattern and structure of amorphous solid water at 10 and 77 K. J. Chem. Phys., 64, 1106–1121.
- Nishizawa J. and T. Ikeda-Fukazawa (2018) Self-diffusion mechanisms of atoms in supercooled liquid of forsterite. J. Comput. Chem. Jpn., 17, 204–208.
- Nishizawa J. and T. Ikeda-Fukazawa (2019) Surface struc-

tures and properties of forsterite in crystalline and glassy states. *Chem. Phys. Lett.*, **714**, 197–201.

- Oro, J. (1961) Comets and the formation of biochemical compounds on the primitive earth. *Nature*, **190**, 389–390.
- Pontoppidan, K. M., E. Dartois, E. F. van Dishoeck and W. F. Thi (2003) Detection of abundant solid methanol toward young low mass stars. *Astron. Astrophys.*, **404**, L17–L20.
- Rosenberg, R. A., V. Rehn, V. O. Jones, A. K. Green, C. C. Parks, G. Loubriel and R. H. Stulen (1981) The photodissociative ionization of amorphous ice. *Chem. Phys. Lett.*, 80, 488–494.
- Stillinger, F. H. (1980) Water revisited. Science 209, 451-457.
- Watanabe, N. and A. Kouchi (2008) Ice surface reactions: A key to chemical evolution in space. *Prog. Surf. Sci.*, 83, 439–489.
- Wilson, M. A., A. Pohorille, P. Jenniskens and D. F. Blake (1995) Probing the structure of cometary ice. Orig. Life Evol. Biosph., 25, 3–19.

宇宙の化学反応を実時間で追う:ダイレクト・ アブイニシオ分子動力学法によるアプローチ

田地川 浩人¹⁾*

2019年10月31日受付, 2019年11月7日受理

光や宇宙線によって誘起される分子,およびクラスターの化学反応は,放射線化学,溶液化学および宇宙化学等における反応初期過程として極めて重要な役割を演じる.しかしながら,その複雑さのため,初期反応メカニズムに関してほとんどわかっていないのが現状である.本稿では,筆者らによるダイレクト・アブイニシオ分子動力学法による分子クラスターの光反応ダイナミクスに関する理論的研究を紹介する.

Reaction dynamics of molecular clusters in space: application of direct Ab initio molecular dynamics method

Hiroto Tachikawa¹

Chemical reactions of molecules and clusters induced by light and cosmic rays play an extremely important role as initial reaction processes in radiation chemistry, solution chemistry, and cosmology. However, because of its complexity, little is known about the initial reaction mechanism. In this review article, we introduce previous theoretical studies on the photoreaction dynamics of molecular clusters by the direct ab initio molecular dynamics method.

キーワード: クラスター, プロトン移動反応, 溶媒和電子, イオン-分子反応, 星間反応 cluster, proton transfer reaction, solvated electron, ion-molecule reaction, interstellar reaction

1. 序論

水クラスターに光や電子線を照射すると,水分子が光 励起(あるいはイオン化)し,その後,さまざまな反応 過程へ至る(Yabushita et al., 2004; Kawasaki et al., 2004; Hammer et. al., 2004).イオン化ポテンシャルより低い エネルギー領域の光照射の場合,水分子は励起状態から 水素原子の脱離を起こし,その水素原子が,水素結合の ネットワークを逐次的に破壊することによって,構造の

*連絡先

乱れを引き起こす.また、イオン化ポテンシャルよりも 高いエネルギー領域の光を照射すると、水分子のイオン 化後、種々の反応過程を経由し、エネルギー緩和する.

図1に、水クラスター(氷)の光化学反応の概念図を 示す.水分子のイオン化で生じた水分子イオン(H₂O⁺) は、近接する水分子(H₂O)にプロトン移動(PT)を起 し、その後、多段階の反応を経てエネルギー緩和するこ とにより反応が終了すると考えられている.一方、水分 子のイオン化で生じた電子は、水分子に捕捉され、いわ ゆる水和電子が生成する.しかしながら、それらの初期 反応過程は、非常に高速であるため、反応ダイナミクス についての情報は極めて限られている.特に、反応に要 する時間スケール、反応中間体の構造、電子状態および 寿命についての情報は皆無である.これは、バルクの氷 (水)の光照射では、励起状態、イオン化および電子付加 反応が系内で同時に起こり、反応過程が極めて複雑であ り、単一の反応過程を追うことが困難であるためである.

田地川 浩人

北海道大学大学院工学研究院応用化学専攻

^{〒060-8628} 札幌市北区北13条西8丁目

e-mail : hiroto@eng.hokudai.ac.jp

¹⁾ 北海道大学大学院工学研究院

Faculty of Engineering, Hokkaido University, Sapporo, Japan



図1: 水クラスター(氷)への光照射後の反応過程の概念図. 光照射により,水分子のイオン化が起こる. その後,イオン化した H2O⁺ の反応,および放出した電子の溶媒和が起こる.



図2:ダイレクト・アブイニシオ分子動力学(AIMD)法の概念図.

近年,少数の分子クラスターからのアプローチが行わ れるようになってきた.これは、いわゆるボトムアップ によるアプローチに相当し、少数分子クラスターおよび ナノサイズクラスターから、バルクの情報を得ようとす る試みである.水分子クラスターのイオン化に関して は、単分子からナノサイズまでいくつかの研究がなされ ており、主にイオン化後の生成物についての情報が得ら れている.本稿では、筆者らが行っているダイレクト・ アブイニシオ分子動力学(AIMD)法による理論的研究 をもとに、分子クラスターのイオン化ダイナミクスのメ カニズムについて最新の研究を紹介する.

ダイレクト・アブイニシオ分子動力学 (AIMD)法とは

AIMD 法は,量子化学計算と古典分子動力学(MD) 計算を融合したハイブリッドな計算方法であり,(1)エ ネルギーー定の条件下で,反応ダイナミクスを,(2)温 度一定の条件下で,拡散ダイナミクス等の動的過程を非 経験的に計算する有力な計算法の一つである (Tachikawa and Kawabata, 2016a; Tachikawa, 2018; Tachikawa et al., 2018; Tachikawa et al., 2019; Tachikawa, 2015). 図2に, AIMD 法の概念図を示す.



図 3: 水ダイマーの最高被占軌道(HOMO)付近の分子軌道の概念図. HOMOは、プロトン・ドナーの水分子(Wd)の非結合電子対(n π)軌道からなる. HOMO-1は、プロトン・ドナーの水分子(Wa)非結合電子対(n π)軌道からなる. 水ダイマーのイオン化では、これら2つの軌道が関与する.

従来の量子化学計算では、電子密度等の電子状態や分 子構造(静的特性)を精度良く計算できるが、ハミルト ニアンに時間や温度の項が入ってないため、反応や拡散 の時間発展を追えない本質的な欠点を持つ.一方、時間 および温度を考慮する方法である従来の古典 MD 法で は、結合の組み換えを伴う系、および電子状態が時間に より変化する系については、まったく適用できない重大 な欠点を持つ.これに対し、AIMD 法では、各時間ス テップで量子化学計算をするため、結合の変化および電 子状態の変化を伴う系について、非経験的に計算できる 利点を持つ.また、温度項も同時に考慮しているため、 拡散現象を非経験的に取り扱える.そのため、従来の計 算方法で不可能であった系を、実験に先駆けて理論的に 予測可能となる.

3. 水ダイマーのイオン化

3.1. 構造と電子状態

水分子(単分子)は、イオン化エネルギー Ip=12.61 eV でイオン化され、H₂O⁺ と電子になる.水単分子の光 イオン化効率曲線は、エネルギー 12.61 eV で急激に立 ち上がるスペクトルを示す.この鋭い立ち上がりは、狭 い Franck-Condon 領域から単一のエネルギーレベルへ のイオン化を示唆する.水分子の最高被占軌道(highest occupied molecular orbital, HOMO)は,酸素原子の 非結合 2p 軌道(n_π)からなり,電子は 12.61 eV の結合 エネルギーを持つ.

これに対し、2量体(ダイマー)のイオン化過程は、複 雑である.水ダイマーの構造は、図3に示すようなリニ アーフォーム構造を取っている.2つの水分子のうち、 一つはプロトン・ドナータイプの水分子(Wd:proton donor)、もう一つは、プロトン・アクセプタータイプの 水分子(Wa:proton acceptor)の2種類の水分子から構 成される.もし、二つの水分子の置かれている環境が同 じであるとすると、イオン化状態は2重縮退するが、水 ダイマーは構造的な非対称性のため、イオン化状態とし て二つの低いエネルギー状態が存在することになる.

水ダイマーの HOMO は、Wd 分子の 2p 軌道からなる (n_{π} , out of plane). それより一つ低い軌道 (HOMO-1) は、Wa 分子の 2p 軌道 (n_{π} in-plane) からなる. これら の軌道のエネルギー差は小さいため、水ダイマーのイオ ン化においては、2 つのイオン化状態を考える必要があ る. イオン化状態の基底状態は、Wd から電子が抜けた 分子面に垂直な電子状態 (²A") であり、第一励起状態 (²A') は、Wa 分子の面内の 2p 軌道から電子が抜けた状 態である. そのため、水ダイマーをイオン化した場合、 接近した 2 つのイオン化状態からの反応が予測される. 水ダイマーのイオン化状態では、²A" 状態が基底状態



図4:ダイレクト・アブイニシオ分子動力学(AIMD)法で求めた水ダイマーカチオンの反応ダイナミックス.カチオンの 基底状態($^{2}A''$) ヘイオン化後のスナップショット.イオン化後,Wdのプロトンが水素結合鎖に沿って移動し,(H₃O⁺) OH 錯合体が生成する.計算は,MP2/6-311++G(d,p)レベル.



図5: 水ダイマーカチオンの励起状態(²A') ヘイオン化後の スナップショット.イオン化後,2つの水分子は回転し, face-to-face 型の錯合体が生成する.



図6:水ダイマーのイオン化後の反応の概念図.

で、²A'は第一励起状態に相当し、約0.5-1.0 eV 程度高 いエネルギーを持つと予測されている。

3.2. イオン化後の反応ダイナミクス(基底状態)

水ダイマーのイオン化状態には,接近した2つの電子 状態が存在する.図4に,中性の水ダイマーから基底イ オン化状態へ励起した反応ダイナミクスのスナップ ショットを示す.

イオン化直後(時間ゼロ)では、 $(H_2O)_2^+$ は、中性の構 造(リニアーフォーム)を取っている.イオン化により、 水分子(Wd)にカチオンホール(正孔)が局在化し、そ の後、 H_2O^+ (Wd)から H_2O (Wa)が接近し(10 フェムト 秒(fs))、およそ 20 fs で、 H_2O^+ (Wd)から H_2O (Wa)へ 向かってプロトン移動が起きる.25-30 fs で、反応が終 了し、 H_3O^+ とOHからなるイオン-ラジカル錯合体 (H_3O^+)OHが生成する.したがって、低いイオン化状態 (カチオンの基底状態: ²A")へのイオン化ダイナミクス 後の反応は以下の式で表せる.

$$(H_2O)_2 + h\nu \rightarrow [(H_2O)_2^+ (^2A'')]_{VIP} + e^-$$
$$[(H_2O)_2^+ (^2A'')]_{VIP} \rightarrow (H_3O^+)OH$$
$$(complex formation)$$

ここで, $[(H_2O)_2^+(^2A'')]_{VIP}$ は, 垂直イオン化状態を示 す.まず, ダイマーのイオン化後, プロトン・ドナー (Wd)からアクセプター(Wa) ヘプロトン移動し, H₃O⁺ と OH からなるイオン-ラジカル錯合体(H₃O⁺) OH が 生成する.この錯合体は, 過剰エネルギーを与えない限 り, 解離しない. 3.3. イオン化後の反応ダイナミクス(励起状態)

水ダイマーの高いイオン化状態(励起状態)へ遷移し た場合のダイナミクス計算結果を図5に示す.

イオン化後, ホールは, Wa に局在化する (時間 = 0 fs). Wd のプロトンが (Wa) + カチオンの方向へ向いている ため, プラス-プラスのクーロン反発が働き, Wd, およ び (Wa) + カチオンの回転が起こる. その回転後, Wd の酸素原子が (Wa) + の酸素原子の方向へ配向すると, 逆にプラス-マイナスのクーロン引力が働き, 2つの分子 は,接近を始める (60 fs). 最終的に, 水 2 分子の酸素原 子が向き合った Face-to-face (ff) 型の錯合体が生成する (90 fs).

励起状態へのイオン化後のダイナミクスでは、以下の 反応により、

 $(H_2O)_2 + hv \rightarrow [(H_2O)_2^+ (^2A')]_{VIP} + e^-$ $[(H_2O)_2^+ (^2A')]_{VIP} \rightarrow (H_2O-OH_2)^+$

ff-type complex formation ff-型の錯合体生成へ至る.

3.4. まとめ

水ダイマーカチオンの初期反応過程は、図6のように まとめることができる. (Tachikawa, 2017a; Tachikawa, 2017b)

水ダイマーのカチオン状態は、2つの電子状態(基底 状態,および励起状態)からなる.基底状態(²A")では、 プロトン・ドナーの水分子(Wd)がイオン化し、ホール が局在化する.その後、Wd⁺は、プロトンアクセプター



図7:水4量体のイオン化後のスナップショットの一例.イオン化後,15 fs 程度の時間内 に、プロトン移動が起きる.反応の最終段階で(300 fs),OH ラジカルの脱離が起きる. 計算は、MP2/6-311++G(d,p)レベル.

の水分子 (Wa) へ接近し, 充分に接近した後, Wd⁺ から Wa ヘプロトン移動が起きる. 生成物は, H₃O⁺ と OH ラジカルからなるイオン-ラジカル錯合体 H₃O⁺-OH で ある.

一方,励起状態(²A')へのイオン化では、Waがイオン化する。Wa⁺のホールとWdのプロトンの反発により、両分子が回転し、最終的に安定なff型の錯合体を生成する。反応の一部は、Wa⁺からWdへのプロトン移動を起こす。

4. 水クラスターのイオン化ダイナミクス

4.1. 水4量体のイオン化

水クラスターのイオン化ダイナミクスの例として,水 4 量体クラスターについて解説する.中性の水4量体 は、図7(time=0.0 fs)に示したような,4つの水分子 が水素結合した環状構造が最も安定である.この水4量 体のイオン化に伴う反応のスナップショットを図7に示 す.(Tachikawa and Takada, 2016a; Tachikawa and Takada, 2016b; Tachikawa and Takada, 2015)

時間ゼロで水4量体がイオン化すると、カチオンホー ルが水分子 H₂O(I) に局在化する.H₂O(I) が正電荷に なるため、プロトンを配向していた H₂O(IV) が、クーロ ン反発のため反対方向へ回転し、中性4量体で存在した H₂O(I)-H₂O(IV) 分子間の水素結合は消滅する.イオン 化15フェムト秒(fs)後に、プロトンが H₂O⁺(I) から H₂O(II) へ移動し、H₃O⁺ と OH からなるイオン-ラジカ



図8:プロトン移動 (PT) に要する時間 (fs) のクラスターサ イズ依存性.

ル錯合体を生成する. H_3O^+ と OH ラジカルは, エネル ギー的な引力(アフィニティ)を持つため, この段階で は, (H_3O^+) OH イオンーラジカル錯合体として存在し, OH 脱離は起きない(60-180 fs). このイオンーラジカ ル錯合体の寿命の間に, 第2のプロトン移動が H_3O^+ (II) から H_2O (III)へ起きる(200-250 fs). このプロトン移 動により, H_3O^+ と OH の間に水分子が1つ存在し, OH と H_3O^+ 間のアフィニティが消滅する. そのため, 急速 に OH ラジカルがクラスターから脱離する. 水5量体 および6量体について同様な計算を行ったところ, 第2 プロトン移動後, OH ラジカルの脱離が起き, 4量体と ほぼ同じ結果が得られた.

水クラスターカチオン (H2O)n (n=2-7) におけるプロ



図9:水クラスターのイオン化後の反応の概念図.

トン移動速度のクラスターサイズ依存性を図8に示した.

プロトン移動速度は、28.4 fs (n=2), 15.1 fs (n=3), 9.9 fs (n=4), 8.7 fs (n=5), 8.5 fs (n=6), 8.3 fs (n= 7) と計算され、クラスターサイズ (n) の増加とともに 減少し、n=6-7 で、極限値 (8 fs) に達した.

4.2. クラスターのイオン化ダイナミクスのモデル

図9に,計算から得られた水クラスターのイオン化ダ イナミクスのモデルの概念図を示す.

水の水素結合ネットワークに光が当たると、水分子の イオン化が、1 fs 程度で起こる.その後、イオン化した 水分子イオン(H₂O⁺)は、プロトンを放出し、水素結合 ネットワークに沿って隣の水分子にプロトンを受け渡 す.このプロトン移動により、OH ラジカルと H₃O⁺か らなる錯合体(イオン-ラジカル錯合体)が生成する.こ の第一のプロトン移動過程は、10-20 fs 程度の極めて短 いタイムスケールで進行する.その後、50-100 fs 秒後 に第二のプロトン移動が起き、OH ラジカルと H₃O⁺の 間のエネルギー的な引力が消滅する.その瞬間、OH ラ ジカルが放出され、イオン化過程が終了する.これが、 水クラスターのイオン化初期過程の本質である.

5. 水クラスターの電子捕捉ダイナミクス

水クラスターのイオン化で生じた電子は運動エネル ギー緩和後,周辺の水分子に溶媒和され,いわゆる水和 電子を生成する.ここでは,水クラスターによる過剰電 子の捕捉過程をダイレクト・アブイニシオ MD 法で捉え た結果を紹介する.

まず,電子捕捉前の中性水クラスターの構造を, MP2/6-311++G(d,p)レベルで最適化し,その構造から,1-2ピコ秒(ps)の時間,温度一定(10K)の条件で AIMD 計算を行った.この計算で得られた構造より,電 子捕捉前の初期構造を10点サンプリングし初期構造と し,その後の垂直電子捕捉後のダイナミクス(溶媒和ダ イナミクス)を反応系のトータルエネルギー一定の条件 下の AIMD 計算で追尾した.

水3量体への電子付加後のスナップショット,および スピン密度分布を図10に示す.垂直電子捕捉直後(時 間ゼロ),過剰電子は3つの水分子の周りに,ほぼ等価に 非局在化した.50fs後には過剰電子は,2つの水分子に 分布し,100fs後には,1つの水分子に局在化した.こ の電子の局在化は,結合の切断や溶媒全体の再配向では なく,水分子自身が(その位置を変えずに)分子回転す



図10:水3量体の電子捕捉後のスナップショットと過剰電子のスピン密度.計算は, MP2/6-311++G(d, p) レベル.

ることにより生じる.これに伴い,系のエネルギーは急 激に減少し,50 fs 後に-1.5 kcal/mol および 100 fs 後に -5.5 kcal/mol となった.このように,過剰電子は,各 水分子の局所的な回転により,3分子から1分子へ局在 化する.この段階では構造は正3角形に近いが,その後 (100-300 fs),水分子間の水素結合の開裂が起き,300 fs 後には,水和構造が完成した.水クラスターの構造変化 (三角形→リニアフォーム)の理由は,水3量体がダイ ポールモーメントを最大になるように変形することによ り,電子を安定に捕捉するためである.他のサイズのク ラスターにおいても、ダイポールモーメント最大への構 造変化が確認された.

以上より,水和電子生成の初期過程は,(1)水クラス ターへの過剰電子の非局在化,(2)水分子の局所自己回 転による電子の局在化(~100 fs),(3)水素結合の開裂 (100-300 fs)および(4)溶媒の再配向(300-400 fs)に より構成されることが明確に示された.

6. 氷表面に吸着したアンモニアダイマーの光反 応

宇宙における化学進化の機構解明は、宇宙物理のみな らず、生命の起源と関連して重要なテーマである.3次 元の宇宙空間における氷表面は、宇宙における化学進化 の2次元反応場を提供する.では、氷表面反応と気相反 応は、どのような違いがあるのだろうか?本章では、 氷表面に吸着したアンモニアダイマーの光イオン化後の
 ダイナミクスを理論的に研究した結果を解説する.
 (Tachikawa, 2016a; Tachikawa, 2016b).

研究方法として, ONIOM (オニオム, our own Nlayered integrated molecular orbital and molecular mechanics)法と組み合わせたダイレクト・アブイニシ オ MD 法を開発し、光イオン化後の反応ダイナミクスを 実時間で追尾した.アモルファス氷表面は、水分子48 個からなるクラスターを作成し、その表面にアンモニア ダイマーを乗せ構造最適化した.ダイマー領域を, MP2/6-311++G(d, p) レベルで, 氷領域を PM3 レベル の ONIOM とした [計算レベル: (MP2/6-311++G(d, p): PM3)]. まず, これらの系の中性状態について構造 最適化を行った.その後、ゼロ点振動を考慮した AIMD 計算により、1ps間、中性状態でトラジェクトリーを走 らせた.この計算結果より、30ポイントの座標および運 動量ベクトルをサンプリングし、垂直イオン化後の反応 を実時間で追尾した、また、氷表面が反応速度、および 反応メカニズムへ及ぼす効果を明らかにするため、気相 でのダイマーの反応ダイナミクスを, MP2/6-311++G (d, p) レベルで計算し、氷表面のダイナミクスと比較し た.

MP2/6-311++G(d, p): PM3 レベルでの構造最適化 の結果, 氷表面でのアンモニアダイマーの分子間距離 R_{NN}=3.174Å, および, 水素結合の距離 r₁=1.790Åが 得られた. アンモニアダイマーは, プロトンドナー・タ



図 11: 氷表面に吸着したアンモニア・ダイマーの光イオン化後の反応ダイナミクス. 計算 は、ONIOM 法を組み込んだダイレクト・アブイニシオ分子動力学(AIMD)法による. 計 算は、MP2/6-311++G(d, p): PM3 レベル.

イプのアンモニア分子 (NH₃)d とプロトン・アクセプ タータイプのアンモニア分子 (NH₃)aの2種類から構成 される.イオン化後のスナップショットを図11に示す.

イオン化直後 (time = 0 fs), ホールは (NH₃)d に局在 化する. その後, (NH₃⁺)d から (NH₃)a がわずかに接近 し (35 fs), ドナーからアクセプターヘプロトンが移動 する (3 fs). このプロトン移動に要する時間は, 38 fs で ある. プロトン移動後, (NH₂-NH₄⁺) 錯合体が生成する が (85 fs), プロトンを受け取った NH₄⁺ が, 氷表面の水 分子に溶媒和され (138 fs), NH₂ と NH₄⁺ に分解し反応 が完結する. 錯合体の寿命は, 100-150 fs である. 最終 的に, NH₂ ラジカルは, 水分子から水素原子を引き抜き, アンモニア分子(NH₃)となって氷表面から離脱した(200 fs).

同様な計算を気相中のアンモニアダイマーについて 行ったところ、プロトン移動の速度として、50 fs が得ら れ、氷表面の反応より、極めて遅い.これらの結果は、 氷表面がプロトン移動速度を加速していることを示して いる.また気相中は、(NH2-NH4⁺) 錯合体は解離せず、 中間体の寿命が無限大となった.同様な計算を、水ダイ マー系へ行ったところ、アンモニアダイマーと同様、氷 表面がプロトン移動速度を加速する結果が得られた.

7. 水クラスター中の二酸化炭素の光反応

彗星の表面は、CO、CO₂, H₂O, およびチリに覆われ ている.表面の分子は、宇宙線や太陽風により、光励起 やイオン化を起こすが、その反応生成物、および反応メ カニズムについての情報は極めて少ない、特に、CO お



図12:二酸化炭素-水クラスター (CO₂(H₂O)_n)のイオン化 のエネルギー状態,および電子状態の概念図.イオン化状態 では、2つの接近したエネルギー状態(基底,および励起状 態)が存在する.基底状態では水クラスターに,励起状態で は、CO₂にホールが局在化する.

よび CO₂ 分子は、周りの水分子と相互作用をしているため、反応過程は複雑である.これらを解明するために行った「水クラスター中の CO₂ 分子の光イオン反応ダイナミクス」の研究について解説する(Tachikawa, 2019). モデル系として、水2-5分子と相互作用した CO₂ を取り上げ (CO₂ (H₂O)_n (n=2-5)), MP2/6-311++G(d, p) レベルでのダイナミクス計算を行った.

CO₂-H₂O クラスター系のイオン化のエネルギーダイ アグラムの模式図を図 12 に示す.イオン化エネルギー



図 13:二酸化炭素—水クラスターカチオン $(CO_2(H_2O)_3^+)$ の基底状態ヘイオン化 した後の反応ダイナミクス. (上) ポテンシャルエネルギー, (下) スナップショッ ト. 計算は, MP2/6-311++G(d, p) レベル.

は、CO₂は、13.78 eV,水は、12.61 eV であり、CO₂-H₂ O クラスターは、接近した2つのイオン化状態を持つ. 基底状態は、水クラスター部分がイオン化したクラス ターカチオン、励起状態は、CO₂がイオン化した電荷移 動型クラスターカチオンとなる、図 13 に、中性の水 5 量体-CO₂から、基底状態のクラスターカチオンへ垂直 イオン化した後の反応ダイナミクス(スナップショット) を示す.

イオン化するのは、直接 CO₂ と相互作用している水分 子(W1)であり、そこにホールが局在化する.その後、 イオン状態の W1⁺から隣の水分子(W2)へプロトン移 動(PT)する.この PT は、わずか 10 fs で完了し、ヒド ロニウムイオン(H₃O⁺)と OH ラジカルからなるイオ ン-ラジカル錯体 (H₃O)⁺--OH が CO₂ と弱く結合した錯 合体が生成する. その後, さらに PT を起こし, Zundal type の錯合体へ至り, 反応が終了する.

励起状態へイオン化した場合の反応ダイナミクス結果 を図 14 に示す. 励起状態では、 CO_2 がイオン化する. イオン化後、 CO_2^+ と相互作用している水分子(W1)が CO_2^+ へ接近し、65 fs後に C-O 結合を持つ中間体(CO_2 - H_2O)⁺を形成する.その後、W1からW2へPTを起こ し、 $CO_2 \sim OH$ ラジカルが付加した非常に活性な CO_2 (OH) ラジカルが生成する.H⁺(H_2O)²は、系から解離 する.

CO₂-H₂O クラスターの光イオン化ダイナミクスの反応モデルを図 15 に示す. CO₂-H₂O クラスターでは, 2



図 14:二酸化炭素—水クラスターカチオン $(CO_2^+(H_2O)_3)$ の励起状態へイオン化 した後の反応ダイナミクス. (上) ポテンシャルエネルギー, (下) スナップショッ ト. 計算は, MP2/6-311++G(d, p) レベル.

つの接近したイオン化状態が存在する.カチオンの基底 状態では、水クラスター部分がイオン化し、極めて早い 時間で、水クラスターカチオン内で、プロトン移動を起 こす.このタイムスケールは、15-20 fs である.カチオ ンの励起状態では、CO2部分がイオン化し、水分子と結 合した中間体を経由して、極めて活性な HCO3 ラジカル を生成する.

CO₂は,不活性な分子として知られている.上記の結 果は,CO₂(H₂O)ⁿクラスターを励起状態へイオン化する ことにより,活性な HCO₃ ラジカルが生成することを示 唆している.

8. 宇宙空間での CO2 生成反応

二酸化炭素 (CO₂) は, 星間空間や惑星の大気中に豊富 に存在する多原子分子の1つである. たとえば, 火星お よび金星の大気の95%, および97%が, それざれ CO₂ で構成されている. また, 彗星では, 気体と固体状態の CO₂ が存在することが知られている. トリトンやタイタ ンなどの一部の衛星の大気中にも CO₂ が存在すると考 えられている. では, CO₂ は星間空間で, どのように形 成されるのであろうか? 星間空間で CO₂ 生成の有力 な候補として, 一酸化炭素 (CO) とヒドロキシルラジカ ル (OH) の二分子反応が考えられている. この反応で は, 最初のイベントは二分子衝突であり, 中間複合体



図15:二酸化炭素-水クラスターのイオン化後の反応の概念図.



図 16: CO₂ 生成反応への水分子の効果(概念図). 一つの水分子が, CO₂ 生成の活 性化エネルギーを大幅に低下させ, 宇宙の条件で, CO₂ が生成することが明らかに なった.

HOCO を形成する.

$$CO + OH \rightarrow HOCO$$
 (1)

その後、HOCOの解離による CO2の形成が進行する.

$$HOCO \rightarrow H + CO_2$$
 (2)

反応(1)と(2)は、それぞれ、入口および出口チャネルである。

全反応は,式(3)で表される.

$$CO + OH \rightarrow H + CO_2$$
 (3)

Oba らは、実験的に OH と CO を反応させ、10 K の低 温下で、反応(3)が進行することを示した.(Oba et al. 2010)一方、従来の理論計算によると、CO₂ 形成の活性 化障壁が十分に高く、宇宙の低温条件(約 10 K)での反 応(3)の進行は不可能であることを示唆している.この ように,実験と理論計算には,大きな矛盾が生じていた.

我々は最近,反応(3)の系に水分子が1個存在することにより,活性化障壁が急激に低下し,CO2生成反応が, ほぼバリアーレスで進行することを明らかにした (Tachikawa and Kawabata, 2016a).計算は,CCSD(T) /aug-cc-pVQD//MP2/6-311++G(d, p)法により,反応 のポテンシャルエネルギーを求めた.計算結果の概念図 を図16に示す.

H₂O 分子が無い場合, CO と OH の反応における最低 エネルギー経路に沿った障壁の高さは, 2.3 kcal/mol と 計算された.水分子が1個存在する場合は, バリアの高 さが 0.2 kcal/mol に大幅に減少した.これは, CO と OH が H₂O の存在下で反応し, 10 K という低い条件下 でも CO₂ が形成されることを示している.

9. おわりに

クラスターの光照射後の反応メカニズムの解明は、そ の複雑さ故、極めて難問の一つである、本稿では、ダイ レクト・アブイニシオ MD 法による、クラスターのイオ ン化ダイナミックスの研究例をいくつか紹介した.この 方法は,現在,分子クラスターのイオン化状態を含む多 次元ダイナミクスを量子化学的に取り扱う唯一の方法で ある、そのため、今しばらくは、反応ダイナミクスの解 明に、この方法によるアプローチが続くであろう、また、 ダイレクト・アブイニシオ MD 法は, 拡張性が良いため, 水素結合系や生体系等の広範囲の動的現象の解明に適用 が可能である (Tachikawa, 2018; Tachikawa et al., 2018; Tachikawa et al., 2019; Tachikawa, 2015). さらに、半経 験的分子軌道法や密度汎関数法を用いることにより、高 分子のダイナミックス、カーボンナノチューブ中のイオ ンの移動、および酵素反応やロドプシンの光異性化等の 生体内反応にも拡張できるであろう(Tachikawa, 2016c; Tachikawa and Kawabata, 2016b; Tachikawa and Kawabata, 2016c). この方法の弱点として, 計算に非常 に時間がかかること、および量子効果の大きい系に対し ては不向きであることがあげられる.しかしながら、計 算速度の向上および多自由度系の量子理論の発展によ り、更なる展開が期待される.

参考文献

- Hammer, N. I., J-W. Shin, J. M. Headrick, E. G. Diken, J. R. Roscioli, G. H. Weddle and M. A. Johnson (2004) How Do Small Water Clusters Bind an Excess Electron? *Science*, **306**, 675–679.
- Kawasaki, M., A. Sugita, C. Ramos, Y. Matsumi and H. Tachikawa (2004) Photodissociation of Water Dimer at 205 nm. J. Phys. Chem. A, 108, 8119–8124.
- Oba, Y., N. Watanabe, A. Kouchi, T. Hama and V. Pirronello (2010) Experimental Study of CO₂ Formation by Surface Reactions of Non-Energetic OH Radicals with CO Molecules. *Astrophys. J. Lett.*, **712**, L174-L178.
- Tachikawa, H. and T. Takada (2015) Proton transfer rates in ionized water clusters (H₂ O)_n (n = 2-4). *RSC Adv.*, 5, 6945-6953.
- Tachikawa, H. (2015) Alkali metal mediated C-C bond coupling reaction. J. Chem. Phys., 142, 064301.
- Tachikawa, H. (2016a) Reaction Dynamics Following Ionization of Ammonia Dimer Adsorbed on Ice Surface. J.

Phys. Chem. A, 120, 7301-7310.

- Tachikawa, H. (2016b) Ionization dynamics of water dimer on ice surface. *Surf. Sci.*, **647**, 1–7.
- Tachikawa, H. (2016c) Effects of single water molecule on proton transfer reaction in uracil dimer cation. *Theor. Chem. Acc.*, 135, 1–9.
- Tachikawa H. and H. Kawabata (2016a) Effects of a Single Water Molecule on the Reaction Barrier of Interstellar CO₂ Formation Reaction. J. Phys. Chem. A, **120**, 6596–6603.
- Tachikawa, H. and H. Kawabata (2016b) Direct Ab-initio Molecular Dynamics Study on the Radiation Effects on Catalytic Triad Composed of Ser-His-Glu Residues. *Int. J. Quant. Chem.*, 116,123–129.
- Tachikawa, H. and H. Kawabata (2016c) Molecular Design of Ionization-Induced Proton Switching Element Based on Fluorinated DNA Base Pair. J. Phys. Chem. A., 120, 1529–1535.
- Tachikawa, H. and T. Takada (2016a) Ionization dynamics of the branched water cluster: A long-lived non-protontransferred intermediate. *Comput. Theor. Chem.*, 1089, 13–20.
- Tachikawa, H. and T. Takada (2016b) Ionization dynamics of small water clusters: Proton transfer rate. *Chem. Phys.*, 475, 9–13.
- Tachikawa, H. (2017a) Effects of Zero Point Vibration on the Reaction Dynamics of Water Dimer Cations following Ionization. J. Comput. Chem., 38, 1503–1508.
- Tachikawa, H. (2017b) Proton Transfer Rates in Ionized Hydrogen Chloride-Water Clusters: A Direct Ab Initio Molecular Dynamics Study. J. Phys. Chem. A, 121, 5237–5244.
- Tachikawa, H. (2018) Jahn-Teller Effect of the Benzene Radical Cation: A Direct ab Initio Molecular Dynamics Study. J. Phys. Chem. A, 122, 4121–4129.
- Tachikawa, H., Y. Miyazawa and R. Iura (2018) Timescale of pi-Stacking Formation in a Benzene Trimer Cation Formed by Ionization of the Parent Neutral Trimer: A Direct Ab Initio Molecular Dynamics Study. *Chem. Select.*, 3, 1113–1119.
- Tachikawa, H. (2019) Activation of CO₂ in Photoirradiated CO₂-H₂O Clusters: Direct Ab Initio Molecular Dynamics (MD) Study. J. Phys. Chem. A, **123**, 4743-4749.
- Tachikawa, H., R. Iura, and H. Kawabata (2019) Wateraccelerated pi-Stacking Reaction in Benzene Cluster Cation. Sci. Rep., 9, 2377.
- Yabushita, A., Y. Hashikawa, A. Ikeda, M. Kawasaki and H. Tachikawa (2004) Hydrogen atom formation from the photodissociation of water ice at 193 nm. J. Chem. Phys., 120, 5463–5468.

星間分子 PAH と分子,およびラジカルの 相互作用:量子化学的解明

福澄 孝博¹⁾,田地川 浩人¹⁾*

2019年11月11日受付, 2019年11月25日受理

宇宙での化学進化のメカニズムは、天文学における最も重要なテーマの1つである.多環芳香族炭 化水素(PAH)は、3次元の星間空間で2次元の反応場を提供すると考えられている.したがって、 PAHと分子の相互作用を解明することは、宇宙での化学進化を理解するうえで重要となる.本稿で は、筆者らが行った PAH 表面と分子の相互作用に関する理論的研究を紹介する.

Interaction of interstellar Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) with radicals and molecules: quantum chemical calculations

Takahiro Fukuzumi1 and Hiroto Tachikawa1

The mechanism of chemical evolution in space is one of the most important themes in astrophysics. PAH are thought to provide a two-dimensional reaction field in three-dimensional interstellar space. Therefore, elucidating the interaction between PAH and various molecules is an important step in understanding chemical evolution in space. In this paper, we introduce theoretical studies on the interaction between PAH surfaces and molecules.

キーワード: 星間分子,赤外吸収スペクトル,結合エネルギー,活性化エネルギー,グラフェン Interstellar molecule, infrared spectrum, binding energy, activation energy, graphene

1. 序論

宇宙での化学進化のメカニズムは、天文学における最 も重要なテーマの1つである. Dwek et al. (1997)は、 宇宙全炭素の約20%が多環芳香族炭化水素 (PAH)の形 で宇宙に広く分布していると指摘した. しかし、実際の 宇宙空間での PAH の具体的分布やどのような構造か は、Mori et al. (2014)などが赤外線分光観測から調べよ うとしているなど、未だ明らかではない. PAH は3次 元の星間空間で2次元の反応場を提供すると考えられて いる. 二分子衝突の反応確率は、分子の PAH 表面への

*連絡先

吸着とともに著しく増加する.したがって, PAHと分子の相互作用を解明することは, 宇宙での化学進化を理解するうえで重要となる.

水素原子は星間空間で最も豊富な原子である.水素原 子が、PAHに吸着され、他の原子や分子と反応すること により、より複雑な分子の形成が予想される.したがっ て、PAHと水素原子との相互作用は、宇宙での化学進化 の初期反応において重要な役割を果たすであろう.

一方, 材料科学の分野では, PAH はグラフェンのモデ ル化合物(グラフェン・ナノフレーク)として用いられ ている.水素貯蔵やリチウムイオン電池等, その用途は 広い.このように, PAH は, 広い分野で重要な役割を示 している.本稿では,筆者らが行った PAH 表面と分子 の相互作用に関する理論的研究を紹介する.

2. 密度汎関数計算

密度汎関数 (DFT) 計算では, 4-37 個のベンゼン環か ら構成される PAH を対象とした. 図1に, 計算に使用

田地川 浩人

北海道大学大学院工学研究院応用化学専攻

^{〒060-8628} 札幌市北区北13条西8丁目

e-mail : hiroto@eng.hokudai.ac.jp

¹⁾ 北海道大学大学院工学研究院

Faculty of Engineering, Hokkaido University, Sapporo, Japan



図1:計算に用いた PAH

した PAH(n) の例を示す. ここで, n は, PAH(n) 中の ベンゼン環の数である. C₀は, PAH と相互作用する原 子が結合する炭素原子である. たとえば, PAH と水素 原子の相互作用系では, PAH の中央付近の炭素 (C₀) に 水素原子を付加させ, 構造最適化を行った. 以下, PAH, および水素付加 PAH を, それぞれ PAH(n), および H-PAH(n) として表す. 基底関数として, 6-31G(d), およ び 6-311G(d, p) を用い, 汎関数は, CAM-B3LYP を使用 した. 原子の電荷, およびスピン密度は, Natural population analysis (NPA) 法, および Natural bond orbital (NBO) 法により求めた. 励起エネルギーは, 時間依存 (TD) DFT 法によって計算した. 分子軌道計算は, Gaussian 09 パッケージを使用した.

3. 水素原子と PAH の相互作用

3.1. PAH への水素原子の結合構造

H-PAH(19)の最適化構造を図2に示す.付加した水素(H)と結合した炭素原子(C₀)との距離は,PAH(19)の場合,1.114Åと計算された.水素原子が,PAH(19)へ結合することにより,C₀の周りの構造が平面からベント構造へ変化した.C₀,および吸着した水素の原子電荷は、それぞれ-0.274、および+0.245と計算され、C-H

結合部位が、(Co)^{δ-}-(H)^{δ+}のように局所的に分極するこ とを示している.このことは、無極性の PAH (19) に、 水素原子が付加することにより、ダイポールモーメント が発生し、星間空間の他の分子を引き付けやすくなるこ とを示唆している (Tachikawa, 2017).

3.2. ポテンシャルエネルギー曲線

図3に、水素原子がPAH(n=37)表面へ結合する際 のポテンシャルエネルギー曲線(PEC)を示す. 横軸は、 Co-H距離(R1)である. R1以外の構造パラメーターは、 R1の各点で最適化した. 水素原子は、PAH表面に近づ くと、まず遠距離でファンデルワールス(vdW)相互作 用により、表面に弱く結合した(R1=2.8 Å). この際の vdW 状態の結合エネルギーは、0.2 kcal/mol 程度であ る.

その後, さらに水素原子が PAH (37) 表面に近づくに つれて, エネルギー障壁が見られた (R1=1.75 Å). 障 壁の高さは, CAM-B3LYP/6-311G(d, p) レベルで 4.3 kcal/mol と計算された. エネルギーは障壁の通過後に 大きく減少し, H-PAH の結合構造に対応する最低エネ ルギー点に達し, 水素付加した H-PAH が生成した.

比較のため、プロトン(H⁺)の場合の PEC を計算し た. プロトンと PAH との相互作用系の PEC の形状は、



図2:水素原子が結合した PAH (19)の最適化構造. CAM-B3LYP/6-311G(d, p) による計算結果.



図 3: PAH(n=37) 表面付近の水素原子のポテンシャルエネ ルギーカーブ

水素付加とは大きく異なり,活性化障壁なしで PAH 表面に直接結合した.

次に遷移状態(TS: transition state)の正確な構造を 決定するために,TSに対して構造最適化を行った.そ の結果,TSにおける PAH 表面からの水素原子の距離 は R1=1.708 Å と計算された.水素原子が炭素(C₀)に 付加した状態での結合距離(最安定化構造)は,R1= 1.110 Å であるため,PAH に付加する水素原子のC-H



図4:H-PAH(19)の反応座標に沿ってのスピン密度の変化.

距離は, TSで非常に長い C-H 距離(1.708 Å)の状態を とることになる.水素原子の結合の障壁の原因は, NBO 解析により,水素付加に伴う炭素原子の sp²→ sp³への 電子状態変化に伴う障壁であることが分かった.

3.3. 反応座標に沿ったスピン密度分布

H-PAH(19)のスピン密度の空間分布を図4に示す. vdW状態において、スピン密度は水素原子に局在化し ており、PAH 側への流れ込みは見られない.TSになる と、水素原子のスピン密度は0.794となり、これは、約 20%の不対電子がPAH 側へ流れ込むことを示してい る.結合後、すなわち、H-PAH の最適化された構造では、 水素原子上のスピン密度は、0.988となり、水素原子の 不対電子は、ほぼ完全にPAH に移動した.

3.4. 赤外吸収スペクトル

PAH(n=37),および H-PAH(37)の計算によって求 めた赤外吸収スペクトル,およびラマンスペクトルを図 5 に示す. ピーク a (3225 cm⁻¹)は、PAH のエッジの位 置にある C-H の伸縮モードである. ピーク b (1500 cm⁻¹)は、C=C 伸縮、および、ピーク c (944 cm⁻¹)は、 C-H の変格振動を示す. ラマンスペクトルのピーク d は、バルク領域の C=C 伸縮モードである. PAH に水 素原子が結合すると、新たにピーク f (2830 cm⁻¹)が生 じる. これは、付加した水素原子の C-H 伸縮モードに相 当する.

3.5. 活性化エネルギー,および結合エネルギー

活性化障壁と結合エネルギーの PAH のサイズ依存性 を図6に示す.活性化エネルギーは,6.6 kcal/mol (n= 7),5.6 kcal/mol (n=14),6.2 kcal/mol (n=19),5.2



図5:計算されたIRスペクトル.(A) PAH (37),(B) H-PAH (37). CAM-B3LYP/6-31G (d) による計算結果.

kcal/mol (n=29),および7.0 kcal/mol (n=37) と計算 された.これらの結果は,活性化エネルギーが PAH の サイズに依存せず,ほぼ一定であることを示している(~ 5-7 kcal/mol).対照的に,結合エネルギーは PAH のサ イズにわずかに依存した.n=14 および 29 の結合エネ ルギーは他の結合エネルギーよりも大きかった.

3.6. PAH 表面での水素原子の挙動

PAHの表面は、星間空間に2次元の反応場を提供す る.本章では、水素原子と PAH 表面との相互作用と反 応を DFT 法により求めた結果を解説した.水素原子と PAH 表面の相互作用の概略図を図7に示す。 星間空間 から来た水素原子は、vdW 相互作用により PAH の表面 に弱く結合する. 結合エネルギーは約0.1-0.2 kcal/mol で,水素原子は表面から2.8-3.5 Å に位置する. この結 合エネルギーは、星間空間の PAH 表面にとどまるのに 十分な大きさである.水素原子は、10Kで表面を自由 に拡散できる. 拡散障壁は 0.2 kcal/mol 程度である. vdW 状態で表面にトラップされた水素原子は活性種で あり,他の分子と容易に反応する能力を持つ.この水素 原子が5~7 kcal/molの運動エネルギーを得ると、障壁 を越え表面の炭素原子と反応し、強い C-H 結合を形成 し、H-PAHとなる。H-PAHは、表面上に広くスピン分 布が広がっているため、これ自身が今後、活性種となる.

4. PAH とメチルラジカルの相互作用

メチルラジカル (CH₃) は, 宇宙空間で観測されている 最も単純な有機ラジカルであり,より複雑な有機分子を 形成するための基礎となる分子である.宇宙空間では,



図6:結合、および活性化エネルギーのPAH サイズ依存性.



図7: PAH 表面の水素原子のポテンシャルエネルギーの概念図.



図8:メチルラジカルが結合した PAH(19)の最適化構造. CAM-B3LYP/6-311G(d, p) による計算結果.

Feuchtgruber et al. (2000) が, ヨーロッパ宇宙機関 (ESA)の赤外線宇宙望遠鏡 ISO を用いて Sgr A* 中に 最初に発見した. その後, Knez et al. (2009) により, NGC7538 (IRS-1) 中で引き続いて発見された.

PAH 表面に吸着したメチルラジカルは,他の原子や 分子と反応することにより,分子進化する可能性があり, この結果は,Tachikawa (2019), Fukuzumi and Tachikawa (2012), Fukuzumi et al. (2011) で議論した. この 章では, PAH とメチルラジカルとの相互作用について 解説する.

4.1. PAH へのメチルラジカルの結合構造

図8に, CH₃-PAH(19)の最適化結合構造を示す. 結 合サイトの C-C 結合距離は, R1=1.574 Å と計算され



図 9: (左) PAH (19) 表面付近の水素原子のポテンシャルエネルギーカーブ (極限的反応座標 IRC). 横軸は,反応座標で単位は,(amu)^{1/2}Bohr. (右) H-PAH (19) のスピン密度の等高線.

た. 結合状態でのメチル部分, および PAH 部分の電荷 は, それぞれ, +0.084, および – 0.0084 であり, CH₃が わずかに電子ドナー性を示すが, 電荷移動の割合は, 極 めて小さく, CH₃は, ほぼ中性を保ったまま, PAH に結 合する. そのため, CH₃-PAH は, ダイポールモーメント を持たず, 他の分子を引き付ける能力は, vdW 力のみで 小さい.

4.2. ポテンシャルエネルギー曲線

反応の活性化エネルギーを求めるため、遷移状態 (TS: transition state)の構造最適化を行った.TSにお ける CH₃の PAH からの距離は、R1=2.131 Å が得られ た.この構造から反応前後の構造、および反応に伴うエ ネルギー変化を、極限的反応座標(IRC: intrinsic reaction coordinate)により求めた.IRCに沿ってのポテン シャルエネルギーを図 9(左)に示す.反応は、左側の vdW 状態(0.0 kcal/mol)から TS (14.0 kcal/mol)を経 て、生成物 CH₃-PAH (PD, -3.0 kcal/mol) へ至る. CH₃の PAH への結合に伴う活性化エネルギーは、14.0 kcal/mol であり、この値は、水素原子の PAH への結合 の活性化エネルギー(6.2 kcal/mol) よりも、大きい.

4.3. 反応座標に沿ったスピン密度分布

CH₃-PAH(19)のスピン密度の空間分布を図9(右)に 示す.vdW状態での、メチルラジカル部分のスピン密 度は、0.994であり、ほぼCH₃ラジカルに局在化してい る.TSでは、CH₃部分が、0.661、および、PAH が 0.339となり、ほぼ30%の不対電子がCH₃からPAHへ 流れ込んでいる、PDでは、PAHのスピン密度が、

0.931 となり、メチルラジカルの不対電子は、ほぼ完全 に PAH に移動した.



図 10:計算された IR スペクトル.(A) メチルラジカル (CH₃),(B) CH₃-PAH(37). CAM-B3LYP/6-31G(d) による 計算結果.矢印は、メチルラジカルが付加することによって、 生じたピーク.

system	peak	ν/cm^{-1}	assignment
CH ₃ free	а	3304	C-H asym. str. (doubly degenerated)
	b	3124	C-H sym. str.
	С	1408	H-C-H sci. (in-plane) (doubly degenerated)
	d	521	bend. umbrella
CH3-GR	a'	3145	C-H asym. str. (1)
		3144	C-H asym. str. (2)
	b'	3059	C-H sym. str.
	c'	1492	H-C-H sci in CH ₃

H-C-H sci. in CH3

CH3-rocking on GR

bend. umbrella

CH₃--GR str.

1491

1397

1027

634

ď

f

е

表 1:メチルラジカル,および PAH (37) へ吸着したメチルラジカルの振動 周波数 (cm⁻¹). CAM-B3LYP/6-31G (d) による計算値.

4.4. 赤外吸収スペクトル

メチルラジカル,および CH₃-PAH の IR スペクトル (計算値)を図 10 に,スペクトルの帰属を表1 に示す. 図 10A 中で,強い強度を持つピーク (ピーク d, 521 cm⁻¹)は、真空中のメチルラジカルの傘型反転モードで ある.メチルラジカルが、PAH に結合すると、このモー ドが 1397 cm⁻¹ (ピーク d') にブルーシフトする.それ ともに、新たな 2 つのピークが現れる、1 つは、PAH に 結合した CH₃のロッキングモード (ピーク f, 1027 cm⁻¹) であり、もう一つは、CH₃-PAH 間の C-C 伸縮モード (ピーク e, 634 cm⁻¹) である、また、メチルラジカルの C-H 対称伸縮モード (メチルラジカル単体では、強度ゼ ロ)が、PAH に結合することにより、強度が増大し、ス ペクトルとして見えるようになる.

4.5. 活性化エネルギー、および結合エネルギー

活性化,および結合エネルギーのPAHのサイズ依存 性を図11に示す.メチルラジカルがPAHへ結合する 活性化エネルギーとして,15.1kcal/mol(n=4),14.7 kcal/mol(n=7),13.8kcal/mol(n=19),および13.4 kcal/mol(n=37)と計算された(CAM-B3LYP/6-311G (d, p)レベル).これらは、活性化エネルギーへのPAH のサイズ依存性が、ほぼないことを示している.これに 対し、結合エネルギーはPAHのサイズにわずかに依存 し、サイズとともに、わずかに結合エネルギーが増加し た.

4.6. PAH 表面でのメチルラジカルの挙動

本章では、メチルラジカルと PAH 表面との相互作用



図 11: 結合,および活性化エネルギーの PAH サイズ依存性.

について解説した.水素原子とPAH 表面の相互作用の 概略図を図12に示す. 星間空間から来たメチルラジカ ルは,vdW 相互作用によりPAH 表面に弱く結合する. 結合エネルギーは約0.1-0.2 kcal/mol である.メチル ラジカルが,14 kcal/mol 程度の運動エネルギーを受け 取ると,障壁を越え表面の炭素原子と反応し,CH₃-PAH が生成する.

5. PAH 表面での化学反応

分子(吸着種)が, PAH 表面へ吸着することにより電 子状態が変化し,反応への影響を与える可能性がある. 本章では,アセチレンへの水素原子の付加反応



図 12: PAH 表面付近のメチルラジカルのポテンシャルエネルギーの概念 図.



図 13: アセチレンへの水素付加反応の遷移状 態. CAM-B3LYP/6-31G (d) による計算結果. 結合距離および角度はそれぞれ Å, および度

 $HCCH + H \rightarrow TS \rightarrow H_2CCH (radical)$ (1)

を例にとり, PAH 表面が反応へ与える影響を解説する. 図 13 に, 計算で求めた反応(1)の遷移状態の構造(真 空中)を示す. 遷移状態において,水素原子は,アセチ レンの炭素原子から1.996 Åの位置に配位し,アセチレ ンの直線構造が,わずかにベント構造になる.真空中で の付加反応の活性化エネルギーは,1.3 kcal/mol と得ら れた.

次に, PAH 表面での反応についての IRC を計算した. 図 14 に求めた IRC を,図 15 に IRC に沿っての構造を 示す.まず,アセチレンと水素原子が,それぞれ,PAH



図14: PAH (19) 表面に吸着したアセチレンへの水素付加反応のIRC. 横軸は、反応座標で単位は、(amu)^{1/2}Bohr. CAM-B3LYP/6-31G(d) による計算結果.

上に吸着する.この状態は、vdW 相互作用による吸着 状態(図中,vdW(1))である.遷移状態の構造では、水 素原子のアセチレンの炭素原子からの距離は、1.998 Å と計算され、これは真空中と、ほぼ同じ構造である.ま た、アセチレンの骨格構造も、ほとんど真空中の構造か ら変化がなかった.その後、遷移状態を経て、水素原子 がアセチレンへ付加したラジカル(H₂CCH)へ至る.こ のラジカルが PAH 表面から脱離することにより、真空 中と同じ反応生成物を得る.

反応過程の各点における相対エネルギーを表2にまと めた.真空中では、活性化エネルギー、および反応エネ ルギーは、1.3 kcal/mol、および、-47.6 kcal/mol であ る. PAHの表面での反応では、初期段階で、vdW 結合 状態をとり、エネルギー緩和後反応が進行すると仮定す



図 15: IRC に沿っての構造変化 (PAH(19) 表面での反応).

ると,活性化エネルギーは,1.5 kcal/mol となり,真空 中とのエネルギー差は,ほとんどない.このことは, PAH 表面は吸着分子の電子状態をほとんど変えること なく,反応場としてのみ寄与することを示している.

6. おわりに

PAHの水素原子,およびメチルラジカルの相互作用 について,量子化学的に研究した結果を解説した.反応 場としての PAH を考慮したため,本稿では,反応場と しての役割を考慮し, PAH の表面についてのみ取り扱っ たが, PAH は,表面の他,エッジ部分の付加反応も同時 に起こるため,その両方の反応があることを注意する必 要がある.また,Tachikawa and Iyama (2019), Tachikawa and Iyama (2015),Tachikawa and Kawabata (2019)では,水素原子の他,ハロゲン,アル キルラジカル,リチウム,および水素分子の付加(吸着) 反応の研究も行っている.表3に,ハロゲンの付加反応 の計算結果も含めて,活性化エネルギー,および結合エ ネルギーをまとめた.水素原子の場合は,活性化エネル **表 2**: アセチレンの水素原子付加反応への PAH(19) 表面の 効果.数値は、反応の始状態 (RC) のエネルギーをゼロとし た場合の相対エネルギー (kcal/mol).カッコ内は、vdW 状 態をエネルギーゼロとした場合の活性化エネルギー (kcal/ mol).vdW (2) は、付加反応で生成した H₂CCH ラジカルが、 PAH 表面へ吸着した vdW 状態.PD は、そのラジカルが表 面から脱離した状態を示す.CAM-B3LYP/6-311G(d, p) に よる計算値.

state	真空中	PAH 表面
RC	0.0	0.0
vdW(1)	-	-1.3
TS	1.3	0.2(1.5)
vdW(2)	-	-48.7
PD	-47.6	-47.6

表 3: 反応種が PAH へ吸着する際の活性化エネルギー(E (TS), kcal/mol), および結合エネルギー(E(PD), kcal/mol). CAM-B3LYP/6-311G(d, p) による計算値.

反応種	E(TS)	E(PD)
Н	6.2	18.5
F	0.0	29.4
Cl	0.0	6.5
CH3	14	3.0

ギーが, 6.2 kcal/mol, 結合エネルギーが, 18.5 kcal/ mol である. これに対し, ハロゲンの活性化エネルギー はゼロであり, バリアーレスで PAH 表面へ付加する.

PAH が表面反応へ及ぼす影響を見るため, PAH 表面 での反応, アセチレンへの水素原子の付加反応を例とし て紹介した. その結果, PAH 表面の反応の活性化エネ ルギー,反応種の吸着エネルギー,および反応過程への ポテンシャルエネルギーへの影響は(予想通り)小さい ことが分子軌道計算により示された. このことより, PAH 表面は,吸着分子の電子状態をほとんど変えるこ とはなく,反応を進行させる二次元反応場として寄与し ていることがわかる.

参考文献

- Dwek, E., R. G. Arendt, D. J. Fixsen, T. J. Sodroski, N. Odegard, J. L. Weiland, W. T. Reach, M. G. Hauser, T. Kelsall, S. H. Moseley, R. F. Silverberg, R. A. Shafer, J. Ballester, D. Bazell and R. Isaacman (1997) Detection and Characterization of Cold Interstellar Dust and Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Emission, from *COBE* Observations. *Astrophys. J.*, **475**, 565–579.
- Feuchtgruber, H., F. P. Helmich, E. F. van Dishoeck and C. M. Wright (2000) Detection of Interstellar CH₃. Astrophys. J., 535, L111-L114.

- Fukuzumi, T., H. Tachikawa and K. Azumi (2011) DFT Study on the Interaction of Carbon Nano-Materials with Sodium Ion and Atom. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **538**, 61–66.
- Fukuzumi, T. and H. Tachikawa (2012) Density Functional Theory Study on Interaction of Hydroperoxyl Radical with Graphene Surface. Jpn. J. Appl. Phys., 51, 10NE33.
- Knez, C., J. H. Lacy, N. J. Evans II, E. F. van Dishoeck, M. J. Richter (2009) High-Resolution Mid-Infrared Spectroscopy of NGC 7538 IRS 1: Probing Chemistry in a Massive Young Stellar Object. *Astrophys. J.*, **696**, 471–483.
- Mori, T. I., T. Onaka, I. Sakon, D. Ishihara, T. Shimonishi, R. Ohsawa and A. C. Bell (2014) Observational Studies on the Near-infrared Unidentified Emission Bands in Galactic H II Regions. *Astrophys. J.*, 784, 53.

Tachikawa, H. and T. Iyama (2015) Structures and electronic

states of halogen-terminated graphene nano-flakes. *Solid State Sci.*, **50**, 91–96.

- Tachikawa, H. (2017) Hydrogen atom addition to the surface of graphene nanoflakes: A density functional theory study. *Appl. Surf. Sci.*, **396**, 1335–1342.
- Tachikawa, H. (2019) Methyl radical addition to the surface of graphene nanoflakes: A density functional theory study. *Surf. Sci.*, 679, 196–201.
- Tachikawa, H. and T. Iyama (2019) Mechanism of Hydrogen Storage in the Graphene Nanoflake-Lithium-H₂ System. J. Phys. Chem. C, 123, 8709–8716.
- Tachikawa, H. and H. Kawabata (2019) Additions of fluorine atoms to the surfaces of graphene Nanoflakes: A density functional theory study. *Solid State Sci.*, 97, 106007.

原始惑星系円盤の有機分子と硫黄系分子: モデルと ALMA 観測

野村 英子¹⁾*, 樋口 あや¹⁾, 坂井 南美²⁾, 山本 智³⁾, 長沢 真樹子⁴⁾, 田中 今日子⁵⁾, 三浦 均⁶⁾, 中本 泰史⁷⁾, 田中 秀和⁵⁾, 山本 哲生⁸⁾, Catherine Walsh⁹⁾, Tom J. Millar¹⁰⁾

2019年11月1日受付, 2019年11月25日受理

惑星は、原始惑星系円盤内のガスとダストから形成され、円盤内の化学進化を経て、我々の太陽系 内物質が生成されたと考えられる。ALMA による惑星形成領域の高解像度・高感度観測は、円盤から の様々なガス輝線の検出を可能にした。一方で、塵表面反応も含めた円盤内の詳細な化学反応モデル も構築され、円盤から惑星系への化学進化が明らかになりつつある。本稿では、特に塵表面反応によ り生成されると考えられている複雑な有機分子と硫黄系分子に焦点を当て、円盤からのメタノールの 初検出も含め、モデルと ALMA 観測に関する研究を紹介する。

Organic molecules and sulfur-bearing molecules in protoplanetary disks: modeling and ALMA observations

Hideko Nomura¹, Aya Higuchi¹, Nami Sakai², Satoshi Yamamoto³, Makiko Nagasawa⁴, Kyoko K. Tanaka⁵, Hitoshi Miura⁶, Taishi Nakamoto⁷, Hidekazu Tanaka⁵, Tetsuo Yamamoto⁸, Catherine Walsh⁹ and Tom J. Millar¹⁰

Planets are formed from gas and dust in protoplanetary disks, and it is thought that the materials in our Solar System were generated through chemical evolution taking place in a protoplanetary disk. The high-resolution and high-sensitivity observations of planet formation regions made with ALMA have enabled the detection of various gas emission lines from protoplanetary disks. In addition, detailed chemical reaction models of protoplanetary disks, including the dust surface reaction, have been established, and the chemical evolution from disks to planetary systems is currently being revealed. In this paper, we will focus on complex organic molecules (COMs) and sulfur-bearing molecules that are thought to be generated through grain surface reactions and introduce research on various models and ALMA observations, including the first detection of methanol in a protoplanetary disk.

*連絡先
野村 英子
国立天文台 科学研究部
〒181-8588 東京都三鷹市大沢 2-21-1
e-mail: hideko.nomura@nao.ac.jp
1) 国立天文台
National Astronomical Observatory of Japan, Tokyo, Japan
2) 理化学研究所
RIKEN, Wako, Japan
3) 東京大学
The University of Tokyo, Tokyo, Japan
4) 久留米大学
Kurume University, Kurume, Japan

5)東北大学 Tohoku University, Sendai, Japan 6)名古屋市立大学 Nagoya City University, Nagoya, Japan 7)東京工業大学 Tokyo Institute of Technology, Tokyo, Japan 8)北海道大学 Hokkaido University, Sapporo, Japan 9)リーズ大学 University of Leeds, Leeds, UK 10) クィーンズ大学ベルファスト Queen's University Belfast, Belfast, UK

1. はじめに

原始惑星系円盤は惑星形成の母胎であり,円盤内ダス ト(固体微粒子・塵)から地球などの岩石惑星が,ガス から木星などのガス惑星が形成される.円盤内で惑星が 形成される時間尺度に比べて化学反応の時間尺度は十分 に短く,我々の太陽系内の物質は,円盤内ガス・ダスト の化学進化を経て生成されたと考えられていれる.

近年の赤外線・電波天文観測技術の進展により,円盤 からの様々な分子輝線の検出が可能になった.特に,南 米チリに建設された大型ミリ波・サブミリ波干渉計 ALMAによる高解像度・高感度観測により,円盤内のど のような領域にどのような分子が存在するのかが明らか になりつつある.

一方で、このような観測の進展を背景に、原始惑星系 円盤の物理・化学構造モデルが急速に発展し、モデルと 観測の比較より、惑星形成過程や太陽系内物質起源に関 する議論が可能になりつつある。

本稿では、特に複雑な有機分子と硫黄系分子に焦点を 当て、原始惑星系円盤物理・化学進化モデルと ALMA 観測に関する我々の研究とその背景、関連する最近の研 究を紹介する.

2. 複雑な有機分子

2.1. 宇宙における有機分子生成

暖かな(~300K=27℃)地球上とは異なり、低温(~ 10 K)の宇宙空間では、活性化エネルギーが必要な反応 や吸熱反応は、ほぼ進まない、よって、中性分子同士の 気相反応は進みにくい.一方で宇宙空間には,分子を解 離,あるいは電離する宇宙線や紫外線が存在する.分子 が一度解離または電離すると、分子密度が小さい宇宙空 間では再結合に時間がかかるため、ラジカルやイオンが 豊富に存在することになる. ここでラジカルは, 不対電 子をもち、反応性の高い原子や分子を指す. ラジカルや イオンと中性分子の反応はほとんど活性化エネルギーを 伴わないため、低温の宇宙空間では、これらの反応によ り、より複雑な分子が生成される.しかし、さらに複雑 な分子を生成しようとすると、 例えば、 分子イオンが電 子と再結合する際、解離してしまい、複雑な中性分子の 生成率が低くなる.一方で,星形成領域などでは複雑な 分子も観測されており、これらの観測を説明するために

は, 塵表面反応がおきていると考えられている. すなわち, 低温下の気相中ではほとんど進まない化学反応が, 塵の表面を触媒として, 効率よく進むのである.

宇宙空間において複雑な有機分子は、星形成領域でよ く観測されている.ここで、「複雑な分子」とは、便宜上、 原子6個以上から構成される分子を指す.その生成過程 として、以下のようなものが考えられている.まず、星 が形成される直前の低温高密度領域において、気相の分 子が塵表面に凍結し、塵表面反応により複雑な有機分子 を生成する.その後、星が形成されると、星からの放射 などで周囲の塵が暖められ、塵表面の分子が気相に蒸発 する.その蒸発した分子の遷移線が観測されるのであ る.また星形成領域では、塵表面の氷中の分子も観測さ れており、塵表面反応の証拠と考えられている.また、 太陽系の彗星中でも、同様の複雑な有機分子が観測され ており、彗星中の氷の成分も塵表面反応により生成され たと考えられる (e.g., Herbst and van Dishoeck, 2009, 図 1参照).

また一方で、宇宙空間で発見された分子の存在量を説 明するため、星間化学反応ネットワークは年々進化して いる.これは、星間空間でおこりうる多数の化学反応を 考慮して、様々な分子の存在量の時間進化を同時に計算 するものである. ネットワークに含まれる反応として, 例えば,複雑な有機分子生成に不可欠な塵表面反応では, 従来はごく低温(<20 K)での反応が考えられてきた. このような低温下においては、水素のような軽い元素し か効率よく塵表面を移動できず、比較的重い原子・分子 に水素が付加して、H₂OやCH₄、NH₃、H₂S、CH₃OHと いった、水素との化学結合を多く含み、不対電子をもた ない分子, すなわち, 水素で飽和した分子が生成される. 実際,このような分子は,星形成領域の氷やガス,また, 彗星中でよく観測されている (e.g., Tielens and Allamandola, 1987). 一方で, 星形成領域や彗星中では, HCOOCH₃など、水素付加反応だけでは説明できない分 子も観測されている. このような分子の生成過程とし て,近年では,暖かな(30-50 K) 塵表面での反応が提案 されている. 30-50 K 程度になると、水素分子は気相に 蒸発してしまう一方で、比較的重い原子・分子が効率よ く塵表面を移動できるようになる.ここで、水素で飽和 した分子は安定で、反応にエネルギーが必要なものが多 いが、これらが紫外線で解離して生成されるラジカルは 反応性が高い. このようなラジカルが, 塵表面を移動し



図1:ダスト表面反応の模式図

て反応をおこすことで, HCOOCH₃ などの分子が生成さ れるのである (e.g., Garrod et al., 2008). このような宇宙 空間における塵表面反応は,地上の室内実験でも再現さ れており,例えばメタノールが水氷表面で水素付加反応 により生成される過程が実験的に検証されている (e.g., Watanabe and Kouchi, 2008). また,水素付加反応でで きた分子を組成に持つ氷を 30-50 K 程度に暖め,紫外線 を照射すると,新たな分子が生成されることが実験で確 認されている (e.g., Öberg et al., 2009).

2.2. 円盤における有機分子生成モデル

化学反応率は、ガス・ダストの温度・密度や紫外線、 宇宙線、エックス線量などの物理量に強く依存する. 従って、円盤内の化学進化を理解するためには、円盤の 物理状態を理解する必要がある.ここで、円盤の主な熱 源および紫外線、エックス線といった非熱的なエネル ギー源は中心星である.密度分布もまた、中心星の重力 の影響下で決まる.円盤ガス・ダストの主な熱源となる 中心星からの照射光の輻射輸送や放射冷却などの温度を 制御する素過程,また中心星の重力の影響を考慮した、 詳細な円盤の密度・温度構造モデルが近年構築されてき た (e.g., Nomura et al., 2007).

本研究(Walsh et al., 2014)では、上述の詳細な円盤物 理構造モデル、および、約800種の原子・分子・イオン を含む気相反応、塵表面反応を合わせて約9300の化学 反応を扱った化学反応ネットワークを用いて、円盤内の 様々な分子、特に複雑な有機分子の存在量の分布を調べ た. ここで,円盤物理・化学構造の概要を述べておく(図 2参照).前述のように,円盤密度分布は中心星の重力の 影響下にあり,赤道面付近に物質が集中している.また 前述のように,円盤の主な熱源および紫外線,エックス 線といった非熱的なエネルギー源は,中心星である. よって,熱源からの距離が遠く,かつ,中心星からの照 射光が直接届かない円盤外縁赤道面付近は低温高密度で あり,気相分子が塵表面に凍結している.一方で,円盤 表層部では中心星からの紫外線やエックス線により,分 子は電離・解離し,ラジカルやイオンが豊富に存在する. 表層部と赤道面付近の中間の領域では,紫外線・エック ス線照射は弱く,かつ暖かであるため,非ラジカル分子 が豊富に気相に存在する (e.g., Aikawa et al., 2002).

図3に、本研究(Walsh et al., 2014)の計算結果を示 す.円盤外縁の赤道面付近で、気相分子が塵表面に凍結 し、かつ塵表面反応をおこした結果、複雑な有機分子が 豊富に存在している.メタノールは水素付加で生成され る分子であり、円盤最外縁の低温領域にも存在する一方 で、酢酸は水素付加では生成されないため、円盤最外縁 では存在量が減少し、星に近く、より暖かな領域で存在 量が増加する.いずれの分子も円盤最内縁(円盤半径約 2天文単位以内)の高温領域では、塵表面から気相に熱 的に脱離している.円盤外縁においては、中心星の紫外 線が強い円盤表層部において、塵表面の分子が一部気相 に光脱離している.赤道面付近では、宇宙線により塵表 面から分子が脱離している.紫外線は円盤内の塵に吸収 されるため、円盤表層部のみにしか影響を及ぼさないが、 宇宙線は透過性が高く、赤道面付近においても影響を及



図2:原始惑星系円盤の化学構造の模式図

中心星からの紫外線やエックス線にさらされた円盤表層部にはラジカルやイオン,中層部 は安定な中性分子が存在し,低温高密度の円盤外縁の赤道面付近では気相分子は塵表面に 凍結する.



(左中) メタノール (氷) の分布 (右中)メタノール (気相) の分布

(左下) 酢酸(氷)の分布 (右下) 酢酸(気相)の分布

円盤赤道面付近で塵表面反応が効率よく進み、低温の円盤外縁部でも、塵表面分子の一部が紫外線などの非熱的な効果で気相に脱離している.(Walsh et al., 2014 を改変)

表1: ALMA で観測したメタノールの遷移線

遷移	周波数(GHz)	励起状態の エネルギー (K)
2_{11} - 2_{02} (A)	304.208	21.6
312-303 (A)	305.473	28.6
4_{13} - 4_{04} (A)	307.166	38.0
817-808 (A)	318.319	98.8

ぼす. これらの物理・化学構造モデルをもとに円盤から の複雑な有機分子の輝線強度を輻射輸送計算して予測し たところ, ALMA により, 輝線が検出可能であることが 予測された.

2.3. 円盤中の有機分子の ALMA 観測

上述のモデル計算に基づき観測提案を行い,ALMA で観測を行った.2015年1月2日に,表1に記載した4 本のメタノール遷移線の振動数帯を,太陽系の最近傍に ある原始惑星系円盤である TW Hya 円盤(うみへび座 TW 星まわりの円盤)に対して43分間観測した.その 結果,それぞれの輝線に対しては十分な感度の検出は得 られなかったが,励起エネルギーの低い(20-40 K)3本 の輝線を積算して解析したところ,メタノール輝線が検 出された.原始惑星系円盤からのメタノールの検出は, 本観測が初である(Walsh et al., 2016).

図4に、メタノール輝線スペクトルとチャネル・マッ プの観測とモデル計算との比較を示す.観測の空間分解 能は、視直径にして1.4×0.73 秒角(TW Hya までの距 離を約200光年とすると、65天文単位程度の空間分解 能)であった.検出されたメタノールはぎりぎり空間分 解されており、円盤半径30から100天文単位の間に分 布していた.TW Hya 円盤の半径30天文単位より外側 では、温度は約20K以下であると考えられており、こ のような低温において、メタノールは塵表面から熱的に は脱離できない.従って,観測されたメタノールは,モ デル計算で示されたように,紫外線などの影響により, 塵表面から気相に非熱的に脱離したと考えられる.

ところで TW Hya 円盤からは、ハーシェル宇宙天文 台により、557 GHz および 1113 GHz 振動数帯の水の輝 線が検出されている.この水も、円盤外縁の低温領域に おいて、中心星からの紫外線などの影響により塵表面か ら脱離したと考えられている(Hogerheijde et al., 2011). モデル計算と観測の比較により、ALMA で観測された メタノールとハーシェルで観測された水の存在量をそれ ぞれ求めたところ、その比は CH₃OH/H₂O~0.7-5%で あった.この値は太陽系内の彗星中のメタノールと水の 比と同程度であり、原始惑星系円盤内で塵表面に存在し た氷が彗星に取り込まれた可能性を示唆する.ただし、 観測値はあくまで気相中の分子の存在量であり、塵表面 の存在量と必ずしも一致するわけではないので、注意が 必要である.

一方で、2.1節で述べた円盤内の複雑な有機分子の存 在量分布のモデル計算の結果と、彗星から放出されたガ ス中の分子の存在量の天文観測の結果は、良い一致を示 している、また最近では、彗星探査機ロゼッタにより、 チュリュモフ・ゲラシメンコ彗星から複雑な有機分子が 検出された. これらの分子存在量と円盤モデル計算で得 られた有機分子存在量を比較すると、NH₂CHO. HOCH₂CHO, CH₃COCH₃などは, 良い一致を示した. しかし、C₂H₅CHO, C₂H₅NH₂ などは観測値とモデル計算 の結果は一致せず, さらに観測された有機分子の中には, 現在用いられている化学反応ネットワークには入ってい ないような複雑な有機分子も含まれていた (Walsh, 2015). 今後,太陽系内で観測されている,さらに複雑な 有機分子も説明できるようなモデルを構築することによ り、原始惑星系円盤から太陽系内の有機物質への進化が 明らかになっていくと期待される.



図4: ALMA による原始惑星系円盤からのメタノールの初検出 円盤半径 30-100 天文単位の低温領域にメタノールが存在しており,非熱的な過程でダスト表面から脱離したと 考えられる. (Walsh et al., 2016 を改変)

3. 硫黄系分子

3.1. 宇宙における硫黄系分子

宇宙空間で検出された硫黄系分子の数は、炭素、酸素、 窒素系の分子の数に比べると圧倒的に少ない. 主な原因 の一つとしては, 星間空間における気相中の水素に対す る炭素,窒素,酸素の元素存在量は(0.75-3.2)×10-4程 度であるのに対し、硫黄の元素存在量は10-7程度と3 桁程度小さいためである。氷中では酸素は主に H₂O. 硫 黄の多くは H₂S の状態にあり、その存在量比はせいぜい 0.1%である.一方で,硫黄の太陽組成は10-5程度であ り、分子雲中では多くの硫黄が固体の状態にあると考え られている. 実際, 分子雲中の気相の硫黄の元素存在量 には、場所によってばらつきがあることが観測的に示唆 されており、しばしば固体中に含まれる硫黄の量の違い で説明されている.太陽系内の彗星では硫黄の存在量は 比較的高く, H₂O に対する H₂S の比は 1% 程度であり, NH3の存在量と同程度である (e.g., Mumma and Charnley, 2011).

星形成領域では、気相中の硫黄の元素存在量が局所的 に高いことが観測的に示唆されている.これは、星から の放射などで加熱された結果、塵表面の硫黄系分子が気 相中に熱的に脱離するためと考えられている.また、硫 黄系分子は星間空間中で衝撃波が生じている領域でも、 存在量が増加することが観測的に知られている.メタ ノールなどの複雑な有機分子も同様である.これは、磁 場を伴う衝撃波中では、負に帯電した塵と中性粒子の間 に速度差が生じるため、中性粒子が塵表面の氷を削り、 氷中の分子が気相中に放出されるためと考えられている (e.g., Flower and Pineau des Forets, 1994).硫黄系分子 や複雑な有機分子の存在量は、低温の気相中では通常は 低いため、これらの分子は衝撃波が存在する場合のみ存 在量が高くなる、衝撃波トレーサーとしてよく扱われている.

3.2. 円盤内の氷微惑星蒸発トレーサーとしての硫黄系 分子

原始惑星系円盤内で塵が集積することで,小惑星程度 の大きさを持つ微惑星が形成され,さらに微惑星が合体 成長して,原始惑星,そして惑星が形成されると考えら れている.十分大きなサイズの原始惑星が円盤内で形成 されると,周囲のガスが降着し,ガス惑星を形成する. 一方で,ある程度大きな質量の天体が形成されると,天 体の重力の影響で,周囲の微惑星の軌道離心率や傾斜角 が大きくなる.その結果,微惑星と円盤ガスの間に衝撃 波が生じる.その熱により, 微惑星を構成する氷が円盤 ガス中に蒸発すると考えられる (e.g., Tanaka et al., 2013; Nagasawa et al., 2014, 2019).

ここで3.1.節で述べたように、硫黄系分子や複雑な有 機分子は、衝撃波が生じた領域で存在量が高くなるため、 円盤内で硫黄系分子や複雑な有機分子が高い存在量で観 測されれば、氷微惑星蒸発の指標となりうる.ここで、 複雑な有機分子は蒸発温度が高く(>100 K)、中心星が 太陽程度の質量の天体の場合、円盤半径1-2 天文単位よ り外側の領域では、気相に蒸発してもすぐに塵に凍結し てしまう.一方、衝撃波に伴い塵表面から蒸発した結果 生成される硫黄系分子の一部は比較的蒸発温度が低く (~60 K)、円盤半径15-20 天文単位程度でも、気相に蒸 発した後、塵に凍結せず、気相に存在し続けることがで きる.よって本研究(Nomura et al., in prep.)では、硫黄 系分子を氷微惑星蒸発のトレーサーとして扱い、その ALMA による観測可能性を議論する.

氷微惑星中の硫黄系分子は,円盤ガス中に蒸発した後, 周囲のガスと反応し、存在量が時間進化すると考えられ る. そこでまず, 氷微惑星の組成として太陽系内の彗星 の組成を仮定し、衝撃波によって加熱され、気相に蒸発 した後の化学反応を計算して、気相中の硫黄系分子の存 在量の時間進化を調べた. 図5に様々なダスト温度を仮 定した場合の計算結果を示す. 氷微惑星中の硫黄系分子 は, 主に H₂S および OCS を仮定している. H₂S は気相 に蒸発すると1045年程度の時間尺度で分解される.ま ず水素原子と反応し,硫黄原子を生成する.その後,酸 素分子と反応して SO. さらに OH と反応して SO2 を生 成する (e.g., Nomura and Millar, 2004). ここで, H₂S や SO の蒸発温度は 60 K 程度であるのに対し, SO2 の蒸発 温度は130K程度と高い.従って、ダスト温度が150K の場合は、SO2は生成された後も気相にとどまるが、ダ スト温度が80Kまで下がると、SO2は生成されるとす ぐにダストに凍結する.ダスト温度が30Kまで下がる と、H₂S や SO も気相にとどまることができず、10² 年程 度の時間尺度でダスト表面に凍結する. これらの計算に より、H₂SやSOは巨大ガス惑星形成領域で気相中にと どまることができ、氷微惑星蒸発のトレーサーとして適 していることが示された.

3.3. 円盤中の硫黄系分子の ALMA 観測

系外惑星の観測によると、短周期ガス惑星が存在する 確率は<5%程度、惑星質量が小さくなるほど存在確率 は高くなり、スーパー地球(地球の10倍程度の質量をも つ惑星)程度では、50%近くまで上昇する、本研究



図5:氷微惑星蒸発により気相に放出された分子の時間進化 氷微惑星から蒸発した分子は、10⁴⁵年の時間尺度で化学反応をおこし、分子存在量が時間進化する。各々 の分子の蒸発温度に比べてダスト温度が低くなると、分子は塵表面に凍結する。

(Nomura et al., in prep.) では,数天体程度で硫黄系分子 が検出されることを期待して,おうし座分子雲中の原始 惑星系円盤 10 天体に対して,表2に記載した H₂S, SO, SO₂, ¹³CS の遷移線を含む振動数帯で観測を行った. 観 測は 2016 年 8 月 1, 17, 27 日に遂行されたが,観測時間 が十分ではなく,硫黄系分子は検出されなかった.しか し,それぞれの輝線に対し,厳しい上限値は得られた.

観測がおこなわれた時点では、原始惑星系円盤からの CS 以外の硫黄系分子の検出例はなかったが、より若く、 周囲にエンベロープをまとった原始星天体では、エンベ ロープから円盤への降着流が、円盤との境界領域で衝撃 波をおこしていると考えられる場所で、SO 輝線が ALMA により観測されている(e.g., Sakai et al., 2014; Miura et al., 2017).また最近では、周連星系円盤で H₂S が、原始惑星系円盤からのアウトフローと考えられる領 域で SO がそれぞれ観測されており、さらに、原始惑星 系円盤から H₂CS の検出も報告されている(e.g., Oya et al., 2016, Le Gal et al., 2019).

本研究の観測で得られた H₂S, SO 輝線の上限値とモ デル計算の比較により, 円盤内の気相中の H₂S, SO の存 在量に上限値を与えた. 具体的には, 円盤の傾斜角 (30°-70°)と硫黄系分子が存在する外縁半径(60-100 天 文単位), 硫黄系分子の存在量をパラメータとして振り, 円盤物理構造モデルをもとに分子輝線強度の輻射輸送計 算を行い, 観測の上限値と比較した. その結果, 水素に 対する存在量として, H₂S では<10⁻¹¹, SO では<10⁻¹⁰ の上限値が得られた. 気相中の H₂S や SO が, 塵表面の 氷の非熱的脱離により生成されたものであり, 太陽系の 彗星が, 円盤中の氷をまとった塵から形成されたと考え ると, 2.3 節で述べたメタノールの場合と同様, H₂S や SO の存在量は, 彗星中の氷の組成と似たものとなるこ とが予想される. 実際, 今回観測された H₂S や SO の存 在量の上限値と, ハーシェル宇宙天文台による観測で得

表2: ALMA で観測した硫黄系分子の遷移線

分子	遷移	周波数(GHz)
H_2S	$2_{2,0}$ - $1_{1,1}$	216.710
SO	65-54	219.949
¹³ CS	5-4	231.221
SO ₂	166,10-175,13	234.422

られた円盤外縁における水の存在量(~10⁻⁹)との比を とると、その値は、太陽系内の彗星中の存在量比(H₂S/ H₂O~10⁻²,SO/H₂O~10⁻³)と矛盾しない値であった. 今後、さらに感度の高い観測を行うことにより、円盤内 外縁の硫黄系分子の存在量、ひいては、円盤内縁の氷微 惑星蒸発現象に対して、より厳しい制限が与えられると 期待される。

今後の展望

近年様々な複雑な有機分子が星形成領域などで発見さ れており、それらを説明するため、塵表面反応も含めた 星間化学反応ネットワーク計算が発達してきた.一方 で、近年の赤外線・電波天文観測の進展を背景に、惑星 形成の母胎である原始惑星系円盤の物理・化学構造モデ ルの進展が目ざましい.また、塵表面反応を介して生成 されると考えられる複雑な有機分子や硫黄系分子も原始 惑星系円盤から特に ALMA を用いた天文観測により検 出されつつある.さらに探査機を用いて、太陽系内小天 体中の物質組成に関する詳細な情報も得られつつある. 今後、これらの観測の情報を取り入れた詳細な物理・化 学進化モデルを構築することにより、原始惑星系円盤か ら太陽系、ひいては系外惑星系への物質進化が明らかに なっていくと期待される.

謝辞

筆者は、文科省科学研究費 新学術領域研究 (25108004, 18H05441), JSPS 基盤研究(C)(19K03910) および ALMA 共同科学研究事業 2018-10B からの補助 を受けています.

参考文献

- Aikawa, Y., G. J. van Zadelhoff, E. F. van Dishoeck and E. Herbst (2002) Warm molecular layers in protoplanetary disks. Astron. Astrophys., 386, 622-632.
- Flower, E. R. and G. Pineau des Forets (1994) Grain / Mantle Erosion in Magnetohydrodynamic Shocks. *Mon. Not. Roy. Astron. Soc.*, 268, 724–732.
- Garrod, R. T., S. L. Widicus Weaver and E. Herbst (2008) Complex Chemistry in Star-forming Regions: An Expanded Gas-Grain Warm-up Chemical Model. Astrophys. J., 682, 283–302.
- Herbst, E. and E. F. van Dishoeck (2009) Complex Organic Interstellar Molecules. Ann. Rev. Astron. Astrophys., 47, 427-480.
- Hogerheijde, M. R., E. A. Bergin, C. Brinch, L. I. Cleeves, J. K. J. Fogel, G. A. Blake, C. Dominik, D. C. Lis, G. Melnick, D. Neufeld, O. Panić, J. C. Pearson, L. Kristensen, U. A. Yıldız, E. F. van Dishoeck (2011) Detection of the Water Reservoir in a Forming Planetary System. *Science*, **334**, 338–340.
- Le Gal, R., K. I. Oberg, R. A. Loomis, J. Pegues, J. B. Bergner (2019) Sulfur Chemistry in Protoplanetary Disks: CS and H₂CS. *Astrophys. J.*, **876**, 72.
- Miura, H., T. Yamamoto, H. Nomura, T. Nakamoto, K. K. Tanaka, H. Tanaka and M. Nagasawa (2017) Comprehensive Study of Thermal Desorption of Grainsurface Species by Accretion Shocks around Protostars. *Astrophys. J.*, 839, 47.
- Mumma, M. J. and S. B. Charnley (2011) The Chemical Composition of Comets-Emerging Taxonomies and Natal Heritage. Ann. Rev. Astron. Astrophys., 49, 471–524.
- Nagasawa, M., K. K. Tanaka, H. Tanaka, T. Nakamoto, H. Miura and T. Yamamoto (2014) Revisiting Jovianresonance Induced Chondrule Formation. *Astrophys. J. Lett.*, **794**, L7.
- Nagasawa, M., K. K. Tanaka, H. Tanaka, H. Nomura, T. Nakamoto and H. Miura (2019) Shock-generating Planetesimals Perturbed by a Giant Planet in a Gas Disk. *Astrophys. J.*, 871, 110.
- Nomura, H. and T. J. Millar (2004) The physical and chemical structure of hot molecular cores. *Astron. Astrophys.*, **414**,

409-423.

- Nomura, H., Y. Aikawa, M. Tsujimoto, Y. Nakagawa and T. J. Millar (2007) Molecular Hydrogen Emission from Protoplanetary Disks. II. Effects of X-Ray Irradiation and Dust Evolution. *Astrophys. J.*, **661**, 334–353.
- Öberg, K. I., R. T. Garrod, E. F. van Dishoeck and H. Linnartz (2009) Formation rates of complex organics in UV irradiated CH₃OH-rich ices. I. Experiments. *Astron. Astrophys.*, **504**, 891–913.
- Oya, Y., N. Sakai, A. López-Sepulcre, Y. Watanabe, C. Ceccarelli, B. Lefloch, C. Favre, S. Yamamoto (2016) Infalling-Rotating Motion and Associated Chemical Change in the Envelope of IRAS 16293–2422 Source A Studied with ALMA. Astrophys. J., 824, 88.
- Sakai, N., Y. Oya, A. Higuchi, Y. Aikawa, T. Hanawa, C. Ceccarelli, B. Lefloch, A. López-Sepulcre, Y. Watanabe, T. Sakai, T. Hirota, E. Caux, C. Vastel, C. Kahane, S. Yamamoto (2017) Vertical structure of the transition zone from infalling rotating envelope to disc in the Class 0 protostar, IRAS 04368+2557. *Mon. Not. Roy. Astron. Soc.*, 467, L76-L80.
- Sakai, N., T. Sakai, T. Hirota, Y. Watanabe, C. Ceccarelli, C. Kahane, S. Bottinelli, E. Caux, K. Demyk, C. Vastel, A. Coutens, V. Taquet, N. Ohashi, S. Takakuwa, H.-W. Yen, Y. Aikawa, S. Yamamoto, (2014) Change in the chemical composition of infalling gas forming a disk around a protostar. *Nature*, **507**, 78–80.
- Tanaka, K. K., T. Yamamoto, H. Tanaka, H. Miura, M. Nagasawa, T. Nakamoto (2013) Evaporation of Icy Planetesimals Due to Bow Shocks. *Astrophys. J.*, **764**, 120.
- Tielens, A. G. G. M. and L. J. Allamandola (1987) Composition, Structure, and Chemistry of Interstellar Dust. in Interstellar Processes, ed. D. J. Hollenbach & H. A. Thronson, Jr. (Dordrecht: Springer), pp. 397–470.
- Walsh, C. (2015) Chemical complexity in protoplanetary disks in the era of ALMA and Rosetta. *Euro. Astronom. Soc.*, 75, 315–320.
- Walsh, C., R. A. Loomis, K. I. Öberg, M. Kama, M. L. R. van 't Hoff, T. J. Millar, Y. Aikawa, E. Herbst, S. L. Widicus Weaver, H. Nomura (2016) First Detection of Gas-phase Methanol in a Protoplanetary Disk. *Astrophys. J. Lett.*, 823, L10.
- Walsh, C., T. J. Millar, H. Nomura, E. Herbst, S. Widicus Weaver, Y. Aikawa, J. C. Laas, A. I. Vasyunin (2014) Complex organic molecules in protoplanetary disks. *Astron. Astrophys.*, 563, A33.
- Watanabe, N. and A. Kouchi (2008) Ice surface reactions: A key to chemical evolution in space. *Prog. Surf. Sci.*, 83, 439–489.

原始惑星系円盤への物質降着における ダスト表面分子の昇華過程

三浦 均1)*

2019年11月1日受付, 2019年11月4日受理

恒星やその周りを公転する惑星系は,星間物質が重力収縮することで作られる.星間空間は極めて 低温なので,様々な分子が星間塵の表面に凍りついていると考えられている.この分子はこのまま惑 星に取り込まれるのだろうか.それとも,その前に昇華して取り去られてしまうのだろうか.本記事 では,星間塵表面に吸着した分子の昇華過程を宇宙物理学的手法によって理論解析した研究成果 (Miura et al, 2017)を紹介する.

Thermal desorption of molecules adsorbed on interstellar dust particles in accretion flow onto protoplanetary disks

Hitoshi Miura¹

Stars and planetary systems are formed through the gravitational collapse of the interstellar medium. Because the interstellar region is so cold, it is thought that various molecules are frozen onto the surface of interstellar dust particles. It is still unknown, however, whether these molecules are incorporated into the planet as they are or whether they are removed from the surface of the dust particles by some process. In this paper, we introduce our paper published in The Astrophysical Journal (Miura et al., 2017), in which the thermal desorption process of molecules on the interstellar dust particles were theoretically investigated using an astrophysical method.

キーワード:原始星,原始惑星系円盤,星間塵,降着衝撃波,分子昇華 Protostar, protoplanetary disk, interstellar dust, accretion shock, thermal desorption of molecules

1. はじめに

人類は古代から,天に目を向け,そこで起きているこ とを理解しようと努めてきた.古代ギリシアの哲学者ア リストテレスは,天体の運動は,地上とは異なる法則に 支配されていると考えていた.その後,アイザック・ ニュートンが万有引力の法則を発見し,天体と地上の運 動を同じ力学原理で説明することに成功したのは有名な 話である.このように,我々人類が地上で見出した物理 法則を宇宙空間にも適用し,様々な天文現象のメカニズ ムを理解しようとする学問を「宇宙物理学」という.

私は,新学術領域研究「宇宙における分子進化:星間 雲から原始惑星系へ」の理論班の一員として,天文観測 結果を宇宙物理学的手法によって理論的に解析する研究 に取り組んだ.この記事では,巨大電波干渉望遠鏡 「ALMA」による観測成果を解析した研究成果(Miura et al., 2017)について,高校生および教養教育課程の大学生 を対象として解説する.

1.1. 星間塵表面に凍りついた分子

宇宙空間には,主に水素からなる気体成分(ガス)と, 岩石の元となる固体成分(ダスト)が存在している.星間空間を漂うダストのことを「星間塵」といい,大きさ は1µmよりも小さいと考えられている.星間空間は絶

^{*}連絡先

三浦 均

名古屋市立大学大学院システム自然科学研究科 〒467-8501 名古屋市瑞穂区瑞穂町山の畑1 e-mail:miurah@nsc.nagoya-cu.ac.jp 1)名古屋市立大学大学院システム自然科学研究科 Graduate School of Natural Sciences, Nagoya city University, Nagoya, Japan

三浦 均

水 難揮発性物質

図1:星間塵の模式図. 珪酸塩物質を主体とした難揮発性物 質の周囲を,揮発性物質からなる氷が覆っている.

対温度でおよそ10Kと非常に低温なので,揮発性の物 質の多くが星間塵表面に凍りつき,図1に示すように「氷 の層」を作っている.「氷」といっても、その成分は水 (H₂O)に限らず,一酸化炭素(CO)やメタノール (CH₃OH)など様々な分子が混ざった「混合氷」である. 氷の層には多種多様な分子が密に詰まっているため,化 学反応が促進され,より複雑な分子が作られる.これを 「星間塵表面反応」といい,星間空間での化学進化におい て重要な役割を果たしていると考えられている.実際, 星間塵表面反応によって作られたであろう様々な有機分 子が電波天文観測によって次々に発見されている.いず れ、アミノ酸のような生命素材物質が星間空間に見つか るかもしれない.

さて,星間塵表面に凍りついている分子はその後どう なるのだろうか.星間空間には、ところどころに周囲よ りもガスやダストが多く集まった「分子雲」と呼ばれる 領域がある.分子雲はガスの圧力で支えられているが、 物質がある程度濃集すると、分子雲内部の物質が万有引 力によってお互いに引き合う力が圧力を上回り、中心に 向かって潰れていく.これを「自己重力収縮」といい、 その結果、図2に示すように、中心に恒星の卵である「原 始星」が作られ、中心に落ちきることができなかった物 質が原始星周囲を円盤状に取り巻く.この円盤状構造を 「原始惑星系円盤」といい、この中で星間塵が集積して惑 星が作られる.星間塵表面で作られた様々な有機分子も 同様にして惑星に取り込まれることで、生命の素になる かもしれない.

1.2. 凍りついた分子の昇華

しかし,星間塵表面で作られた分子は,星間塵表面に 凍りついたまま惑星に取り込まれるのだろうか.星間塵 表面に凍りついている分子は揮発性が高く,少し加熱さ れただけでも昇華して,気相に逃げてしまう.実際に, 本新学術領域研究の観測班により,星間物質が原始惑星 系円盤に取り込まれる過程において分子の昇華が起きて いることを示唆する観測的証拠が得られた(Sakai et al., 2014).この観測結果は,原始惑星系円盤の外縁部周辺



図2:分子雲の重力収縮の概念図.中心に原始星が作られ, その周囲をガスが円盤状に取り囲む.残りの成分(エンベ ロープ)も,時間とともに原始星や円盤に向かって降着して いく.

において,ある分子の気相中の存在量が急激に増加して いることを示している。中でも特に,一酸化硫黄(SO) 分子は,円盤の外側にはほとんど存在しないのに,円盤 の外縁部にはリング状に分布していた。この観測結果 は,星間空間ではダスト表面に凍りついていた SO 分子 が,原始惑星系円盤に取り込まれるときに昇華して気相 に放出されたと考えれば説明がつく.

では、なぜ SO 分子は昇華したのだろうか. SO 分子 を昇華させるには、SO分子が吸着しているダストを50 K 程度まで加熱する必要がある.加熱を引き起こす可 能性として挙げられるのが、星間物質が原始惑星系円盤 に降り積もるときに生じる衝撃波による加熱現象であ る. 円盤の周囲には、まだ原始星や円盤に取り込まれて いない物質が取り巻いている.これを「エンベロープ」 といい、少しずつ円盤に向かって降り積もっている.こ の降着速度は、おおまかには原始星の重力によって物質 が自由落下する速度に等しく、この系では約2km/sと 見積もられる.一方で、円盤外縁部のガスの音速は約 0.5 km/s である. つまり, エンベロープは超音速で円 盤に向かって降着するため、円盤と衝突することで衝撃 波が生じる.これを「降着衝撃波」という.気体が衝撃 波を通過する際,気体は瞬間的に圧縮され,断熱的に温 度が急上昇する.このとき、ダストが50K程度以上に 加熱されれば、昇華した SO 分子がリング状に円盤を取 り巻くことが説明できる.

1.3. 衝撃波によるダストの加熱

さて,降着衝撃波によって気体が加熱されることを説 明したが,気体同様にダストが加熱されるわけではない. ダストの加熱は,気体と固体が異なる速度で運動するこ とによって引き起こされる加熱現象として説明される. 図3に示すように,気体成分は衝撃波面を通過するとき に圧縮されることで急激に減速する.一方で,ダストは


図3:衝撃波加熱の概念図.衝撃波面に対して流入するガス は、衝撃波面を通過した直後、急激に圧縮されて減速する. 一方、ガスとともに流入してきたダストは、そのままの速度 で通過する.結果として、衝撃波の後面において、ガスとダ ストの間に相対速度が生じ、ダストが加熱される.この図で は、ガスは衝撃波面に対して垂直に流入すると想定している.

そのままの速度で衝撃波面を通過するため、衝撃波の後 面において気体とダストの間に相対運動が生じ、ダスト が加熱される.気体と物体の相対速度が引き起こす加熱 現象としては、スペースシャトルや人工衛星などの大気 圏再突入が挙げられる.これらの物体が真空に近い宇宙 空間から地球などの大気圏に突入すると、大気中を物体 が高速で運動することにより、物体の周囲の大気が断熱 的に圧縮されて温度が上がり、熱伝導によって物体が加 熱される.

ただし、上の説明は、あくまで気体を「流体」として 扱った場合の話である.気体の中では、分子がお互いに 衝突を繰り返しながらランダムに飛び交っている。ある 分子が別の分子に衝突するまでの平均的な移動距離のこ とを平均自由行程といい、この間は分子はまっすぐに飛 ぶことができる.地上における大気の平均自由行程は約 0.1 µm と極めて短いので,我々は気体を「多数の分子の 集合体」ではなく、一連の物体すなわち「流体」とみな すことができる.だが、星間ガスの密度は地球大気より も10桁以上小さく,平均自由行程も1km以上の長さに 及ぶ. それに対し、星間塵のサイズは1µm 程度以下と はるかに小さいため、星間塵にとって気体とは「多数の 分子の集合体」とみなされる.よって、降着衝撃波によ る星間塵の加熱現象をより正確に説明するならば、「気 体と固体の間に相対運動が引き起こされた結果、ダスト 表面に気体分子が直接個々に衝突することで、その運動 エネルギーが熱としてダストに与えられる」となる. 言 葉で説明すると違いがわかりにくいが、現象を物理的に モデル化する際には,現象を正確に記述する必要がある. このように、厳密に言えば大気圏再突入とは加熱の原理

が異なるが、気体と固体の相対運動が加熱を引き起こす という点では同じである。

降着衝撃波によって星間塵がどの程度加熱されるのか は、主に、星間物質が衝撃波面に流入する速さ(衝撃波 速度)と流入するガスの密度(ガス数密度)に依存する. 衝撃波速度が大きいほど、そして、ガス数密度が大きい ほど、固体物質はより強く加熱される.

1.4. 分子の脱離エネルギー

先ほど、SO分子を昇華させるにはダストを約50Kま で加熱する必要があると述べた.だが、この昇華温度は 分子の種類によって変わる.SO分子以外にも、ギ酸メ チル(HCOOCH₃)やメタノール(CH₃OH)といった分子 が原始惑星系円盤周囲で観測されている(Oya et al, 2016).これらの分子の昇華温度はそれぞれおよそ80K と100Kと見積もられる.昇華温度の違いは、分子とダ スト表面との結合力の違いに起因している.結合が強い ほど、昇華温度がより高くなる.結合力は、分子とダス ト表面との結合を切るのに必要なエネルギー(脱離エネ ルギー)をボルツマン定数 kB で割った量 E として表さ れる.E は温度の単位を持つ量であり、星間化学のデー タをまとめたデータベース(McElroy et al, 2013)によ ると、SO、HCOOCH₃、CH₃OH 各分子の脱離エネルギー はそれぞれ、E=2600、4000、4930 K である¹.

では、ダスト表面に吸着しているすべての SO 分子が E=2600 K という脱離エネルギーを持つかというと、そ うではない、ダスト表面は、たとえ肉眼では平らに見え たとしても,原子スケールではデコボコしている.特に, 星間塵は原子が規則正しく配列した構造を持つ結晶では なく、原子の配列が乱れた非晶質という状態だと考えら れており (Kemper et al., 2004), その表面は原子スケー ルでは大きく荒れていると考えられる.ダスト表面に吸 着している分子には、デコボコした表面の深い谷の部分 に吸着している分子もあれば、でっぱった部分の先端に 吸着している分子もあるだろう、直感的には、前者の分 子は昇華しにくく、後者の分子が昇華しやすいと考えら れる.実際に、数値計算によって非晶質氷の表面に CO 分子を吸着させたところ、その脱離エネルギーは1090 Kを平均として、おおよそ460Kから1740Kまで広く 分布することが示された(Al-Halabi et al., 2004). これ が意味することは、SO分子一種類に着目したとしても、 脱離エネルギーが 2600 K より小さい分子もあれば、こ

¹ これは,たとえば SO 分子の昇華温度が 2600 K だということ を示しているわけではなく,あくまで結合力を数値化したもの である.

れより大きい分子も同時に存在するということである.

1.5. 本研究の目的

ここまで、星間塵表面に凍りついた分子が降着衝撃波 によって昇華するかどうかは、主に、衝撃波の強さと、 分子の脱離エネルギーに依存することを説明した. 衝撃 波の強さは、衝撃波速度 vs とガス数密度 no で特徴づけ られる、分子の脱離エネルギーは、それが正規分布をし ていると仮定すると、平均値 E₀と標準偏差 ΔE で特徴 づけられる. 先行研究 (Aota et al., 2015) では、様々な vs, no の値に対して衝撃波加熱の数値計算を行ない,分 子の昇華割合を求めた. その結果, 原始星 IRAS 04368+2557の観測において示唆されていた SO 分子の 昇華は、ガス数密度が観測から予想される範囲の上限値 程度であれば、降着衝撃波によって十分に昇華しうるこ とが示された.一方で、ガス数密度が観測から予想され る範囲の中央値程度の場合は、ほとんど昇華が生じない ことも示された. その後, 原始星 IRAS 16293-2422 に おいて HCOOCH₃ 分子と CH₃OH 分子の昇華が示唆され る観測結果が得られたが (Oya et al., 2016), 先行研究 (Aota et al., 2015) では HCOOCH₃ 分子については調べ られていなかった. 今後さらに増えると予想される観測 データと照らし合わせるためには,特定の分子に着目す るのではなく、より包括的な判定基準が必要である.

また,先行研究 (Aota et al., 2015) では,分子の脱離エ ネルギーが分布を持つ場合は想定されていなかった.脱 離エネルギーが分布を持つということは,その平均値 E_0 よりも小さなエネルギーで脱離する分子が一定量存 在することを意味する.このような分子は,より弱い衝 撃波でも昇華するだろう.このことは,脱離エネルギー の分布の幅 ΔE も,昇華の可否を左右する重要な要素で あることを意味している.

本研究では、衝撃波パラメータ v_s , n_0 と、分子の脱離 エネルギー分布 E_0 、 ΔE の4つの要素に着目し、分子が 昇華する衝撃波条件を包括的に調べた.計算手法等の詳 細は文献 (Miura et al., 2017) にゆずり、本記事では解析 結果にフォーカスを当ててわかりやすく解説する.

2. 計算結果

図4に、衝撃波面を通過したあとのダスト温度変化の 計算結果の例を示す. 横軸は衝撃波面からの距離を表 す. まず、ダスト温度は急激に上昇し、ピーク温度であ る53Kに達する. その後は、ガスとダストの相対速度 が小さくなるにつれて温度が下がり、最終的には周囲の



図4:衝撃波通過後のダスト温度変化の計算結果の例. 横軸 は衝撃波面からの距離を表す. 衝撃波速度 2 km/s, ガス数 密度 10⁸ cm⁻³, ダスト半径 0.1 μm の場合. Miura et al. (2017)の図を改変.

ガスとほぼ同じ温度になる.ダストのピーク温度が SO 分子の昇華温度の目安である 50 K を超えているため, SO 分子の昇華が起きるであろうと予想できる.

次に、図4のダスト熱履歴を用いて、吸着分子の昇華 過程の計算を行なった.加熱前のダスト表面に吸着して いる分子の脱離エネルギーは、平均値 E₀=2000 K,標準 偏差 ΔE=400 K の正規分布をしていると仮定した.ダ スト加熱中は、それぞれの分子が、それぞれの脱離エネ ルギーに応じた速さで昇華していく.加熱前後における 吸着分子の脱離エネルギー分布の変化を図5に示す.横 軸は分子の脱離エネルギーを表しており、縦軸はそ の脱離エネルギーを持つ分子の割合を示している.ダス ト加熱前の初期分布を青で、加熱終了後のダスト表面に 残っている分子の脱離エネルギー分布をオレンジで示し ている.ダストの加熱に伴い、脱離エネルギーの小さい 分子が選択的に昇華することがわかる.図5に示した結 果では、初期に吸着していた分子のおよそ半分が昇華す ることがわかった.

このような計算を様々な衝撃波パラメータに対して実施することで、どのような衝撃波条件で、どの分子が、 どの程度昇華するのかを推測することができる. 図 6 に、初期に吸着していた分子のうち 10%が昇華する条件 (10%昇華条件)を示す. 青、オレンジ、緑、赤で塗りつ ぶされた領域が、それぞれ、平均脱離エネルギー E_0 = 2000、3000、4000、5000 K の分子の 10%昇華条件を示し ている. この色塗り領域の幅の広さは、脱離エネルギー が分布を持たない場合と持つ場合の差の大きさを表して いる. つまり、各 E_0 の値に対して、脱離エネルギーが 分布を持たない場合 ($\Delta E/E_0$ =0) と分布を持つ場合 ($\Delta E/E_0$ =0.2)の 10%昇華条件をそれぞれ計算し、そ



図5:衝撃波加熱前後における吸着分子の脱離エネルギー *E* の分布の変化. 青は加熱前,オレンジは加熱後の分布を表す. Miura et al. (2017)の図を改変.

の間を塗りつぶしてある. なお,領域の右上境界が $\Delta E/E_0 = 0$ の場合の昇華条件を,左下境界が $\Delta E/E_0 =$ 0.2の場合の昇華条件を表している. このように,衝撃 波パラメータ平面 v_s , n_0 上に昇華条件を描くことで, 様々な分子の昇華条件をわかりやすく表すことができ る. この図を「衝撃波ダイアグラム」という.

図6の衝撃波ダイアグラムには、各原始星の観測結果 から予想される降着衝撃波のパラメータも合わせて表示 してある(黒).これにより、それぞれの原始星において 観測されている分子の昇華が、降着衝撃波によって説明 できるかどうかを判断できる.これについては、次の章 で説明する.

観測結果は降着衝撃波による加熱で説明できるのか?

ふたつの原始星 IRAS 04368+2557 (Sakai et al., 2014) と IRAS 04365+2535 (Sakai et al., 2016) では, SO 分子 の昇華が示唆されている. 原始星 IRAS 16293-2422 (Oya et al., 2016) では, HCOOCH₃ 分子と CH₃OH 分子 の昇華が示唆されている. それぞれの原始星の観測デー



図 6:吸着分子の 10%が昇華するための衝撃波条件. ダスト 半径が 0.1 μ m の場合. 色付きの帯はそれぞれ, 分子の平均 脱離エネルギーが E_0 = 2000, 3000, 4000, 5000 K の場合を示 している. 帯の幅は, 脱離エネルギーが分布を持たない場合 ($\Delta E/E_0$ =0) と分布を持つ場合 ($\Delta E/E_0$ =0.2)の差の大き さを表す. 原始星 IRAS 04368+2557, 04365+2535, 16293-2422 で予想される降着衝撃波パラメータ(表1参照) を黒で示している. Miura et al. (2017)の図を改変.

タから推測される降着衝撃波パラメータを表1にまとめた.図6には、表1の観測データが示されている.これに基づき、それぞれの原始星において各分子が降着衝撃 波によって昇華するかどうかを考察してみよう.

例えば、原始星 IRAS 04368+2557 の観測値は、E₀= 2000 K を示す青塗り領域とほぼ重なっている.これは、 平均脱離エネルギーが 2000 K の吸着分子ならば、その およそ1割が降着衝撃波加熱によって昇華することを意 味している.しかし、SO 分子の脱離エネルギーはこれ より大きいので、昇華割合はより小さい.同じくSO 分 子の昇華が示唆されている原始星 IRAS 04365+2535 の 場合も、その推定値は青塗り領域とほぼ重なっているこ とから、SO 分子の昇華割合は1割未満だと判断できる. 原始星 IRAS 16293-2422 は、他のふたつの原始星より 大きな衝撃波速度が期待できることから、脱離エネル ギーが 3000 K から 4000 K の間の吸着分子を昇華させ ることができると予想される.ただし、この原始星で観

表1:それぞれの原始星で観測された分子と、観測データから見積もられた衝撃波パ ラメータ、分子名の横の数値は、データベースに掲載されている各分子の脱離エネ ルギーFの値である Miura et al (2017)の表を改変

10-1	$E \lor \mathbb{R} \subset \mathcal{O} \odot$.	Willia et al. (20	11) 切我已以及.	
	原始星	衝擊波速度	ガス数密度	観測された分子
		vs (km/s)	$n_0 (cm^{-3})$	
IRA	AS 04368 + 2557	1.8 ± 0.2	$1.2 \times 10^7 \sim 2 \times 10^8$	SO (2600 K)
IRA	AS 04365 + 2535	2.4~3.7	$1 \times 10^{6} \sim 1 \times 10^{8}$	SO (2600 K)
IRA	AS 16293 – 2422	4.5	$10^{7} \sim 10^{9}$	HCOOCH3 (4000 K)
				CH ₃ OH (4930 K)

測されているふたつの分子の脱離エネルギーはこれより 大きいので、これらの分子の昇華割合は1割程度以下だ ろうと判断できる。

上記は、ダストサイズを0.1 µm と想定した場合の結 論だった.では、より小さいダストを想定したら、結論 はどう変わるのだろうか.小さい粒子は、自身のサイズ より大きな波長の電磁波を出しにくいという性質を持っ ているため、放射冷却が効きにくくなる、よって、同じ 衝撃波でもより高温まで加熱されるため、分子がより昇 華しやすくなることが期待できる.ダスト半径を0.01 µm とした場合の衝撃波ダイアグラムを図7に示す.図 6と比べると、より弱い衝撃波で分子が昇華することが わかる. 例えば, 原始星 IRAS 04368+2557 と IRAS 04365+2535 においては、E0=3000 K 程度以下の分子は 1割以上昇華するだろう. 原始星 IRAS 16293-2422 に おいては、E0=5000 K 程度以下の分子は1割以上昇華 するだろう. 各原始星で観測されている分子の脱離エネ ルギーはこれらよりも小さいことから、いずれの場合に おいても1割以上の分子昇華が起きると判断できる.

4. それ以外の可能性

今回,降着衝撃波によるダスト加熱現象に着目し,星 間塵表面に吸着している分子が昇華しうるかどうかを理 論的に検証した.結果として,これらの分子が吸着して いるダストのサイズが0.1 µm より小さければ,これら の分子の昇華が降着衝撃波による加熱で説明できること が示された.だが,分子の昇華が降着衝撃波によるもの だと断定するには,それ以外の可能性がないことを示す 必要がある.

降着衝撃波によるダスト加熱現象以外に分子が昇華す る可能性として考えられるのは、原始星からの熱放射に よるダスト加熱である、原始星の中心では核融合反応に よるエネルギー生成はまだ始まっていないが、原始星に 落下する物質の重力エネルギーが熱に変わり、それが熱 放射として遠方へ広がり、その場の物体を加熱する、原 始星に近いほどより強く加熱されるため、原始星に近づ いた星間塵が原始星の熱放射によって加熱されたことで 吸着分子が昇華した、という可能性が考えられる。

原始星 IRAS 04368+2557 の場合,円盤による光の遮 蔽効果も考慮した理論計算により,円盤外縁部付近のダ スト温度は原始星熱放射によって 30 K 程度までは加熱 されうると見積もられている(Tobin et al., 2013).これ は,実際に ALMA 観測データから推定される温度 23~ 33 K (Sakai et al., 2014)とよく一致している.SO 分子



図7:図6と同じ. ただし,ダスト半径を0.01 µm と想定した場合. Miura et al. (2017)の図を改変.

の昇華温度は 50 K 程度なので, 原始星からの熱放射に よる加熱では昇華しないという結論になる.

一方, 原始星 IRAS 04365+2535 の場合は, 円盤の半 径がより小さいため, 円盤外縁部における原始星熱放射 の影響がより強いと予想される. 理論計算によると, 円 盤外縁部におけるダスト温度は 332±235 K にもなると 予想される (Brown and Chandler, 1999). よって, この 原始星においては, ダストが円盤に降り積もる前に原始 星熱放射によって SO 分子が昇華してしまうため, 降着 衝撃波は不要という結論になる. 実際に, SO 分子の分 布が円盤の外側まで広がっている様子が観測されており (Sakai et al., 2016), これは降着衝撃波ではなく, 原始星 熱放射による分子昇華を考えるほうが辻褄が合う.

最後に原始星 IRAS 16293 – 2422 だが, こちらについ ても, 原始星熱放射の可能性は排除できない. 理論計算 により, 円盤外縁部付近での温度は 130 K 程度と予想さ れており (Crimier et al., 2010), これは HCOOCH₃ 分子 や CH₃OH 分子の昇華温度より高い.

以上より,降着衝撃波によるダスト加熱が吸着分子の 昇華を引き起こしている可能性が高いのは,今回調査し た3つの原始星のうち, IRAS 04368+2557 だけである ことがわかった.

5. 結論

本研究では、衝撃波パラメータ v_s, n₀ と、分子の脱離 エネルギー分布 E₀、ΔE, さらに、分子が凍りついてい るダストの大きさという5つの要素に着目し、星間塵表 面に吸着している分子が降着衝撃波によって昇華しうる 条件を包括的に調べた、分子が昇華する条件は「衝撃波 ダイアグラム」としてまとめられ、これと観測データと を比較することで、原始星周辺で観測された分子が降着 衝撃波によって昇華しうるかどうかを判断することがで きる.衝撃波ダイアグラムを用いて、これまでに得られ た3つの原始星の観測データを解析したところ、分子が 凍りついている星間塵のサイズが0.01 µm 程度であれ ば、すべての原始星において降着衝撃波による分子昇華 が起こりうる、という結論が得られた。今回得られた衝 撃波ダイアグラムは、原始星形成時における分子進化を 理解する上で、観測データを解釈するひとつの指標とな るだろう.

謝辞

今回の記事で解説した研究成果(Miura et al., 2017)は, 新学術領域研究「宇宙における分子進化:星間雲から原 始惑星系へ」(平成 25 年度~平成 29 年度)による援助を 受けてなされた.

参考文献

- Al-Halabi, A., H. J. Fraser, G. J. Kroes and E. F. van Dishoeck (2004) Adsorption of CO on amorphous water-ice surfaces. *Astron. Astrophys.*, 422, 777–791.
- Aota, T., T. Inoue and Y. Aikawa (2015) Evaporation of grainsurface species by shock waves in a protoplanetary disk. *Astrophys. J.*, **799**, 141.
- Brown, D. W. and C. J. Chandler (1999) Circumstellar kinematics and the measurement of stellar mass for the protostars TMC1 and TMC1A. *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, 303, 855–863.

- Crimier, N., C. Ceccarelli, S. Maret, S. Bottinelli, E. Caux, C. Kahane, D. C. Lis and J. Olofsson (2010) The solar type protostar IRAS16293-2422: new constraints on the physical structure. *Astron. Astrophys.*, **519**, A65.
- Kemper, F., W. J. Vriend and A. G. G. M. Tielens (2004) The absence of crystalline silicates in the diffuse interstellar medium. *Astrophys. J.*, **609**, 826–837.
- McElroy, D., C. Walsh, A. J. Markwick, M. A. Cordiner, K. Smith and T. J. Millar (2013) The UMIST database for astrochemistry 2012. Astron. Astrophys., 550, A36.
- Miura, H., T. Yamamoto, H. Nomura, T. Nakamoto, K. K. Tanaka, H. Tanaka and M. Nagasawa (2017) Comprehensive study of thermal desorption of grainsurface species by accretion shocks around protostars. *Astrophys. J.*, 839, 47.
- Oya, Y., N. Sakai, A. López-Sepulcre, Y. Watanabe, C. Ceccarelli, B. Lefloch, C. Favre and S. Yamamoto (2016) Infalling-rotating motion and associated chemical change in the envelope of IRAS 16293–2422 source A studied with ALMA. Astrophys. J., 824, 88.
- Sakai, N., Y. Oya, A. López-Sepulcre, Y. Watanabe, T. Sakai, T. Hirota, Y. Aikawa, C. Ceccarelli, B. Lefloch, E. Caux, C. Vastel, C. Kahane and S. Yamamoto (2016) Subarcsecond analysis of the infalling-rotating envelope around the class I protostar IRAS 04365+2535. *Astrophys. J. Lett.*, 820, L34.
- Sakai, N., T. Sakai, T. Hirota, Y. Watanabe, C. Ceccarelli, C. Kahane, S. Bottinelli, E. Caux, K. Demyk, C. Vastel, A. Coutens, V. Taquet, N. Ohashi, S. Takakuwa, H.-W. Yen, Y. Aikawa and S. Yamamoto (2014) Change in the chemical composition of infalling gas forming a disk around a protostar. *Nature*, **507**, 78–80.
- Tobin, J. J., L. Hartmann, H.-F. Chiang, D. J. Wilner, L. W. Looney, L. Loinard, N. Calvet and P. D'Alessio (2013) Modeling the resolved disk around the Class 0 protostar L1527. Astrophys. J., 771, 48.

氷および銀表面上での水素分子吸着シミュレーション

國貞 雄治1)*

2019年11月7日受付, 2019年11月19日受理

固体表面は吸着や拡散,化学反応などの様々な物理現象が起きる場である.天文学などの分野においても,宇宙空間に存在する星間塵表面が分子進化に果たす役割が注目を集めている.本論文では宇宙空間での化学反応を理解するための第一歩として,氷表面上での水素分子の吸着状態に関する理論的研究の成果を紹介する.氷表面上での水素分子の吸着において,水分子が持つ電場が非常に重要な寄与を果たし,ポテンシャル異方性が数十 meV に達することを見出した.一方,分子性固体である 水表面との比較のため,銀表面上での水素分子の吸着状態を調査したところ,分散力が支配的であり, ポテンシャル異方性は5 meV 程度であることを明らかにした.

A density functional study of hydrogen molecule adsorption on ice and Ag surfaces

Yuji Kunisada¹

Hydrogen is the most abundant element in space. Therefore, the adsorption states of hydrogen molecules play important roles in chemical reactions in the interstellar medium, which generally consists of ice. In the case of molecular clouds, chemical reactions occur in extreme environments, at extremely low temperatures and extremely high vacuum conditions. In this paper, we theoretically investigated physisorption on ice Ih and ice XI surfaces. We focused on the molecular adsorption states on various surfaces as a first step in revealing the chemical reaction. We also treated an Ag(111) surface to discuss the contribution of the surface's electric field to the hydrogen adsorption states. The ice Ih and ice XI surfaces had a large potential anisotropy of about 30 meV because of the electric field of water molecules. On the other hand, Ag(111) surfaces had a potential anisotropy of only 5 meV, this being because the dispersion interaction plays a dominant role in the $H_2/Ag(111)$ system.

キーワード:水素, 氷表面, 密度汎関数理論, 第一原理電子状態計算, 吸着 hydrogen, ice surface, density functional theory, first-principles calculation, adsorption

1. はじめに

1.1. 固体表面で起きる身近な物理現象

固体表面は吸着や拡散,化学反応などの様々な物理現 象が起きる場であり,様々な分野で応用例が存在する. 例えば,水分子と結合を作りやすい親水性の表面を作る

*連絡先
 國貞 雄治
 北海道大学大学院工学研究院 附属エネルギー・マテリア
 ル融合領域研究センター
 〒060-8628 北海道札幌市北区北13条西8丁目
 e-mail:kunisada@eng.hokudai.ac.jp

ことで,吸着した水が水滴にならず膜状になり,鏡が曇 りにくくなる.一方,水が吸着しづらい疎水性の表面を 作ることで,傘などに付着した水がすぐに流れ落ちるよ うにすることができる.また,活性炭などで空気中の水 や悪臭の原因となる物質吸着することにより,除湿や消 臭を行うことができる.水中の有害物質を吸着材へ吸着

1) 北海道大学大学院工学研究院 附属エネルギー・マテ リアル融合領域研究センター

Center for Advanced Research of Energy and Materials, Faculty of Engineering, Hokkaido University, Sapporo, Japan することにより,水の浄化を行うこともある. 望ましく ない物質の除去や回収だけでなく,目的とする物質を吸 着させた後に取り出すことにより,特定の物質を濃縮す ることも可能である.例えば,酸素を吸着しやすい物質 を用いて,酸素濃縮や純酸素の生成などが行われている. これらは吸着材として用いた材料表面への吸着しやすさ が物質ごとに異なることを利用している.

吸着した物質は固体表面と化学反応を引き起こすな ど、固体表面を変化させることもある.身近な例として、 大気中や水中で利用されている金属材料における錆や腐 食の発生による劣化がある.これらの材料の劣化は、吸 着した酸素や水などが金属材料と化学反応を引き起こ し、金属酸化物や金属水酸化物などの腐食生成物が形成 されるために起こる.また、火力発電所やごみ処理場な どで発生する硫黄酸化物や塩化水素も腐食の原因物質で ある.

吸着した物質の化学反応を促進する物質は触媒と呼ば れる. 図1に化学反応過程におけるエネルギー変化の概 念図を示す. 化学反応を特徴付ける物理量のひとつに活 性化障壁がある.活性化障壁とは反応物が生成物へ変化 するときに乗り越えないといけないエネルギー障壁であ る.この活性化障壁は、反応物中の安定な化学結合を切 る必要がある場合に大きくなるため、窒素分子などの安 定な分子ほど反応の活性化障壁が高い傾向がある.この 活性化障壁を乗り越えるエネルギーを持つ反応物が化学 反応プロセスを進行することができる。触媒は活性化障 壁を減少させることで化学反応を促進する作用を持つ物 質である.実際には触媒への吸着により反応物や生成物 のエネルギーも変化するが、簡単のため図1ではその効 果は無視している. 触媒には単一の液相中に触媒と化学 反応を起こす物質(反応物)が存在する均一触媒と固体 の触媒と気体や液体の反応物の組み合わせの不均一系触 媒に大きく分けられる.本論文では固体表面上への分子



図1:化学反応過程におけるエネルギー変化の概念図.

の吸着に着目しているため、不均一系触媒の例を紹介す る.現代社会において最も重要な触媒反応のひとつが Fritz Haber と Carl Bosch により開発された Haber-Bosch 法である. Haber-Bosch 法は, 窒素と水素からア ンモニアを合成する反応である.農作物の大量生産のた めには窒素肥料が必要不可欠だが、窒素分子と水素から アンモニアを合成することは容易ではない. これはアン モニア合成反応を起こすためには高温が必要であるこ と、発熱反応であるため高温では生成物であるアンモニ アではなく反応物である窒素と水素側に化学平衡が傾い てしまうためである.鉄系触媒を用いて低温で反応を起 こすことを可能とし、さらに反応物ガスを高圧化するこ とにより化学平衡を生成物側にシフトさせる Haber-Bosch 法の開発により、アンモニアの大量生産が可能と なった. 窒素肥料の大量生産が実現したことにより、人 口の爆発的増加にともなう食料需要の爆発的増加にも対 応することが可能となった. Fritz Haber は 1918年に本 手法の開発で、Carl Bosch は 1931 年に高圧化学法の開 発でそれぞれノーベル化学賞を受賞している。また、近 年注目を集めている燃料電池においても,水素と酸素か ら水を生成する化学反応を促進するため白金が触媒とし て用いられている. その他に生活に密着した触媒として は、排ガスに含まれる有害な一酸化窒素や一酸化炭素、 炭化水素を無害な物質へ変換する排ガス浄化触媒が自動 車に搭載されている.

このように、固体表面への原子・分子の吸着やそれに ともなう化学反応は私たちの生活に密着した存在であ り、その理解は豊かな生活の実現に必要不可欠なものと なっている.

1.2. 宇宙分子進化における固体表面の重要性

近年では、工業的な側面だけでなく、天文学や地球惑 星科学などの分野においても固体表面が果たす役割が注 目を集めている。例えば、宇宙空間に存在する星間塵な どの物質が分子進化を促進するのではないかと考えられ ている。惑星形成過程や太陽系進化を原子・分子レベル から理解するためには、宇宙空間における化学反応を理 解する必要がある。このとき、宇宙空間に存在する原子 や分子が化学反応を起こし、生命に欠くことができない 水分子や有機分子へと進化する過程において、固体表面 上への吸着やその触媒作用が本質的な寄与を果たすと考 えられている。宇宙空間には原子や分子が非常に希薄に しか存在していない、そのなかでも比較的原子・分子の 密度が高い分子雲と呼ばれる領域も存在するが、その数 あり、極高真空と呼ばれる状態である.このような条件 では、原子や分子が接近して衝突する可能性が非常に低 いため、化学反応が起きる頻度は非常に低い.一方,星 間塵表面が反応物を安定に吸着する場合、表面上に存在 する反応物の濃度は気相よりも高くなる.また、反応物 は星間塵表面に沿ってのみ拡散する.そのため、星間塵 表面への吸着による反応物の濃度の上昇と拡散経路の制 限による衝突頻度の上昇により、化学反応が促進される と期待されている.

また,星間塵は熱の供給源となる外部からの光を遮断 するため,分子雲は10K程度の極低温状態にある.一 般に物質の温度が高いほど原子核や電子が高いエネル ギーを持っている.そのため,分子雲のような極低温環 境の場合には反応物がエネルギーをほとんど持っていな い.これは活性化障壁が存在する反応は起こりづらいこ とを意味している.このとき,星間塵表面が触媒作用を 発現し活性化障壁を減少させれば,極低温環境でも化学 反応が進行することが可能となる.また,発熱反応が起 きる場合,生成熱を外部に放出する必要がある.熱の授 受においても,原子や分子同士の衝突や輻射を介する場 合よりも,固体表面へ熱を散逸する方が効率的である. そのため,反応熱の放出という意味でも固体表面への吸 着が反応を促進すると期待されている.

このように、気相では生成困難な分子でも星間塵表面 では効率よく生成されるため、星間塵表面上での化学反 応の理解が宇宙における分子進化を解明するために不可 欠である. 実際に気相の原子や分子を考慮するだけで は、分子雲の9割を占める水素分子や水分子、有機分子 などの存在量を説明できないことが報告されている. (Hama and Watanabe, 2013)星間塵表面上での化学反応 の研究において、表面科学分野で培われた技術が非常に 有用である.

1.3. 固体表面上への原子・分子吸着シミュレーション

原子や分子が固体表面へ飛来し吸着や化学反応を起こ すとき,個々の原子や分子の動きを追跡することは困難 である.そのため,固体表面上での物理現象のメカニズ ムやその起源を実験のみで理解することは容易ではな い.また,反応物が生成物へ変化する間の反応中間体に は寿命が短いものも多く,特に活性化障壁が小さく速や かに進行する反応の中間体,吸着力が弱くすぐに脱離す る中間体,および拡散障壁が小さく容易に拡散する中間 体を実験的に観察することは非常に困難である.そこで 固体表面への原子や分子の吸着過程などを理解するため には,原子スケールでのシミュレーションが重要となっ ている.気相中の原子や分子は,固体表面との相互作用 によりエネルギー的に安定化することで吸着する.固体 表面と原子や分子の相互作用にはさまざまな様式が存在 する.例えば,固体表面-吸着物質間で電子を共有する ことによる化学結合や,固体表面-吸着物質間の電子の 授受により正負に帯電した原子間に発生する静電相互作 用,電子の揺らぎに起因する分散力と呼ばれる相互作用 などがある.固体表面と原子や分子間に働く相互作用は 元素や組成に依存して変化する.そのため,様々な特性 を有する物質を統一的に扱う電子論的なシミュレーショ ン手法が必要となる.

近年、固体表面上への原子や分子の吸着および化学反 応のシミュレーションにおいて、第一原理電子状態計算 が広く用いられている. "第一原理"とは実験や経験則に 基づくパラメータを用いず、原子番号のみをパラメータ とすることを意味している.物質中の電子の振る舞いを 正確に理解するためには、量子力学に基づいて電子を波 として取り扱う必要がある.量子力学において、電子の 振る舞いは Schrödinger 方程式で記述できる. しかし. 物質中に含まれる多数の電子を Schrödinger 方程式で取 り扱うことは、現代のスーパーコンピュータを用いたと しても計算コストの観点から不可能である. そのような 中, 1960年代に開発された密度汎関数理論 (Density Functional Theory : DFT) (Hohenberg and Kohn, 1964; Kohn and Sham, 1965) により、シミュレーションが大き く進歩した、ここでは密度汎関数理論の詳細な解説は参 考文献(常田, 2012)へ譲るが、空間の各位置における 電子の密度のみで物理量を計算することが可能となり. 計算コストの大幅な削減が実現した.このように、密度 汎関数理論の発展とともに、スーパーコンピュータを用 いることなく数百原子を取り扱う固体表面上への原子や 分子の吸着および化学反応のシミュレーションが実現 し、原子スケールのシミュレーションに基づくメカニズ ムの解明が可能となった.密度汎関数理論の開発と量子 化学の計算科学的手法の開発により、Walter Kohn と John A. Pople が 1998 年にノーベル化学賞を受賞してい る.

1.4. 本論文の目的

本研究では宇宙空間における分子進化プロセスの解明 に向け,星間塵表面上での分子吸着に関する第一原理電 子状態計算を用いたシミュレーションの研究成果を紹介 する.具体的には宇宙空間に豊富に存在し,生命にとっ て重要な物質である水分子と水素分子に着目し,氷表面 上での水素分子の吸着状態を取り扱う.(國貞,2017)ま た,分極を有する水分子で構成される分子性固体である 氷表面との比較のため,金属材料である銀表面上での水 素分子の吸着状態に関する研究成果も紹介する. (Kunisada and Kasai, 2015)

2. 計算手法

本研究では、オーストリア・ウィーン大学で開発され た DFT に基づく第一原理電子状態計算コード Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP) (Kresse and Hafner, 1993, 1994; Blochl, 1994; Kresse and Furthmüller, 1996a, b; Kresse and Joubert, 1999) を用い た.本コードは構築した原子構造モデル(スーパーセル と呼ばれる)が周期的に繰り返す周期境界条件を採用し ている、そのため、周期的な結晶構造を有するバルクの 計算を得意としている.一方,固体表面は表面垂直方向 に対して周期性が失われている. そのため、周期境界条 件を用いて固体表面をモデル化するため、図2に示すス ラブモデルと呼ばれる構造モデルを用いた. スラブモデ ルでは表面垂直方向の周期性を無視するため、真空層と 呼ばれる十分な厚みの真空領域を導入する。真空層によ り表面垂直方向の相互作用を無視できるほど小さくする ことができ、表面を模擬することができる.

氷表面上での水素分子の吸着において、スピン持たな い水分子と水素分子しか取り扱わないためスピンを考慮 しなかった.電子間の相互作用を記述する交換・相関汎 関数として、局所密度近似(Local Density Approximation, LDA), Perdew, Burke, Ernzerhof により提案され た一般化勾配近似(Generalized Gradient Approximation: GGA-PBE(Perdew et al., 1996, 1997)を取り扱った.ま



図2:表面系の計算で用いられるスラフモテル、黒線で囲ま れた部分がスーパーセルと呼ばれる繰り返しの単位である。 黄球は原子を示す。 た、GGA では分散力を正確に取り扱うことができない ため、半経験的な分散力補正を加える DFT-D 法(PBE-D2(Grimme, 2006)、PBE-D3(Grimme et al., 2010))も 取り扱った. さらに、半経験的な補正を用いずに分散力 を正確に取り扱うことができる vdW 汎関数を用いた計 算も行った.本研究では交換汎関数と非局所相関汎関数 の組み合わせが結果にどのような影響を与えるか明らか にするため、revPBE+vdW-DF(Dion et al., 2004)、 optPBE+vdW-DF(Klimeš et al., 2010)、optB88+vdW-DF(Klimeš et al., 2010)、optB86b+vdW-DF(Klimeš et al., 2011)、rPW86+vdW-DF2(Lee et al., 2010)、revvdW-DF2(Hamada, 2014)を取り扱った.

また,実際の計算には電子の密度分布を表すための関 数が必要となる.VASPでは平面波と呼ばれる正弦関 数や余弦関数を組み合わせた関数を上手く足し引きする ことで,任意の関数を表現できるということを利用して いる.(長沼,2011)このとき,より高い振動数,すなわ ち高いエネルギーを持つ平面波まで取り扱うことで計算 精度を向上することができる.しかし,取り扱う平面波 を増やせば計算コストも増大する.そのため,本研究で の議論に十分な精度を得ることができる 700 eV までの 平面波を取り扱った.このとき,平面波基底のカットオ フエネルギーが 700 eV と表現する.

氷の結晶構造には様々な種類が存在するが、本研究で は通常の氷 Ih と強誘電性の氷 XI を取り扱った.水分 子は2個の水素原子と1個の酸素原子で構成されてい る. 電子の引き付けやすさである電子親和力に着目する と、水素原子よりも酸素原子の方が大きい、そのため、 図3に示すように水分子中の電子は酸素原子に引き寄せ られ,酸素原子近傍の電子密度が高くなっている. その 結果、電子を失い正に帯電した水素原子と電子を受け取 り負に帯電した酸素原子が存在(分極)し、電場を生み 出す.氷Ih(数字の1を意味するIと六方晶を意味する hexagonal の h) は水素原子の配置が無秩序であり、全 体として電場を打ち消しあっている。一方, 氷 XI (数字) の11を意味するXI)は特定の方向に水素原子が秩序を 持って配向しており,全体として電場を有する強誘電体 である. 氷表面として氷 Ih (0001) 表面と氷 XI (001) 表面に着目し、図4に示す2層のバイレイヤーと20Å の真空層から構成されるスラブモデルで氷表面を取り 扱った.いずれの表面構造モデルも16個の水分子から 構成される.本論文中で示す原子構造モデルは周期境界 条件のため、境界近傍の原子が重複して描画されている ものが存在する点に注意が必要である.図4からわかる ように氷 Ih (0001) 表面は表面垂直方向には水分子の電



図3:第一原理電子状態計算により得られた水分子の電子密度分布.赤色 に近いほど電子密度が高いことを意味する.



図 4:本研究で用いた(a) 氷 Ih(0001) 表面および(b) 氷 XI(001) 表面の原子モデル. 黒線,白球,および赤球はそれぞれスーパーセル,水素原子,酸素原子を示す.

場がお互いに打ち消しあっているが、氷 XI (001) 表面 では表面垂直方向に電場が存在する配向となっている極 性表面である. k 点サンプリングは Monkhorst-Pack 法 (Monkhorst and Pack, 1976)を用いた $3 \times 3 \times 1$ とした. スメアリングは Gaussian 法を用い、 σ =0.05 とした. 表 面側のバイレイヤーの各原子にかかるヘルマン-ファイ ンマン力が 0.02 eV/Å 以下になるまで原子を変位させ る構造緩和計算を行い、最安定な表面構造を求めた. 氷 表面上での水素分子の最安定な吸着位置は、氷表面上に 水素分子を1個吸着させる系を用いて調査した.氷表面 を12×12のグリッドで分割し、各格子点を水素分子の 初期吸着位置とした.水素分子と表面側のバイレイヤー 中の各原子にかかるヘルマン-ファインマン力が0.02 eV/Å以下になるまで構造緩和計算を行い、得られた吸 着構造のうち最も安定なものを採用した.水素分子軸の 初期配向として、表面垂直方向と平行方向の2種類を考 慮した.水素分子のポテンシャルエネルギー E,は以下 のように定義した.

$$E_p = E_{\mathrm{H}_2 - slab} - E_{slab} - \mu_{\mathrm{H}_2}.$$
 (1)

ここで *E*H₂-stab, *E*stab, *µ*H₂ はそれぞれ, 氷表面上に水素 分子が吸着している系全体のエネルギー, 氷表面のエネ ルギーおよび水素分子の化学ポテンシャルである.本研 究では水素分子の化学ポテンシャルは孤立水素分子のエ ネルギーとした.本論文の定義では, ポテンシャルエネ ルギーは表面と水素分子が無限遠に離れた状態をエネル ギー原点に取っていることに相当する.ポテンシャルエ ネルギーが負に大きいほど水素分子が安定化することを 意味しており, 正の場合には不安定化していることを意 味している.

銀表面上での水素分子の吸着においては、電子のスピンを考慮した密度汎関数理論を用いた. 交換・相関汎関



図 5:本研究で用いた Ag (111) 表面のイメージ図. 黒線丸 が銀原子を示す. 黒線がスーパーセルおよび水素の初期吸着 サイトを示す. Kunisada and Kasai (2015) を引用.

数として GGA-PBE, PBE-D2, rev-vdW-DF2 を用いた. 平面波基底のカットオフエネルギーは 600 eV に設定した. k 点サンプリングは Monkhorst-Pack 法を用いた 7×7×1 とした. スメアリングは Gaussian 法を用い, σ =0.05 とした. 銀表面は最も安定な表面である Ag (111) 表面を取り扱った. スラブモデルは 2×2 の Ag (111) レイヤーを4 層と 15.5 Å の真空層で構成した. 表面側の 2 層の各原子にかかるヘルマン-ファインマン 力が 0.02 eV/Å 以下になるまで構造緩和計算を行い, 最安定な表面構造を求めた. 水素分子の最安定な吸着位 置は, 図 5 に示すように表面を 12×12 のグリッドで分 割し, 各格子点を水素分子の吸着位置とし, 水素分子と 表面間の距離を 0.2 Å ずつ変化させ探索した. 水素分 子軸の初期配向として, 表面垂直方向と平行方向の 2 種 類を考慮した.

さらに、スラブ間の双極子相互作用を除去するため、 真空層に補正用双極子層を挿入した.(Neugebauer and Scheffler, 1992)本論文中の原子モデルの可視化には Visualization for Electronic and Structural Analysis (VESTA)を用いた.(Momma and Izumi 2011)

3. 計算結果

3.1. 氷表面上での水素分子の吸着状態

まず, 氷表面上での水素分子のポテンシャルエネル ギーにおける汎関数依存性を調査し, 分散力の重要性に ついて議論する.表1に氷 Ih (0001) 表面上と氷 XI (001) 表面上での水素分子のポテンシャルエネルギーを 示す. LDA は分子のような電子密度が局所的に大きく 変化する系はやや不得意であり, 他の汎関数と大きく異 なるポテンシャルエネルギーを与えている.また, PBE は LDA よりも汎用性が高い汎関数であるが分散力の影

表1:氷表面上での水素分子のポテンシャルエネルギーとポテンシャル異方性. 國貞	(2017)を引用.
---	------------

	Potential Energy (meV)		Potential Anisotropy (meV)	
	Ice Ih	Ice XI	Ice Ih	Ice XI
LDA	- 153	- 153	- 40	- 45
PBE	- 48	- 37	-29	-31
PBE-D2	-97	- 83	- 34	-42
PBE-D3	-106	- 95	- 32	-41
revPBE + vdW-DF	-97	- 85	-22	-31
optPBE+vdW-DF	-113	-104	-27	-25
optB88+vdW-DF	- 87	- 87	- 28	- 39
optB86b+vdW-DF	- 90	-77	-29	- 32
rPW86 + vdW-DF2	- 90	- 76	-26	- 34
rev-vdW-DF2	-74	- 58	-31	- 34



図 6:(a),(b) 氷 Ih(0001) 表面および(c),(d) 氷 XI(001) 表面上での水素分子の最 安定吸着構造.(b) と(d) はそれぞれ上面図を示す.黒線,白球,および赤球はそれぞれ スーパーセル,水素原子,酸素原子を示す.國貞(2017)を引用.

響を取り込めない. そのため,分散力を取り扱うことが できる汎関数により求めたポテンシャルエネルギーは -58から-113meV 程度であり,PBEの結果よりも負 に大きなポテンシャルエネルギーを与えている.比較的 結晶氷と近い構造を持つと考えられる無孔質低密度アモ ルファス氷表面上で実験的に測定された D2の吸着エネ ルギー(Fillion et al., 2009)と比較した場合,分散力を取 り込んでいる rev-vdW-DF2 が最も実験値と一致した結 果を与えていることがわかる.これは,分散力が水素分 子の吸着に寄与していることを示唆している.

次に,水素分子の吸着構造に着目する.図6(a),(b) に氷 Ih (0001) 表面上での水素分子の最安定吸着構造を 示す.いずれの交換・相関汎関数においても水素分子は 水分子の直上ではなく、水素分子の直下に水分子が存在 しないホローサイトに吸着する.また,水素分子軸を表 面に露出している酸素原子方向にする場合が最も安定で ある.このとき、水素原子-氷 Ih 表面酸素原子間は3Å 程度離れている、電子密度分布を解析した結果、氷表面 と水素分子間で電子の授受を行っておらず、水素分子と 表面酸素原子間に共有結合も形成されていないことが分 かった. これらの点から. 氷 Ih (0001) 表面上で水素分 子は強固な化学結合を形成しておらず、物理吸着状態で あることが分かった.水素分子軸が表面酸素原子方向に 配向しているのは、氷 Ih (0001) 表面に存在する局所電 場のためである.氷 Ih (0001) 表面は全体としては電場 を有していないが、表面を構成する水分子の近傍では局 所的に電場が存在している.最安定吸着構造において, 水素分子の中心位置における水素分子軸平行方向の電場 の大きさは2.8×10⁹ V/m, 水素分子の誘起双極子モー メントは0.11D,水素分子中の水素原子核位置におけ る電場勾配はおよそ3.2×10²¹ V/m²である.水素分子 は分子軸方向に分極しやすいため、局所的な電場の方向 に水素分子軸を傾け分極を起こすことで安定化してい る.また、表1には最安定吸着構造と水素分子軸を90° 傾けた構造間のエネルギー差から求めたポテンシャルエ ネルギーの異方性も示している. ポテンシャルエネル ギーの異方性は最安定な水素分子の配向から向きを変え るために必要なエネルギーであり、水素分子の回転状態 を決定するパラメータである.得られたポテンシャル異 方性はおよそ-22から-34meVであり、水素分子の回 転が抑制されることを示唆している. さらに、ポテン シャル異方性の大きさは分散力を取り込めているかどう かに依存していない. これらの点から、ポテンシャル異 方性の起源は分散力ではなく,表面局所電場と水素分子 に誘起された分極間の相互作用と考えられる.

図6(c),(d)に氷XI(001)表面上での水素分子の最 安定吸着構造を示す.図6(c)中の孤立水素原子は,周 期境界条件により重複して描画された水分子中の水素原 子である.水素分子は氷 Ih(0001)表面上と同様にホ ローサイトに吸着する.しかし,氷 Ih(0001)表面上と 異なり水素分子軸を表面垂直方向に配向する場合が最も 安定である.これは氷 XI(001)表面が極性表面であり, 表面垂直方向の電場が存在するためである.水素分子の 中心位置における水素分子軸平行方向の電場の大きさは 1.1×10¹⁰ V/m,水素分子の誘起双極子モーメントは 0.12 D,水素分子中の水素原子核位置における電場勾配 はおよそ3.2×10²¹ V/m² である.氷 Ih (0001)表面上と 同様に水素分子-表面間に共有結合は形成されておらず, 水素分子と表面間の電子移動も存在しない.これらの点 から,氷 XI (001)表面上においても水素分子は物理吸 着状態であることが分かった.また,ポテンシャル異方 性はおよそ-25 から-42 meV であり,氷 Ih (0001)表 面上と同程度の大きさとなっている.このポテンシャル 異方性の起源は強誘電性の氷 XI の極性面である (001) 面が持つ表面電場と水素分子に誘起された分極間の相互 作用である.

これらの結果より, 氷表面上での水素分子の吸着には 分散力が重要な役割を果たし, 加えて氷 Ih (0001) 表面 上では最表面水分子の局所電場とそれに誘起された水素 分子の分極間の相互作用, 氷 XI (001) 表面上では表面 電場とそれに誘起された水素分子の分極間の相互作用が 働き,物理吸着していることが分かった.

3.2. Ag(111) 表面上での水素分子の吸着状態

表2にAg(111)表面上での水素分子のポテンシャル エネルギーを示す.ここでは対称性の高い4つの安定吸 着サイトの結果を示している.それぞれ,最表面Ag原 子直上を top サイト,2つの最表面Ag原子の中点を bridge サイト,3つの最表面Ag原子が作る三角形の重 心で真下に表面2層目のAg原子が位置するサイトを hcp-hollow サイト,真下に表面2層目のAg原子が位置 しない場合をfcc-hollow サイトと呼ぶ. 上と||はそれぞ れ水素分子軸が表面に対して垂直な場合と平行な場合を 意味している.いずれの汎関数を用いた場合でも,すべ ての吸着サイトで水素分子軸が表面垂直方向に配向する 場合が最も安定である.PBEを用いた場合のポテン

シャルエネルギーはおよそ-10 meV ほどである. -方,分散力補正を考慮した汎関数の結果はおよそ-37~ -40 meV ほどである. これは, Ag (111) 表面上の水素 分子の吸着において分散力が重要な寄与を果たしている ことを示している. Ag (111) 表面は最も密に原子が詰 まっている表面である.また,Ag原子は4d電子と呼 ばれる電子軌道がすべて占有されており、価電子は5s 軌道に一つのみである. そのため, Ag (111) 表面は水 素分子が結合を形成しづらい表面であり、分散力による 弱い吸着状態となる、ポテンシャル異方性はいずれの場 合においても10meV以下であり、氷表面の場合と比較 して非常に小さく、分散力の有無にあまり影響されてい ない. これは水素分子の分極を介した相互作用と比較し て分散力の異方性が小さいためである. また. Ag (111) 表面と水素分子間には電子の授受は起こっていないが. 仮想的な電子遷移を介した共鳴相互作用と呼ばれる相互 作用が働いており、分散力と合わせて異方性の起源の一 つとなっている. (Wilzén et al., 1991) 本研究で分散力 を考慮して得られた Ag(111) 表面上の水素のポテン シャルエネルギーとポテンシャル異方性は、実験により 測定された値と5meV 程度の差という高い精度で一致 している. (Yu et al., 1983; Sugimoto and Fukutani, 2011)

4. おわりに

本論文では、宇宙空間における分子進化を理解する第 一歩として、DFT に基づく第一原理電子状態計算を用 いた氷表面上での水素分子の吸着状態に関する研究例を 紹介した.また、分子性固体である氷表面上の結果と比 較するため、金属である Ag (111)表面上での水素分子 の吸着状態に関する研究例も紹介した.氷表面上の水素 分子吸着において、交換汎関数と非局所相関汎関数の組 み合わせによりポテンシャルエネルギーの大きさが3割

表2:Ag (11	1) 表面上での水素分子の)ポテンシャルエネルギーと水素分子
配向依存性.	Kunisada and Kasai (20)15)を引用.

		Potential Energy (meV)			
		top	bridge	fcc-hollow	hcp-hollow
	\perp	- 36.8	- 37.7	- 38.1	- 38.1
DF 1-D2		- 30.9	- 30.1	- 30.3	- 30.3
	\perp	- 39.8	- 39.7	- 39.7	- 39.7
rev-vaw-DF2		- 35.3	- 33.8	- 33.4	- 33.3
DDE	\perp	- 10.1	-10.7	- 10.8	- 10.8
FBE		- 5.9	- 4.9	-5.1	- 5.0

程度変化するものの、定性的には同様の吸着状態の結果 を与えることが分かった.本論文で着目した 10 meV オーダーの精度は一般的に高いものである.しかし、天 文学などの極低温環境においてはこのエネルギー領域が 大きな影響を及ぼすため、精緻な定量的結果を得たい場 合は実験値などとの比較から用いる汎関数を選択する必 要があるのが現状である.一方,様々な化学反応につい て定性的に比較したい場合、一つの交換・相関汎関数の 組み合わせを用いた比較研究により、有用な知見を与え ると期待できる.一方,Ag(111)表面上の結果におい ては今回取り扱った2つの分散力を考慮した汎関数の場 合ほぼ同様の結果を与えている. 今後はこのような手法 を用いて氷表面上での様々な化学反応過程の計算による 活性化障壁の解明などにより、宇宙空間での化学反応の 解明が可能となる. このように表面を簡単な近似で取り 扱うことなく, DFT に基づく第一原理電子状態から吸 着分子-表面間の相互作用を解明することにより、天文 学において重要な知見を得ることができると期待でき る.本論文で紹介した理論的研究手法は天文学・地球惑 星科学のみならず, 表面科学, 物理学, 化学など幅広い 分野に適用可能な普遍的なものであり、今後様々な分野 で重要性を増していくと期待している. このような表面 科学的な研究をさらに深く知りたい読者は、優れた入門 書や参考書が多くあるため、そちらを当たっていただき たい. (例えば, Nilsson et al., 2007; Groß, 2009; 松本, 2015; 日本表面科学会, 2015)

謝辞

本論文で紹介した成果は大阪大学大学院工学研究科精 密科学・応用物理学専攻 笠井秀明 教授(現 明石工 業高等専門学校 校長)と北海道大学大学院工学研究院 附属エネルギー・マテリアル融合領域研究センター 坂 口紀史 准教授との共同研究である.また,本研究の一 部は東京大学物性研究所スーパーコンピュータセンター および北海道大学情報基盤センターの計算資源を用いて 行ったものである.また,文部科学省 科学研究費補助 金 新学術領域研究(研究領域提案型)26108502, 16H00928,および科学技術振興機構 戦略的国際科学 技術協力推進事業「料科学研究における表面の構造的・ 電子的・動的特性の理論的モデリング及びシミュレー ション」の助成を受けて行われた.ここに深く感謝の意 を表します.

参考文献

- Blochl, P. E. (1994) Projector augmented-wave method. *Physical Review B*, **50**, 17953–17979.
- Dion, M., H. Rydberg, E. Schröder, D. C. Langreth, and B. I. Lundqvist (2004) Van der Waals Density Functional for General Geometries. *Physical Review Letters*, **92**, 246401.
- Fillion, J.-H., L. Amiaud, E. Congiu, F. Dulieu, A. Momeniz. and J.-L. Lemaire (2009) D₂ desorption kinetics on amorphous solid water: from compact to porous ice films. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **11**, 4396–4402.
- Grimme, S. (2006) Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *Journal of Computational Chemistry*, **27**, 1787–1799.
- Grimme S., J. Antony, S. Ehrlich, and S. Krieg (2010) A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *The Journal of Chemical Physics*, 132, 154104.
- Groß, A. (2009) Theoretical Surface Science A Microscopic Perspective. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin.
- Hama, T., and N. Watanabe (2013) Surface Processes on Interstellar Amorphous Solid Water: Adsorption, Diffusion, Tunneling Reactions, and Nuclear-Spin Conversion. *Chemical Review*, **113**, 8783–8839.
- Hamada I. (2014) van der Waals density functional made accurate. *Physical Review B*, **89**, 121103(R).
- Hohenberg, P., and W. Kohn (1964) Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review*, **136**, B864–B871.
- Klimeš, J., D. R. Bowler, and A. Michaelides (2010) Chemical accuracy for the van der Waals density functional. *Journal* of *Physics: Condensed Matter*, **22**, 022201.
- Klimeš, J., D. R. Bowler, and A. Michaelides (2011) Van der Waals density functionals applied to solids. *Physical Review B*, 83, 195131.
- Kohn, W., and L. J. Sham (1965) Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review*, 140, A1133–A1138.
- Kresse G., and J. Hafner (1993) Ab initio molecular dynamics for liquid metals. *Physical Review B*, **47**, 558(R).
- Kresse, G., and J. Hafner (1994) Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal-amorphous-semiconductor transition in germanium. *Physical Review B*, **49**, 14251– 14269.
- Kresse G., and J. Furthmüller (1996a) Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Computational Materials Science*, 6, 15–50.
- Kresse G., and J. Furthmüller (1996b) Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical Review B*, **54**, 11169–11186.
- Kresse, G., and D. Joubert (1999) From ultrasoft pseudopoten-

tials to the projector augmented-wave method. *Physical Review B*, **59**, 1758–1775.

- Kunisada, Y., and H. Kasai (2015) Hindered rotational physisorption states of H₂ on Ag(111) surfaces. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17, 19625–19630.
- 國貞雄治(2017)計算科学的手法による氷表面上での水素分子の吸着特性の解明. Journal of the Vacuum Society of Japan, 60, 249-255.
- Lee, K., E. D. Murray, L. Kong, B. I. Lundqvist, and D. C. Langreth (2010) Higher-accuracy van der Waals density functional. *Physical Review B*, 82, 081101(R).
- 松本吉泰(2015)分子レベルで見た触媒の働き 反応はなぜ 速く進むのか.講談社,東京.
- Momma, K., and F. Izumi (2011) VESTA3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of Applied Crystallography*, **44**, 1272–1276.
- Monkhorst, H. J., and J. D. Pack (1976) Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical Review B*, **13**, 5188– 5192.
- 長沼伸一郎(2011)物理数学の直観的方法―理工系で学ぶ数 学「難所突破」の特効薬〈普及版〉.講談社,東京.
- Neugebauer, J., and M. Scheffler (1992) Adsorbate-substrate and adsorbate-adsorbate interactions of Na and K adlayers

on Al(111). Physical Review B, 46, 16067-16080.

- 日本表面科学会(2015)すごいぞ! 身のまわりの表面科学 ツルツル, ピカピカ, ザラザラの不思議. 講談社, 東京.
- Nilsson A., L. Pettersson, and J. Norskov (2007) *Chemical Bonding at Surfaces and Interfaces.* Elsevier Science, Amsterdam.
- Perdew, J. P., K. Burke, and M. Ernzerhof (1996) Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters*, **77**, 3865–3868.
- Perdew, J. P., K. Burke, and M. Ernzerhof (1997) ERRATTA Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters*, **78**, 1396.
- Sugimoto, T., and K. Fukutani (2011) Effects of Rotational-Symmetry Breaking on Physisorption of Ortho- and Para-H₂ on Ag(111). *Physical Review Letters*, **112**, 146101.
- 常田貴夫(2012)密度汎関数法の基礎. 講談社, 東京.
- Wilzén, L., F. Althoff, S. Andersson, and M. Persson (1991) Anisotropy of the physisorption interaction between H₂ and metal surfaces. *Physical Review B*, **43**, 7003–7012.
- Yu, C. f., K. B. Whaley, C. S. Hogg, and S. J. Sibener (1983) Selective Adsorption Resonances in the Scattering of *n*-H₂, *p*-H₂, *n*-D₂, and *o*-D₂ from Ag(111). *Physical Review Letters*, **51**, 2210–2213.

微惑星衝撃波による固体微粒子と微惑星の 加熱・蒸発・再凝縮過程

田中 今日子¹⁾*,長澤 真樹子²⁾,三浦 均³⁾,田中 秀和¹⁾, 野村 英子⁴⁾,中本 泰史⁵⁾,山本 哲生⁶⁾

2019年10月30日受付, 2019年11月7日受理

原始惑星系円盤内において頻繁に発生する微惑星衝撃波による物質の加熱・蒸発・再凝縮などの熱 進化過程について調べた.木星が形成された後,特に小惑星帯付近では強い衝撃波が発生し,固体微 粒子(ダスト)や微惑星は加熱される.この結果,ダストは融解し,隕石中のコンドリュールが効率 的に形成できる環境が作られる.またスノーラインの外側に存在する氷微惑星でも蒸発が起きる.氷 微惑星は数十万年程度かけて円盤内側に移動していく間に岩石微惑星へと変成していく.大量の氷微 粒子が再凝縮し,ダストも原始惑星系円盤に放出される.これらのプロセスは物質進化過程に大きな 影響を及ぼす可能性がある.

Heating, evaporation, and re-condensation of planetesimals and dusts due to planetesimal bow shock waves

Kyoko K. Tanaka¹, Makiko Nagasawa², Hitoshi Miura³, Hidekazu Tanaka¹, Hideko Nomura⁴, Taishi Nakamoto⁵ and Tetsuo Yamamoto⁶

We investigated the thermal evolution of dusts and planetesimals as a result of bow shock waves associated with planetesimals orbiting with supersonic velocities relative to the gas in a protoplanetary disk.

キーワード:氷微惑星, コンドリュール, 衝撃波加熱, 蒸発, 凝縮 icy planetesimal, chondrule, shock wave heating, evaporation, condensation

1. はじめに

宇宙において氷は固体微粒子(ダスト)の主要物質と して存在しており,惑星や生命の主要な材料物質である 水が,太陽系でどのように進化し種々の天体に分配され るのかは興味深い問題である.標準的なシナリオによる と,円盤ガス内で氷と岩石物質からなるダストが集積し てキロメートルサイズ以上の微惑星が形成される. 微惑 星はさらに衝突合体を繰り返し, 千キロサイズ以上の原 始惑星へと成長する. 原始惑星系円盤内でダスト微粒子 が成長して形成した微惑星は, 円盤ガス中でさらに衝突 合体を繰り返し惑星へと成長する. 太陽をとりまく原始 惑星系円盤は, 太陽に近づくほど温度が上昇し, 氷が蒸 発する雪線(スノーライン)の前後では惑星形成の振る

*連絡先

田中 今日子
東北大学大学院理学研究科天文学専攻
〒980-8578 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6-3
e-mail:kktanaka@astr.tohoku.ac.jp
1)東北大学
Tohoku University, Sendai, Japan
2)久留米大学
Kurume University, Kurume, Japan

3) 名古屋市立大学

- Nagoya City University, Nagoya, Japan
- 4) 国立天文台
- National Astronomical Observatory of Japan, Tokyo, Japan 5) 東京工業大学
- Tokyo Institute of Technology, Tokyo, Japan
- 6) 北海道大学
- Hokkaido University, Sapporo, Japan

舞いは大きく変化する.スノーラインより外側では,惑 星の材料となる氷成分が大量に存在し,原始惑星は地球 サイズより大きく成長する.地球サイズの何倍も大きく 成長した原始惑星は周囲にガスを取り込み,木星や土星 のような巨大なガス惑星が形成される.

巨大ガス惑星である木星は太陽系形成期に大きな影響 を与える.木星の重力相互作用により周りの微惑星は軌 道が大きく乱され,木星の影響を受ける領域では微惑星 同士の衝突が頻繁に起きる.この際の相対速度は大きい ため,微惑星の合体成長よりむしろ衝突破壊が起きるだ ろう.このような微惑星の重力散乱が円盤ガス中で起こ るとき,円盤ガスと微惑星との間には相対速度が生じる. 微惑星と円盤ガスとの相対速度は離心率が増すほど大き くなり,音速を超える場合には微惑星の進行方向に衝撃 波が発生する.この衝撃波を微惑星衝撃波と呼ぶ(図 1).

惑星形成期において、この微惑星衝撃波は頻繁に発生 すると考えられる.特に離心率が大きくなる時期は主に 2つのステージがある.ひとつは原始惑星の暴走成長期 で微惑星が成長すると、重力相互作用が強くなりさらに 成長が加速され離心率が上昇する.もうひとつは木星の ような巨大ガス惑星が形成された後の重力散乱による微 惑星の離心率上昇である.質量の大きい木星が形成され た後は、木星の周囲の微惑星の離心率は大きく上昇し、 大きな衝撃波が発生するだろう.特に共鳴を大きく受け る小惑星帯領域への影響は大きいと考えられる.



図1: 微惑星衝撃波の模式図. 微惑星と円盤ガスとの相対速 度が大きい場合, 微惑星の進行方向前面に衝撃波が発生する. 円盤内にあるダストは蒸発や融解や結晶化し, 氷微惑星は蒸 発する.

微惑星衝撃波は円盤内の物質にさまざまな影響を与え る可能性がある.ひとつは円盤ガス内に漂うダストへの 影響である.円盤ガス内のダストは微惑星衝撃波に突入 すると、衝撃波の後面はガス密度が上昇するため、大き な摩擦熱を受け加熱される.これにより衝撃波面に突入 したダストは加熱、蒸発、融解、再凝縮、結晶化などを 経験すると考えられる.このプロセスは、隕石内の主要 構成物質であるコンドリュールの形成のための有力な候 補とされている(Hood, 1998, Iida et al., 2002, Miura and Nakamoto, 2005).コンドリュールはミリメートルサイ ズの融解を経験した球形粒子である.しかし、ダストを 融解させるためには衝撃波の大きさはかなり大きな必要 があり、衝撃波の強さを定量的に評価する必要がある.

もう一つ考えられる微惑星衝撃波による影響は、微惑 星の加熱である。衝撃波により微惑星自身にも高温ガス が吹き付けることにより加熱される。加熱が大きい場合 には、微惑星は蒸発する。この効果により氷が主成分の 氷微惑星はスノーラインの外側にいたとしても蒸発する 可能性がある。微惑星の蒸発は、衝突破壊と同様に惑星 形成を妨げる方向に働き、円盤内の水の分布にも影響を 与えると考えられる。近年我々は、微惑星衝撃波による 氷微惑星の熱的な影響について研究を行ってきた。微惑 星衝撃波による微惑星の加熱と蒸発を記述する理論モデ ルを構築し、衝撃波から微惑星表面までの熱収支を解き、 微惑星表面温度を求め、衝撃波の強さと微惑星の蒸発率 との関係につい調べた(Tanaka et al., 2013)。この結果、 氷微惑星が効率的に蒸発する可能性が示された。

本稿では特に木星が形成された後の微惑星衝撃波に着 目して議論する.このステージでは木星との重力相互作 用により,以前の研究で調べた原始惑星の暴走成長期の ステージよりさらに微惑星の軌道の離心率が上昇するた め,強い衝撃波が発生し,熱進化に大きな影響を与える. 2章で述べるように,木星が形成された後の微惑星につ いて軌道計算を行った結果,従来考えられていた値より もさらに強い衝撃波が発生することが分かった.これ は,円盤ガス内のダストや微惑星の加熱の度合いが従来 考えられてきたものより大きいことを示す.本稿ではこ れらの効果や影響について述べる.

2. 微惑星衝撃波の発生

原始惑星系円盤中のガスはケプラー回転運動をしてい るが、微惑星は重力相互作用による離心率の上昇や軌道 傾斜角の変化に伴い、円盤ガスとは異なる運動をするた め、ガスとの間に相対速度が生じる.微惑星と円盤ガス との相対速度は離心率が増すほど大きくなり,相対速度 が音速を超える場合には、衝撃波が発生する.相対速度 は近似的に微惑星のランダム運動の速さで与えられ、ラ ンダム速度 vpは離心率 e とケプラー速度 vKを用いると evKとなるため、衝撃波の発生条件(つまり、ランダム速 度>音速)を用いると、ランダム速度に対する条件は以 下になる.

$$v_{\rm p} > 9.5 \times 10^4 \left(\frac{e}{0.05}\right) \left(\frac{a}{3\rm AU}\right)^{-\frac{1}{2}} \rm cms^{-1}$$
 (1)

従って、3AU付近の小惑星帯の領域において、離心率 がおよそ0.05を超えると衝撃波が発生する. 巨大ガス 惑星である木星が形成された後は、木星の重力散乱によ り微惑星の離心率は大きく上昇し、強い衝撃波が発生す るだろう.特に共鳴を受ける小惑星帯領域への影響は大 きいと考えられる.我々は定量的な値を知るため、木星 の重力散乱による微惑星の軌道進化計算を行い離心率を 求めた (Nagasawa et al., 2014, 2019). Nagasawa et al. (2014, 2019)では、木星の重力相互作用だけでなく、過 去の研究では考慮されていない円盤からの重力による永 年共鳴も考慮し, 100-1000 km サイズの微惑星の軌道計 算を行った。図2は木星に近い4AU付近にあった数十 個の微惑星の軌道進化を追い、その離心率を示したもの である. 横軸は軌道長半径である. 微惑星は木星からの 重力散乱により離心率が上昇して円盤ガスとの相対速度 が大きくなり、ガス抵抗を受けて円盤の内側に移動して いく様子が示されている. 微惑星の軌道長半径はおよそ



図2:木星の重力により散乱された微惑星の離心率を示す. 横軸は軌道長半径.初期位置4AUにいた数十個の微惑星は 木星との相互作用により離心率が上昇する一方,円盤ガスと の摩擦を受け円盤内側に落下する.点線は微惑星のランダム 速度を示す.離心率が最大となる領域では相対速度は秒速 10km以上になり,強い衝撃波が発生する.

数十万年程度で小さくなる一方,離心率は増大し続ける. 特に木星との永年共鳴付近を通過するとき大きな影響を 受け,2AUから3AU付近で離心率は最大になる.離 心率の増大により,微惑星のランダム速度が大きくなり この領域では強い衝撃波が発生する.これまで木星形成 後における周辺の微惑星の軌道計算は行われていたが, 今回新たに円盤からの重力による永年共鳴の効果を取り 入れたことにより,従来考えられてきた離心率のピーク をさらに増加させる結果が得られた.例えば小惑星帯付 近においては,従来の研究は最大でも7km/sであった のに対し(Weidenschilling et al., 1998),我々の結果では 相対速度が10km/s以上と大きくなった.この結果は 従来考えられていたよりも,さらに強い衝撃波が発生す ることを示す.

衝撃波によるダストの加熱とコンドリュール 形成

隕石内の主要構成物質であるコンドリュールはミリ メートルサイズの融解を経験した球形粒子である.コン ドリュール形成のメカニズムは物質科学の大きな問題と なっており、さまざまな候補が挙げられているが、その 形成メカニズムは未だ議論中である. 有力な加熱メカニ ズムのひとつが円盤内の衝撃波である。衝撃波を通過し たダストは摩擦熱により加熱され、ある程度大きな摩擦 を受けると融解や蒸発が起きる. コンドリュールの分析 から、コンドリュールは非常に短時間で加熱されたのち 急冷することが示唆されており、その条件にも衝撃波加 熱は当てはまる (Miura and Nakamoto, 2005). ダスト が融解するかどうかは円盤ガスの密度と衝撃波速度に大 きく依存する. コンドリュールサイズであるミリメート ルサイズのダストを融解させるためには、小惑星帯でお よそ 10 km/s 以上の衝撃波速度が必要である (Iida et al., 2002).2章で述べたように、衝撃波速度は10 km/s 以 上になり条件を満たしていることから、木星形成後に小 惑星帯付近に漂うミリメートルサイズのダストは微惑星 衝撃波により融解すると考えられる. この環境は数百万 年程度続くことから、コンドリュールの形成期間とも整 合的である.

また大きなダスト等,融解しないにせよ1000 K 程度 まで加熱される場合には,結晶化が起きる(Fabian et al., 2000).ダストは星間雲ではほとんどが非晶質状態で あったと考えられているが,原始惑星系円盤や彗星など は赤外スペクトル観測から結晶状態(結晶質シリケイト) があることが示されており,とくに円盤遠方の低温環境 で作られる彗星で何故結晶が存在するかについては問題 となっている.2章で述べた微惑星の軌道計算では多く の微惑星が円盤内側に移動するが,一部の微惑星は木星 との強い共鳴により遠方に飛ばされることが示されてお り,彗星に存在する結晶の起源になる可能性がある (Nagasawa et al., 2014).

一方,サイズの小さいダストは強い衝撃波により蒸発 するだろう.このとき,蒸発したダスト成分のガスは再 凝縮する.再凝縮する際,円盤ガスはもともと温度が低 いため,冷却時間は非常に短いと考えられる.このとき の凝縮過程を考えた場合,非常に小さいnmサイズの微 粒子が形成され,これらは隕石中のマトリクスを構成す る微細粒子と似ていることが指摘されている(Miura et al, 2013).小惑星帯付近で加熱を受けたダストや微細粒 子はやがて集積するか,あるいは周辺の微惑星に取り込 まれる.我々の結果は隕石の構成物を形成するプロセス が小惑星帯付近で普遍的に起きることを示唆する.

また、木星の影響を受けた領域では微惑星同士の衝突 破壊も頻繁におきると考えられる.衝突破壊において溶 けた微惑星の一部が円盤に放出されてコンドリュールが できる可能性も指摘されている(Johnson et al., 2015). また衝突により、小さな衝突破片やダストも円盤内に多 数放出され、これらが衝撃波を通過することでさらに熱 化されることも考えられる.以上、このステージではダ スト粒子のさまざまな熱的プロセスが考えられ、今後さ らに定量的な検討を行う必要がある.

4. 衝撃波による微惑星の加熱

1章で述べたように、微惑星衝撃波が発生すると微惑 星自身も加熱される. 衝撃波後面でガスは加熱され微惑 星の表面に吹き付け表面物質を温める. 微惑星の表面温 度が氷の蒸発温度に達したとき、蒸発が起きる.蒸発が 効率的に起きた場合、微惑星は縮小してサイズが小さく なっていく. 木星形成後に微惑星がどの程度加熱される のか知るため、衝撃波面から微惑星表面までのガスの熱 収支のエネルギー方程式を解き, 微惑星の表面温度を求 め、微惑星がどの程度蒸発するかについて調べた.この 微惑星の加熱および蒸発を記述する方程式系は Tanaka et al. (2013) のものを用いた. ここで、衝撃波から微惑 星への加熱率に関しては不定性があるためパラメータ (a) とし、実験や解析を参考に衝撃波の約1%から10% 程度の熱エネルギーが微惑星の加熱に使われるとして計 算を行っている.図3は小惑星帯付近での微惑星温度と 蒸発時間を横軸衝撃波速度の関数として示したものであ



図3:衝撃波速度に対する氷微惑星の表面温度(上図)と蒸発 時間(下図). Tp, Ts, Tdisk はそれぞれ氷微惑星の表面温 度,衝撃波後面のガス温度,円盤ガスの温度を示す.上図の 緑の点線は岩石微惑星の表面温度を示す.αは加熱率を決め るパラメータである.下図は微惑星半径 R=100 km の蒸発 時間 tevap を示す.

る. 蒸発時間は微惑星の質量 m を用いて以下で定義される.

$$t_{evap} = \left| \frac{1}{m} \frac{dm}{dt} \right|^{-1} = \frac{m}{E} \tag{2}$$

(2) 式の中のEは微惑星の蒸発率であり、微惑星の表面 温度で決まる。図3では微惑星の半径を100km,円盤 ガスの温度を70Kとした場合を示す.衝撃波速度が大 きくなるほど微惑星の表面温度が上昇し、5km/sの衝 撃波速度以上になると170K付近まで上昇する.温度 が上昇すると氷の蒸発率も上昇するため、170K付近ま で温度が上昇すると、蒸発による潜熱による冷却と衝撃 波後面から入ってくる熱エネルギーと釣り合うため、こ れ以上温度は上昇しない. このとき, 100 km サイズの 氷微惑星の蒸発時間は10万年以下になり、円盤寿命で ある百万年よりも短くなる.2章で述べた通り、小惑星 帯付近の氷微惑星は木星との共鳴により離心率が上昇 し、10 km/s 程度の衝撃波を発生させるため、小惑星帯 付近の氷微惑星は激しく蒸発する. 微惑星はガスとの摩 擦により円盤内側に数十万年程度かけて移動していく が、その間に氷微惑星は蒸発し岩石微惑星へと変成して いくと考えられる.一方,氷を含まない岩石微惑星を考

えた場合,岩石物質の蒸発は起きないものの,微惑星表 面温度は500K付近まで上昇する.つまり,岩石微惑星 の場合は円盤ガスの温度よりも表面温度がかなり高くな ることを示しており,微惑星の変成,例えば含水鉱物の 生成や有機物の重合反応などが促進されるかもしれな い.

5. H₂Oの再凝縮

微惑星加熱により、円盤に放出された大量の水蒸気は その後どうなるだろうか? 微惑星表面から蒸発したガ スは衝撃波後面のガスと共に微惑星の後方に流れる。こ のとき周りの円盤ガスは冷たいため、すぐに再凝縮が起 きると考えられる. どのような粒子として円盤に放出さ れるかについて、凝縮過程を記述する核生成理論に基づ いて調べた. 氷微惑星には氷以外にも岩石成分のダスト や水分子以外の氷成分が含まれているため、蒸発する際 は、水蒸気とともに小さなダストや水以外の他の分子も 微惑星の表面から放出されるだろう. ダストが大量にあ る中での凝縮はそのダスト上に凝縮が起きる(不均質核 生成)が、ダストが少ない場合には水分子が直接核を作 る(均質核生成)ため、2つのプロセスの競合過程にな る. 凝縮した氷成分のうち,不均質核生成でできた粒子, つまり岩石ダスト上に氷が凝縮したコアマントル型構造 をもつ粒子に含まれる氷成分量の割合 f は以下で表され る.

$$f(t) = \frac{n_{\rm d}}{n_{\rm H2O}} \left[\frac{r_{\rm d}{}^3(t) - r_{\rm d}{}^3(0)}{r_{\rm 1}{}^3} \right]$$
(3)

ndと nH20 は岩石ダストと水分子の数密度である.ra (t) は時刻 t でのコアマントル型構造を持つ氷粒子の半 径で、nが水分子半径である. 岩石ダストが存在してい ない場合、 均質核生成が起きる時刻(核生成率がピーク になる時刻)をtiとすると、時刻tiまでに水分子が岩石 ダストに吸収する割合は t=tiのときのf が不均質核生 成と均質核生成のどちらが卓越するかの大まかな指標と なる. このf値を図4に示した(ダスト半径は0.1 µm, 水とダストの質量比は0.1の場合).fは冷却時間の関 数であり、冷却時間が短いほど均質核生成が卓越する. 何故なら早く冷却すると核生成率が急激に上昇し、凝縮 核が多数できるからである、微惑星衝撃波の場合、ガス の冷却時間は微惑星の半径 R を用いると、大体 R/v で あるので 100-1000 km の微惑星で秒速5 km の衝撃波速 度の場合 20-200 s と短く、均質核生成が卓越すると考え られる.



図4:水分子が凝縮する際の岩石ダストに吸収する割合fを 示す. 横軸は系の冷却時間. f は不均質核生成と均質核生成 のどちらが卓越するかの指標となり, f が 0.5 より小さい場 合には均質核生成が卓越する.

均質核生成を考える場合,室内実験より得られた水の 核形成率は,広く用いられてきた核生成の古典的理論が 与える値よりも,数桁以上も異なることが報告されてい る.水以外でのさまざまな物質についても何桁も値が異 なることが示されており,核生成率の不定性は古典的核 生成理論の破綻として大きな問題となっている (Dillmann and Meier 1991).核生成理論では単にバルク の表面張力を用いて核生成率を導出するが,始めに凝縮 が起きる際の臨界核のサイズがナノスケール以下になる ためバルク値からずれることが不定性の原因と考えられ ている.

このような問題点に対し,我々は高精度の核生成率を 求めることを目的とし、水蒸気からの凝縮過程を分子動 力学(MD)計算により再現した. MD計算は分子間ポ テンシャルにより相互作用する分子運動を数値計算する 手法である.水分子間の相互作用は過去の研究でよく用 いられている SPC/E (extended simple point charge model) モデルを用いた. 最大 410 万分子を用いた大規 模分子動力学計算を行うことにより、室内実験レベルの 低い生成率で進行する水凝縮核生成を初めて MD 計算 で実現した(図5).それらの結果から、本来は温度と圧 力の2つに依存する凝縮核生成率が、それらの組み合わ せで表される1つの変数のみに依存するスケーリング則 を提唱した. このスケーリング則は、温度で約 200 K. 核生成率では 30 桁にわたる広い範囲に対し、分子動力 学計算と室内実験の両方の結果をよく再現しており有用 である.また我々の結果は、温度や圧力の広い範囲に対 し得られた水蒸気からの凝縮核生成率は古典的核生成理 論から大きくずれるが、

凝縮核の表面張力を補正した半 現象論的モデルとよく一致することを示す(Tanaka et T=300K

T=325K

T=350K

T=375K

previous MD Manka et al. 2010 Brus et al. 2009 Kim et al. 2004

Khan et al. 2003 Wolk & Strey 2001

Miller et al. 1983



al., 2014, Angelil et al., 2015).

補正した高精度の核生成理論モデルを適用して, 微惑 星衝撃波により発生する蒸気ガスの凝縮過程および粒子 成長過程を記述する方程式を数値計算することにより, 微惑星表面からの蒸発したガスから凝縮するダスト粒子 数やサイズ分布などが評価できる.図6は高精度の核生 成率を用いて微惑星蒸発後の均質核生成の計算を行った 例である.凝縮核はあまり成長せず nm サイズの氷ダス トができることが示されている. 微惑星蒸発後は氷の微 結晶が大量に円盤ガスに放出されると考えられる.

まとめ: 微惑星衝撃波による物質進化

これまで木星形成後の微惑星衝撃波によるダスト・微 惑星の加熱と蒸発および再凝縮過程について述べてき た.まとめると以下になる.

- 木星が形成された後、特に小惑星帯付近の微惑星は 強い摂動を受け、従来考えられていたよりも強い衝 撃波(10 km/s 以上)が発生する.
- 2)衝撃波を通過するダストは加熱し蒸発・融解する. 特に小惑星帯付近では隕石中の主要構成物である球 形粒子(コンドリュール)が形成可能な環境が自然に 作られる.またダストの一部は蒸発・再凝縮してミ クロンサイズの微粒子を生成したり,結晶化したり するため,隕石内の微小ダストや観測で見つかって



図6: 微惑星が蒸発した後の均質核生成計算例. 冷却し温度 が下がると核生成率J(青線)が上昇し155K付近でピーク となる. 氷ダストの平均サイズ(赤線)は5nmとなりナノ メートルサイズの微粒子が生成される.

いる結晶質シリケイトの起源となりうる.

- 3)衝撃波により微惑星自身も高温ガスが吹き付けられることにより加熱され、スノーラインの外側においても氷微惑星が効率的に加熱・蒸発する。微惑星は円盤内側に数十万年程度かけて移動していくが、その間に氷微惑星は蒸発し岩石微惑星へと変成する。
- 4) 微惑星の蒸発・再凝縮により大量の氷微結晶が円盤 ガスに放出される.また微惑星の蒸発に伴い岩石ダ ストが放出され、2)のプロセスを繰り返し促進する 方向に働く.

微惑星蒸発に関しては、蒸発や変成の程度は微惑星の サイズに依存する.サイズの大きい微惑星の方がより強 い衝撃波が発生するためより蒸発が進行すると考えられ る.また木星に近い微惑星の方が摂動により早く内側に 移動するなど、微惑星の初期位置にも依存する.そのた め、変成が進んだ岩石微惑星と加熱されていない氷微惑 星が小惑星帯付近に混在し、多様性が生じると考えられ る.また地球型惑星は動径方向の外側から移動してくる 微惑星を集積する.どの程度水が円盤の内側まで運ばれ るのか定量的に調べる場合、微惑星の蒸発や移動プロセ スを正確に考慮することが重要だろう.

また近年,系外惑星が多数観測されており,惑星の軌 道や質量などが明らかになっている.最近我々は系外惑 星も念頭において,巨大ガス惑星の軌道や質量などをパ ラメータとしさまざまな値に変化させた場合の微惑星の 軌道計算を行った.それらの結果は広いパラメータ領域 で微惑星衝撃波が発生し,それに伴い,今回述べたもの

10²⁰

10⁰

[دي.ع 10¹⁰ 10 と同様のプロセスが起こることを示している (Nagasawa et al., 2019). また微惑星の蒸発は大量の氷 微結晶や赤外線の放出源となる岩石ダスト,また水以外 の分子も原始惑星系円盤に放出されるため,原始惑星系 円盤の観測にも影響を与えるかもしれない.例えば,衝 撃波加熱後の化学反応によりいくつかの特有の分子が作 られるため,原始惑星系円盤の観測において惑星形成の プローブになる可能性もある (Nomura et al., in prep.). 以上述べてきたように,衝撃波による物質科学的影響は 大きく,今後のさらなる検討は有用である.

謝辞

本研究は JSPS 科研費 JP16H00927, JP26108503, JP16H04041, JP25610133, JP50449542, JP18K03689, お よび北海道大学低温科学研究所一般共同利用の助成を受 けたものです.

参考文献

- Angelil, R., J. Diemand, K. K. Tanaka and H. Tanaka (2015) Homogeneous SPC/E water nucleation in large molecular dynamics simulations, *Journal of Chemical Physics*, 143, 0640507.
- Dillmann, A. and G. E. A. Meier (1991) A refined droplet approach to the problem of homogeneous nucleation from the vapor phase, *Journal of Chemical Physics*, **94**, 3872– 3884
- Fabian, D., Jäger, C., Henning, Th., Dorschner, J. and Mutschke, H. (2000), Astronomy and Astrophysics, 364, 282–292.
- Hood L. L. (1998) Thermal processing of chondrule precur-

sors in planetesimal bow shocks. *Meteoritics & Planetary Science*, **33**, 97-107.

- Iida, A., T. Nakamoto and H. Susa (2001) A shock heating model for chondrule formation in a protoplanetary disk, *Icarus*, 153, 430-450.
- Johnson, B. C., David A. Minton, H. J. Melosh and M. T. Zuber (2015) Impact jetting as the origin of chondrules, *Nature*, 517, 339–341.
- Miura, H. and Nakamoto, T (2005) A shock-wave heating model for chondrule formation II. Minimum size of chondrule precursors, *Icarus*, **175**, 289–304.
- Miura, H., T. Yamamoto, H. Nomura, T. Nakamoto, K. K. Tanaka, H. Tanaka and M. Nagasawa (2017) Comprehensive study of thermal desorption of grain-surface species by accretion shocks around protostars, *The Astrophysical Journal*, 839, 47.
- Nagasawa, M., K. K. Tanaka, H. Tanaka, T. Nakamoto, H. Miura and T. Yamamoto (2014), Revisiting Jovianresonance induced chondrule formation, *The Astrophysical Journal Letters*, **794**, L7.
- Nagasawa, M. K. K. Tanaka, H. Tanaka, H. Nomura, T. Nakamoto and H. Miura (2019) Shock-Generating Planetesimals Perturbed by a Giant Planet in a Gas Disk, *The Astrophysical Journal*, 871, 110.
- Tanaka, K. K., T. Yamamoto, H. Tanaka, H. Miura, M. Nagasawa and T. Nakamoto (2013) Evaporation of icy planetesimals due to bow shocks, The Astrophysical Journal, 764, 120.
- Tanaka, K. K., A. Kawano and H. Tanaka (2014) Molecular dynamics simulations of the nucleation of water: determining the sticking probability and formation energy of a cluster, *Journal of Chemical Physics*, 140, 114302.
- Weidenschilling, S. J., Marzari, F. and Hood, L. L. (1998) The Origin of Chondrules at Jovian Resonances, *Science*, 279, 681–683.

宇宙の物質科学に対する シュレーディンガー・レベルの量子化学計算

中嶋 浩之1)*

2019年10月30日受付, 2019年11月1日受理

宇宙における分子進化の解明と予測には、観測・実験と共に、量子力学原理に基づく信頼のおける 精密な理論研究が不可欠である。原子・分子の量子力学的基礎方程式は、シュレーディンガー方程式、 相対論ディラック方程式であり、これらを正確に解くことができれば、様々な現象を正確に予言する ことができる。本稿では、2004年中辻によって提案されたシュレーディンガー方程式の正確な一般解 法を応用し、基礎的な原子・分子の量子状態の精密計算について述べる。また、水素関連化合物で特 に重要となる原子核の運動や核スピンを量子的に扱う計算、宇宙超強磁場下の原子・分子の計算、相 対論ディラック方程式の正確な計算理論等について紹介する。

Schrödinger-level quantum chemistry for atoms and molecules in space

Hiroyuki Nakashima¹

For the elucidation of molecular evolution in space, a reliable theoretical study based on quantum mechanical principles will be indispensable to future observational and experimental studies. The basic quantum mechanical equations for atoms and molecules are the Schrödinger and relativistic Dirac equations. If these equations can be solved exactly, various chemical phenomena can be predicted. In 2004, Nakatsuji discovered a general theory for solving the Schrödinger equation for atoms and molecules (Nakatsuji, H., 2004). The present manuscript demonstrates applications of this theory to accurately solve the quantum states of basic atoms and molecules important in space. We also introduce quantum mechanical calculations including nuclear motion and nuclear spin effects and the calculations of atoms and molecules in extremely strong magnetic fields. We also present applications for solving the Dirac equation.

キーワード:シュレーディンガー方程式,ディラック方程式,量子化学,原子・分子科学,星間分子 Schrödinger equation, Dirac equation, Quantum chemistry, Atomic and molecular science, Interstellar molecules

1. はじめに

宇宙では様々な星間分子が観測され,それらが宇宙空 間でどのような分子進化を経るのか,また,如何に生命 の起源に繋がるのか,など,活発に研究が進められてい る.宇宙の物質科学分野は,望遠鏡観測技術や模擬実 験・始原的物質の分析・始原的天体からのサンプルリター

*連絡先 中嶋 浩之 量子化学研究協会・研究所 〒606-8305 京都市左京区吉田河原町14 京都技術科学 センター16 ン等の進展により、目覚ましく発展している.

一方,宇宙極限環境下の物質や短寿命の不安定物質な ど,実験困難または不可能な物質科学現象の解明のため には,理論研究が必須であり,その中でもミクロスケー ルで物質状態を解明する第一原理量子化学研究の重要性 が指摘されている.例えば,星間分子反応の基礎となる H₃⁺,H₅⁺等(Oka, 1992, Momose et al., 2006)の水素ク

e-mail:h.nakashima@qcri.or.jp 1)量子化学研究協会・研究所

Quantum Chemistry Research Institute, Kyoto, Japan

ラスターの化学反応や、微粒子や氷上での表面化学反応 は、トンネル効果など通常の化学反応より量子的メカニ ズムで進行することが示唆される(Hama, Watanabe, 2013).また、分光測定の同定には、電子だけではなく原 子核の運動の量子効果を含む振電状態・回転励起状態を 精密に求める必要がある場合がある.また、地球上では 再現不可能な宇宙レベルの超強磁場下の物質量子状態の 解明や、重元素を含む物質の相対論を本質とする現象解 明も重要である.また、Diffuse Interstellar Band 等の未 同定スペクトルの解明には、大きな星間分子群の電子励 起状態の計算が必要である.

しかし,現代の量子化学理論の多くは,不安定物質の 電子状態や特殊な環境下での理論計算が困難であった り,理論計算自体の精度が不十分であったりする場合が 多く,精密さが求められる当該分野に応用できる確信を 持てなかった.

本稿では,筆者らの研究所で開発中であるシュレー ディンガー方程式の正確な解法に基づく新しい量子化学 理論とその宇宙物質科学の諸問題への展開について解説 し,今後の応用可能性について述べる.

シュレーディンガー方程式,相対論ディラック方程式

原子・分子の力学は、量子力学基礎方程式であるシュ レーディンガー方程式(Schrödinger, 1926)や相対論ディ ラック方程式 (Dirac, 1929),

$$H\psi = E\psi \tag{1}$$

によって支配され、これらを正確に解くことができれば、 物質科学のあらゆる現象を正確に予測することができ る.ここで、Hは系のハミルトニアン、E、↓は各量子状 態のエネルギーと波動関数である.シュレーディンガー 方程式のHは、

$$H = -\sum_{i} \frac{1}{2} \nabla_{i}^{2} - \sum_{A} \frac{1}{2} \nabla_{A}^{2} - \sum_{i,A} \frac{Z_{A}}{r_{iA}} + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A < B} \frac{Z_{A}Z_{B}}{R_{AB}}$$
(2)

として書かれる(原子単位系).ここで,*i*,*j*は電子,*A*, *B*は原子核を表す.第1項,第2項は,それぞれ電子と 原子核の運動エネルギー項,残りの3項はクーロンポテ ンシャル項である.ディラック方程式では,*H*は4^N成 分(*N*は電子数)となり,対応する波動関数も4^N次元の スピノールとなる.ディラック方程式は,量子電磁力学 効果を含まず相対論として完全ではないが,原子・分子 の定量的記述には十分である. 原子・分子のこれらの方程式を正確に解くことは,量 子化学の中心的課題だが,80年以上に亘りその解法は見 つけられなかった.しかし,2004年,中辻によって原子・ 分子のシュレーディンガー方程式の一般的解法:自由完 員関数理論(Free Complement (FC)理論)が提案され (Nakatsuji, 2004),シュレーディンガー・レベルの予言 的量子化学の確立と展開に道が拓かれた.この理論は, 翌年相対論ディラック方程式の一般解法にも拡張された (Nakatsuji, Nakashima, 2005).

Free Complement 理論:シュレーディン ガー方程式,相対論ディラック方程式の正確 な解法

FC 理論では, 適当な初期関数 40 から, 系のハミルト ニアンによって, 繰り返し (order) *n* の波動関数 4*n* を順 次生成する.

$$\psi_{n+1} = [1 + C_n g(H - E_n)]\psi_n \tag{3}$$

ここで、 C_n 、 E_n は order = n における変分係数とエネル ギーである。gは原子・分子ハミルトニアンに存在する クーロン発散項を抑える関数であり、この存在によって、 (3)式の ϕ_n は、シュレーディンガー方程式またはディ ラック方程式の正確な解(exact 解)に収束することが 保証される(Nakatsuji, 2004).

収束を速めるため,(3)式の右辺を,構成する独立関数 ↓ (非発散項) で置き換えてその各項に独立な変分係 数 c₁を持たせることで FC 波動関数((4)式)が得られる.

$$\psi = \sum_{I=1}^{M} c_I \phi_I \tag{4}$$

ここで, *M* は展開した独立関数の数で次元と呼ぶ. ϕ_I は, exact 解に収束する展開基底関数であり, 完員関数 (Complement Function (cf)) と呼ぶ. 未知の変分変数 c_I は, 重なり行列とハミルトニアン行列の積分($\langle \phi_I | \phi_J \rangle$, $\langle \phi_I | H | \phi_J \rangle$)を計算する変分法, または, 積分フリーなサ ンプリング法: Local Schrödinger Equation (LSE) 法 (Nakatsuji, Nakashima, et al., 2007) によって決定する.

FC 理論は、系のハミルトニアンを用いて波動関数を 構築するため、通常の原子核と電子の運動を分離する Born-Oppenheimer (BO) 近似下の電子のシュレーディ ンガー方程式だけでなく、その高い励起状態の計算、原 子核の運動も量子化する non-Born-Oppenheimer (non-BO) 計算、強磁場下の原子・分子系の計算、相対論ディ ラック方程式の計算にも柔軟に応用可能である. そのた め、通常の化学を逸脱した宇宙の物質科学で必要な物理 効果を exact レベルで精密に求めることができる.

4. 原子の量子状態の精密計算

FC 理論の有効性を確かめるため、まず、最も単純な He 原子の基底状態のシュレーディンガー方程式の解を 求める計算を行った(Nakashima et al., 2007, 2008).表 1 に示すように、FC 理論の order (*n*)を進めると、エネ ルギーは正確な解に収束していくことが分かる. *n*=1 で既に化学精度(シュレーディンガー方程式の絶対エネ ルギーとして正確な解からの差が1 kcal/mol 以下), *n*= 2 では分光学精度(1 cm⁻¹ 以下)を満たした.さらに*n* を上げると、*n*=27 で 40 桁以上正確なエネルギーを得 ることができた、実際は、相対論効果等の物理効果が現 れるため、"40 桁"に物理的意味はないが、シュレーディ ンガー方程式の正確な解を得る目的として達成され、 FC 理論の order を進めればいくらでも正確な解を求め られることが数値計算上でも示された(図1).

次に, Li, Be 原子に応用し, 様々な電子励起状態 (Atomic Energy Levels)の計算を行った (Nakatsuji, Nakashima, 2019). 表 2 に, Li 原子 ²S 状態の励起エネ ルギーを示す. 全ての状態で正確な参照値から 0.1~ 0.2 cm⁻¹程度の差で精密に解が求められ, 分光学精度 を達成している. 図 2 は, Li 原子 (²S, ²P, ²D, ²F), Be 原子 (¹S)の様々な励起状態の励起エネルギーについて, FC 理論の計算値と実験値を比較したプロットである. あらゆる状態が 45 度線上に完全に乗っており, 両者は 十分な精度で一致していることを示している.

5. 宇宙星間分子の精密計算

我々は,積分フリーの FC-LSE 法を,星間分子を含む 様々な原子・分子に応用してきた.中でも,第一周期原 子 (Li~Ne) と簡単な分子 (LiH, BH, CH, CH₃, OH, H₂O, C₂, C₂H₂, H₂CO) の計算では,シュレーディンガー 方程式の絶対解として 1 kcal/mol 以下の化学精度の結 果を安定に求めることができた. 従来の量子化学計算手



Any desired accuracy can be obtained with the FC theory.

図1:FC理論による正確な計算の模式図

表2:Li原子 ²S状態の励起エネルギー

	励起エネル	$A E V - E V_{}$	
State	FC 理論	正確な参照値	$\Delta E A - E A FC$ - $E X_{\text{exact}} (\text{cm}^{-1})$
	(LAFC)	$(LA_{exact})^*$	
2s→3s	27206.57	27206.49	0.08
2s→4s	35012.76	35012.67	0.09
2s → 5s	38300.34	38300.24	0.10
2s → 6s	39988.56	39988.46	0.10
2s→7s	40969.02	40968.90	0.11
2s→8s	41588.48	41588.36	0.12
2s → 9s	42004.71	42004.53	0.18

^a Drake, 2012, Sims, Hagstrom, 2009, and Moore, 1971 and NIST Atomic Spectra Database.

表1:He 原子(基底状態)の計算

п	М	Energy (a.u.)
0	2	-2.865 370 819 026 71
1	10	-2.903 536 812 281 53
2	34	-2.903 724 007 321 45
3	77	-2.903 724 375 094 16
4	146	-2.903 724 377 022 34
•••		
18	7202	-2.903 724 377 034 119 598 311 159 245 194 404 346 36
19	8381	- 2.903 724 377 034 119 598 311 159 245 194 404 433 80
20	9682	- 2.903 724 377 034 119 598 311 159 245 194 404 444 83
27	22709	- 2.903 724 377 034 119 598 311 159 245 194 404 446 696 905 37
Ref. ^a	10259	- 2.903 724 377 034 119 598 311 159 245 194 404 440 049 5

^aSchwartz, 2006.



図2:Li, Be 原子の様々な電子状態の励起エネルギーについて FC 理論による計算値と実験値の比較



図 $3: H_2$ 分子の Σ , П, Δ , Φ の1重項, 3重項状態の様々な基底・励起状態のポテンシャルカーブ

法で絶対解として化学精度を得ることは困難だが,本理 論では現実的な計算時間で容易に達成することができ た. 詳細は原論文を参考にして欲しい (Nakatsuji, Nakashima, et al., 2018). また, H₂分子への応用では, Σ , Π , Δ , Φ の1重項, 3重項対称性の計54個の電子 状態のポテンシャルカーブの計算を行った(図3). 励起 状態は互いに近接し,イオン項も含むため,2重井戸構 造など複雑な形状を呈する状態もあるが,全ての状態で 結合位置から解離まで絶対エネルギーで1 cm⁻¹ 程度の 精密なポテンシャルカーブの計算に成功した (Nakashima, Nakatsuji, 2018).

FC 理論は、電子状態の記述が難しい不安定な星間分子種にも応用することができ、我々は星間分子として重要な水素クラスター系(図4)にも応用した.その中で、H₃+,H₃,H₅+の計算結果を表3に示す.H₃+,H₃では、絶対エネルギーで分光学精度(1 cm⁻¹以下)の解が得られ、H₅+でも化学精度を十分に満たす解が得られことが確かめられた.さらに、十分な精度でポテンシャル面を



図4:FC-LSE 法を応用した水素クラスター

表3:H3+,H3,H5+の計算

			Energ	$\Delta E = E_{\rm FC}$ -	
分子	п	M	FC 理論	正確な参照値	$E_{\rm exact}$
			$(E_{\rm FC})$	(E_{exact})	(kcal/mol)
H_3^+	6	1716	-1.343 843 10	-1.343 835 62	-0.00469
H_3	5	3152	-1.674 547 10	-1.674 547 42	0.000201
${\rm H}_5{}^+$	4	14175	-2.531 013	-2.5316	0.368

計算すれば,振動・回転準位や反応障壁の研究の観測・ 実験に対し,信頼のおける理論的基礎データを提供する ことができる.今後の課題として実行していきたい.

6. 原子核の運動, 核スピンの量子効果を含む計 算

通常の化学の諸問題は、原子核と電子の運動を分離する BO 近似で進められるが、軽い水素原子核を含む分子で、振電相互作用と回転運動や核スピンがカップリングする超精密分光、極低温下の化学現象、トンネル効果などを研究するためには、水素原子核の運動を量子化する必要があり、non-BO 計算が必要となる. ここでは、non-BO 系として最も簡単な H_2^+ での計算例を示す(Nakashima et al., 2013).

6.1. H₂⁺ の電子・振動・回転準位

表4に,H2⁺ イオンの電子状態:1s σ_g, 3d σ_g, 振動準 位:v=0, 1, 2, 核スピン,回転準位:L=0-6 (¹S, ³P, ¹D, ³F, ¹G, ³H, ¹I) に対応した絶対エネルギーと励起エ ネルギーを示した.各状態解は,電子の運動と原子核の 運動が量子化されてそれらがカップリングする効果を含 み,シュレーディンガー方程式の解として非相対論極限 解とみなされる.数 cm⁻¹~数 100 cm⁻¹の微細な回転 励起,振動励起,電子励起共に極めて精密な値を計算す ることができ,宇宙でのマイクロ波・赤外観測や実験と 直接比較可能な理論値を計算することができた.

non-BO 波動関数は、電子と原子核の座標を含むが、 そのうち電子座標のみ積分した縮約密度関数を定義す る.これは、H₂+のS対称性では、

$$f(R) = \int d\tau'_{R} \cdot \psi(r_1, r_2, R)^* \psi(r_1, r_2, R)$$
(5)

として与えられる.ここで、 $d\tau_R$ は電子座標のみ積分す ることを表している.f(R)は、原子核の運動(振動・ 回転運動)の密度とみなすことができる.図5に、電子 基底状態($1s\sigma_R$)における振動準位:v=0-14のf(R)を プロットした.v=0ではほぼ調和振動子とみなせるが、 振動準位が上がるほど非調和性が増し、最大ピーク位置 はより解離に近づいていることが示されている.

6.2. non-BO 解析的ポテンシャルカーブ

化学反応を理解する上で最も重要な量の一つとして, 結合や反応のポテンシャルカーブが挙げられる.しか し, non-BO 計算では,電子状態と原子核座標(分子座 標)に関連する振動・回転準位に対応する解が,ハミル トニアンの固有状態として同時に得られるため,ポテン シャルカーブの情報はむしろ一見損なわれてしまうと思 われる.そこで,我々は, non-BO 波動関数からポテン シャルカーブの情報を抽出する解析法を提案した (Nakashima, Nakatsuji, 2013).

non-BO 波動関数から電子座標のみ積分した縮約密度 関数((5)式)の平方根: $\varphi(R) = \sqrt{f(R)}$ は,振動・回転 運動の波動関数とみなせるため,BO 近似における原子 核の運動のシュレーディンガー方程式,

$$\left[-\frac{1}{2\mu}\frac{d^2}{dR^2} + V(R)\right]\varphi(R) = E\varphi(R) \tag{6}$$

の解と考えることができる.ここで、 μ は換算質量、V(*R*) は今求めたいポテンシャルカーブである.BO 近似 では、離散的な *R* で電子のシュレーディンガー方程式 を解いてそれを人為的な関数でフィッティングされた V(R) が先に与えられ、(6) 式を解き振動・回転の波動 関数とエネルギー: $\varphi(R)$ と*E*を求める.一方, non-BO 計算では、逆に $\varphi(R)$ と*E*が先に求まっており、(6) 式 によって *V*(*R*) を逆算して求める.(6) 式を変形し、

$$V(R) = \frac{1}{2\mu} \frac{d^2 \varphi(R)}{dR^2} \frac{1}{\varphi(R)} + E \tag{7}$$

として,求めたいポテンシャルカーブ*V*(*R*)を得るこ とができる.BO近似のポテンシャルカーブは,離散的

State	Electronic State	v	Energy (a.u.)	ΔE^{a} (cm ⁻¹)	$\Delta E_r^{\rm b}$ (cm ⁻¹)
11S	ls σ _g	0	-0.597 139 063 079 175	_	_
$1^{3}P$			-0.596 873 738 784 279	[1 ¹ S-1 ³ P: R] 58.232	59.765
$1^{1}D$			-0.596 345 205 488 434	[1 ³ P-1 ¹ D: R] 116.000	119.530
$1^{3}\mathrm{F}$			$-0.595\ 557\ 638\ 979\ 107$	[1 ¹ D-1 ³ F: R] 172.851	179.294
$1^{1}G$			-0.594 517 169 232 902	[1 ³ F-1 ¹ G: R] 228.357	239.059
$1^{3}H$			-0.593 231 728 887 000	[1 ¹ G-1 ³ H: R] 282.122	298.824
$1^{1}I$			-0.591 710 864 888 091	[1 ³ H-1 ¹ I: R] 333.791	358.589
$2^{1}S$		1	$-0.587\ 155\ 679\ 095\ 614$	[1 ¹ S-2 ¹ S: V] 2191.100	_
$2^{3}P$			-0.586 904 320 912 623	[2 ¹ S-2 ³ P: R] 55.167	59.765
$2^{1}D$			$-0.586\ 403\ 631\ 504\ 762$	[2 ³ P-2 ¹ D: R] 109.889	119.530
$2^{3}F$			-0.585 657 611 848 892	[2 ¹ D-2 ³ F: R] 163.732	179.294
$2^{1}G$			$-0.584\ 672\ 134\ 090\ 403$	[2 ³ F-2 ¹ G: R] 216.287	239.059
$2^{3}H$			-0.583 454 795 822 121	[21G-23H: R] 267.175	298.824
$2^{1}I$			-0.582 014 736 829 357	[2 ³ H-2 ¹ I: R] 316.056	358.589
$3^{1}S$		2	-0.577751904414194	[2 ¹ S-3 ¹ S: V] 2063.890	-
$3^{3}P$			$-0.577\ 514\ 033\ 166$	[3 ¹ S-3 ³ P: R] 52.207	59.765
$3^{1}D$			$-0.577\ 040\ 234\ 350$	[3 ³ P-3 ¹ D: R] 103.987	119.530
$3^{3}F$			-0.576 334 348 352	[3 ¹ D-3 ³ F: R] 154.924	179.294
$3^{1}G$			$-0.575\ 401\ 996\ 775$	[3 ³ F-3 ¹ G: R] 204.628	239.059
$3^{3}H$			$-0.574\ 250\ 472\ 910$	[3 ¹ G-3 ³ H: R] 252.730	298.824
$3^{1}I$			-0.572 888 507 609	[3 ³ H-3 ¹ I: R] 298.917	358.589
e11S	3d $\sigma_{\rm g}$	0	-0.173 966 193 626 485	[1 ¹ S-e1 ¹ S: E] 11.515 eV	_
e13P			-0.173 952 401 595 976	[e11S-e13P: R] 3.027	3.087
$^{\rm e}1^{\rm l}{\rm D}$			-0.173 924 825 667 454	[^e 1 ³ P- ^e 1 ¹ D: R] 6.052	6.174
$^{e}1^{3}F$			$-0.173\ 883\ 482\ 093\ 825$	[^e 1 ¹ D- ^e 1 ³ F: R] 9.074	9.261
$^{\rm e}1^{\rm l}G$			-0.173 828 395 223 351	[e13F-e11G: R] 12.090	12.348
e1 ³ H			-0.173759597462912	[^e 1 ¹ G- ^e 1 ³ H: R] 15.099	15.435
$^{\rm e}1^{\rm l}{\rm I}$			-0.173 677 129 223 016	[e1 ³ H-e1 ¹ I: R] 18.100	18.522
$^{e}2^{1}S$		1	-0.172 021 711 736 949	[e1 ¹ S-e2 ¹ S: V] 426.764	-
e23P			$-0.172\ 008\ 199\ 400\ 784$	[e21S-e23P: R] 2.966	3.087
$^{\rm e}2^{\rm l}{\rm D}$			-0.171 981 182 770 821	[^e 2 ³ P- ^e 2 ¹ D: R] 5.929	6.174
$^{e}2^{3}F$			$-0.171 \ 940 \ 677 \ 923 \ 521$	[^e 2 ¹ D- ^e 2 ³ F: R] 8.890	9.261
$^{e}2^{1}G$			-0.171 886 708 928 938	[^e 2 ³ F- ^e 2 ¹ G: R] 11.845	12.348
e23H			-0.171 819 307 850 269	[^e 2 ¹ G- ^e 2 ³ H: R] 14.793	15.435
$^{\rm e}2^{\rm l}I$			-0.171 738 514 603 855	[^e 2 ³ H- ^e 2 ¹ I: R] 17.732	18.522
$^{\rm e}3^1S$		2	$-0.170\ 123\ 562\ 006\ 598$	[^e 2 ¹ S- ^e 3 ¹ S: V] 416.596	_
e33P			-0.170 110 324 629	[^e 3 ¹ S- ^e 3 ³ P: R] 2.905	3.087
${\rm ^e3^1D}$			$-0.170\ 083\ 857\ 930$	[e33P-e31D: R] 5.809	6.174
$^{\rm e}3^{\rm 3}{\rm F}$			$-0.170\ 044\ 177\ 637$	[^e 3 ¹ D- ^e 3 ³ F: R] 8.709	9.261
${\rm e}3{\rm l}G$			-0.169 991 307 230	[e33F-e31G: R] 11.604	12.348
e33H			-0.169 925 279 535	[e31G-e33H; R] 14.491	15.435
${}^{\rm e}3{}^{\rm l}I$			-0.169 846 130 566	[e33H-e31I: R] 17.371	18.522

表4:H2+の電子・振動・回転準位

a 2つの状態間のエネルギー差(E, V, R:電子, 振動, 回転励起)

b 剛体モデルでの回転励起エネルギー

な点の集合で,超球面上 R で膨大な電子のシュレーディンガー方程式の計算が必要だが,non-BO ポテンシャルカーブ((7)式)は,原理的に1回の non-BO 計算を行うだけで,あらゆる R 位置での解析関数として得られる.

図6に, H₂⁺の電子の基底状態に対応する non-BO 波動関数(各振動レベル v)から得られた解析関数のポテンシャルカーブを示す. vが小さい non-BO 解を用いると, 平衡位置付近を正しく描くことができるが, Rが大きい領域ではその密度はほぼ0 であるためにおかしな結

果となる.一方, vが大きい non-BO 解を用いると,平 衡位置から解離位置まで記述することができるが,(7) 式の分母によって振動のノード位置で発散してしまう. これらの問題は,各振動レベルのポテンシャルカーブを 平均化することで解決することができ(図7),電子の基 底・励起状態共に正しくポテンシャルカーブを求めるこ とができる.この結果は,BO 近似で得られるポテン シャルカーブとほぼ一致しているが,僅かな違いとして 核の運動の効果が反映されている.



図6:H2⁺の各振動準位の波動関数を用いた non-BO ポテンシャルカーブ(電子基底状態)



図7:H2+の各振動準位を平均化した non-BO ポテンシャルカーブ(電子基底・励起状態)

7. 宇宙超強磁場の原子・分子

宇宙では、想像もつかない超強磁場が存在していることが分かっている.地球上で生成可能な強度の磁場下 $(10^2 \sim 10^3 \text{ T})$ の物質は、化学的(電気的)クーロン相互 作用が主に物質の化学的性質を決定する.しかし、磁場 強度が 10^5 T (ここで、1 atomic unit (a.u.) = $2.35 \times 10^5 \text{ T}$)を超えると、力の主役はクーロン力からスピン磁気 相互作用へと変化する.その境界では、この 2 つの力の 拮抗から、より複雑なカオス的挙動を示すことも知られ

ている.そして,宇宙の中性子表面では,10°Tに至る 超強磁場が存在し,マグネターと呼ばれる特に強い磁場 を持つ中性子星では,磁場強度が10¹¹Tに至る宇宙最強 磁場の存在が確かめられている.このように,強磁場下 の原子・分子物性は,天文学・物理・化学等の垣根を超 え幅広い分野と関連し,あらゆる分野において重要な共 通課題である.

ここでは, 強磁場下の H 原子系に FC 理論を適用した 結果を簡単に示す(Nakashima, Nakatsuji, 2010). H 原 子は最も単純な元素で, 宇宙では最も重要な元素である





図8:FC理論による超強磁場下のH原子の計算



図9: 強磁場下のH原子の様々な状態の励起スペクトル:磁場強度に対する変化

にも関わらず, 強磁場下のシュレーディンガー方程式の 正確な解は分かっていない.

図8に、磁場強度を強くしたときの基底状態の計算結 果を示している、磁場がB=1 (a.u.) (=2.35×10⁵ T)の とき、実に100桁を超える値まで正しいシュレーディン ガー方程式の解(エネルギー値)を得ることができた、 このように、強磁場下の系であっても、FC 理論によっ ていくらでも高精度な解の計算が可能であることを示し た、次に、中性子星や宇宙最強磁場(マグネター)レベ ルの強磁場、さらに、この強度をも超える超強磁場下(宇 宙では未観測の強度)での計算を行い、このような超強 磁場でも安定に解を計算することができることが示さ れ、これらの対象の世界で始めての量子計算に成功した。

図9に、多数の励起エネルギー準位の磁場強度に対す る変化(磁場強度に対するポテンシャルカーブ)を示し た. B=1 a.u. 付近のクーロン場とスピン磁気相互作用 が競合する磁場強度では、量子状態が互いに準位反発を 起こし、カオス的な挙動が確認された(図9左側の小グ ラフ).強磁場下の原子・分子は量子カオス現象を生み 出す数少ない対象であり、本研究の成果は量子カオス研 究に活用できるデータと成り得る.磁場強度がさらに強 くなると、ある対称性の解の一群は、Landauの予言す る一定値へと無限縮約し、完全反磁性を示す(図9右側 参照).これほどの強い磁場では、クーロン場の寄与は ほとんどなく、ランダウ準位が支配的な状態となってい る.

宇宙レベルの強磁場は、模擬実験が不可能なため、理 論計算が必須である.強磁場下でいったいどのような新 しい原子・分子の物性が生まれるのか、まだほとんど研 究がないのが現状である.今後は、さらに様々な原子・ 分子の強磁場下での新奇物質特性を,理論的研究から系 統的に探索していきたいと考えている.

8. 相対論ディラック方程式の解法

ディラック方程式は、相対論を含む量子力学的基礎方 程式の1つとして、化学における相対論効果の研究に最 も広く使われている.しかし、現代の相対論的量子化学 は、正確な解を求める理論体系、数値解法としての安定 性、計算速度、のいずれにおいても決定打がなく不十分 な段階である.従来の分子軌道法に基づく4成分計算理 論は、ほとんどハートリー-フォック(ディラック-フォッ ク)レベルであり、また、小成分を非顕化する2成分方 程式理論でも、その変換に伴う近似レベルは必ず問題に なる.

2電子系以上のディラック方程式が正確に解かれたの は、私達のヘリウム原子での計算例(Nakatsuji, Nakashima, 2005)があるだけである.ここでは、FC理 論による多成分波動関数の関係式(FCバランス)と、逆 ハミルトニアンを導入し変分崩壊を回避しRitz変分原 理を回復させる理論が提案された.最近、さらに、求め たい電子束縛状態の解付近の連続状態解を排除する方法 として、複素座標変換法を導入し、逆ハミルトニアン法 と融合する理論を提案し(Nakashima, Nakatsuji, submitted)、この方法をHe 原子等電子系:He, Th⁸⁸⁺, Nh¹¹¹⁺の基底・励起状態のディラック方程式の解の計算 に応用した.ここで,Nh(ニホニウム)は、日本人によっ て発見され 2016年に正式に命名された元素である.図 10に、複素逆ハミルトニアンを対角化したときの固有値 分布を複素平面状にプロットした結果を示す.左図は通



図 10: FC 理論による Nh¹¹¹⁺ のディラック方程式の解の計算:複素座標平面上での固有値 分布

常のハミルトニアンを用いたときの分布,右図は逆ハミ ルトニアンを用いたときの分布を示している.通常のハ ミルトニアンを用いても,電子状態解近傍に見られる非 物理的な解は複素平面上にθに依存して回転するため, 電子状態解をある程度識別することができるが,非物理 的な解との相互作用により,ディラック方程式の解とし て安定に波動関数が求められない.一方,逆ハミルトニ アン法では,負エネルギー解が電子状態解付近に現れず, 複素座標変換法によって連続状態解との関係も正しく求 められるため,ディラック方程式の電子状態解として正 しく計算することができた.Nh¹¹¹⁺の求められた全エ ネルギーの実部は, -16206.5106 a.u.であり,別の方法 (Hylleraas-CI 法 (Pestka et al, 2007))による文献値: -16206.508 8 a.u.と比べ変分的に良い結果が得られた.

9. おわりに

我々は,原子・分子のシュレーディンガー方程式,相 対論ディラック方程式の正確な解法とそれを実現する計 算手法の開発を進め,物質科学の諸問題に応用するため に研究を進めてきた.特に,量子的な精密さが求められ 様々な物理効果を考慮しなければならない宇宙の物質科 学の諸問題は,本理論の応用が求められる対象である.

本研究では,通常のシュレーディンガー方程式の正確 な解の計算に加え,原子核の運動の量子効果を含む non-BO 計算,宇宙超強磁場下の計算,相対論ディラック方 程式の計算,など,その基礎となる理論・方法論の確立 に成功した.しかし,より複雑な現象や原子・分子に応 用するためには,更なる方法論の発展や計算プログラム の加速等が必要であり,これらの研究開発を鋭意継続し ていきたい.

謝辞

本研究は,量子化学研究協会・研究所の中辻 博 教 授の研究協力や有益な助言の元に進められ,ここで深く 感謝申し上げたい.計算の多くは,分子科学研究所・計 算科学研究センターの計算機を利用し,その温かいサ ポートに感謝申し上げたい.

また、本研究は、科研費 No.17H04867 (Grant-in-Aid for Young Scientists (A)), No. 26108516, 16H00943 (Grant-in-Aid for Scientific Research on Innovative Areas (Research in a Proposed Research Area))の研究 として進められた.

また、川上 量生氏をはじめ、多くの皆様からの量子

化学研究協会へのご寄付によって支援して頂いた.ここ に,深く感謝の意を表します.

参考文献

- Hama, T., N. Watanabe (2013) Surface Processes on Interstellar Amorphous Solid Water: Adsorption, Diffusion, Tunneling Reactions, and Nuclear-Spin Conversion, *Chem. Rev.*, **113**, 8783–8839.
- Moore, E. (1971) "Atomic energy levels," Report No. NSRDS-NBS 35, Vol. I-III; for updated data, see A. Kramida, Yu. Ralchenko, J. Reader, and NIST ASD Team, NIST Atomic Spectra Database (version 5.5.6) (National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, 2018), available online at https://physics.nist.gov/asd.
- Morisawa, Y., M. Fushitani, Y. Kato, H. Hoshina, Z. Simizu, S. Watanabe, Y. Miyamoto, Y. Kasai, K. Kawaguchi, T. Momose (2006) Correlation Between Nuclear Spin Ratio Of Cyclic C₃H₂ And Chemical Evolution In Tmc-1 Cores, *Astrophys. J.*, 642, 954–965.
- Nakashima, H., H. Nakatsuji (2007) Solving the Schrodinger equation for helium atom and its isoelectronic ions with the free iterative complement interaction (ICI) method, *J. Chem. Phys.*, **127**, 224104.
- Nakashima, H., H. Nakatsuji (2008) How Accurately Does the Free Complement Wave Function of a Helium Atom Satisfy the Schrodinger Equation?, *Phys. Rev. Lett.*, 101, 240406.
- Nakashima, H., H. Nakatsuji (2010) Solving the Schrödinger and Dirac equations for hydrogen atom in the universe's strongest magnetic fields with the free complement method, *Astrophys. J.*, **725**, 528–533.
- Nakashima, H., Y. Hijikata, H. Nakatsuji (2013) Solving the non-Born-Oppenheimer Schrödinger equation for hydrogen molecular ion with the free complement method II: Highlyaccurate electronic, vibrational, and rotational excited states, *Astrophys. J.*, **770**, 144.
- Nakashima, H., H. Nakatsuji (2013) Non-Born-Oppenheimer potential energy curve: Hydrogen molecular ion with highly accurate free complement method, J. Chem. Phys., 139, 074105.
- Nakashima, H., H. Nakatsuji (2018) Solving the Schrödinger equation of hydrogen molecule with the free complementlocal Schrödinger equation method: Potential energy curves of the ground and singly excited singlet and triplet states, Σ , Π , Δ , and Φ , *J. Chem. Phys.*, **149**, 244116.
- Nakashima, H., H. Nakatsuji (2019) Inverse Hamiltonian method assisted by the complex scaling technique for solving the Dirac equation: Helium isoelectronic atoms, submitted.
- Nakatsuji, H. (2004) Scaled Schrödinger Equation and the Exact Wave Function, *Phys. Rev. Lett.*, **93**, 030403.

- Nakatsuji, H., H. Nakashima (2005) Analytically Solving the Relativistic Dirac-Coulomb Equation for Atoms and Molecules, *Phys. Rev. Lett.*, **95**, 050407.
- Nakatsuji, H., H. Nakashima, Y. Kurokawa, A. Ishikawa (2007) Solving the Schrödinger Equation of Atoms and Molecules without Analytical Integration Based on the Free Iterative-Complement-Interaction Wave Function, *Phys. Rev. Lett.*, **99**, 240402.
- Nakatsuji, H., H. Nakashima, Y. I. Kurokawa (2018) Solving the Schrödinger equation of atoms and molecules with the freecomplement chemical-formula theory: First-row atoms and small molecules, J. Chem. Phys., 149, 114106.
- Nakatsuji, H., H. Nakashima (2019) Solving the Schrödinger equation with the free-complement chemical-formula theory. Variational study of the ground and excited states of Be and Li atoms, *J. Chem. Phys.*, **150**, 044105.
- Oka, T. (1992) The infrared spectrum of H_{3^+} in laboratory and

space plasmas, Rev. Mod. Phys., 64, 1141-1149.

- Pestka, G., M. Bylicki, J. Karwowski (2007) Complex coordinate rotation and relativistic Hylleraas-CI: helium isoelectronic series, J. Phys. B, 40, 2249–2259.
- Schrödinger, E. (1926) Quantisierung als Eigenwertproblem, Annalen der Physik, 79, 361–376.
- Schwartz, C., (2006) Experiment and theory in computations of the He atom ground state, *Int. J. Mod. Phys. E*, 15, 877– 888.
- Sims, S., S. A. Hagstrom (2009) Hylleraas-configurationinteraction study of the ²S ground state of neutral lithium and the first five excited ²S states, *Phys. Rev. A*, **80**, 052507.
- Wang, M., Z.-C. Yan, H. X. Qiao, and G. W. F. Drake (2012) Variational energies and the Fermi contact term for the low-lying states of lithium: Basis-set completeness, *Phys. Rev. A*, 85, 052513.
銀河と分子雲スケールで見た星間分子の組成

渡邊 祥正1)*

2019年11月6日受付, 2019年11月13日受理

星間空間では200種類ほどの星間分子が発見されており,星形成領域では星間分子の組成に多様性 があることが知られている.その多様性の起源を明らかにするためには,星形成に至る前段階の分子 雲における化学組成を明らかにする必要がある.本稿では,銀河系内の分子雲と近傍銀河の分子雲の 化学組成を電波望遠鏡によるスペクトル線サーベイ観測の手法を用いて調べた.その結果,分子雲ス ケールでは化学組成に多様性がほとんどないことが明らかになった.この結果は星形成領域の化学組 成の多様性は,母体となる高密度なコアが形成されてから獲得されたことを示唆する.

Compositions of interstellar molecules at the molecular cloud and galaxy scales

Yoshimasa Watanabe¹

More than 200 interstellar molecules have been identified in the universe. Strong diversity has been recognized in the chemical composition of interstellar molecules in star-forming regions. In order to reveal the origin of the chemical diversity, there is a need to explore the chemical characteristics at the scale of the molecular cloud, which defines the initial conditions for chemical evolution and star formation. With this in mind, we conducted spectral line survey observations of molecular clouds, both in the Milky Way and in other nearby galaxies. We found that the chemical composition was almost uniform at a molecular cloud scale, which implies that the chemical diversity seen in star-forming regions is acquired after the formation of dense parent cores.

キーワード:分子雲,星間分子,元素組成 Molecular cloud, Interstellar molecule, elemental abundance

1. はじめに

宇宙に存在するおびただしい数の星々は、分子雲の中 で誕生する.分子雲の主成分は水素分子と塵であり、温 度は絶対温度で 10-30 K、水素分子の個数密度は 10²⁻³ cm⁻³ 程度である.我々の地球の大気の温度と分子の個 数密度がそれぞれ、300 K と 3×10¹⁹ cm⁻³ 程度であるこ とと比較すると、分子雲がいかに希薄で低温のガスであ るのかわかる.分子雲の中ではガスが自身の重力で引き 合い収縮し密度が高くなり、最終的に星が誕生する.こ

のように新しい星が生まれる場所を星形成領域と呼ぶ.

分子雲の主成分は水素分子であるが、微量ながらそれ 以外の様々な種類の分子も存在している.これらの分子 は星間分子と呼ばれ、分子分光データベースの The Cologne Database for Molecular Spectroscopy (Müller et al., 2001, 2005) によると、約 200 種類の分子がこれま で検出されている.多くの星間分子は、分子雲の中でも 特に密度が高い星形成領域で見られる.しかも、星間分 子の組成(以下,化学組成と呼ぶ)は、星形成領域ごと に異なっている (*e.g.* Sakai and Yamamoto, 2013).この

*連絡先
 渡邊 祥正
 日本大学工学部
 〒963-8642 福島県郡山市田村町徳定字中河原1番地

e-mail:watanabe.yoshimasa@nihon-u.ac.jp 1) 日本大学工学部 College of Engineering, Nihon University, Fukushima, Japan 化学組成の多様性は星形成後に惑星系にもたらされると 考えられることから太陽系の起源との関連で興味が持た れる.従って、その多様性がどのようにして生じたかを 理解することは、重要な研究課題となっている.そのた めには、星形成の母体となる分子雲の化学組成を知る必 要がある.そこで、我々の銀河系にある分子雲と近傍の 銀河にある分子雲の化学組成を観測して、その特徴を調 べた.

2. スペクトル線サーベイ観測

化学組成を知るためには、「どの分子」が「いくら存在 するのか」を観測によって調べる必要がある。分子雲が 手の届く場所にあればサンプルを採取して分析すればよ いが、分子雲は近くても数100光年先に存在するために それは不可能である。そこで、分子の回転準位間の遷移 に伴って放射される、ミリ波・サブミリ波帯のスペクト ル線を利用して調べる。

分子は微視的に見ると回転している. さらに,分子の 大きさは非常に小さいため,その回転エネルギーはとび とびの準位に量子化される.分子の回転エネルギーがあ るエネルギー準位から別の準位に移る際に,そのエネル ギー差に相当するエネルギーを持つ電磁波が発生する (回転スペクトル線).このとき,量子化された分子の回 転エネルギーの構造は分子ごとに決まっているため,回 転スペクトル線の周波数は分子の種類によって決まって いる.そのため、回転スペクトル線の周波数から、分子 の種類を特定できる.分子雲の中では分子が周囲の水素 分子(H2)と衝突することでより高いエネルギー準位に 励起され、低いエネルギーに遷移することで輝線を放射 する(分子輝線).この分子輝線の強度は主に分子の存 在量に比例するため、分子輝線の強度から分子の存在量 も推定することができる.

広い周波数にわたりスペクトル線を観測することによ り、様々な分子を一挙に捉え対象天体の化学組成の全貌 を調べることができる.この観測手法はスペクトル線 サーベイ観測と呼ばれている.通常、ミリ波・サブミリ 波帯のスペクトル線サーベイ観測における周波数帯域は 非常に広く数 10 GHz にわたる.図1は、国立天文台野 辺山宇宙電波観測所の直径 45 m の電波望遠鏡を使い観 測した、NGC 2264 CMM3 とオリオン KL と呼ばれる星 形成領域のスペクトルである(Watanabe et al. 2015). 2 つスペクトルを比較すると分子輝線のパターンが異 なっており、2 つの天体の化学組成の違いを反映してい る.これらの分子輝線を解析しその存在量を求めること で、化学組成を調べることができる.

3. 分子雲の化学組成の測定方法

上記のスペクトル線サーベイ観測の手法を使うことで 分子雲の化学組成も同様に調べることができる.分子雲 は近傍の銀河や我々の天の川銀河にあるため,我々は両



図1:国立天文台野辺山45m電波望遠鏡を使い観測した,星形成領域NGC 2263 CMM3とオリオンKLのスペクトル.これらの天体はともに大質量 星が形成されている領域であるが,分子輝線のパターンが異なっている. その理由として,NGC 2263 CMM3 がオリオンKLと比較して,まだ若い進 化段階にあることが考えられる.Watanabe et al. (2015)を改変(著作権: 2015 American Astronomical Society).

方の銀河の分子雲を対象に観測し,化学組成を比較した.

分子雲の大きさは典型的に数十光年程度と巨大であ る.しかし,近傍の銀河は距離が数100万光年と遠くに あるため,近傍の銀河ではその見かけの大きさが望遠鏡 の空間分解能と比較して10分の1以下と非常に小さく なる.そのため,銀河の1点のみを観測すれば,分子雲 の化学組成を調べることができる.ただし,天体が遠く にあるということは,そこから放射される分子輝線の強 度は弱くなる.そのため,その微弱な分子輝線を検出す るには高い感度の観測が要求されるため,長時間の観測 が必要になる.

一方,天の川銀河の分子雲は地球からの距離が数100 から数1000光年であり,近傍銀河と比較して距離が非 常に近い.そのため,近傍銀河の観測と比較すると,分 子輝線を検出するために高い感度の観測は必要ない.し かし,距離が近いため分子雲は見かけの上で広がってお り,分子雲全体を捉えるためには広い面積を観測する必 要がある.したがって,天の川銀河の分子雲を観測する 場合も,比較的長い時間の観測が必要になる.

以上のように,分子雲の化学組成を調べるためには, 近傍銀河でも天の川銀河でも,長時間の粘り強い観測が 必要である.しかし,近年の観測技術の向上により,感 度の高い受信機と一度に観測できる周波数帯域の広い分 光計が利用できるようになり,上記の観測が現実的に可 能になった.特に,スペクトル線サーベイ観測では広い 周波数範囲を観測するため,一度に観測できる周波数帯 域が広くなったことが観測効率を大きく上昇させた.

4. 近傍銀河の分子雲の化学組成

近傍銀河の分子雲の化学組成を調べるために, M51(図 2) をスペインのベレッタ山(標高2,850 m)にある IRAM 30 m 望遠鏡を使い観測した(Watanabe et al., 2014). 望遠鏡の空間分解能は M51 の距離(約2700 万 光年)の距離で約3300 光年に相当するので,観測領域の 中には数10 個の分子雲が存在すると考えられる. この 観測では異なる領域の化学組成を比較するために,図2 の2つの丸の領域(領域Aと領域B)を観測した.図3 が観測で得られたスペクトルである.領域AとBで, それぞれ13 種類と11 種類の分子を検出した.

それぞれのスペクトルを比較すると分子輝線の強度は 領域Aの方が強く、分子の量は領域Aの方が多いと考 えられる.しかし、分子輝線のパターンを比較すると非 常によく似ている。分子輝線の強度は分子の存在量に比 例するので、そのパターンが似ているということは化学 組成も似ていることを意味する.実際、図4に示すよう に化学組成がほぼ一致している.ここで、図5では、分 子の量ではなく、分子の組成を比較するために、観測領 域内に存在する水素分子(H₂)の量で規格化して比較し ている.

領域AとBの化学組成がよく似ているという結果は 意外な結果であった.それは、領域Aでは領域Bより も活発に大質量星が形成されており、大質量星から放射 される紫外線などの影響を受けて化学組成が異なること を期待していたからである. IRAM 30 m 望遠鏡の空間



図2:近傍銀河 M51 の可視光画像(左)と一酸化炭素の分布(右).可視光画像の黄色の枠 線は一酸化炭素の画像の範囲を示す.一酸化炭素の画像の赤丸が IRAM 30 m 望遠鏡で観 測した領域を示す.可視光画像はハッブル宇宙望遠鏡により観測されたものである(http: //heritage.stsci.edu/gallery/galindex.html).一酸化炭素分子は、フランスの PdBI 電波干 渉計によって観測されたものであり(Schinnerer et al., 2013 の観測データをもとに図を作 成)、一酸化炭素の分布は分子ガスの分布とほぼ一致する.



図3: IRAM 30 m 望遠鏡で観測した, M51 の領域A(上)と領域B(下) のスペクトル. Watanabe et al., (2014)を改変(著作権: 2014 American Astronomical Society).



図4: M51 の領域Aと領域Bの様々な分子の存在量を比較した図.X は水素分子(H₂)に対する存在量である. Watanabe et al., (2014)を改変(著作権: 2014 American Astronomical Society).

分解能は分子雲の大きさと比較して 10 倍以上大きいた め,観測領域内部には多くの分子雲が存在する. その結 果,それらを平均した化学組成が観測されているため, 大質量星の影響を受けた分子雲の化学組成はそれ以外の 分子雲の化学組成により平均されて,違いが見られない 可能性が考えられる.しかし,アメリカ合衆国カリフォ ルニア州にある CARMA 電波干渉計を使い空間分解能 を約4倍上げた観測でも同様の結果が得られている (Watanabe et al., 2016). さらに, IRAM 30m 望遠鏡や 野辺山45m 望遠鏡を使い,別の銀河 NGC 3627 につい てスペクトル線サーベイ観測をした結果,やはり同様で あった(Watanabe et al., 2019). これらのことから,分 子雲の化学組成は内部あるいは周囲の大質量星からの紫 外線に大きく影響されないことがわかった. さらに, M51と NGC 3627 の化学組成も互いによく似ていた. これらの天体においては,重元素量(炭素より重い元素 の水素に対する存在量比)が同程度であることが知られ ている.上記の結果は,重元素量が大きく違わない限り, 近傍銀河では分子雲の化学組成はかなり一様に近いこと を示唆する.

5. 天の川銀河の分子雲の化学組成

次に、太陽系が属する天の川銀河にある分子雲の化学 組成を調べるために、W51分子雲をオーストラリアにあ る Mopra 22 m 望遠鏡を使い観測した(Watanabe et al., 2017). 先ほど述べたように天の川銀河の分子雲は近傍 銀河と比較して近くにあり、見かけの大きさが大きく Mopra 22 m 望遠鏡の空間分解能では分子雲の一部しか 観測できない. そのため、望遠鏡を動かしながら分子雲 内の全ての場所を観測し、スペクトルを取得する必要が ある. そして、取得したすべてのスペクトルを平均する ことにより、1 個の分子雲全体としてのスペクトルを再



図 5: 天の川銀河の分子雲 W51 の一酸化炭素の画像(Bieging et al., 2010 の観測データをもとに図を作成). 赤枠は Mopra 22 m 望遠鏡で 観測した範囲を示す.赤矢印はホットコアの位置である.



図 6: Mopra 22 m 望遠鏡で観測した W51 全体を平均したスペクトル(上) と W51 のホットコアのスペクトル(下). Watanabe et al. (2017)を改変(著 作権: 2017 American Astronomical Society).

現することができる.

図5はW51の一酸化炭素の分布であり,赤枠で囲っ た領域をMopra22m望遠鏡を使い観測した.図6は, 観測によって得られたスペクトルを全て平均した,W51 の分子雲のスペクトルである.この観測では,12種類の 分子を検出した.検出した分子の種類は,M51の観測で 検出された分子の種類とほぼ同一である.

図6の下のスペクトルは、W51の中でホットコアと呼 ばれる星形成領域の中心部のみを取り出したスペクトル である.ホットコアでは31種類もの分子が検出されて いる.これはホットコアが分子雲の中でも特に密度が高 く,星が形成されつつある領域であり、様々な分子が大 量に形成されているためである.しかし,このような ホットコアが存在するのは分子雲の中でもごく小さな限 られた領域のみであり,この分子輝線のパターンが示す 化学組成は分子雲を代表するものではない.実際,図6 の上のスペクトルが示すように,分子雲全体で平均する とホットコアで検出された分子輝線の多くが見えなくな るため,これらの分子は分子雲全体では存在量が少ない と考えられる.また,密度が高い領域がどの程度平均し たスペクトルへ寄与するのか見積もると,ほとんどの分 子では10%以下であった.つまり,分子雲の化学組成を 代表する領域は,ホットコアなどの密度が高い領域では なく,その周囲に広がった比較的密度が低い分子ガスの 化学組成であることがわかった.

6. 天の川銀河と近傍銀河の化学組成の比較

近傍銀河 M51 のスペクトル(図3)と銀河系の分子雲 W51 の平均スペクトル(図6)を比較すると,分子輝線 の強度パターンが非常によく似ている.W51 のスペク トルでは M51 のスペクトルと比較して,CS の強度が強 く HNCO が弱い傾向が見られるが,それ以外のほとん どの分子の強度パターンは一致している.M51 の領域 AとW51 全体を平均したスペクトルの分子輝線の強度 から各分子の存在量を推定し,比較したものが図7であ る.それぞれの分子のH2分子に対する存在量は良い相 関を示しており,化学組成がよく似ていることがわかる.



図7: M51 の領域A と分子雲W51 の分子の存在量を比較した図.X は水素分子(H₂)に対する各分子の存在量である. Watanabe et al. (2017)を改変(著作権: 2017 American Astronomical Society).

さらに,我々は銀河系内の分子雲 W3OH についても, W51 の観測と同様に分子雲全体のスペクトルを平均し て化学組成を調べた(Nishimura et al., 2017). その結果 は,W3OH でも W51 とほぼ同じ化学組成であった.

M51の観測では望遠鏡の空間分解能が分子雲の大き さと比較して10倍以上大きいため、この観測で得られ た化学組成は複数個の分子雲の化学組成を平均したもの である.対して、W51やW3OHの観測で得られた化学 組成は1つの分子雲のみの化学組成である.これらの化 学組成がほぼ一致しているということは、どの分子雲で あってもその化学組成はほぼ同一であると考えられる.

7. 分子雲の化学組成が一様である理由

ではなぜ分子雲の化学組成はほぼ一様なのだろうか? その原因を探るために,原田らは,分子雲の中での化学 反応のネットワークをコンピューターでシミュレーショ ンし,どのような密度や温度で,化学反応が始まってど れくらいの時間が必要か推定した(Harada et al., 2019). その結果,密度が10³ cm⁻³ で温度が10 K を仮定したモ デルが,観測で得られた分子輝線の強度パターンを最も よく再現することがわかった.この密度はホットコアの 典型的な密度よりも低く,W51 の結果示された結果と矛 盾がない.

一方で、最も観測をよく再現させるためには、化学反応が始まってからの経過時間が約10⁵年であることも示された.これは、分子雲が形成されてからの年齢(およそ10⁶年以上)と比べると若干短い時間であった.その理由は以下のように考えられる.分子雲は密度が一様なガスではなく、図8のように密度が高いクランプと希薄な部分からなっていると考えられる.星間空間には星が放つ紫外線が満ちており、その紫外線は分子雲の希薄な領域を透過し、クランプの表面に到達できる.紫外光は分子を破壊することができるため、クランプ表面に存在



図8:分子雲の構造(左)とクランプ(右).赤矢印は紫外光 を示す.クランプ内部の黄矢印は,乱流による分子ガスの運 動を表現している.

する分子は破壊されて化学進化がリセットされる.クラ ンプ内部のガスは乱流により絶えず内部を激しく運動し ている.この乱流によって分子雲の表面に現れた分子ガ スは化学組成がリセットされて,再び分子雲内部に戻り その中で化学反応により再び様々な分子が形成される. このように分子の形成とリセットを繰り返しており,そ のサイクルの典型的な時間が約10⁶年ではないかと考え られる.

8. 元素組成と化学組成

上記のように天の川銀河や近傍銀河の分子雲,どちら でも同じような化学組成を持っていることが明らかに なった.しかし,異なる化学組成を持つ分子雲の例もあ る.それは,炭素や窒素などの元素の組成(重元素量) が異なる銀河に存在する分子雲である.銀河系から最も 近い(約16万光年)銀河である大マゼラン雲は,銀河系 と比較して水素よりも重い元素(重元素)の存在量が半 分程度である.特に,窒素の存在量は銀河系の10分の1 程度しかない.西村らは大マゼラン雲のいくつかの分子 雲に対して,Mopra 22m 望遠鏡を用いてスペクトル線 サーベイ観測を行った(Nishimura et al, 2016a).図9 は,W51と大マゼラン雲の分子雲 N159Wの分子輝線の 強度を比較したものである.相対的な強度パターンを比 較するために,HCO⁺の強度で規格化している.図9は 分子輝線の強度を比較しているが,図4や図7と同様に



図9:銀河系の分子雲W51と大マゼラン雲の分子雲L159W の分子輝線の強度の比較.各分子輝線の強度Iは,HCO+の の輝線強度I_{HCO+}で規格化した.Watanabe et al. (2017)を改 変(著作権:2017 American Astronomical Society).

各天体の化学組成そのものを反映している.大マゼラン 雲では、窒素を含む HCN, HNC, N₂H⁺, CN の存在量が 低い傾向が見られる.また、大マゼラン雲の別の分子雲 や、同じく重元素の組成が天の川銀河より小さい IC 10 という銀河でも同様に、窒素を含む分子の存在量が少な い(Nishimura et al., 2016b).これらのことから、窒素を 含む分子の存在量が少ない理由は、窒素原子の存在量が 少ないためだと考えられる.このように、重元素量は化 学組成に直接影響することもある.先ほどの近傍の銀河 M51 と天の川銀河の分子雲の化学組成がよく似ている のは、近い元素組成を持つことも重要な理由のひとつと 考えられる.

9. 化学組成の多様性の起源

これまで説明してきたように、天の川銀河やそれと同 じような元素組成を持つ銀河では、分子雲の化学組成が 比較的均一であることが分かってきた.しかし、最初に 述べたように、個々の星形成領域のスケールで化学組成 を比較すると、多様性が見られる.では、どのようにし て同じような化学組成を持つ分子ガスを材料にして、こ のような星形成領域の化学組成がもたらされたのだろう か?さらに、星形成領域に見られる化学組成の多様性が、 原始惑星系にもたらされるのだろうか?これらを解明す ることが、現在の宇宙物理学における課題のひとつであ る.

参考文献

- Bieging, J. H. et al. (2010), The Arizona Radio Observatory CO Mapping Survey of Galactic Molecular Clouds. I. The W51 Region in CO and ¹³CO J = 2-1 Emission. *The Astrophysical Journal Supplement Series*, **191**, 232–246.
- Harada, N. et al. (2019), Molecular-cloud-scale Chemical Composition. III. Constraints of Average Physical Properties through Chemical Models. *The Astrophysical Journal*, 871, 238.
- Müller, H. S. P. et al. (2001), The Cologne Database for Molecular Spectroscopy, CDMS. Astronomy and Astrophysics, 370, L49–L52.
- Müller, H. S. P. et al. (2005), The Cologne Database for Molecular Spectroscopy, CDMS: a useful tool for astronomers and spectroscopists. *Journal of Molecular Structure*, 742, 215–227.
- Nishimura, Y. et al. (2016a), Spectral Line Survey toward Molecular Clouds in the Large Magellanic Cloud. *The Astrophysical Journal*, **818**, 161.

- Nishimura, Y. et al. (2016b), Spectral Line Survey toward a Molecular Cloud in IC10. *The Astrophysical Journal*, 829, 94.
- Nishimura, Y. et al. (2017), Molecular-cloud-scale Chemical Composition. II. Mapping Spectral Line Survey toward W3 (OH) in the 3 mm Band. *The Astrophysical Journal*, 848, 17.
- Sakai, N. and Yamamoto, S., (2013), Warm Carbon-Chain Chemistry. *Chemical Reviews*, **113**, 8981–9015.
- Schinnerer, E. et al. (2013), The PdBI Arcsecond Whirlpool Survey (PAWS). I. A Cloud-scale/Multi-wavelength View of the Interstellar Medium in a Grand-design Spiral Galaxy. *The Astrophysical Journal*, **779**, 42.
- Watanabe, Y. et al. (2014), Spectral Line Survey toward the Spiral Arm of M51 in the 3 and 2 mm Bands. *The*

Astrophysical Journal, 788, 4.

- Watanabe, Y. et al. (2015), Spectral Line Survey toward the Young Massive Protostar NGC 2264 CMM3 in the 4 mm, 3 mm, and 0.8 mm Bands. *The Astrophysical Journal*, 809, 162.
- Watanabe, Y. et al. (2016), Molecular Distribution in the Spiral Arm of M51. *The Astrophysical Journal*, **819**, 144.
- Watanabe, Y. et al. (2017). Molecular-cloud-scale Chemical Composition. I. A Mapping Spectral Line Survey toward W51 in the 3 mm Band. *The Astrophysical Journal*, 845, 116.
- Watanabe, Y. et al. (2019), A 3 mm Spectral Line Survey toward the Barred Spiral Galaxy NGC 3627. *The Astrophysical Journal Supplement Series*, **242**, 26.

分子雲コアの有機分子:星なしコアと 原始星エンベロープ

坂井 南美¹⁾*

2019年11月13日受付, 2019年11月28日受理

星間紫外線が遮断されるほど密度が高くなった星間分子雲においては,様々な分子の生成が進む. 星間分子雲は星形成の場であるため,そこで形成される分子種やそれらの生成過程の理解は,私たち の住む太陽系の化学的起源を知る上でも極めて重要な問題である.最近の電波望遠鏡受信機の高感度 化により,冷たい分子雲コアにおいても複雑な有機分子や様々な分子の同位体種や複雑な有機分子が 検出されつつある.物理環境が定義しやすい「星なし分子雲」での観測研究は,分子の生成過程を一 部辿ることを可能にするとともに,その理解において最新の分子科学の知見の必要性をあらわにした. 本稿では,飽和有機分子と不飽和有機分子に焦点を当て,その詳細を紹介する.

Organic molecules in starless and star-forming cores

Nami Sakai¹

The formation of various interstellar molecules takes place in so-called molecular clouds, where interstellar ultraviolet (UV) radiation is shielded by themselves. Because stars are formed in interstellar clouds, discovering what kind of species are formed and how they are formed is a fundamental and important step in understanding the chemical origin of the Solar System. Owing to sensitivity improvements and new techniques in spectroscopic observations, it is possible to detect COMs as well as various rare isotopic species, even in cold starless clouds. Observational studies of molecules in cold molecular clouds, where environmental conditions are relatively easy to define, have even enabled us to discover how these species are formed. However, these studies have also enabled us to recognize that there is a significant lack of knowledge in molecular science. In this paper, recent observational results of various organic molecules at the molecular cloud scale are summarized along with the current issues we face in understanding their formation mechanisms.

キーワード: 星間分子雲, 星間分子, 原始星エンベロープ, 有機分子, 電波観測 molecular cloud, interstellar molecule, protostellar envelope, organic molecule, radio observation

1. はじめに

星は星間空間に漂うガスや塵が自らの重力で集まって 生まれる.星間分子雲と呼ばれる巨大な雲の中で,100 万年から1000万年をかけて生み出される新しい恒星や 惑星系はどのような原始環境(化学組成)にあるのだろ うか.星が誕生する前の冷たい分子雲は,それらを考え る上で極めて重要な情報を与えてくれる.

様々な分子の存在量を探るには、電波による高感度観 測が必要であり、特に「複雑な」分子を検出するには時 として数10から100時間もの積分観測を要する.ここ で、複雑な分子とは原子6個以上から構成される分子を 指す.しかし、近年の急速な技術進歩により、一度に観 測できる周波数帯域が広がり、また、受信機の感度も格

e-mail: nami.sakai@riken.jp 1) 理化学研究所 RIKEN, Wako, Japan 段に上がったことで,星なし分子雲コアのような比較的 低密度な領域であっても様々な分子のスペクトル線が検 出できるようになった.

本稿では、最近の観測で明らかになってきた、星が誕 生する前の低温・低密度な領域(星なし分子雲コア)、お よび原始星をとりまく暖かなエンベロープガス中におけ る有機分子の生成について紹介する.

2. 複雑な有機分子の起源

2.1. 星間空間における分子生成

原始星誕生の場である星間分子雲の主成分は水素分子 である.しかし,微量ながらも様々な分子がその中で生 成されていることが主に電波望遠鏡による分子の回転ス ペクトル線観測によって明らかとなってきた.星間雲の 密度が低い(1-10² cm⁻³程度以下)間は,星間紫外線に よる光解離が勝るため分子生成が阻害され,炭素や酸素 など様々な元素も,イオン・あるいは中性原子として存 在する.密度が上がり,紫外線が雲の外郭で遮断される と,ようやく多様な分子が生成され始める.ただし,極 低密度下であるため,生成過程においては,3体反応や 吸熱反応などはおこらず,イオン分子反応やラジカル・ ラジカル反応などを通してゆっくりと様々な分子が生成 されていく.

例えば、イオン分子反応 (e.g., Herbst, 1981; Herbst and Leung, 1989)の鍵となるイオン H₃+ と酸素原子や 炭素原子との反応を通して, OH ラジカルや CH ラジカ ルが作られる.数10万年から100万年の時間をかけて ゆっくりと作られたこれらのラジカルは、さらに他の酸 素原子や炭素原子と反応し、比較的安定な一酸化炭素分 子となっていく(e.g., Suzuki et al., 1979; Suzuki et al., 1992; Yamamoto, 2017). 低密度環境下であるため、こ のように化学平衡に達するための時間が非常に長く、分 子雲コアの中で重力収縮により原始星が誕生する時間ス ケールと同じかあるいはそれよりも長い、このため、分 子雲に含まれるガスは化学的に非平衡状態にあり、時間 によってその組成が変化していく. 実際, 重力によりガ スや塵を集め始めたばかりの若い分子雲を観測すると, 中性炭素原子 C と一酸化炭素分子 CO の分布をカバー するように、OH ラジカルや CH ラジカルが分布してい る様子が見られる (Maezawa et al., 1999; Sakai et al., 2012; Ebisawa et al., 2019).

この「非平衡の化学」のために, 雲の進化段階(紫外 線遮断からの時間)によって, その化学組成は, たとえ 温度や密度が似た環境下であっても異なり得る. 上記の 観測例,おうし座の星形成領域 HCL 2 においては,南側 領域でまだ化学進化が進んでいないため,中性炭素原子 の微細構造スペクトル線が強く検出される.一方,北側 領域では一酸化炭素分子が強く検出される(Maezawa et al., 1999). OH ラジカルや CH ラジカルは,まだ多く が原子の状態にある希薄な星間雲と分子雲の双方をト レースできることから,化学組成進化のステップの1つ というのみならず,CとCOの存在量比率と同様,分子 雲コアの形成を探るツールとしても用いることができる (Ebisawa et al., 2015). このようにして生成された CO 分子は,水素分子に次ぐ星間分子雲の主要分子として, その後の有機分子生成の鍵となる.

2.2. 気相反応と表面(固相)反応

星間分子雲では、密度が上がったとはいえ依然として 10⁴-10⁶ cm⁻³ 程度と低く、CO分子などが出すスペクト ル線による冷却効果のために温度も~100 K から~10 K ヘ下がっていく(e.g., Ebisawa et al., 2015).極低温極低 密度環境下におかれた CO分子は、それ自身が He⁺ な どと反応して再度 C⁺ に戻り、C⁺ を起点とした気相反 応の主役になるとともに、CO分子のまま星間塵に次第 に吸着されていく(Caselli et al., 1999).星間雲にはシリ ケートや炭素質の固体微粒子が質量の1%程度含まれて おり、分子がそれにぶつかると凍結してしまうからであ る、その結果、星が誕生する前の冷たい分子雲コアなど においては、気相反応と固相反応が関連しつつも別々に 進んでいくこととなる.

気相反応では、水素分子との反応により順次水素化さ れた炭素原子が CH5+ イオンとなり、電子との再結合・ さらなる C⁺ などとの反応などによって、比較的不飽和 な有機分子が生成されていくと考えられている (e.g., Sakai and Yamamoto, 2013; Yamamoto, 2017). 星間空 間に特徴的に存在する CCH や C₄H などの炭素鎖分子も このような気相での反応を経て生成されていく (図1). 気相反応では、水素化は水素分子とのイオン分子反応で 起こるが、その過程の中で特に安定なイオンが存在し、 そこからは水素化が進まなくなる.たとえば、C₂H₃+, C₃H₃+ が安定なイオンの例である.そのため,炭素原子 を起点とする反応系においては、炭素鎖分子のような不 飽和な分子が豊富に生成することになる. 実際. 炭素鎖 分子は冷たく若い(炭素原子が原子のまま豊富に存在す る)分子雲コアにおいて非常に豊富に生成されており、 これもまた、他の分子との比から分子雲コアの進化の目 安を知るツールとして用いられている (e.g., Suzuki et al., 1992; Benson et al., 1998; Hirota et al., 2009; Marka et al.,



図1:炭素から始まる化学反応経路の模式図(Sakai and Yamamoto 2013を改変) WCCC(4章参照)では、右上のCH4を起点とした反応の効率化が期待される。

2012). 前述のおうし座分子雲 HCL 2 領域はその典型例 であり,その中でも TMC-1 (CP) と呼ばれる星なし分 子雲コアは,星間空間において様々な不飽和有機分子の 存在を探る代表天体となっている (e.g., McGuire et al., 2018).

一方, 星間塵へ吸着した原子や分子について, 後から 降り積もる水素原子による付加反応が順次起こる. たと えば, 星間塵表面において, 酸素原子 O は水分子 H₂O, 炭素原子はメタン CH4, CO 分子はホルムアルデヒド H₂CO を経てメタノール CH₃OH となる. このようにし て作られる水や"飽和"有機分子は, 原始星が誕生して暖 められたり, 原始星からの双極分子流(アウトフロー) による衝撃などにより気相へ出てくるまで, 基本的には 星間塵に凍りついたまま保存されることとなる.

実際,L1157B1 のような,双極分子流と周囲の星なし 分子雲が衝突した場所や (e.g., Bachiller et al., 1995; Arce et al., 2008; Sugimura et al., 2011),高温下にある大質量 星形成領域 (e.g., Cummins et al., 1986; Blake et al., 1987), IRAS16293-2422 や NGC1333 IRAS4A のような 低質量原始星まわりの円盤形成領域 (e.g., Cazaux et al., 2003; Bottinelli et al., 2004; Bottinelli et al., 2007; Oya et al., 2016) において,CH₃OH を始めとした様々な飽和有 機分子が星間塵から昇華してきているとみられ,周囲よ り増量した状態にあることが観測により明らかとなって いる.

3. 冷たい分子雲コアの化学

しかし,近年,大きな問題が2つ,顕在化している. 一つは,CCHを始めとした不飽和有機分子の生成過程 におけるラジカルなど中性分子同士の反応の重要性であ り,もう一つは冷たい星なしコアにおける気相中の飽和 有機分子の存在である.

3.1. 不飽和有機分子の生成過程

これまで,2.2節のように主にイオン分子反応による 不飽和炭素分子の生成が考えられてきた.一方,近年, 観測的視点から,それ以外の生成過程の寄与が議論され つつある.

例えば、HC₃N 分子の 3 つの ¹³C 同位体種(H¹³CCCN, HC¹³CCN, HCC¹³CN:特段記載のない限り C は ¹²C を意 味する)の観測から、HC₃N に対する同位体比を調べ、 その比が同位体種によって異なること(たとえば TMC-1 ではH¹³CCCN, HC¹³CCN, HCC¹³CN=1:1:1:1.4) から、HC₃N 分子が C₂H₂ と CN の反応によって主に作ら れている可能性が指摘されている(Takano et al., 1998; Taniguchi et al., 2016; Araki et al., 2016). HC₃N 分子の 生成過程としては、C₃H₃⁺ + N や C₃H₂⁺, C₃H₂ を介した イオン分子反応の重要性が実験室実験(Knight et al, 1986)や理論計算(Herbst et al, 1983)などからも議論 されていたが、予測に反して中性分子同士の反応が重要 である可能性が、様々な領域での同位体種観測から指摘 され始めている. 12 C/ 13 C 比率は平均で77 程度と、星間 空間の一般的な値と比べるとやや高い結果であり、特に C₂H₂分子において ¹³C 同位体がやや希釈されているこ とがわかった.

一方、CCS分子などでも、同様の同位体比率から、S⁺+C₂H₂のような反応ではなくCS+CHというラジカル 同士の反応で生成している可能性が指摘されていた (Sakai et al., 2007). こちらは、C₂H₂ではなくCHとの 反応で炭素鎖が伸びる点が前者と異なる.しかし、やは り、中性分子同士の反応が重要な役割を果たしている可 能性が高い.

ただし、CCS分子のような不対電子対を持つフリーラ ジカルにおいては、その反応性の高さから、水素原子H を触媒とした同位体位置の交換反応(C*CS+H→*CCS +H)やS原子との反応による位置交換反応(C*CS+S →*CCS+S)など、分子の生成後の影響が否定できない ため、反応過程には未だに議論が残っている。

これに対し、吉田らは、最近、c-C₃H₂分子についても その同位体比を詳細に調べた(Yoshida et al., 2015). そ の結果、図2のように軸上の炭素が¹³C 同位体になった ものと、その他の位置の炭素が¹³C 同位体となったもの で、その比率が、有意に異なることが分かった. c-C₃H₂ 分子では CCS 分子などとは違い、生成後から同位体交 換反応を起こすのはその安定性からやや難しいと考えら れる. このため、やはり、生成過程を反映して同位体比 異常がおこっている可能性が高い. この分子でも、 c-C₃H₃+を経た反応経路がその主要生成過程として考え られてきたが、C₂H₂+CH のような中性—中性反応の重 要性がクローズアップされている.

同位体比の観測では、もうひとつ重要な点が指摘された。分子に含まれる¹³Cの割合が原子での割合と比べて

下がる「希釈」の問題である. CCS 分子においては, CCS/¹³CCS 比が 230 と驚くほど希釈していることが指 摘された. HC₃N でも希釈は部分的に見られており,ま た,その後の観測で,他の炭素鎖分子でも多くが ¹³C 同 位体の希釈を示していた (Sakai et al., 2013).

同位体比は様々な分子で求められているが、同位体比 率の測定においては、その存在量の少なさから、希少同 位体種の検出の難しさがしばし問題視される.しかし, 実際にはむしろ、主要同位体種の存在量を正しく求める ことのほうが難しいケースが多々ある。例えば、上述の c-C₃H₂分子の場合,吉田らは,比較的密度や温度が高く, 内部に原始星を含む分子雲コアL1527に対してライン サーベイ観測を行い、34本ものスペクトル線から c-C₃H₂の存在量を求めている(Yoshida et al., 2015, Yoshida et al., 2019). 存在量が多いために多くのスペク トル線が光学的に厚いので(スペクトル線強度が飽和し ている状態),正しい存在量を反映しない.このために, ラインサーベイのような広い帯域をくまなく測定する観 測が必要となる. それにより光学的に厚いスペクトル線 から比較的低くなる遷移のスペクトル線まで多くのスペ クトル線を測定し、その強度を総合的に解析することで 正しい存在量を求めることが可能となるからである. そ の結果,2種類の同位体種どちらにおいても,¹³C同位体 が大きく希釈していることがわかった.

¹³C が希釈されるメカニズムは Langeret al. (1984) に よって予測されていたが、これらの観測で観測的にも確 立されたと言える. 星間分子雲で主要な炭素の担い手で ある CO 分子については、低温下において 13 C++ 12 CO → 13 CO+ 12 C+ (Δ E=35 K) の同位体交換反応が効率よ く進行し、C+ の 13 C 同位体種が極端に少なくなってし まう. その結果、CO 分子を除き、C+ を起点として作ら れる分子のほとんどにおいて 13 C 同位体種が希釈された 状態となる. CO 分子は、星間分子雲において炭素原子 の主要な存在形態であるため、C+ から 13 C 同位体が CO 分子へ取り込まれたとしても 12 CO/ 13 CO 比率はさほど



図 2: c-C₃H₂ 分子のふたつの同位体

off-axis の¹³C 同位体種は,対称性によって通常, on-axis の¹³C 同位体種の2倍の存在量を示すが, それ を考慮しても, on-axis の¹³C 同位体種の存在量が有意に少ない(希釈している)ことがわかった. 変わらない. すなわち, この希釈度合を用いることで, C⁺ を起源とする分子と CO を起源とする分子を区別す ることができる可能性がある.

実際,もっとも単純な飽和有機分子であるメタノール 分子 CH₃OH を典型的な星なし分子雲コア TMC-1 (CP) で観測した結果,その比率は 62 ± 10 と希釈は起こって おらず,このことはメタノール分子が CH₃+ +H₂O→ CH₃OH₂+ +h_v で作られた CH₃OH₂+ の再結合で生成し たのではないことを示唆する.むしろ,一酸化炭素分子 CO を経て星間塵上で CH₃OH が生成された可能性が高 いと考えられる (Soma et al., 2015).今後,炭素鎖分子 のような不飽和有機分子だけでなく飽和有機分子でも同 位体種を用いた星間空間での実際の生成過程の検証が進 むことを期待したい.

3.2. 冷たい星なしコアの飽和有機分子

2.2 節に記したように、CH₃OH などの飽和有機分子 は特に星形成領域における特徴的分子として知られてき た. 近傍系外銀河などで、星形成活動の有無を判断する 材料として使われているケースもある.一方で, CH₃OH のスペクトル線は、冷たい星なしコアであって も弱いながら検出されてきた、その結果、星なしコアに おける CH₃OH の起源として, 3.1 節に示したような気 相反応の寄与も議論の対象となってきた.しかし、同位 体比観測から指摘されたように、冷たい星なし分子雲コ アにおいても CO 分子経由の生成過程, すなわち, 星間 塵へ吸着した CO 分子から水素付加反応によりできた可 能性が高いことがわかってきた.気相反応では反応分岐 比の問題で CH₃OH が生成されないことも実験室実験か ら別途指摘されており(Geppert et al., 2006), 星間塵表 面反応によって作られたものが、冷たい分子雲中にもか かわらず気相にでてきている可能性が高まった. しか し、冷たい分子雲では、原始星のような熱源やアウトフ ローによる衝撃波などがないため、氷が暖められて蒸発 したり、衝撃波でスパッタされたりして気相へ出てきた とは考えられない. その原因としては、宇宙線を起因と した紫外線 (Cosmic-ray induced UV) によって星間塵表 面からでてくる可能性なども議論されているが、星間塵 表面反応において生じた反応の余剰エネルギーによっ て、塵(氷)表面から脱離したものである可能性が高い と考えられる (e.g., Garrod et al., 2007).

いずれにせよ, CH₃OH が星間塵表面における CO 分 子の水素化によって生成されることはおそらく間違いな い. その際, さらに興味が持たれるのが, より複雑な有 機分子の生成が起こるかどうかである. 最近, 相馬らは, TMC-1 (CP) および, そのすぐ近傍のメタノール分子が 多い場所 TMC-1 (MP) において高感度観測を行い、ア セトアルデヒド分子 CH₃CHO を検出した (Soma et al. 2018). TMC-1 (CP) では、CH₃OH のスペクトル線は、 その分布に由来して2つの速度(周波数)成分が検出さ れる(図3).太陽系に対してわずかに異なる速度を持つ 雲が望遠鏡のビームの大きさの中にあるためにこのよう に観測されている.一方で,TMC-1 (CP) において,炭 素鎖分子のような明らかに気相反応由来である分子種 は、同じくふたつの速度成分を示すが、そのずれは非常 に小さく, CH₃OH 分子のふたつの速度成分の間におさ まるほどである。他の気相由来分子からのスペクトル線 も同様に細いスペクトル線幅を示すことから、スペクト ル線の形を利用することで、純粋に気相で生成されたも のであるか、CH₃OH のように星間塵表面反応に起因す るものであるかをある程度判別することが可能である. CH₃CHO 分子は、明らかに CH₃OH と似たスペクトル線 の形状を示しているため、表面反応で生成されたか、あ るいは表面反応で生成された CH₃OH などの分子から気 相反応で生成されたものである可能性が高い、さらに、 TMC-1 (MP) においては、HCOOCH₃分子や (CH₃)₂O 分子も検出された. CH₃CHO と違い, これらの有機分子 はホットコアやホットコリノと呼ばれる大質量原始星あ るいは小質量原始星まわりの暖かい領域で主に生成され ると考えられてきた.しかし、近年、アウトフローと原 始星から離れた冷たい場所にある雲がぶつかっている領 域(L1157B1 など)でもこれらの分子が検出されたこと から (Arce et al., 2008; Sugimura et al., 2011), 冷たい領 域においても星間塵表面で生成されている可能性が指摘 されてきた. 冷たい分子雲である TMC-1 (MP) での HCOOCH₃分子や (CH₃)₂O分子の検出,そして CH₃OH が強く検出された速度成分のみで検出されたことは、こ れらの分子が星間塵上で作られたか、あるいは気相に出 てきた CH₃OH を親分子として作られたかのどちらかを 示唆する.近年.他の冷たい分子雲でも CH₃OH や複雑 な有機分子の検出,そして炭素鎖分子や CS など気相由 来分子との分布の違いなどが報告されており(Bacmann et al., 2012; Jimenez-Serra et al., 2016), その生成過程に 注目が集まっている.

星間塵表面において、どのような形でどのくらいのエ ネルギーを得たどのような分子が壊れずにそのまま脱離 するのか、そのような確率がどれほど高いのかなど、分 子レベルでの脱離過程の理解が今後必須である.



図3: 星なし分子雲における有機分子のスペクトル線(Soma et al. 2018 を改変)
 (左) TMC-1(CP)における CH₃OH 分子と CH₃CHO 分子のスペクトル線の比較.
 (中) TMC-1(MP)における CH₃OH 分子と CH₃CHO 分子のスペクトル線の比較.
 (右) TMC-1(MP)における HCOOCH₃ 分子,(CH₃)₂O 分子のスペクトル線
 灰色線で比較のための CH₃OH 分子のスペクトル線を示す.CH₃OH 分子や CH₃CHO 分子のスペクトル線は,気相反応由来分子である HC₇N と明らかに異なる速度の成分を示す.

4. 原始星エンベロープの化学

最後に,星なし分子雲で見られた化学進化がその後ど のように星・惑星形成領域へと伝播していくのかについ て議論したい.

3章で述べたように、冷たい星なし分子雲においては、 C⁺ を起点とする気相反応が効率よく進み、炭素鎖分子 のような不飽和有機分子が豊富になると考えられる. 飽 和有機分子は、TMC-1 (MP) のように、生成されはする もののその存在量比はホットコアやホットコリノなど星 形成領域のものと比べると2桁程度以上少ない. 星形成 領域では、ほとんどの炭素が COの形で固定され、また、 密度上昇とともにイオン化率も下がっていくことから, CO分子の存在量が圧倒的に高くなる. 温度が 20 K よ りも低いうちは、星間塵に CO 分子は吸着されて出てこ ない.一方、温度上昇とともに水素原子の吸着が少なく なると、星間塵表面上に豊富になった CH₃O など水素化 されたラジカルからの飽和有機分子生成も効率よく起こ るようになると期待される. 実際, 2003年にへびつかい 座の IRAS16293-2422 で HCOOCH₃ 分子や (CH₃)₂O 分 子などが検出されて以降 (Cazaux et al., 2003),

NGC1333IRAS4A/4B など他の原始星まわりからも同様 に検出され(Bottinelli et al., 2007; Sakai et al., 2006), ど の原始星まわりでも同様にこれらの分子が豊富であると 思われた.

しかし、おうし座のL1527分子雲コアにある原始星 IRAS04368+2557においては、高感度観測にもかかわら ずそれらの分子は検出されなかった。その後の観測によ り、L1527では星形成領域であるにもかかわらず飽和有 機分子は非常に少ない一方で、炭素鎖分子や c-C₃H₂ な どの不飽和有機分子、なかでも比較的短い炭素鎖をもつ ものが豊富であることがわかった。L1527においては、 原始星まわりの半径 500-1,000 au 程度の比較的暖かい 領域(温度 25 K 程度)で星間塵から CH₄ が蒸発し、CH₄ を起点とした不飽和有機分子の気相中での再生成 (Warm Carbon-Chain Chemistry: WCCC)が起こって いる可能性が高いことが、炭素鎖分子の組成や分布、温 度 な ど か ら わ か っ た (Sakai et al., 2010; Sakai and Yamamoto, 2013).

ここで問題となるのは, なぜ, この天体では, CH4 を 起点とした炭素鎖分子の再生成が起こり得るのか,また, なぜ L1527 では CH3OH や HCOOCH3 などの有機分子 が少ないのかということである.前述の IRAS16293-2422 や NGC1333IRAS4A においては, CCH や c-C₃H₂ などは非常に少なく,再生成はそれほど効果的ではない ように見える.この違いの原因として最も有力なのが, 星間塵の組成の違いである.

2.2節で述べたように、星間塵への分子の吸着(凍結) は、分子雲の温度が低い星なしコア時代から始まる、希 薄な星間雲から密度が上がると共に、分子のスペクトル 線により雲の温度は10K程度まで下がっていく、その 過程を起点として、分子の星間塵への吸着も始まる、し かしながら、星間紫外線によって分子の破壊が起こる希 薄な星間雲から、比較的密度の高い分子雲が形成され、 そこでさらに重力収縮が始まり、原始星が形成されるま での時間は、その環境によって異なり得る、分子雲形成 からすぐに重力収縮により原始星が誕生する場合もあれ ば、周囲の星の影響などにより乱流が卓越し、重力収縮 が始まるのが遅い場合もあるだろう.炭素原子 C から COが生成されるのにかかる時間は100万年程度である が、重力収縮が始まったコアから原始星が誕生する時間 は数10万年程度と短い.従って、重力収縮が始まる時 点で、気相中の炭素原子と CO 分子の存在量比率は、天 体によってやや違ってよい. それらの原子・分子が星間 塵に吸着後、星間塵上では水素化反応が進み、それぞれ CH₄と CH₃OH が生成される. 前者の場合 WCCC を引 き起こし,後者の場合飽和有機分子が豊富となる.たと えば、外圧の効果などにより母体となる分子雲形成から すぐに重力収縮を起こして原始星が誕生すれば, WCCC が起こりやすいだろう. 逆に、分子雲形成から時間が 経ってから、あるいは他の原始星が先に誕生するなど数 世代後に雲の中で重力収縮が始まって原始星が誕生した 場合, 飽和有機分子に富んだ天体となる可能性が高い.

このように飽和有機分子に恵まれる原始星をホットコア 天体,あるいは、ホットコリノ天体と呼ぶ。

最近,ペルセウス座分子雲において,一定量のガス質 量と明るさを持つ原始星天体すべてに対する化学サーベ イを行った(Higuchi et al., 2018).同じ分子雲の中で誕 生した原始星であるにもかかわらず,そのエンベロープ の化学組成を調べると,WCCC天体に近いものからホッ トコリノ天体に近いものまで,大きな多様性があること が明らかになった(図4).ここでは,CCHやc-C₃H₂を WCCC天体の指標,CH₃OHをホットコリノ天体の指標 として,その比を取っている.この比は天体ごとで大き くばらつくこと,さらに,飽和有機分子に富んだ天体は 主に母体となる分子雲の中心付近で誕生しやすいことな どから,上記の仮説が少なくとも原因の一つである可能 性が高まった.

上記の一連の結果は,原始星誕生の際の化学組成に多様性がありえることを明瞭に示した点で意義が大きい. ここでは不飽和有機分子と飽和有機分子という軸での多様性について議論したが,原始星の誕生過程においては,他にも多様性を生む原因があって不思議ではなく,どのような化学組成の天体がどのような環境や物理進化過程において誕生するのか,その全貌の解明が,私達の太陽系の物質的起源を知る上でも極めて重要である.

5. 今後の展望

近年,観測感度の向上により,複雑な有機分子やそれ らの同位体すらも検出可能となっている.また,星なし 分子雲 TMC-1 (MP) での HCOOCH₃の検出のように, 例え少量の存在であっても,複雑な分子が検出できるよ うになった.スペクトル線の形状や同位体比率,分子分





34 個の若い原始星のエンベロープ(5,000 au 程度)において、CCH 分子と c-C₃H₂ 分子の存在量はよい相関(相関係数0.88)を示 すが、それらと CH₃OH の比では 2 桁ものばらつき(それぞれ相関係数0.01、および0.1)を示す.(Higuchi et al., 2018 を改変)

布をつぶさに調べ上げることで,検出された分子の生成 過程にまで踏み込んだ議論ができるようになった.その 一方で,様々な反応における反応効率や分岐比,反応バ リア,表面反応,表面からの脱離メカニズムなど,多岐 にわたる分子科学の詳細な情報が欠けていることも明ら かになりつつある.それらの情報なくして,星間空間で 起こっている化学反応の実態を理解することは難しい. 今後,宇宙における化学進化を追うためには,分子科学 分野と協力して研究をすすめていくことが必要だろう.

観測的にも,原始星エンベロープで発見された化学的 多様性が,惑星系形成領域にどのようにもたらされてい くのか,高分解能での観測的研究も待たれる.惑星系形 成領域での多様性の理解は,惑星の化学的多様性の理解, すなわち原始地球環境の化学的起源とも直結する重要な 課題である.今後,さらなる高感度観測や大規模サーベ イなどでこれらが明らかになっていくと期待される.

謝辞

本稿執筆にあたって,特に,おうし座分子雲 TMC-1 における有機分子観測に尽力した相馬達也氏,L1527 に おける同位体比観測およびラインサーベイ観測に尽力し た吉田健人氏,冷たい分子雲での分子進化プロセス解明 において,観測・議論など様々な面で多大なご協力をい ただいた渡邉祥正氏,酒井剛氏,そして山本智先生に感 謝したい.

なお、筆者は、文部科学省 科学研究費 新学術領域 研究(25108005)、JSPS 科学研究費 基盤研究(C) (25400223)、基盤研究(B)(16H03964)、基盤研究(S) (18H05441)、および JSPS 二国間交流事業フランスとの 共同研究からの支援を受けている。

参考文献

- Araki, M., S. Takano, N. Sakai et al. (2016) Precise Observations of the ¹²C/¹³C Ratios of HC3N in the Low-Mass Star-Forming Regin L1527. Astrophys. J., 833, 291.
- Arce, H. G., J. Santiago-García, J. K. Jørgensen, M. Tafalla, and R. Bachiller (2008) Complex Molecules in the L1157 Molecular Outflow. *Astrophys. J.*, 681, L21–L24.
- Bachiller, R., S. Liechti, C. M. Walmsley, and F. Colomer (1995) Methanol Enhancement in Young Bipolar Outflows. *Astron. Astrophys.*, 295, L51–L54.
- Bacmann, A., V. Taquet, A. Faure, C. Kahane, and C. Ceccarelli (2012) Detection of Complex Organic Molecules in a Prestellar Core: A New Challenge for Astrochemical

Models. Astron. Astrophys., 541, L12.

- Benson, P. J., P. Caselli, and P. C. Myers (1998) Dense Cores in Dark Clouds. XI. A Survey for N₂ H⁺, C₃ H₂, and CCS. *Astrophys. J.*, **506**, 743–757.
- Blake, G. A., E. C. Sutton, C. R. Masson, and T. G. Phillips (1987) Molecular Abundances in OMC-1: The Chemical Composition of Interstellar Molecular Clouds and the Influence of Massive Star Formation. *Astrophys. J.*, **315**, 621-645.
- Bottinelli, S., C. Ceccarelli, R. Neri, et al. (2004) Near-Arcsecond Resolution Observations of the Hot Corino of the Solar-Type Protostar IRAS 16293-2422. Astrophys. J. Lett., 617, L69–L72.
- Bottinelli, S., C. Ceccarelli, J. P. Williams, and R. Lefloch, (2007) Hot corinos in NGC 1333-IRAS4B and IRAS2A. *Astron. Astrophys.*, **463**, 601–610.
- Caselli, P., C. M. Walmsley, M. Tafalla, L. Dore, and P. C. Myers (1999) CO Depletion in the Starless Cloud Core L1544. Astrophys. J., 523, L165–L169.
- Cazaux, S., A. G. G. M. Tielens, C. Ceccarelli et al. (2003) The Hot Core around the Low-Mass Protostar IRAS 16293– 2422: Scoundrels Rule! Astrophys. J. Lett., 593, L51–L55.
- Cummins, S. E., R. A. Linke, and P. Thaddeus (1986) A Survey of the Millimeter-Wave Spectrum of Sagittarius B2. *Astrophys. J. Suppl.*, **60**, 819–878.
- Ebisawa, Y., H. Inokuma, N. Sakai, K. M. Menten, H. Maezawa, and S. Yamamoto (2015) OH 18 cm Transition as a Thermometer for Molecular Clouds. *Astrophys. J.*, 815, 13.
- Garrod, R. T., V. Wakelam, and E. Herbst (2007) Non-thermal desorption from interstellar dust grains via exothermic surface reactions. *Astron. Astrophys.*, 467, 1103–1115.
- Geppert, W. D., M. Hamberg, R. D. Thomas et al. (2006) Dissociative recombination of protonated methanol. *Faraday Disuss.*, **133**, 177–190.
- Herbst, E. (1981) Can negative molecular ions be detected in dense interstellar clouds? *Nature*, **289**, 656–657.
- Herbst, E. (1983) Ion-molecule synthesis of interstellar molecular hydrocarbons through C₄H: toward molecular complexity. *Astrophys. J. Suppl.*, **53**, 41–53.
- Herbst, E. and C. M. Leung (1989) Gas Phase Production of Complex Hydrocarbons, Cyanopolyynes, and Related Compounds in Dense Interstellar Clouds. Astrophys. J. Suppl., 69, 271–300.
- Higuchi, A. E., N. Sakai, Y. Watanabe et al. (2018) Chemical Survey toward Young Stellar Objects in the Perseus Molecular Cloud Complex. Astrophys. J. Suppl., 236, 52.
- Hirota, T., M. Ohishi, and S. Yamamoto (2009) A Search for Carbon-Chain-Rich Cores in Dark Cloud. Astrophys. J., 699, 585–602.
- Jimenez-Serra, I., A. I. Vasyunin, P. Caselli et al. (2016) The Spatial Distribution of Complex Organic Molecules in the L1544 Pre-stellar Core. Astrophys. J. Lett., 830, L6.
- Knight, J. S., C. G. Freeman, M. J. McEwan et al. (1986)

Production and loss of HC₃N in interstellar clouds - Some relevant laboratory measurements. *Mon. Not. Roy. Astron. Soc.*, **219**, 89–94.

- Langer, W. D., T. E. Graedel, M. A. Frerking, and P. B. Armentrout (1984) Carbon and oxygen isotope fractionation in dense interstellar clouds. *Astrophys. J.*, 277, 581–604.
- Maezawa, H., M. Ikeda, T. Ito et al. (1999) Large-Scale Mapping Observations of the C I ³P₁-³P₀ Line toward Heiles Cloud 2 in the Taurus Dark Cloud. Astrophys. J., 524, L129–L132.
- McGuire, B. A., A. M. Burkhardt, S. Kakenskii et al. (2018) Detection of the aromatic molecule benzonitrile (c-C₆H₅CN) in the interstellar medium. *Science*, **359**, 202–205.
- Marca, C., K. Schreyer, R. Launhardt, D. A. Semenov, and Th. Henning (2012) Tracing the evolutionary stage of Bok globules: CCS and NH₃. Astron. Astrophys., 537, A4.
- Oya, Y., N. Sakai, A. Lopez-Sepulcre et al. (2016) Infalling-Rotating Motion and Associated Chemical Change in the Envelope of IRAS16293-2422 Source A Studied with ALMA. Astrophys. J., 824, 88.
- Sakai, N., T. Sakai, and S. Yamamoto (2006) Detection of HCOOCH₃ toward a Low-Mass Protostar, NGC1333 IRAS 4B. Publ. Astron. Soc. Jpn., 58, L15–L18.
- Sakai, N., M. Ikeda, M. Morita et al. (2007) Production Pathways of CCS and CCCS inferred from their ¹³C Isotopic Species. *Astrophys. J.*, **663**, 1174–1179.
- Sakai, N., T. Sakai, T. Hirota, and S. Yamamoto (2010) Distribution of Carbon—Chain Molecules in L1527. Astrophys. J., 722, 1633–1643.
- Sakai, N., H. Maezawa, T. Sakai, K. M. Menten and S. Yamamoto (2012) CH Radio Emission from Heiles Cloud 2 as a Tracer of Molecular Cloud Evolution. *Astron. Astrophys.*, 546, A103.
- Sakai, N. and S. Yamamoto (2013) Warm Carbon-Chain Chemistry. Chem. Rev., 113, 8981–9015.

Sakai, N., T. Sakai, T. Hirota et al. (2014) Change in the

Chemical Composition of Infalling Gas Forming a Disk around a Protostar. *Nature*, **507**, 78–80.

- Soma, T., N. Sakai, Y. Watanabe, and S. Yamamoto (2015) Methanol in the Starless Core, Taurus Molecular Cloud-1. Astrophys. J., 802, 74.
- Soma, T., N. Sakai, Y. Watanabe, and S. Yamamoto (2018) Complex Organic Molecules in Taurus Molecular Cloud-1. Astrophys. J., 854, 116.
- Sugimura, M., T. Yamaguchi, T. Sakai et al. (2011) Early Results of the 3mm Spectral Line Survey toward the Lynds 1157 B1 Shocked Region. *Publ. Astron. Soc. Jpn.*, 63, 459– 472.
- Suzuki, H. (1979) Molecular Evolution in Interstellar Clouds. I: Ion Chemistry in Dense Clouds. Prog. Theor. Phys., 62, 936–956.
- Suzuki, H., S. Yamamoto, M. Ohishi et al. (1992) A Survey of CCS, HC₃N, HC₅N, and NH₃ toward Dark Cloud Cores and their Production Chemistry. *Astrophys. J.*, **392**, 551.
- Takano, S., A. Masuda, Y. Hirahara, et al. (1998) Observations of ¹³C Isotopomers of HC₃N and HC₅N in TMC-1: Evidence for Isotopic Fractionation. *Astron. Astrophys.*, **329**, 1156– 1169.
- Taniguchi, K., M. Saito, and H. Ozeki (2016) ¹³ C Isotopic Fractionation of HC₃N in Star-Forming Regions: Low-Mass Star-Forming Region L1527 and High-Mass Star-Forming Region G28.28-0.36. Astrophys. J., 830, 106.
- Yamamoto, S. (2017) Introduction to Astrochemistry: Chemical Evolution from Interstellar Clouds to Star and Planet Formation. Springer Japan, Tokyo.
- Yoshida, K., N. Sakai, T. Tokudome et al. (2015) Abundance Anomaly of the ¹³C Isotopic Species of c-C₃H₂ in the Low-Mass Star Formation Region L1527. Astrophys. J., 807, 66.
- Yoshida, K., N. Sakai, Y. Nishimura et al. (2019) An Unbiased Spectral Line Survey Observation toward the Low-Mass Star-Forming Region L1527. *Publ. Astron. Soc. Jpn.*, **71**, S18.

円盤形成領域の有機分子

大屋 瑶子1)*

2019年10月30日受付, 2019年10月31日受理

近年,電波望遠鏡の感度と解像度の向上により,原始星円盤形成領域の化学組成の分布や,天体間 での多様性が明らかにされつつある.若い低質量原始星天体で知られていた化学的多様性が円盤形成 領域まで持ち込まれていることが示され,また単一天体内でも,エンベロープガスから円盤にかけて, ガスの化学組成が急激に変化する様子が見られた.その中で,エンベロープガスでは炭素鎖分子に富 む warm carbon-chain chemistry の特徴を示し,円盤形成スケールでは飽和有機分子に富む hot corino の特徴を示す天体 (hybrid 天体)が,化学進化の標準的なケースであることがわかってきた.これ らの化学的描像は,星形成に伴う化学進化を理解する端緒になると期待される.

Organic molecules in disk-forming regions

Yoko Oya¹

Thanks to recent improvements in radio telescopes, chemical structures in disk-forming regions have since been revealed. It is known that young low-mass protostellar sources show chemical diversity on the protostellar core scale. The two representative cases are hot corino sources rich in saturated COMs and warm carbon-chain chemistry (WCCC) sources rich in unsaturated carbon-chain molecules. Such chemical diversity on the protostellar core scale has recently been found to be delivered to disk-forming regions. Moreover, the chemical composition of the gas drastically changes from an infalling envelope to a rotating disk in each source. The hot corino sources and the WCCC sources seem to be the distinct cases, and the hybrid case is likely the standard one for chemical evolution in disk-forming regions; the infalling envelope gas is rich in unsaturated carbon-chain molecules (WCCC-like), whereas the rotating disk is rich in saturated COMs (hot corino-like). Both the chemical diversity and the chemical structure are interpreted in terms of the chemical evolution of grain mantle species. Methane formed by the hydrogenation of atomic carbon on dust grain evaporates in warm regions near protostars and effectively forms carbon-chain molecules. On the other hand, COMs formed from CO on dust grains evaporate in hot regions nearer to protostars. Their relative abundance is thus a key factor for chemical diversity, which is suggested to be a result of environmental effects in the prestellar core phase. These new illustrations of chemical structures will be an important clue to understanding chemical evolution during disk formation.

キーワード: 星形成, 原始星円盤, 低質量原始星, 有機分子, 化学進化 Star formation, Disk formation, Low-mass protostars, Organic molecules, Chemical evolution

1. はじめに

我々の住む太陽系のもつ豊かな物質的環境はどのよう にして作られたのだろうか? また,それは宇宙の中で ありふれたものなのだろうか? これらは,宇宙におけ る地球と太陽系の存在価値を問う基本的な問題である. これに答えるために,大きく分けて二つのアプローチが 行われてきた.一つは,地球を含む太陽系内の惑星や隕

^{*}連絡先

大屋 瑶子

東京大学大学院理学系研究科物理学教室

^{〒113-0033} 東京都文京区本郷 7-3-1

e-mail: oya@taurus.phys.s.u-tokyo.ac.jp

¹⁾ 東京大学大学院理学系研究科物理学教室

Department of Physics, The University of Tokyo, Tokyo, Japan

石を調べる考古学的な方法である.もう一つは,太陽と よく似た,より若い天体(太陽型/低質量原始星天体) を観測することで,太陽系の過去の姿を類推する方法で ある.近年,両者の研究が大きく進む中で,その接点が 見えつつある.

低質量(太陽型)原始星天体は、星間ガスが自己重力 により収縮することで形成される(図1).まず始めに、 分子雲コアが収縮し、核となる原始星を作る. 原始星の 重力によって落下するガスは、原始星の周りを回転しな がら、円盤状の構造を作る(原始星円盤). その後原始星 の進化が進むと、円盤構造の中で惑星系が作られる.し かし、この分子雲コアから惑星系形成に至る過程の中で、 いつ・どのようにして原始星円盤が形成されるのかにつ いては、未だ観測的にも理論的にも未開拓の領域として 残されている. 原始星円盤は, 将来の惑星系形成の場で ある原始惑星系円盤の母体である. そのため, 原始星円 盤の形成過程とそれに伴う物質進化の理解は、我々の住 む太陽系の起源を探る上で不可欠である. それらの研究 が立ち遅れてきた要因としては、円盤の形成領域が小さ く、また分子雲コアの奥深くに埋もれているため、観測 が長らく困難であったことが挙げられる.

近年,ALMA (Atacama Large Millimeter/submillimeter Array;大型電波干渉計アルマ)の登場により,円 盤形成領域の理解が急速に進みつつある.従来の10倍 に上る感度と空間解像度を用いた観測研究が可能になっ たことで,原始星の周りで円盤構造が形成されつつある 現場が直接捉えられるようになってきたからである.な かでも,円盤を構成するガスの化学組成の観測研究に よって,星間ガスから惑星系への物質進化の理解が進み つつある.とりわけ,有機分子の起源とその進化は,惑 星系のもつ物質的環境の理解に繋がる興味深いテーマの ーである.本章では,星形成に伴う物質進化の研究,と くに有機分子の観測研究について述べる.

2. 背景:分子雲コアにおける有機分子の観測研究

低質量原始星天体の形成領域がもつ物質的環境は,単 一の大口径電波望遠鏡を用いた観測研究によって明らか にされてきた.電波を使った観測研究では,天体が持つ ガスから放出される分子スペクトル線を検出すること で,原始星を取り巻くガスの化学組成を調べることがで きる.電波望遠鏡の性能の向上に伴い,星間空間では, 現在までに200種にも上る分子の検出が報告されている (理科年表:2018年7月現在).低質量原始星天体におい ても,多くの分子種が検出されており,2000年代からは 低質量原始星天体間で化学組成に多様性があることが認 識されるようになってきた.

Lefloch et al. (2018) は, IRAM 30 m (Institut de Radioastronomie Millimétrique) 望遠鏡を用いて,9天体 (うち,低質量原始星天体は4つ)に対する化学サーベイ を実施した (ASAI; Astrochemical Surveys At IRAM). 図2は,そのうち2つの低質量原始星天体 (NGC 1333 IRAS 4A および L1527)におけるスペクトル線の観測結 果を示す.この結果から,この二つの天体がもつガスの 化学組成が大きく異なっていることがわかる.すなわ ち,NGC 1333 IRAS 4A では CH₃OH などの飽和有機分 子の輝線が豊富に見られるのに対し,L1527 で観測され たスペクトル線には c-C₃H₂を始めとした不飽和な炭素 鎖関連分子の輝線が見られる.この2つの天体は,いず れも形成初期 (Class 0-I)の段階にある低質量原始星天



図1:低質量(太陽型)原始星天体の形成過程の概略図.分子雲コア(Starless core)は重力によって収縮し、核 となる原始星を作る(Class 0 天体).原始星の重力によって周囲のガスが落下するにつれ、原始星の周りに円盤 状のガスの構造(原始星円盤)が作られる(Class 0-I 天体).また、円盤とほとんど垂直な方向に、アウトフロー が吹き出す.その後、原始星の進化が進むと、ガス円盤(原始惑星系円盤)の中で惑星系が作られると考えられ ている(Class II-III 天体 /T-タウリ型星).本章では、原始星円盤の形成初期にあたる Class 0 から Class I の進 化段階にある天体の観測研究について述べる.

と言える. これらの化学的特徴はそれぞれ, hot corino chemistry および warm carbon-chain chemistry (WCCC) と呼ばれる (e.g., Ceccarelli, 2004; Bottinelli et al., 2004a; Sakai et al., 2008; Sakai and Yamamoto, 2013). 一方で, これらの化学的特徴は極端な例であることが指 摘されており, 他の多くの天体はこれら二種類の化学的 特徴の中間を示すことが報告されている (Hybrid 天体; Higuchi et al. 2018). こうした天体では, 飽和有機分子 と不飽和炭素鎖関連分子の両方の分子輝線が検出されて いる.

図2に示した分子スペクトル線の様子は、分子雲コア スケール(数1,000 au)における天体の化学組成を捉え たものである.このスケールで見られる化学的多様性 が、原始星形成過程に伴ってどのように進化し、また円 盤スケール(~100 au)の構造にどの程度持ち込まれる のかという問題は、惑星系における物質進化の初期条件 を決める重要な因子である.

3. 原始星円盤で観測された有機分子

近年, ALMA を用いた高感度・高空間解像度観測に よって, 原始星円盤のガスの化学組成が研究され始めて いる. これにより, 前述の分子雲コアスケールでの化学 的多様性が, 確かに円盤形成領域まで持ち込まれている ことがわかってきた. また, この領域でガスの化学組成 に急激な変化が起きていることが明らかになってきた. 以下では、若い低質量原始星天体の原始星円盤形成領域 における化学組成の多様性を4種に大別し、その化学的 描像について述べる.

3.1. Hybrid 天体

2章で述べたように,低質量原始星天体の多くは,hot corino chemistry と warm carbon-chain chemistry (WCCC)の中間の化学的特徴をもつことが報告されて いる(Higuchi et al., 2018). そのような化学的特徴をも つ天体の例として,低質量原始星天体 B335 および L483 が挙げられる.

B335 は、太陽系に比較的近い位置(距離 100 pc; Olofsson and Olofsson, 2009)に存在する孤立した Class 0 低質量原始星形成領域である.近年,原始星近傍の 10 au から 1,000 au スケールにおけるガスの化学組成の観 測結果が報告された(Imai et al., 2014, 2016).図 3 は, ALMA を用いて観測された B335 におけるスペクトル の様子である.原始星を取り巻くエンベロープガス (~500 au スケール)には、不飽和な炭素鎖関連分子 (CCH)の輝線が見られるのに対し、飽和有機分子の輝 線(例えば HCOOCH₃ や C₂H₅OH)はほとんど検出され なかった.一方で、原始星のより近傍(~10 au スケー ル)のガスでは、不飽和な炭素鎖関連分子の輝線は弱く、 複雑な飽和有機分子の輝線が豊富に検出された.すなわ



図2: 単一口径電波望遠鏡(IRAM 30 m 望遠鏡)を用いて観測された,低質量原始星天体のスペクトルの例(Lefloch et al., 2018).低質量原始星天体L1527は不飽和炭素鎖分子に富む warm carbon-chain chemistry 天体であり, IRAS 4A は複雑な飽和有機分子に富む hot corino 天体であることが知られている.



図3: ALMA を用いて観測された,低質量原始星天体 B335のスペクトル線(Imai et al., 2019).原始星の位置を中心とした, 直径500 au の範囲でのスペクトル(上段)と,直径10 au の範囲でのスペクトル(下段)を示す.青で示した不飽和な炭素 鎖関連分子は広がった分布を示すのに対し,赤で示した飽和有機分子はより原始星近傍に集中したコンパクトな分布をもつ ことがわかる.

ち, 原始星から離れた位置ではガスの化学組成は WCCCの特徴を示すのに対し, 原始星近傍では hot corino chemistry の特徴を示している.

もう一つの例はL483である.この天体は、わし座に 位置する Class 0 低質量原始星コアである. ALMA に よる観測の結果,B335と同様に、ガスの化学組成が hot corino chemistry の特徴 (100 au スケール) と WCCC の 特徴(1,000 au スケール)の両方を併せ持つことがわ かった (Oya et al., 2017). さらに、ガスの速度構造の解 析から,WCCCの特徴を示すガスは回転・落下するエン ベロープガスにあたるのに対し、hot corino chemistry の特徴を示すガスはエンベロープガスの内側の円盤形成 領域にあたることが指摘されている(Oya et al., 2017; 図 4). この天体は、従来の観測研究では WCCC 天体で あると考えられてきた (Hirota et al., 2009). これは, hot corino chemistry の特徴を示すガスは原始星近傍の 小さい領域(~100 au)に集中しており、広域の観測 (~7,000 au) ではより広がった WCCC の特徴を示すガ スを主に捉えていたためと考えられる. この天体でケプ ラー回転する原始星円盤が既に形成されているかはまだ 明らかでないが (Jacobsen et al., 2019), エンベロープガ スの最も内側でガスの化学組成が変化していることは, その後の円盤・惑星系形成に伴う化学進化の初期条件を 決定づける重要な現象と考えられる.

上記の2天体はいずれも、ガスの化学組成に hot corino chemistry と WCCC の両方の化学的特徴を併せ持つ ことがわかった. 重要なことは、これらの異なる化学的 特徴は、空間的に分離されるということである. この様

子を図5に示す.

3.2. Hot Corino 天体

低質量原始星天体 IRAS 16293-2422 は. Source A と Source B からなる連星系であり、いずれの Class 0 原始 星も hot corino 天体であることが知られている (Schöier et al., 2002; Ceccarelli, 2004). この天体は hot corino 天 体の「代表」として, その化学組成についてこれまで様々 な研究が行われてきた (van Dishoeck et al., 1995; Cazaux et al., 2003; Bottinelli et al., 2004b; Kuan et al., 2004; Caux et al., 2011; Pineda et al., 2012 など).近年, Jørgensen et al. (2012, 2016) はこの天体に対して ALMA を用いた詳細な化学サーベイ観測を実施し (Protostellar Interferometric Line Survey; PILS), グリ コールアルデヒドやエチレングリコールをはじめとし て、複雑な飽和有機分子 (complex organic molecules; COMs)の輝線をSource B で多種検出した. これらの 分子が気相中に豊富に存在する要因として、低温環境下 での塵表面反応によって一酸化炭素(CO)を素に作られ, 原始星近傍での温度上昇のためにガス中に放出されてい ることが考えられる.これらの飽和有機分子の他, ALMA の高い感度を活用して、様々な分子輝線の検出 が報告されており (CH₃Cl, HONO; Acharyya and Herbst, 2017, Coutens et al., 2019 など), この天体は化学的視点 から注目を集め続けている.

一方 Source A では, 原始星近傍のガスの物理構造と 化学組成の関係が明らかになった(Oya et al., 2016). そ の結果, 3.1 節で述べた B335・L483 と同様に, 回転・落



図 4: ALMA を用いた,低質量原始星天体 L483(*d* = 200 pc; Rice et al., 2006)における原始星近傍のガスの速度 構造の観測結果(Oya et al., 2017).

(a) SO 分子輝線の速度場(カラー)と連続波の分布(等高線;波長1.2 mm)の図. 原始星の位置に対して,北 側のガスは青方偏移,南側のガスは赤方偏移していることがわかる.この速度勾配は,原始星周りのガスの回転 構造を表す.

(b) SO 分子輝線の位置-速度図 (カラー). 横軸は図4(a) 中の矢印に沿った位置を表す. 青等高線は, ケプラー 回転するガス円盤のモデルの速度構造を表す. 円盤モデルの大きさは半径 100 au に設定した. 観測された SO 分子輝線の速度構造の特徴は, モデルによってよく表されている.

(c) (d) CS 分子輝線の位置-速度図 (カラー). (c) 黒等高線は,回転しながら落下するエンベロープガスのモデルの速度構造を表す. (d) 青等高線は,エンベロープガスの内側でケプラー回転するガス円盤のモデルの速度構造を表す (図4(b) に同じ).

図4(b),(c),(d)から,SO分子輝線は回転するガス円盤を捉えるのに対し,一方CS分子輝線は回転円盤とその周りを取り巻くエンベロープガスの両方を捉えていることがわかる.また,hot corino chemistry と関連する HNCO分子輝線は,SO分子輝線と同様に円盤を捉え,WCCCを特徴づけるCCH分子輝線はエンベロープガス のみを捉えた(図5中).

下するエンベロープガス(>100 au)からその内側の円 盤形成領域(~50 au)にかけて、ガスの化学組成が大き く変化することが示された.すなわち、エンベロープガ スでは H₂CS 分子と OCS 分子の輝線が検出されたのに 対し、原始星円盤では H₂CS 分子輝線は見られたが OCS 分子輝線は検出されなかった(図 5).また、この天体の hot corino chemistry を特徴付ける COMs の輝線は、エ ンベロープと円盤の境界(半径~50 au)に集中して見ら れることがわかった.このことは、COMs が物理構造の 遷移領域で星間塵から蒸発してきている可能性を示す. なお,同様の現象は Source B でも確認されている (Oya et al., 2018).

3.3. Warm Carbon-Chain Chemistry 天体

低質量原始星コア L1527 は、原始星を取り巻く 10,000 au スケールのガスが不飽和な炭素鎖関連分子 (C₄H, c-C₃H₂ など) に富む warm carbon-chain chemistry (WCCC) の化学的特徴を示す (Sakai et al., 2008).



図 5:低質量原始星天体の円盤形成領域におけるガスの化学組成の概念図.天体間で化学的多様性が見られる. また、同一天体内でも、回転・落下するエンベロープガス(Envelope)とその内側の原始星円盤(Disk)、および それらの境界領域(Boundary)でガスの化学組成が劇的に変化することが報告されている(Oya, 2017). (COMs: complex organic molecules,複雑な有機分子)

この天体は、Class 0-I 原始星 IRAS 04368+2557 の周囲 で Kepler 回転する原始星円盤を既に形成していること が報告されている (Ohashi et al., 2014; Aso et al., 2017).

Sakai et al. (2014a, 2014b) は、原始星を取り巻くガス の物理構造と化学組成を、ALMA を用いた観測研究に よって明らかにした. L1527 の落下・回転するエンベ ロープガスでは、不飽和な炭素鎖関連分子 (CCH, c-C₃H₂) や CS 分子 (Oya et al., 2015) が検出された(図 5). その 内側の原始星円盤成分では、一酸化炭素(C¹⁸O)分子 (Ohashi et al., 2014)とホルムアルデヒド(H₂CO)分子 (Sakai et al., 2014a)の輝線が報告されている.一方で、 3.1-3.2節で述べた天体とは異なり、hot corino chemistry に特徴的な飽和有機分子(CH₃OH)は、原始星近傍 の暖かい(>100 K)領域でも微弱にしか検出されなかっ た. このことは、この天体のもつ星間塵の化学組成がこ れらの分子種に乏しいことを示唆する.

また,WCCC 天体である IRAS 15398-3359 でも,やは りエンベロープガスから円盤形成領域にかけての化学組 成の急激な変化が見られた (Oya et al., 2014; Okoda et al., 2018). すなわち,落下・回転するエンベロープガスは CCH, c-C₃H₂, H₂CO などの分子輝線によって捉えられ, 一方その内側の円盤形成領域(半径~40 au)は H₂CO と SO の分子輝線によって捉えられた.この天体は最近, 原始星質量が極端に小さい(~0.007 太陽質量)ことか ら, Class 0 天体の中でも極めて若い原始星天体の観測 例としても注目を集めつつある.

3.4. その他の天体

3.1-3.3節で挙げた天体では,飽和有機分子と不飽和 な炭素鎖関連分子のいずれか或いはその両方の輝線が検 出された.一方で,いずれの有機分子にも乏しい天体も, 最近報告されている.

Elias29は、上記の天体 (Class 0, 0-I) より進化の進ん だ Class I 低質量原始星天体である(Miotello et al., 2014 など). この天体は近傍の恒星からの輻射によって温め られており、原始星から半径 10,000 au の範囲のほとん どの場所で、星間塵の温度が20K以上であると考えら れている (Rocha and Pilling, 2018). Oya et al. (2019) は、原始星の周りで回転する円盤状のガスが、SOとSO2 の分子輝線によって捉えられることを報告した. しか し、複雑な飽和有機分子 (HCOOCH₃, CH₃OCH₃) および 不飽和な炭素鎖関連分子 (CCH, c-C₃H₂) は, エンベロー プガスと円盤の別を問わず検出されなかった. 原始星近 傍の星間塵の温度がこれらの分子の蒸発温度(~100 K またはそれ以下)よりも高いことから、有機分子は気相 だけでなく星間塵上でも存在量が少ないと考えられる. この天体は、3.1-3.3節で述べた天体に比べて進化段階 が進んでいる (Class I) ため, 化学反応によって有機分 子がすでに壊されてしまっている可能性がある. あるい は、4章で述べるように、星間塵の温度が高いという環 境的効果も、この天体の化学的特徴の要因になりうると 考えられる (Ova et al., 2019).

4. 原始星円盤形成領域における化学組成の起源

3章で述べたように、若い低質量原始星天体の円盤形 成領域には、ガスの化学組成に天体間で多様性があるこ とが観測的に示されてきた.加えて、個々の天体内でも、 回転・落下するエンベロープガスからその内側の円盤へ の構造進化に伴って、ガス・星間塵の化学組成が著しく 変化することも明らかになった(図5).これらの二つの 観測的事実は、次のように理解される.

4.1. 星なしコア時代から Class 0/I にかけての有機分子の進化

図6は、収縮する分子雲コアにおける、化学進化の概 念図を表す.原始星近傍のガスの化学組成は、気相での 化学進化だけでなく、星間塵でどのような分子が作られ、 どのような分子が蒸発してくるのかにも依存する.原始 星の誕生時、星形成の母体である分子雲コアに含まれる 星間塵に着目すると、その表面には様々な分子(水分子 や有機分子など)が吸着している(図6(2)).原始星の 重力によって星間塵が落下していくと、原始星に近づく につれて星間塵の温度が上昇していく.星間塵の温度が メタン分子(CH4)の蒸発温度(~25 K;原始星からの距 離~10³⁻⁴ au)を上回ると、塵表面からメタン分子が蒸発 する.蒸発したメタン分子は、気相反応によって種々の 不飽和な炭素鎖関連分子(C4H や c-C3H2 など)を効率的 に生成すると考えられる(warm carbon-chain chemistry).星間塵がさらに落下していくと、その温度は水分 子の蒸発温度(~100 K;原始星からの距離~10¹⁻² au)に 達し,星間塵から水分子や飽和有機分子(CH₃OH や HCOOCH₃ など)が蒸発する(hot corino chemistry). この描像は定性的なものであるが,実際,収縮する分子 雲コア中での化学進化モデルでも,星間塵からの蒸発に よって気相での有機分子の組成が変化する様子が確認さ れている(図7; Aikawa et al., 2008).これが,若い原始 星近傍における有機分子進化の基本描像と考えられる.

上記の過程の中で,水分子・飽和有機分子とメタン分子は蒸発温度が異なるため,蒸発する位置が異なる.す なわち,hot corino chemistry は比較的温度の高い原始 星近傍で見られるのに対し,warm carbon-chain chemistry はより原始星から離れた位置で見られることが期 待される.実際の天体では,原始星周りのガスの温度は, 原始星による熱輻射以外にも,ガスの落下による衝撃や ガスの物理的構造,また外的要因(近傍天体からの輻射 など)にも依存する.また,上記のような星間塵上での



図6:収縮する分子雲コア中での化学進化の概念図.

(1) 分子雲コア中の星間塵表面における化学組成の多様性.分子雲の収縮に伴ってガスの密度が高くなると,外からの紫外線が遮断され,炭素原子(C)から一酸化炭素分子(CO)を生成する気相反応が効率的に進む.その後一酸化炭素分子が星間塵表面に吸着すると,表面反応により複雑な飽和有機分子(COMs)を生成する.一方,炭素原子が一酸化炭素分子に変換される前に星間塵に吸着された場合,表面反応によってメタン分子(CH₄)を生成する(Sakai and Yamamoto, 2013).

(2) 星間塵が原始星に向けて落下するにつれて、星間塵の温度が上昇し、表面に吸着していた分子は気相に蒸発 する. 星間塵の温度が 25 K 程度に達すると、メタン分子(CH4)が蒸発し、気相反応によって不飽和な炭素鎖関 連分子を効率的に生成する(warm carbon-chain chemistry; WCCC). 星間塵の温度が 100 K 程度に達すると、 水分子、メタノール分子(CH3OH)、COMs が蒸発し、hot corino chemistry を示す(Aikawa et al., 2008; Oya, 2017).



図7:収縮する分子雲コアにおける気相および固相での化学進化のモデル(Aikawa et al., 2008). 原始星 からの距離 R が 100 au 以下の範囲で, hot corino chemistry を特徴付ける飽和有機分子(CH₃OH, CH₃OCH₃ など)が星間塵から蒸発していることがわかる.一方,原始星からの距離が 1,000 au 程度の位 置ではメタン分子(CH₄)が蒸発する.蒸発したメタン分子は気相反応によって, warm carbon-chain chemistry(WCCC)を特徴付ける不飽和な炭素鎖関連分子(C₄H, c-C₃H₂など)を豊富に生成すると考え られている(Sakai and Yamamoto, 2013).

化学反応だけでなく、冷たく高密度なガス中でも複雑な 有機分子は生成されうる(Ruaud et al., 2015; Balcani et al., 2015). それでも、3.1節で述べた観測結果にあるよ うに、単一天体内で飽和有機分子と不飽和炭素鎖関連分 子の検出される位置が異なる(図5)という大枠の傾向 は、上記の描像とよく一致するといえる.

4.2. 天体間でのガスの化学組成の多様性

前節で述べた過程では、星間塵からの飽和有機分子や メタン分子の蒸発によって、ガスの主な化学組成が決ま ると考えられている. では、これらの有機分子はどこか ら来るのだろうか? その起源は、星なしコア時代にま で遡ることが提案されている (Sakai and Yamamoto, 2013). 希薄な分子雲中では、炭素原子(C)は紫外線の 照射によって主にイオン (C⁺)の状態で気相に存在する. 分子雲が収縮してガスの密度が上昇し、外部からの紫外 線の照射が遮断されると,気相中の炭素原子は主に中性 (C)の状態をとる.中性炭素原子は気相中で酸素を含む 分子(OHなど)と反応し、一酸化炭素分子(CO)を生 成する.分子雲コアの収縮に従ってガスの密度がさらに 上昇すると,気相中の一酸化炭素分子は星間塵の表面に 吸着される. その後, 表面反応により飽和有機分子の生 成が進むと考えられる.一方で、炭素原子が一酸化炭素 分子に変換される前に星間塵へ吸着した場合. 表面反応 によってメタン分子を生成する.

一般的には,星形成の母体となる分子雲コアにおいて, 炭素原子の気相中での一酸化炭素分子への変換と,星間 塵への吸着のタイムスケールは同程度(~10⁵ yr)であ る.このため,天体のもつ環境によって,気相中の炭素

表1:分子雲コア時代の星間塵表面の化学組成と,円盤形成 領域で期待される化学的特徴

	一酸化炭素分子が 吸着した	一酸化炭素分子が 吸着しなかった
炭素原子が吸着し	Hybrid 天体	WCCC 天体
た	(3.1 節)	(3.3節)
炭素原子が吸着し	Hot corino 天体	その他の天体
なかった	(3.2節)	(3.4節)

原子の多くがそのまま星間塵に吸着するか,一酸化炭素 分子への変換が十分に進んでから吸着するか,その割合 が天体ごとに異なることが予想される.例えば,外部か らの紫外線照射が強い環境にある天体の場合,紫外線が 完全に遮断されるのは分子雲コアのガスの密度が比較的 高くなってからであるため,その後炭素原子の一酸化炭 素分子への変換が十分進む前に星間塵への吸着が進むと 考えられる.また,乱流等で支えられた分子雲コアでは, 収縮のタイムスケールが長くなるため,星間塵への吸着 が進む前に炭素原子の多くが一酸化炭素分子に変換され ることが期待される.

このように,初期条件としての星間塵表面の化学組成 に多様性があると,原始星近傍でのガスの化学組成に多 様性を生むことが期待される(表1).星間塵表面に吸着 する炭素原子と一酸化炭素分子の割合が同程度の場合, 原始星近傍のガスには不飽和な炭素鎖関連分子と飽和有 機分子の両方がもたらされる.これは3.1節で述べた天 体の観測例(hybrid 天体)と一致する.一方で,多くの 炭素原子が一酸化炭素分子に変換されて星間塵に吸着し た場合,星間塵表面の化学組成は COMs に富み,メタン 分子に乏しくなる.この状況は,3.2節で述べた hot corino 天体の化学的特徴にあたる. それとは反対に, 多 くの炭素原子が一酸化炭素分子に変換される前に星間塵 に吸着した場合, 星間塵表面はメタン分子に富み, COMs に乏しくなる. これは3.3節で述べた warm carbon-chain chemistry 天体にあたる. 一方, 炭素原子と一 酸化炭素分子のどちらも星間塵に吸着しなかった場合, 不飽和・飽和によらず有機分子に乏しい天体になること が予想される(3.4節). これは例えば, 外部からの強い 紫外線や X 線の照射などによって, 分子雲コア時代か ら星間塵の温度が炭素原子・一酸化炭素分子の吸着温度 (~20 K) より高く保たれていた場合に起こりうるであ ろう.

これまで,化学的に特異な hot corino 天体 (3.2節) や WCCC 天体 (3.3節) が注目を集め,その化学組成がよ く調べられてきた.しかし,これらの天体は化学的多様 性の両極端なケースであり,むしろ hybrid 天体 (3.1節) がより標準的なケースであると考えられる.分子雲コア スケールの観測では多くの天体が hot corino chemistry と WCCC の中間の性質を示す (Higuchi et al., 2018) こ とからも, hybrid 天体における円盤スケールでの化学過 程を探ることが,円盤形成に伴う化学進化を理解する上 で不可欠と考えられる.

5. まとめ

電波天文の領域では、近年の観測機器の性能向上に よって、天体の物理的・化学的構造の理解が急速に進み つつある.低質量原始星天体の観測研究では、若い天体 の円盤形成に伴う化学進化の研究が可能になった.これ により、分子雲コアスケールで知られていた化学的多様 性が確かに円盤形成領域まで持ち込まれること、および、 エンベロープガスから原始星円盤への進化に伴って化学 組成が激変することが明らかにされた(3章).有機分子 に関するこの2つの新しい観測事実は、星間塵表面での 反応を含めた化学進化として理解できる(4章).これら は、原始星円盤での化学進化の初期条件を規定する重要 な現象であり、その後の原始惑星系円盤、ひいては惑星 系形成に至るまで、天体の物質的環境に影響すると考え られ、非常に興味深い現象である.

一方で,硫黄関連分子でも化学組成の特徴的な変化が 見られており(図5),たとえば,hot corino 天体(IRAS 16293-2422)では,OCS分子はエンベロープガスのみで 検出されるのに対し,H₂CS分子はエンベロープガスと その内側の円盤成分の両方で検出される.この化学組成 の変化の要因は未だ明らかでないが,これらの分子種は

太陽系内の彗星のコマ (67P/Churyumov-Gerasimenko) でも検出されており (Calmonte et al., 2016), これらの 化学組成がどのように関連しているのかも興味深い. Hybrid 天体である L483 (3.1 節) では近年, HCS や HSC などの分子輝線も新たに検出されており (Agundez et al., 2018), その分布や生成過程を探ることは一つの糸 口になるだろう.また、有機分子や硫黄関連分子に限ら ず、若い原始星天体の化学組成の分布については、依然 として観測例が限られており、どのような分子種が原始 星円盤にもたらされるのかは、未だ全体像が把握されて いない.加えて、星形成に伴う物質進化は、構造形成の 過程と密接に絡んでおり、これらを包括的に理解するこ とが肝要である. すなわち、ガスの化学組成の急激な変 化は、エンベロープガスから円盤への遷移領域に集中し て報告されているが、そこでどのような化学過程が起 こっているのか,物理構造の変化とどのように関係して いるのかといった、観測事実の背景にあるプロセスの解 明が今後の課題である.

低質量星形成過程における星間化学の理解は,電波観 測等による分子雲コアスケールの研究と,赤外線観測等 による惑星系形成スケールの研究とに,長らく分かれて 進められてきた.2010年代になり,ALMAの登場に よって,これらの研究分野の間をつなぐ原始星円盤形成 領域の化学組成の理解が急速に進んだ.これらの成果 は,次の10年に向けて,分子雲コアから惑星系形成,ひ いては太陽系内での探査の結果まで,星形成に伴う化学 進化を包括的に理解する足がかりになると期待したい.

参考文献

- Acharyya, K., and Herbst, E. (2017) Protostellar and cometary detections of organohalogens. *Nature Astronomy*, **1**, 703–708.
- Agúndez, M., Marcelino, N., Cenicharo, J., et al. (2018) Detection of interstellar HCS and its metastable isomer HSC: new pieces in the puzzle of sulfur chemistry. *Astronomy and Astrophysics*, **511**, L1–L4.
- Aikawa, Y., Wakelam, V., Garrod, R. T., et al. (2008) MOLECULAR EVOLUTION AND STAR FORMATION: FROM PRESTELLAR CORES TO PROTOSTELLAR CORES. *The Astrophysical Journal*, **674**, 993–1005.
- Aso, Y., Ohashi, N., Aikawa, Y., et al. (2017) ALMA Observations of the Protostar L1527 IRS: Probing Details of the Disk and the Envelope Structures. *The Astrophysical Journal*, 849, 56–70.
- Bottinelli, S., Ceccarelli, C., Lefloch, B., et al. (2004a) COMPLEX MOLECULES IN THE HOT CORE OF THE

LOW-MASS PROTOSTAR NGC 1333 IRAS 4A. *The Astrophysical Journal*, **615**, 354–358.

- Bottinelli, S., Ceccarelli, C., Neri, R., et al. (2004b) NEAR-ARCSECOND RESOLUTION OBSERVATIONS OF THE HOT CORINO OF THE SOLAR-TYPE PROTOSTAR IRAS 16293-2422. *The Astrophysical Journal Letters*, **617**, L69-L72.
- Calmonte, U., Altwegg, K., Balsiger, H., et al. (2016) Sulphurbearing species in the coma of comet 67P/Churyumov-Gerasimenko. *Monthly Notices of the R Royal Astronomical Society*, **462**, S253–S273.
- Caux, E., Kahane, C., Castets, A., et al. (2011), TIMASS: the IRAS 16293–2422 millimeter and submillimeter spectral survey, I. Observations, calibration, and analysis of the line kinematics. *Astronomy and Astrophysics*, **532**, A23–A63.
- Cazaux, S., Tielens, A. G. G. M., Ceccarelli, C., et al. (2003) THE HOT CORE AROUND THE LOW-MASS PROTOSTAR IRAS 16293-2422: SCOUNDRELS RUIE! *The Astrophyical Journal Letters*, **593**, L51-L55.
- Ceccarelli, C. (2004) The Hot Corinos of Solar Type Protostars, In: Hollenbach, D., McKee, C., and Shu, F. (eds) *Star Formation in the Interstellar Medium*, **323**, 195–203.
- Coutens, A., Ligterink, N. F. W., Loison, J.-C., et al. (2019) The ALMA-PILS survey: First detection of nitrous acid (HONO) in the interstellar medium. *Astronomy and Astrophysics*, **623**, L13–L21.
- Higuchi, A. E., Sakai, N., Watanabe, Y., et al. (2018) Chemical Survey toward young Stellar Objects in the Perseus Molecular Cloud Complex. *The Astrophysical Journal Supplement Series*, 236, 52–76.
- Hirota, T., Ohishi, M., and Yamamoto, S. (2009) A SEARCH FOR CARBON-CHAIN-RICH CORES IN DARK CLOUDS. *The Astrophysical Journal*, **699**, 585-602.
- Imai, M., Sakai, N., Oya, Y., et al. (2016) DISCOVERY OF A HOT CORINO IN THE BOK GLOBULE B335. *The Astrophysical Journal Letters*, **830**, L37–L43.
- Imai, M., et al. (2019) Unveiling a Few Astronomical Unit Scale Rotation Structure around the Protostar in B335. *The Astrophysical Journal Letters*, **873**, L21.
- Jacobsen, S. K., Jørgensen, J. K., Francesco, J. D., et al. (2019) Organic chemistry in the innermost, infalling envelope of the Class 0 protostar L483. Astronomy and Astrophysics, 629, A29–A45.
- 国立天文台編 (2018), 理科年表, 丸善.
- Kuan, Y.-J., Huang, H.-C., Charnley, S. B., et al. (2004) ORGANIC MOLECULES IN LOW-MASS PROTOSTE-LLAR HOT CORES: SUBMILLIMETER IMAGING OF IRAS 16293–2422. The Astrophysical Journal Letters, 616, L27–L30.
- Lefloch, B., Bachiller, R., Ceccarelli, C., et al. (2018) Astrochemical evolution along star formation: overview of the IRAM Large Program ASAI. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, **477**, 4792–4809.

- Ohashi, N., Saigo, K., Aso, Y., et al. (2014) FORMATION OF A KEPLERIAN DISK IN THE INFALLING ENVELOPE AROUND L1527 IRS: TRANSFORMATION FROM INFALLING MOTIONS TO KEPLER MOTIONS. *The Astrophysical Journal*, **796**, 131–141.
- Okoda, Y., Oya, Y., Sakai, N., et al. (2018) The Co-evolution of Disks and Stars in Embedded Stages: The Case of the Very-low-mass Protostar IRAS 15398–3359. *The Astrophy*sical Journal Letters, 864, L25–L31.
- Olofsson, S., and Olofsson, G. (2009) A new method of determining distances to dark globules. The distance to B 335. Astronomy and Astrophysics, 498, 455-461.
- Oya, Y., Sakai, N., Sakai, T., et al. (2014) A SUBSTELLAR-MASS PROTOSTAR AND ITS OUTFLOW OF IRAS 15398-3359 REVEALED BY SUBARCSECOND-RESOLU-TION OBSERVATIONS OF H₂CO AND CCH. *The Astrophysical Journal*, **795**, 152-160.
- Oya, Y., Sakai, N., Lefloch, B., et al. (2015) GEOMETRIC AND KINEMATIC STRUCTURE OF THE OUTFLOW/ ENVELOPE SYSTEM OF L1527 REVEALED BY SUBARCSECOND-RESOLUTION OBSERVATION OF CS. *The Astrophysical Journal*, **812**, 59–70.
- Oya, Y., Sakai, N., López-Sepulcre, A., et al. (2016) INFALLING-ROTATING MOTION AND ASSOCIATED CHEMICAL CHANGE IN THE ENVELOPE OF IRAS 16293-2422 SOURCE A STUDIED WITH ALMA. *The Astrophysical Journal*, **824**, 88-106.
- Oya, Y. (2017) A Few Tens au Scale Physical and Chemical Structures around Young Low-Mass Protostars. *The University of Tokyo*, Japan.
- Oya, Y., Sakai, N., Watanabe, Y., et al. (2017), L483: Warm Carbon-chain Chemistry Source Harboring Hot Corino Activity. *The Astrophysical Journal*, **837**, 174-188.
- Oya, Y., Moriwaki, K., Onishi, S., et al. (2018) Chemical and Physical Picture of IRAS 16293-2422 Source B at a Subarcsecond Scale Studies with ALMA. *The Astrophysical Journal*, 854, 96-114.
- Oya, Y., López-Sepulcre, A., Sakai, N., et al. (2019) Sulfurbearing Species Tracing the Disk/Envelope System in the Class I Protostellar Source Elias 29. *The Astrophysical Journal*, 881, 112–127.
- Pineda, J. E., Maury, A. J., Fuller, G. A., et al. (2012) The first ALMA view of IRAS 16293–2422. Astronomy and Astrophysics, 544, L7–L12.
- Rice, E. L., Prato, L., and McLean, I. S. (2006) AN ASSOCIATION IN THE AQUILA STAR-FORMING REGION: HIGH-RESOLUTION INFRARED SPECTRO-SCOPY OF T TAURI STARS. *The Astrophysical Journal*, **647**, 432–443.
- Rocha, W. R. M., and Pilling, S. (2018) The role of external farultraviolet irradiation in the survival of astrophysical ices in Elias 29. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 478, 5190–5198.

- Ruaud, M., Loison, J. C., Hickson, K. M., et al. (2015) Modelling complex organic molecules in dense regions: Eley-Rideal and complex induced reaction. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 447, 4004–4017.
- Sakai, N., Sakai, T., Hirota, T., et al. (2008) ABUNDANT CARBON-CHAIN MOLECULES TOWARD THE LOW-MASS PROTOSTAR IRAS 04368+2557 IN L1527. The Astrophysical Journal, 672, 371–381.
- Sakai, N., and Yamamoto, S. (2013) Warm Carbon-Chain Chemistry. *Chemical Reviews*, **113**, 8981–9015.
- Sakai, N., Sakai, T., Hirota, T., et al. (2014a) Change in the chemical composition of infalling gas forming a disk around a protostar, *Nature*, **507**, 78–91.

Sakai, N., Oya, Y., Sakai, T., et al. (2014b) A CHEMICAL

VIEW OF PROTOSTELLAR-DISK FORMATION IN L1527, Astrophysical Journal Letters, **791**, L38–L42.

- Schöier, F. L., Jørgensen, J. K., van Dishoeck, E. F., et al. (2002) Does IRAS 16293–2422 have a hot core? Chemical inventory and abundance changes in its protostellar environment. Astronomy and Astrophysics, **390**, 1001–1021.
- van Dishoeck, E. F., Blake, G. A., Jansen, D. J., et al. (1995) WOLECULAR ABUNDANCES AND LOW-MASS STAR FORMATION. II. ORGANIC AND DEUTERATED SPECIES TOWARD IRAS 16293-2422. The Astrophysical Journal, 447, 760-782.

テラヘルツ受信機の ASTE 望遠鏡への搭載実験と 実験室における分子分光実験

渡邊 祥正¹⁾*,酒井 剛²⁾,坂井 南美³⁾

2019年11月15日受付, 2019年11月19日受理

天文学では観測のための装置開発も重要な研究テーマである.これまであまり観測されていない電磁波の波長帯の観測装置や、より高い感度の検出器を開発することで、今まで見えなかった新しい宇宙の姿を明らかにできる.電波と赤外線の中間の波長領域であるテラヘルツ帯も発展途上の波長帯のひとつである.本稿では、テラヘルツ帯の天体観測を目指して、受信機を開発し南米チリのアタカマ高原のASTE 望遠鏡に搭載実験をしたので紹介する.また、天体観測用の装置は非常に性能が高く、実験室における様々な測定でも性能を十分に発揮する.本稿の後半では、電波天文学で使われる受信機やデジタル分光計を使った、分子分光の実験を紹介する.

Installation of THz receiver on ASTE and molecular spectroscopic laboratory experiment

Yoshimasa Watanabe¹, Takeshi Sakai² and Nami Sakai³

The terahertz band, which corresponds to a frequency range of 1–10 THz, remains relatively unexplored in both astronomy and technology. In order to observe astronomical objects from the ground in the terahertz band, we developed low-noise hot electron bolometer (HEB) mixers and built a cartridge-type heterodyne receiver using the HEB mixers. The cartridge-type receiver was installed on the ASTE 10 m radio telescope in Chile to detect molecular spectral lines from star-forming regions. In addition, we developed a molecular spectrometer in a laboratory using low-noise ALMA-type radio receivers and wide-band digital spectrometers. Accurate frequency of spectral lines of known complex organic species will be measured by the spectrometer, to interpret the results from radio astronomical observations.

キーワード:テラヘルツ,受信機開発,星間分子,分子分光 Terahertz, Receiver development, Interstellar molecule, Spectroscopy

1. はじめに

宇宙の観測では、主に天体からやってくる電磁波を検 出し、観測対象の天体の構造や性質を研究する.現在で は可視光のみならず、電波からガンマ線まで、あらゆる エネルギーの電磁波が観測の対象とされている.しか

*連絡先

渡邉 祥正 日本大学工学部 〒963-8642 福島県郡山市田村町徳定字中河原1番地 e-mail:watanabe.yoshimasa@nihon-u.ac.jp 1)日本大学工学部 College of Engineering, Nihon University, Fukushima, し、その中にはまだ技術的に観測が難しい領域もある. 例えば、波長が0.3 mm以下(周波数は1 THz 以上)の テラヘルツ帯である.テラヘルツ帯はちょうど電波と赤 外線の中間の波長領域であり、技術的にはエレクトロニ クスとフォトニクスの中間にあたる.そのため、天体の 高感度観測は技術的に難しく、まだ発展の途上にある.

Japan

2) 電気通信大学大学院情報理工学研究科
Graduate School of Informatics and Engineering, The University of Electro-Communications, Tokyo, Japan
3) 理化学研究所
RIKEN, Wako, Japan

我々のグループではこのテラヘルツ帯における地上から の宇宙観測を目指して,テラヘルツ帯受信機に使用する 低雑音の超伝導検出素子を開発し,それを使った観測実 験を行ってきた.

また,観測装置の開発は,未開拓の波長領域の観測を 目指したものだけではなく,あらゆる波長領域において 高感度,高空間分解能,広視野などのより良い観測を目 指して進み続けている.最近ではアタカマ大型ミリ波サ ブミリ波干渉計 ALMA が建設され,さらには他の波長 帯でも様々な次世代望遠鏡が建設・計画されている.天 文学用に開発された検出装置は非常に感度が高いため, 天文観測以外の実験室においても性能の高い検出装置と して利用できる.例えば,電波観測用に開発した受信機 を利用した実験室のおける分子のマイクロ波分光などが ある (e.g., Wehres et al., 2018; Tanarro et al., 2019).

本稿の前半では、天文観測においてテラヘルツ帯での 観測を目指した受信機の開発と国立天文台が運用する ASTE 10m 望遠鏡への搭載実験を紹介する. さらに、 後半では天文観測用に開発された装置を利用した実験室 における分子分光実験について述べる.

2. THz 受信機の ASTE 望遠鏡への搭載実験

2.1. テラヘルツ帯観測の目的

テラヘルツ帯の観測は, Herschel 宇宙赤外線望遠鏡 (Pilbratt et al., 2010)によって大きく切り開かれてきた. Herschel は地球と太陽の第二ラグランジュ点に打ち上

げられた望遠鏡で、大気の影響を受けることなくテラへ ルツ帯の観測が可能であった。特に HIFI というヘテロ ダイン分光観測装置は 490 GHz から 2 THz までを観測 できる装置であり (Graauw et al., 2010), これによって H₂O⁺, H₂Cl⁺, HCl⁺, ArH⁺ などの新しい星間分子の発 見(Ossenkopf et al., 2010; Lis et al., 2010; De Luca et al., 2012; Schilke et al., 2014) をはじめ、多くの成果がもたら された、テラヘルツ帯にはこのように基本的な原子やイ オンの微細構造線や基本的な水素化物分子の回転スペク トル線が多数存在する. それらの原子・分子はいずれも 星間雲における化学反応の要となるものであり、それら の存在量を観測により明らかにすることは星間化学の基 礎を固める意味で大きな意義がある。さらに、より複雑 な星間分子の生成過程の理解や、天体の形成過程の物理 を明らかにする上でもこれらの分子の観測は極めて重要 である.

テラヘルツ帯の電磁波は大気による吸収の影響を受け やすいため、その観測は衛星や航空機に搭載した望遠鏡 で行われてきた.その場合、望遠鏡の口径は2-3m程度 が限界であり、さらに高い空間分解能による観測を実現 するためには地上からの大型望遠鏡による観測が求めら れる.幸い、大気の窓と呼ばれる大気による吸収の影響 をあまり受けない周波数帯が、テラヘルツ帯にも存在す る(図1).テラヘルツ帯の大気による吸収は大気中の水 蒸気量に大きく影響されるが、非常に水蒸気量が少ない 条件では 0.9 THz, 1.1 THz, 1.35 THz,および 1.5 THz での透過が期待できる.



図1:標高5,000mのアタカマ砂漠における大気の透過度.可降水量は大気中に含まれる水の量である.アタカマ砂漠では気象条件がよいと可降水量が0.2mm程度まで下がる.

2.2. テラヘルツ帯カートリッジ受信機

比較的高い周波数(数10 GHz 以上)の電磁波は,電子 回路で直接増幅するなどの信号処理が難しい.そのため 高い周波数の観測をするためには,まず受信機の中で周 波数混合器(ヘテロダインミクサ)を使いより低い周波 数に変換し,その後様々な信号処理をする必要がある(図 2).このヘテロダインミクサは信号の最上流部分にあ り,ここで発生する雑音がその後の増幅器で増幅される ため,この部分の雑音をできる限り少なくすることが受 信機開発の要である.そのため,受信機内部は,通常, 数Kに冷却して熱雑音を抑えつつ,さらに超電導素材



図2:一般的な受信機の構造. 宇宙からの電波はフィードに よって受信機内の導波管に導かれる. その後, 宇宙からの信 号は局部発振器の信号と結合させ(結合器), ヘテロダインミ クサで混合し差周波を取り出す. その後, 低雑音の増幅器で 信号を増幅し, 分光計などの検出装置へ送られる. テラヘル ツ帯カートリッジ受信機では, 電波と局部発振器の信号をあ らかじめ結合させてから, フィードによって導波管に導き, ヘテロダインミクサで混合させる構造になっている.

を用いた低雑音のヘテロダインミクサを使うことで、雑 音の低い受信機を実現している.

テラヘルツ帯での観測においても、その周波数で動作 する低雑音のヘテロダインミクサの開発が不可欠であ る。そのための有力なデバイスのひとつが超伝導ホット エレクトロン・ボロメータ (HEB) ミクサ素子である. HEB ミクサ素子は電磁波吸収による超伝導状態の破壊 を利用し,受信信号と局部発振信号の「うなり」(中間周 波信号〉に伴う電力変化をバイアス電流の変化として検 知するものである (e.g., Siegel, 2002; Yamamoto, 2017). そのためには、超伝導体をサブミクロンサイズにし、素 子内に生じた熱電子を「うなり」の周期よりも早く冷却 し、超伝導状態を回復させることが必要である、この冷 却メカニズムには、(1) 熱電子の拡散によって電極に逃 がす方法(拡散冷却)と、(2)フォノンとの相互作用を 介して基板に逃がす方法(格子冷却)がある.我々は、 超伝導素材として NbTiN を用いた「格子冷却型」HEB ミクサ素子の開発し、電波望遠鏡に搭載可能なテラヘル ツ帯カートリッジ受信機を作成した.

このカートリッジ受信機はコンパクトな構造をしてお り(図3左),電波望遠鏡に搭載された冷却ジュワーに差 し込むだけで受信機を設置できる.一般的に,観測する 周波数を大きく変えるためには受信機を交換しなければ ならないが,カートリッジ受信機のおかげでその作業を 単純にかつ短時間に行える.そのため,このカートリッ ジ受信機の形状は ALMA や今回使用した ASTE 望遠 鏡で使用する受信機にも採用されている.開発した



図 3: HEB ミクサ素子を搭載したカートリッジ型受信機の全体写真(左) と、0.8~0.9 THz と1.3~1.5 THz の HEB ミクサを搭載した箇所(右).

HEB ミクサは 2 種類あり, それぞれ 0.8~0.9 THz と 1.3~1.5 THz の周波数範囲が観測できる. これらの HEB ミクサは低雑音であり, 2012 年時点で 0.81 THz と 1.475 THz において世界最高性能を達成している. また, 2 つの HEB ミクサはカートリッジ受信機の中に 同時に備え付けられており (図 3 右), 2 つの周波数帯を 同時に観測できる構成である.

2.3. ASTE 電波望遠鏡

製作したテラヘルツ帯カートリッジ受信機は、ASTE (Atacama Submillimeter Telescope Experiment) 電波 望遠鏡(図4)に搭載した. ASTE は南米チリ・アタカ マ高原の標高4,860mにある. ASTE が設置されてい るパンパ・ラ・ボラ (Pampa la Bola) は ALMA が設置さ れているサイトの一角にあり, ASTE のすぐそばに ALMA のアンテナが運ばれてきて観測していることも ある.このサイトは標高が非常に高いだけでなく、砂漠 地帯であり極めて乾燥している. そのため、 テラヘルツ 帯の観測において障害となる大気中の水蒸気の量がとて も少なく、テラヘルツ帯の観測には良い環境である。一 方で、現地で作業する人にとっては非常に厳しい環境で もある.特に気圧が海面の半分程度(550 hPa)しかなく, 低酸素のため普段よりも判断力が低下するので、現地で 作業する際には慎重に行動することが要求される.ま た、各種観測装置は電力の消費により発熱しており常に

冷却しなければならないが,高地では空冷効果が低くなるため注意が必要である.

ASTE の主鏡の直径は 10 m であり,国立天文台野辺 山 45 m 電波望遠鏡などと比較するとそれほど大きな望 遠鏡ではない.しかし,波長の短いサブミリ波帯を観測 するために,設計値からの誤差が 20 ミクロン以下とい う非常に高い精度の鏡面を持っている.このため,ミリ 波・サブミリ波だけでなく,より波長の短いテラへルツ 波の観測も可能である.しかし,アンテナの外縁部分の 鏡面精度はテラヘルツ帯の観測には不十分であったた め,鏡面精度が高い内側の 7 m のみを使用するように光 学系を設計し試験観測を実施した.

2.4. ASTE への搭載実験

テラヘルツ受信機の ASTE への搭載実験は,2011年, 2012年,2013年,そして2015年の合計4回実施した. 搭載実験の時期はいずれの年も9月から10月にかけて であり,南半球のチリでは晩冬から初春にあたる.この 時期は大気中に含まれる水蒸気量が相対的に少ない.4 回の搭載実験の中で,2012年と2013年は望遠鏡や受信 機のトラブルのために,天体観測の実行には至らなかっ た.しかし,2011年と2015年の実験では,天体からの テラヘルツ波を検出することに成功した.

2011年の搭載実験は9月末から10月上旬の約2週間 にわたり実施した.10月5日の現地時間の夕方に0.9



図 4:国立天文台 ASTE 10 m 電波望遠鏡. ASTE は南米チリ・アタカマ砂漠の標高 4,860 m のパンパ・ラ・ボラに設置されている.奥に見えるコンテナからアンテナを制御できる.

THz の受信機を使い、月(図5)と木星の画像を取得す ることに初めて成功した.このように製作した観測装置 で初めて天体を検出することを「ファーストライト」と 呼んでいる.図5の月の画像を見て分かるように、テラ ヘルツ帯で見た月も、可視光で見たときと同様に月の満 ち欠けがはっきりと見える. 可視光では月は太陽光の反 射光によって輝いているが、テラヘルツ帯では主に月の 表面からの黒体放射により輝いており、その満ち欠けは 月の昼と夜の温度の違いを示している。そのため、可視 光では見えない月の影の部分も、テラヘルツ帯の画像で は捉えられているのである. このようにこの受信機は, 月の昼と夜の温度の違いを検出できるほどの高い性能で あった. このときの受信機と大気の状態を総合した性能 を表す指標である、室温(約300K)の黒体輻射と空(3 K 黒体輻射)をそれぞれ観測したときの受信機の信号の レベル差(R-Sky)は最大で1dB程度であった.また, 観測開始時の夕方の可降水量は0.4mmであったが、明 け方には0.2mmまで低下し、観測期間中で最も良い観 測条件であった。一方で、木星の観測では画像は得られ たものの,その像は上下に歪んだものであった.これは, 望遠鏡の副鏡が故障により制御できず、望遠鏡のピント を合わせることができなかったためである. 観測で得ら れた木星の信号強度と実際の木星表面温度を比較するこ とで推定した主ビーム能率は、約30%あった、主ビーム 能率は、受信機に入ってくる信号の中で、主ビームと呼 ばれる望遠鏡の感度が最も高い方向から入ってくる信号 の割合であり、この割合が高いほど観測感度は良くなる. 今回はピントを合わせられなかったため30%と低い値 であり、天体以外の方向から入ってくる雑音の方が高い 状態であった. このようなトラブルがあったものの. さ



図5:テラヘルツ受信機によって捉えられた月の画像.

らに翌6日の早朝には、オリオン座の星形成領域において¹³CO (J=8-7:0.8813 THz)のスペクトル線の検出に も成功した.しかし残念ながら、その後の天候には恵ま れず、1.3 THz の受信機を使った天体の観測はすること ができなかった.

2015年の搭載実験は、9月末から10月末にかけて実施した.このときも10月1日に0.9 THzの受信機を使い月と木星からの黒体放射の観測に成功し、10月5日にはオリオン座の星形成領域において¹³CO(*J*=8-7)のスペクトル線の観測にも成功し、2011年と同様に受信機が正常に動作していることを確認した.この搭載実験中の可降水量は最も低いときでも0.5 mmと高めであり、R-sky は0.35 dBと2011年よりもやや悪い性能であった.

受信機の性能を確認した後, IRAS 16293-2422, OMC-2 FIR4, NGC 1333 IRAS2A, R CrA IRS7B など, 質量が太陽程度の軽い原始星を観測し, それぞれの天体 において同じく¹³CO (*J*=8-7)のスペクトル線を検出す ることにも成功した(図6).しかしながら2011年同様, その後の天気には恵まれず1.3 THz の受信機を使った 天体の観測の実行には至らなかった.この周波数帯の観 測には,可降水量が0.2 mm 以下である必要があるため である.これらの経験から,標高4,860 m のアタカマ高 原の砂漠であっても,周波数の高いテラヘルツ帯の観測 はいかに難しいものであるかを実感した.

2.5. テラヘルツ受信機による観測結果

2015年の搭載実験では、いくつかの天体についてスペ クトル線を検出することができた(図6).例えば、南の かんむり座領域にある R CrA IRS7B は、太陽程度の質 量の星が形成されている領域である。図7は、R CrA IRS7B を様々な望遠鏡を使い観測して得られた一酸化 炭素分子と炭素原子のスペクトル線である. 周波数が低 いスペクトル線には速度が5km/s 周辺で吸収線と呼ば れるへこみが見られる. 原始星の手前にある冷たい分子 ガスが存在すると、そのガスが原始星からの放射を吸収 するためこのようなスペクトルが見られる. 吸収線がス ペクトルに見られることは、その分子が存在するガスが 低温であることを意味する.一方,テラヘルツ帯 の¹³COのスペクトル線には、そのような吸収線は見ら れない. また、220 GHz の同じ¹³CO の輝線の強度と比 較して、テラヘルツ帯輝線の強度は数倍高い、この結果 は、テラヘルツ帯の観測は原始星近傍の温度と密度が高 いガスを捉えていることを示唆する.このように、テラ ヘルツ帯の観測を利用することで、ALMA のような高 い空間分解能をもつ望遠鏡を使わずとも原始星の近くに



図6:テラヘルツ受信機で検出した、¹³CO(J=8-7:0.881273 THz)のスペクトル.



図7: R CrA IRS7B の一酸化炭素及び炭素原子のスペクトル線. これらの スペクトルは、ASTE 望遠鏡(Watanabe et al., 2012)及びヨーロッパのグ ループが運用する APEX (Atacama Pathfinder Experiment)望遠鏡 (Lindberg et al., 2015)により観測された. 一番下の赤のスペクトル線がテ ラヘルツ受信機を使って観測した 13 CO(J=8-7)のスペクトル線である.
迫ることが可能性であるという,高励起線観測の意義を 示すことができた.

3. 実験室における分子分光実験

3.1. 実験室分光の目的

星・惑星形成領域に対する電波観測においては、様々 な分子の回転スペクトル線が検出される.電波望遠鏡に よるスペクトル線観測における周波数精度は、観測周波 数に対して10⁻⁸程度以上であり、そのような高い精度 は星・惑星系形成領域において分子を同定するために必 須である.さらには、この高い周波数精度により、スペ クトル線のドップラー効果を利用して、当該領域の速度 構造という貴重な情報を得ることも可能となる.

ALMA の登場により、ミリ波帯からテラヘルツ帯 (0.1-0.9 THz) に至る領域で、様々な分子の回転スペク トル線がかつてない感度で観測できるようになった. そ の結果、分子の種類が同定できないスペクトル線(未同 定線)が非常に多く検出され、さらにスペクトル線デー タベースにある静止周波数からずれたスペクトル線も多 数検出されており、観測研究においてしばしば支障をき たしている. その原因の1つは、スペクトル線データ ベースは、限られた測定データのみを使い、分子スペク トルの理論に基づいた計算で予想した周波数をリスト アップしており、必ずしも全てのスペクトル線が網羅さ れているわけではないからである. さらに、その周波数 精度も、その測定方法(自然同位体比率での測定)や計 算手法(高次の項の近似)などから、特に同位体種のス ペクトル線や高励起スペクトル線を中心に不十分なケー スが少なくない.

例えば、ホットコアと呼ばれる、飽和有機分子に恵ま れた原始星まわりのガスを観測すると、図8のように非 常に多くのスペクトル線が観測される.しかし、周波数 帯によってはその半数以上が未同定、すなわち、データ ベースにないスペクトル線である.原始星まわりでは将 来惑星系が形成されることを考えると、どのような物質 が惑星系形成初期に存在していたのかを知ることは大変 重要である.この未同定線には、未知の分子のみならず、 既知の分子の同位体種や高励起スペクトル線などが混在 していることが予想される.それらを切り分けるために は、まず既知の分子やその同位体種のスペクトル線を実 験室において直接分光測定し、データベースを拡充して いくことが有効である.

そこで,前章記載のテラヘルツ帯カートリッジ型を含め,電波天文学で使用されている様々な波長帯のカート リッジ型受信機をそのまま使用し,天体観測における宇 宙背景放射と観測天体を,それぞれ液体窒素とガスセル に置換することで,様々な分子のスペクトル線の静止周 波数を高い精度で測定する放射型分光計を開発した.

3.2. 分子分光装置 SUMIRE

上記の目的のために,理化学研究所において分子分光 装置 SUIMRE (Spectrometer Using superconductor MIxer REceiver)を開発している(図9).この分光装置 の最大の特徴は,ALMA やASTE 望遠鏡などで実際に 使用されている受信機や分光計の技術をそのまま実験室 の実験に利用している点である.電波望遠鏡では星間空 間に存在する分子雲を観測するが,このSUMIREでは 分子雲の代わりに分子ガスをセルに封入し「観測」する. セルに封入された分子ガスからは,分子の種類によっ



図8: ALMA の観測により検出された,ホットコア NGC 2264 CMM3A のスペクトル 線(Watanabe et al., 2017 の観測データをもとに図を作成).赤字で U と示されている スペクトル線が未同定線である.



図9:理化学研究所で開発中の分子分光装置 SUMIRE. 中心の銀色の筒が分子ガスを封入 するセルで,右側に受信機,左側に液体窒素の入った白い容器がある.

て特定の周波数の輝線が放射されている. SUMIRE は この分子輝線を受信機で捉えるのだが、そのままでは検 出することができない. なぜなら、ガスセルの周囲は室 温(約300 K)に相当する黒体放射が満ちており、分子 から放射される輝線がそれに埋もれてしまうからであ る.そこで、ガスセルを挟んで受信機の反対側に液体窒 素を使い77 K に冷却した黒体を置き、背景の黒体放射 の強度を下げることで分子輝線を検出する.これは10 K 程度の低温の分子雲からの分子輝線が、3 K の宇宙マ イクロ波背景放射を背景にすることで検出できることと 全く同じことである.

この放射型の分子分光装置は、これまでの吸収型の装 置と比較すると感度が落ちるという弱点があった.しか し、ALMA で使用する低雑音の受信機を利用すること でその弱点を克服した.さらに、この受信機は同時に測 定できる周波数帯域が8GHzと広いので、広帯域のスペ クトル測定を同一の実験条件で行うことができるメリッ トがある.この広い周波数帯域を有効に利用するため、 SUMIRE では同じく電波望遠鏡用に開発された帯域2.5 GHz の広帯域デジタル分光計(XFFTS)を4台使用し た.また、最近の技術により、同タイプの受信機で38 GHz の帯域を同時測定できるものもある.SUMIRE で は、ひとまず8GHz での測定を行っているが、XFFTS の分光モジュールのボードを追加することで、さらに広 い範囲を一挙に測定することも可能である.広帯域同時 測定の最大のメリットは、時間差によるガス圧の変化な どに影響されることなく、同時に複数本のスペクトル線 が測定できる点である.その結果、正確なスペクトル線 の相対強度が得られるため、測定温度を変えて測定する ことで、スペクトル線の遷移のエネルギ上位(下位)準 位エネルギーの情報も得ることが可能である.さらに、 絶対強度も測定することができるため、ガスセルに封入 されたガスの量とスペクトル線強度を比較して、測定結 果の妥当性なども検証可能である.

3.3. SIS 素子を用いた 2 SB 受信機

SUMIRE では、ALMA で採用されているサイドバン ド分離型の Superconductor-Insulator-Superconductor (SIS)受信機(2SB受信機)を使用している.この受信 機で使用されている SIS素子は厚さ1nm程度の絶縁層 を2つの超伝導体の電極で挟んだ構造をしており、電磁 波が照射されることでトンネル効果により超伝導体の電 極間を電流が流れる.SISミクサは、この現象を利用し て受信信号と局部発振信号を混合する.通常、2つの信 号を混合して周波数変換をすると、局部信号を中心に上 側の周波数(USB)と下側の周波数(LSB)が折り畳まれ るように混ぜ合わされる.しかし、このままでは検出し たスペクトル線が USB 側にあったのか LSB 側にあった のか見分けがつかない.そこで、この受信機では USB と LSB を分離するために、2つの SISミキサと、受信信 号用の 90 度ハイブリッドカプラ,中間周波数用の 90 度 ハイブリッドカプラを用いて USB と LSB の分離(サイ ドバンド分離)を実現している。この方式では、まず受 信信号をそのまま SIS ミクサで周波数変換したものと, 位相を90度変化させて周波数変換したものを用意する. その後、どちらかの信号の位相を 90 度変化させてもう 一方と混合すると、USB 又は LSB のどちらか片方の位 相が互いに180 度変化した状態で混合される. その結 果、位相が180度変化した側の信号が相殺されて、もう 片側の信号のみが取り出されることでサイドバンド分離 される. そのため, この受信機は USB と LSB の測定が 同時にでき、効率のよい分光実験が可能である. また受 信機の構造はカートリッジ型であり、カートリッジ受信 機を交換することで様々な周波数帯を測定できる. さら に、ASTE 望遠鏡用受信機と全く同じカートリッジタイ プのため、この受信機をそのまま ASTE 望遠鏡に搭載 することも可能である.現在までに 200 GHz 帯のカー トリッジ受信機を開発済みである. 200 GHz 帯受信機の 観測信号の周波数変換後の周波数帯域は4GHz~8GHz であり、直線偏波分離器により、2 偏波同時観測も可能 である。今後、300~500 GHz 帯のカートリッジ受信機 も開発する予定である.

3.4. 200 GHz 帯における測定

現在, SUMIRE では 200 GHz 帯のカートリッジ受信 機を使用した分光測定を進めている. 図 10 は SUMIRE によるメタノール (CH₃OH)の測定で得られたスペクト ル線である.下はセル内に封入したメタノールの量と温 度と圧力をもとに計算したモデルのスペクトル線であ る.スペクトル線のパターンが強度も含めて非常によく 一致しており,SUMIREの強度測定の性能が十分である ことを示している.さらに、測定から求めた周波数と既 存の分子周波数のデータベース CDMS (The Cologne Database for Molecular Spectroscopy) (Müller et al., 2001,2005)に記載されている周波数を比較した(図11). 2つの周波数もとてもよく一致しており,SUMIREの周 波数の決定精度も十分であることが示された.一方で、 分子回転の準位エネルギーが高くなると、データベース



図 11:メタノールの SUMIRE の測定で得られた周波数と分子分光のデータベース CDMS (The Cologne Database for Molecular Spectroscopy) (Müller et al., 2001, 2005) に記載されている周波数の差と回転の準位エネルギーをプロットした図.



図 10: SUMIRE を使い測定したメタノール(CH₃OH)のスペクトル(上) と、メタノールの量と温度と圧力を実験と同じ条件にして計算したモデル のスペクトル線(下).

の周波数と一致しない輝線も見られる.これは,データ ベースの値が少数の測定を量子力学的に解析して得られ た分子パラメータに基いで計算したものだからである. 特に高いエネルギー準位では,分子の回転状態を正確に 予測するためには分子のハミルトニアンにおいてより高 次の振動回転相互作用を考慮する必要があり,それが不 十分であることを示している.

また図 12 はジメチルエーテル (CH₃OCH₃)の測定に よるスペクトルと、モデルのスペクトルである. このジ メチルエーテルのスペクトル線には、データベースには 記載されていない数多くの輝線が見られた. その理由 は、この分子について実験から求められている分子パラ メータの精度が十分でなく、低いエネルギー準位のスペ クトル線しかデータベースに記載されていないためだと 考えられる. 特にジメチルエーテルは、酸素原子を挟ん で両側に回転や振動するメチル基が結合しており、分子 は非常に複雑な振動回転相互作用を呈する. その結果、 全ての状態を網羅した分子パラメータの決定が為されて いない. このように、この実験の強みは分子パラメータ が十分な精度で求められていない場合でも、すべての輝 線の周波数を正確に測ることができる点にある.

3.5. 今後の測定と開発

ALMA の観測では数多くの未同定線が検出されてい るが、その多くはジメチルエーテルのような「既知」の 分子の輝線と考えられる.この既知の分子のスペクトル を未同定線から取り除くことで、その中から星間空間で は未発見の分子を特定することがより容易になる.ま た、既存のデータベース内にある既知のスペクトル線で あっても、その精度が不十分な場合、ドップラー効果を 利用して分子ガスの星間空間での運動を捉えることや、 分布の情報を得ることが困難となる.そのため、静止周 波数の精密測定は、未同定線のみならず、観測された様々 なスペクトル線が持つ情報を最大限利用するために、非 常に重要な試みであると言える.

このために、SUMIRE を使い、星間分子として知られ ている有機分子やその同位体種の周波数を測定し、測定 に基づくデーターベースを構築する.これは、随時公開 し、天文学研究者のみならず、分子分光研究者の利用に も供する予定である.SUMIRE は ALMA タイプのカー トリッジ受信機を採用しているため、受信機の取り替え が非常に簡単である.現在、ALMA Band 7 と Band 8 を 合わせた受信機を開発中であり、完成すれば 300 GHz か ら 500 GHz まで測定できるようになる.最終的には、 ALMA で観測可能な周波数帯全てを観測できるように 拡張する予定である.さらに、前述の ASTE に搭載し たテラヘルツ帯の受信機も搭載し、テラヘルツ帯の分子 分光も行う予定である.これらのデータは、ALMA に よる観測結果の解析に大きな役割を果たすと期待され る.

4. さいごに

以上のように、ALMA など高感度の観測装置によっ て、近年、新たな分子輝線観測成果が次々と報告されて いる.一方、それらを理解する上で、スペクトル線デー タベースや既存の分子分光測定の情報が不十分であるこ とも明らかになってきた、特にエネルギー準位の高い高



図 12: SUMIRE を使い測定したジメチルエーテル (CH₃OCH₃)のスペクト ル(上)と,ジメチルエーテルの量と温度と圧力を実験と同じ条件で計算し たモデルのスペクトル線(下).

励起のスペクトル線では、データベースと観測のずれが 大きくなる傾向がある.この高励起のスペクトル線の多 くは高い周波数帯に存在するため、今後はテラヘルツ帯 での実験室分光測定も重要となると考えられる.

SUMIRE は ALMA タイプのカートリッジ受信機を採 用しており,受信機の取り替えが非常に簡単である.最 終的には,ALMA で観測可能な周波数帯全てを観測で きるように受信機を拡張し,さらに,前述の ASTE に搭 載したテラヘルツ帯の受信機も搭載することも予定して いる.既にテラヘルツ帯の受信機の SUMIRE への搭載 試験を実施し,スペクトル線取得に成功している.しか し,テラヘルツ帯では装置内での反射や大気吸収効果な ど,ミリ波サブミリ波帯での測定とは異なる難しさも見 えてきた.今後,これらの様々な効果の影響を取り除き つつ,丁寧な開発を行っていきたい.

1970-80年代の星間分子の発見ラッシュがあった際に は、分子分光学と天文学が協働してスペクトル線の同定 に挑んできた.そして現在、目的はドップラー効果によ る分子ガスの運動の測定や高励起スペクトル線の同定な ど新たになったものの、再び分子分光学と天文学が協働 して研究することが必要となりつつある.本研究をきっ かけとして、そのような研究が進むことを期待したい. それにより、天文学のみならず、分子分光学としても、 テラヘルツ帯での分光測定による新たな成果が期待され る.

謝辞

ASTE 望遠鏡でのテラヘルツ実験では、文部科学省科 学研究費 新学術領域研究(25108005), JSPS 科学研究 費基盤研究(S)(21224002)からの支援を受けています. また,東京大学山本研究室の山本智教授をはじめ,椎野 竜哉氏, 古屋隆太氏, 相馬達也氏, 西村優里氏, 猪熊宏 士氏,海老澤勇治氏,吉田健人氏, Ana Lopez Sepulcre 氏、大口脩氏に、受信機の開発から現地での実験のすべ てにおいて多大な協力をいただきました. 国立天文台チ リ観測所には ASTE 望遠鏡をお貸しいただき, 同観測 所スタッフの皆様にはテラヘルツ実験の準備および現地 での運用において多大な協力をいただきました. SUMIRE 開発は、文部科学省科学研究費 新学術領域研 究 (25108005), JSPS 科学研究費基盤研究 (S) (18H05441),および理化学研究所 新領域開拓課題か らの支援を受けています. SUMIRE の分光実験では, 東 京大学山本研究室の山本智教授をはじめ,千葉雄太郎氏,

竹ヶ原諒貴氏,理化学研究所の玉内朱美氏,電気通信大 学の佐藤 龍彦氏に多大な協力をいただきました. SUMIRE 搭載の受信機開発では国立天文台の鵜澤佳徳 氏, Alvaro Gonzalez Garci 氏,小嶋崇文氏に多大なご協 力いただきました.

参考文献

- de Graauw, Th. et al. (2010), The Herschel-Heterodyne Instrument for the Far-Infrared (HIFI). *Astronomy and Astrophysics*, **518**, L6.
- De Luca, M. et al. (2012), Herschel/HIFI Discovery of HCl⁺ in the Interstellar Medium. *The Astrophysical Journal Letters*, **751**, L37.
- Lis, D. C. et al. (2010), Herschel/HIFI discovery of interstellar chloronium (H₂Cl⁺). *Astronomy and Astrophysics*, **521**, L9.
- Müller, H. S. P. et al. (2001), The Cologne Database for Molecular Spectroscopy, CDMS. Astronomy and Astrophysics, 370, L49–L52.
- Müller, H. S. P. et al. (2005), The Cologne Database for Molecular Spectroscopy, CDMS: a useful tool for astronomers and spectroscopists. *Journal of Molecular Structure*, 742, 215–227.
- Ossenkopf, V. et al. (2010), Detection of interstellar oxidaniumyl: Abundant H₂O⁺ towards the star-forming regions DR21, Sgr B2, and NGC6334. *Astronomy and Astrophysics*, **518**, L111.
- Pilbratt, G. L. et al. (2010), Herschel Space Observatory. An ESA facility for far-infrared and submillimetre astronomy. *Astronomy and Astrophysics*, **518**, L1.
- Schilke, P. et al. (2014), Ubiquitous argonium (ArH⁺) in the diffuse interstellar medium: A molecular tracer of almost purely atomic gas. *Astronomy and Astrophysics*, 566, A29.
- Siegel, P. H. (2002), Terahertz technology. *IEEE Transactions* on Microwave Theory and Techniques, **50**, 910–928.
- Tanarro, I. et al. (2019), Using radio astronomical receivers for molecular spectroscopic characterization in astrochemical laboratory simulations: A proof of concept. *Astronomy and Astrophysics*, **609**, A15
- Yamamoto, S. (2017), Introduction to Astrochemistry: Chemical Evolution from Interstellar Clouds to Star and Planet Formation, Astronomy and Astrophysics Library, Springer Japan, Tokyo.
- Watanabe, Y. et al. (2017), Discovery of Striking Difference of Molecular-emission-line Richness in the Potential Protobinary System NGC 2264 CMM3. *The Astrophysical Journal*, 847, 108.
- Wehres, N. et al. (2018), A laboratory heterodyne emission spectrometer at submillimeter wavelengths. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 20, 5530–5544.

大質量星形成の極初期段階における複雑な有機分子

酒井 剛¹⁾*

2019年11月11日受付, 2019年11月19日受理

大質量星(太陽の8倍以上の質量を持つ恒星)形成領域において原始星周囲の化学組成は,小質量 星形成領域のそれとは異なる点が見られる.特に,窒素を含む複雑な有機分子の存在量は大質量星形 成領域の方が多い.大型ミリ波サブミリ波干渉計 ALMAを用い,大質量星形成の極初期段階にある 天体(G34.43+00.24 MM3)を観測したところ,窒素を含む複雑な有機分子の存在量が,他の比較的 進化の進んだ大質量星形成領域と同程度であることがわかった.このことは,大質量星形成において, 原始星周囲の化学組成は極初期から小質量星形成領域の化学組成と異なっていることを示している. 本稿では,重水素化分子などの存在量も踏まえ,大質量星形成領域の複雑な有機分子の起源について 議論する.

COMs in early stages of high-mass star formation

Takeshi Sakai1

The chemical compounds in high-mass protostars are different from those in low-mass protostars. For example, nitrogen-bearing complex organic molecules (N-bearing COMs), such as CH₃CH₂CN, are known to be more abundant in high-mass sources than in low-mass sources. We observed a very young protostar in a high-mass star-forming region (G34.43+00.24 MM3) and found that the abundance of CH₃CH₂CN in G34.43+00.24 MM3 is as high as that in other high-mass sources. In this paper, we discuss the origin of the COMs in high-mass star-forming regions.

キーワード:大質量星形成,有機分子,星間分子 high-mass star formation, complex organic molecules, interstellar molecules

1. はじめに

太陽の8倍以上の質量を持つ恒星を大質量星と呼ぶ. 大質量星は、太陽のような小質量星に比べ高い表面温度 を持ち、強力な紫外線を放射する.また、強力な星風や、 形成時の巨大な分子流などによっても、周囲の環境に大 きな影響を与え、銀河内の星形成において重要な役割を

*連絡先

酒井 剛

電気通信大学 基盤理工学専攻

〒182-8585 東京都調布市調布ヶ丘1-5-1

e-mail : takeshi.sakai@uec.ac.jp

1) 電気通信大学大学院情報理工学研究科

Graduate School of Informatics and Engineering, The University of Electro-Communications, Tokyo, Japan

果たしている. さらに, 大質量星は一生の最後に超新星 爆発を起こし, 星間空間に莫大なエネルギーを放出する とともに, 様々な元素を撒き散らす. したがって, 大質 量星は, 銀河内の物質進化においても非常に重要な役割 を果たしている.

大質量星は、質量の大きな分子ガスの塊(分子雲クラ ンプ)の中で星団として形成されることが知られている (e.g., Shirley et al. 2003).大質量な分子雲クランプ内部 で、高密度な分子ガスの塊(高密度分子雲コア)が形成 され、そこで大質量星が誕生する.高密度分子雲コア内 部で誕生する大質量星は、小質量星に比べ100倍以上高 い質量降着率で形成されると考えられている(e.g., McKee and Tan 2003).生まれたばかりの星(原始星) は、質量降着のエネルギーによって輝いているため、質 量降着率の高い大質量星形成では、温度環境など、小質 量星形成と異なる性質を持つと考えられる.本稿では, そのような大質量形成領域における複雑な有機分子の観 測結果を紹介し,その起源について議論する.また,本 稿後半で,大質量星形成の極初期段階にある天体の化学 組成について我々の観測結果を紹介し,大質量星形成領 域と小質量星形成領域との違いを議論する.

2. 大質量原始星周囲の化学組成

質量降着率の高い大質量星形成では,高温領域が小質 量星に比べ広範囲に広がり,ダスト表面で生成された分 子が広範囲でガス中に昇華する.そのため,空間分解能 が比較的低い望遠鏡でも様々な分子輝線が強く検出され る.したがって,大質量原始星周囲の化学組成について は,小質量星形成領域に比べ,より以前から研究されて きた.特に,我々に最も近い大質量星形成領域であるオ リオン座 KL 領域の化学組成については,多くの研究が 行われている.

オリオン座 KL 領域では,様々な複雑な有機分子のス ペクトル線が大量に検出される.オリオン座 KL 領域に おいて特徴的な点は,酸素を含む複雑な有機分子と窒素 を含む複雑な有機分子の分布が異なることである (e.g., Blake et al., 1996).窒素を含む複雑な有機分子はホット コアと呼ばれる原始星近傍の領域で強く検出されるが, 酸素を含む複雑な有機分子は,原始星から少し離れたコ ンパクトリッジと呼ばれる領域で強く検出される.した がって,酸素を含む複雑な有機分子と窒素を含む複雑な 有機分子は,異なる起源を持つと考えられる.

また,大質量原始星周囲の化学組成は,小質量星原始 星周囲の化学組成と似た組成を示すが,大きく異なる点 も見られる.酸素を含む複雑な有機分子の存在量は,大 質量原始星と小質量原始星周囲で非常によく一致するこ とが知られている(Taquet et al., 2015).一方,窒素を 含む複雑な有機分子の存在量は,大質量星形成領域の方 が,小質量星形成領域より一桁以上多い(Taquet et al., 2015).また,分子の重水素濃縮度(CH₂DOH/CH₃OH 比など)が,大質量原始星周囲では,小質量原始星周囲 に比べ有意に低い値が得られている(e.g., Bøgelund et al., 2018). これらの違いがなぜ生じるのか,まだはっきり としたことはわかっていない.本稿では,大質量星形成 の極初期段階における複雑な有機分子や重水素化分子な どの観測結果を紹介し,その起源について議論する.ま ず,次章で,星形成と複雑な有機分子の生成過程との関 係について,簡単に説明する.

3. 複雑な有機分子の生成過程

原始星周囲で検出される複雑な有機分子の多くは、ダ スト上で生成されると考えられている。図1に星形成と 分子の生成過程についての模式図を示す. 原始星が形成 される以前の内部に熱源を含まない段階では、分子雲の 温度は 10 K 程度である. そのような低温状態におい て、分子雲の密度が増加すると、一酸化炭素(CO)など 多くの分子がダスト上に吸着する.吸着した分子は,ダ スト上で反応し、メタノール (CH₃OH) などの分子が形 成される.また、分子雲内部で原始星が誕生すると、原 始星が周囲のガスやダストを加熱する.加熱されたダス ト上では、HCOやCH₃Oなどのラジカルの移動度が増 加し、様々な複雑な分子が生成される(e.g., Garrod, 2013). 原始星周囲の温度がさらに上昇し100K程度に なると、様々な分子がダストから昇華し、ミリ波サブミ リ波帯のスペクトル線で観測されるようになる. その 後、昇華した分子はガス中で反応し、他の分子が生成さ れる.

分子の生成過程を考える上で、これらのどの段階の性 質の違いが、分子の存在量に影響を与えているか知るこ とが重要である。特に、ダスト上でどんな分子がどれく らい生成されるのか明らかにするためには、ダストから 昇華したばかりの分子ガスを観測する必要がある。その ためには、高密度分子雲コア内部で誕生したばかりの原 始星周囲のガスの組成を調べる必要があるが、そのよう な天体の化学組成を詳細に調べた例はまだ非常に少な い、次章では、我々が発見した大質量星形成の極初期段 階にあると思われる原始星周囲の観測結果について紹介





図2: (a) 赤外線暗黒星雲 G34.43+00.24 に対する 24 µm (カラー) と1.2 mm (コントア)の観測結果 (Rathborne et al. 2005 を改変). (b) G34.43+00.24 MM3 に対する ALMA を用いた観測結果 (Sakai et al. 2013 の観測データを使用).

し、より進化の進んだ段階の大質量原始星や小質量原始 星と比較することで、大質量原始星周囲の化学組成の違いがなぜ生じているのか議論する.

4. 大質量星形成初期天体の観測:赤外線暗黒星 雲 G34.43+00.24 MM3

大質量星形成の極初期段階にあると考えられている天 体が、赤外線暗黒星雲と呼ばれる天体である、赤外線暗 黒星雲とは、中間赤外線で暗く見える天体であり、内部 に明るい大質量星を伴わない低温高密度かつ大質量な分 子雲である(e.g., Rathborne et al., 2006). 我々は、 ALMAを用い、赤外線暗黒星雲 G34.43+00.24 にある 分子雲クランプ MM3(以降, G34.43+00.24 MM3)を 観測した. G34.43+00.24 MM3は距離 3.7 kpc に位置 し、質量が約 300 太陽質量の天体である(Rathborne et al., 2006). この赤外線暗黒星雲(G34.43+00.24)内に 存在する他の分子雲クランプには HII 領域を伴う大質量 星形成領域が存在し、既に大質量星形成が起きている. G34.43+00.24 MM3 でも大質量星が形成される可能性 は高い.

4-1. 赤外線暗黒星雲 G34.43+00.24 MM3 に付随する 原始星

赤外線暗黒星雲 G34.43+00.24 MM3 に対して,

ALMA を用い分解能 0.8 秒角で観測を行った結果,極若い分子流を伴う原始星を発見した(図2; Sakai et al, 2013).分子流の速度とサイズから分子流の年齢を見積 もると 1900 年以下(上限値となっているのは天体の角度が正確に見積もれないためである)であった.さらに, 分子流と周囲の低温ガスが衝突している様子も見られ(Yanagida et al., 2014),この原始星は極若い進化段階に あると考えられる.

4-2. G34.43+00.24 MM3 に付随する原始星周囲の複 雑な有機分子

G34.43+00.24 MM3の原始星周囲において、様々な 複雑な有機分子が観測された(図3; Sakai et al., 2018). 酸素を含む有機分子(CH₃OCH₃, HCOOCH₃)と窒素を 含む有機分子(CH₃CH₂CN)の両方が観測されたが、両 者の分布に違いはみられていない。局所熱平衡を仮定 し、それぞれの分子の柱密度を見積もり、メタノールに 対する存在量を比較した(図4).その結果、酸素を含む 複雑な有機分子については、他の大質量星形成領域、小 質量星形成領域とほぼ同じ値を示したが、窒素を含む複 雑な有機分子については、小質量星形成領域より、大質 量星形成領域に近い値となった。G34.43+00.24 MM3 に付随する原始星は極若いと考えられ、その周囲のガス はダストから昇華したばかりの分子によるものと考えら れる.したがって、ここで観測された複雑な有機分子の



Right Ascension (J2000)

図 3:赤外線暗黒星雲 G34.43+00.24 MM3 に対する ALMA を用いた複雑な有機分子などの観測結果 (Sakai et al. 2018 を改変)



図 4:複雑な有機分子とメタノールの存在量比の比較(Sakai et al. 2018 を改変). 大質量星形成領域と小質量星形成領域のデータは Taquet et al. (2015)から引用した.

組成は、ダスト上で生成された分子の組成を反映してい る可能性が高い、つまり、そのような状況で、窒素を含 む複雑な有機分子が豊富に存在するということは、大質 量星形成領域と小質量星形成領域における窒素を含む複 雑な有機分子の存在量の違いは、昇華後のガス中の反応 ではなく、ダスト上での反応に起因している可能性が高 いと言える.

最近の化学モデル計算によると、ダストの加熱時間が 長い方が CH₃CH₂CN/CH₃OH 比が高くなると予想され ている(Garrod et al, 2017).しかし,G34.43+00.24 MM3に付随する原始星は極若く,加熱時間は小質量星 形成領域などに比べて短いはずである.したがって,観 測結果は、一見、化学モデル計算と矛盾するように見え る.一つの可能性として、この領域全体が外部から加熱 され、原始星が誕生する以前から長い間比較的高温で あったと考えることができる.星ができる前の初期の温 度については、重水素濃縮度から調べることが可能であ り、次節で、重水素化分子の観測結果について述べる.

4-3. G34.43+00.24 MM3 に付随する原始星周囲の重 水素濃縮度

低温な分子雲では、分子の重水素濃縮が起きているこ とが知られている(e.g., Bergin and Tafalla, 2007).分子 の重水素濃縮度は、分子雲の温度に依存し、星形成前の 低温時(<20 K)により高くなる.また、分子雲コア内 部で原始星が誕生し、周囲の温度が上昇すると、重水素 濃縮度は解消されていく.しかし、中性分子については、 温度上昇後も破壊反応がすぐには進まないため、中性分 子の重水素濃縮度は、星形成後も星形成前の値を保持す ると考えられる.したがって、原始星周囲の重水素化分 子の存在量から、星形成前の低温状態の長さについての 情報を得ることが可能である(e.g., Sakai et al., 2015).

G34.43+00.24 MM3 周囲において, D₂CO が検出さ れた(図3). D₂CO は,低温時にダスト上で生成される と考えられている分子である.さらに, CH₃CN の重水 素化分子である CH₂DCN も検出された(図 3). 大質量 星形成領域の原始星周囲で CH₂DCN が検出された例は ほとんど報告がなく,この天体で重水素化分子の存在量 が比較的高いことが示唆される.

メタノールに対する D₂CO の存在量を, G34.43+ 00.24 MM3 と他の天体とで比較したところ、大質量星 形成領域や中質量星形成領域より、小質量星形成領域の 値に近いことがわかった(図5). D2CO は低温時に多く 生成される分子であり、D2COの存在量が低温時の長さ を反映するとすれば、G34.43+00.24 MM3 は、低温状 態が比較的長く続いていたと予想される. そうであると すれば, G34.43+00.24 MM3 において CH₃CH₂CN の存 在量が比較的多い要因は、ダストの加熱時間の長さでは なく、別の要因があると考えることができる.しかし、 低温状態が長くかつ、加熱時間が長いという可能性もあ り、まだはっきりとした結論を出すことはできない、こ のことを検証するためには、より多くの天体に対して観 測を行い, 大質量星形成の極初期段階において窒素を含 む複雑な有機分子が一般的に豊富に存在するのかなど明 らかにする必要がある.

5. まとめと今後の展開

赤外線暗黒星雲 G34.43+00.24 MM3 に付随する大質 量星形成の極初期段階にある原始星周囲の化学組成を調 べた結果,星形成の極初期段階から組成が異なっている 可能性が示された.さらに,重水素化分子の存在量から, G34.43+00.24 MM3 では,低温時の長さが小質量星形 成領域と同じように比較的長い可能性も示された.した がって,小質量星形成と大質量星形成領域の違いは,大 質量星形成と小質量星形成におけるダストの加熱過程の 違いに起因するのかもしれない.しかし,大質量星形成 の極初期段階にある天体の化学組成についての観測例 は,まだ非常に少ない.大質量星形成の極初期段階にあ る複数の天体を観測し,化学組成を明らかにし,多様性 なども含め調査することが必要である.

最近, ALMA を用い, まだ星形成が起きていないと思 われていた低温かつ大質量な赤外線暗黒星雲を複数観測 した結果, 既に内部で活発な星形成が起きていることが 明らかにされている (Sanhueza et al., 2019). そのよう な天体は, 大質量星形成の極初期段階にあると思われ,

大質量星形成の極初期段階の化学組成を知るために重要 な観測ターゲットである.それら天体に対し,ALMA を用いたサーベイ観測を行うことで,大質量星形成領域 における複雑な有機分子の起源を明らかにすることがで



図 5: D₂CO とメタノールの存在量比の比較. 各天体のリ ファレンスは以下の通りである. IRAS 16293-2422 B (Jørgensen et al., 2016; Persson et al., 2018), NGC7129 FIR 2 (Fuente et al., 2014), Orion KL (Fuente et al., 2014 とそのリ ファレンス参照).

きると期待される.

謝辞

本研究は文部科学省科学研究費 新学術領域研究 (25108005)と日本学術振興会の科学研究費 基盤研究 (C)(25400225, 16K05292)の支援を受けて行われまし た.

参考文献

- Bergin, E. A., M. Tafalla (2007) Cold Dark Clouds: The Initial Conditions for Star Formation, *Annual Review of Astronomy and Astrophysics*, 45, 339–396.
- Blake, G. A., L. G. Mundy, J. E. Carlstrom, S. Padin, S. L. Scott, N. Z. Scoville, D. P. Woody (1996) A lambda = 1.3 millimeter Aperture Synthesis Molecular Line Survey of Orion Kleinmann-Low, *The Astrophysical Journal Letters*, 472, L49-L52.
- Bøgelund, E. G., B. A. McGuire, N. F. W. Ligterink, V. Taquet, C. L. Brogan, T. R. Hunter, J. C. Pearson, M. R. Hogerheijde, E. F. van Dishoeck (2018) Low levels of methanol deuteration in the high-mass star-forming region NGC 6334I, Astronomy and Astrophysics, 615, A88.
- Fuente, A., J. Cernicharo, P. Caselli, C. McCoey, D. Johnstone, M. Fich, T. van Kempen, A. Palau, U. A. Yıldız, B. Tercero, A. Lopez (2014) The hot core towards the intermediate-mass protostar NGC 7129 FIRS 2. Chemical similarities

with Orion KL, Astronomy and Astrophysics, 568, A65.

- Garrod, R. T. (2013) A Three-phase Chemical Model of Hot Cores: The Formation of Glycine, *The Astrophysical Journal*, **765**, 60.
- Garrod, R. T., A. Belloche, H. S. P. Mueller, K. M. Menten (2017) Exploring molecular complexity with ALMA (EMoCA): Simulations of branched carbon-chain chemistry in Sgr B2(N), *Astronomy and Astrophysics*, **601**, A48.
- Jørgensen, J. K., M. H. D. van der Wiel, A. Coutens, J. M. Lykke, H. S. P. Muller, E. F. van Dishoeck, H. Calcutt, P. Bjerkeli, T. L. Bourke, M. N. Drozdovskaya, C. Favre, E. C. Fayolle, R. T. Garrod, S. K. Jacobsen, K. I. Oberg, M. V. Persson, S. F. Wampfler (2016) The ALMA Protostellar Interferometric Line Survey (PILS). First results from an unbiased submillimeter wavelength line survey of the Class 0 protostellar binary IRAS 16293-2422 with ALMA, *Astronomy and Astrophysics*, 595, A117.
- McKee, C. F., J. C. Tan (2003) The Formation of Massive Stars from Turbulent Cores, *The Astrophysical Journal*, **585**, 850–871.
- Persson, M. V., J. K. Jørgensen, H. S. P. Muller, A. Coutens, E. F. van Dishoeck, V. Taquet, H. Calcutt, M. H. D. van der Wiel, T. L. Bourke, S. Wampfler (2018) The ALMA-PILS Survey: Formaldehyde deuteration in warm gas on small scales toward IRAS 16293-2422 B, Astronomy and Astrophysics, 610, A54.
- Rathborne, J. M., J. M. Jackson, E. T. Chambers, R. Simon, R. Shipman, W. Frieswijk (2005) Massive Protostars in the Infrared Dark Cloud MSXDC G034.43 + 00.24, *The Astrophysical Journal*, 630, L181–L184.
- Rathborne, J. M., J. M. Jackson, R. Simon (2006) Infrared Dark Clouds: Precursors to Star Clusters, *The Astrophysical Journal*, 641, 389-405.
- Sakai, T., N. Sakai, J. B. Foster, P. Sanhueza, J. M. Jackson, M. Kassis, K. Furuya, Y. Aikawa, T. Hirota, S. Yamamoto

(2013) ALMA Observations of the IRDC Clump G34.43 + 00.24 MM3: Hot Core and Molecular Outflows, *The Astrophysical Journal Letters*, **775**, L31.

- Sakai, T., N. Sakai, K. Furuya, Y. Aikawa, T. Hirota, J. B. Foster, P. Sanhueza, J. M. Jackson, S. Yamamoto (2015) ALMA Observations of the IRDC Clump G34.43 + 00.24 MM3: DNC/HNC Ratio, *The Astrophysical Journal*, 803, 70.
- Sakai, T., T. Yanagida, K. Furuya, Y. Aikawa, P. Sanhueza, N. Sakai, T. Hirota, J. M. Jackson, S. Yamamoto (2018) ALMA Observations of the IRDC Clump G34.43 + 00.24 MM3: Complex Organic and Deuterated Molecules, *The Astrophysical Journal*, **857**, 35.
- Sanhueza, P., Y. Contreras, B. Wu, J. M. Jackson, A. E. Guzmán, Q. Zhang, S. Li, X. Lu, A. Silva, N. Izumi, T. Liu, R. E. Miura, K. Tatematsu, T. Sakai, H. Beuther, G. Garay, S. Ohashi, M. Saito, F. Nakamura, K. Saigo, V. S. Veena, Q. Nguyen-Luong, D. Tafoya (2019) The ALMA Survey of 70 μm Dark High-mass Clumps in Early Stages (ASHES). I. Pilot Survey: Clump Fragmentation, *The Astrophysical Journal*, 886, 120.
- Shirley, Y. L., N. J., II Evans, K. E. Young, C. Knez, D. T. Jaffe (2003) A CS J = 5 → 4 Mapping Survey Toward High-Mass Star-forming Cores Associated with Water Masers, *The Astrophysical Journal Supplement Series*, 149, 375-403.
- Taquet, V., A. Lopez-Sepulcre, C. Ceccarelli, R. Neri, C. Kahane, S. B. Charnley (2015) Constraining the Abundances of Complex Organics in the Inner Regions of Solar-type Protostars, *The Astrophysical Journal*, **804**, 81.
- Yanagida, T., T. Sakai, T. Hirota, N. Sakai, J. B. Foster, P. Sanhueza, J. M. Jackson, K. Furuya, Y. Aikawa, S. Yamamoto (2014) ALMA Observations of the IRDC Clump G34.43 + 00.24 MM3: 278 GHz Class I Methanol Masers, *The Astrophysical Journal Letters*, **794**, L10.

炭素質隕石に記録された二種類の起源を持つ水

圦本 尚義¹⁾*, Laurette Piani²⁾

2019年10月31日受付, 2019年11月13日受理

炭素質小惑星は太陽系内側部の水の主な供給者かもしれない、そして、地球に水をもたらした源か もしれない。始原隕石、例えば炭素質隕石、の水素同位体は小惑星形成時の水の貯蔵庫の起源を考え る時に有用である。この時、集積前の状態と集積後の母天体プロセスを区別するには微小部分の同位 体分析が必要である。我々は6個のCMコンドライトに対し水素同位体分析を行い、D/H比の高い 有機物に混じっている D/H 比の低い水成分($\delta D = -350 \pm 40\%$)を見つけた。この D/H 比の低い水 は原始太陽系円盤内側領域の水を代表していると考えられる。また、Paris コンドライトの水質変質 が少ない部分から、水質変質前にすでに存在していた含水物質($\delta D_{Paris} \ge -69 \pm 163\%$)が見つかった。 この Paris コンドライトの含水物質の D/H 比の高い特徴は、原始太陽系円盤外側領域から内側領域 への氷の輸送が太陽系形成初期数百万年間以内に活発であったことを示している。

The dual origin of water in carbonaceous asteroids revealed by CM chondrites

Hisayoshi Yurimoto¹ and Laurette Piani²

Carbonaceous asteroids represent the principal source of water in the inner Solar System and may have been one of the main contributors in the delivery of water to Earth. Hydrogen isotopes in water-bearing primitive meteorites, for example, carbonaceous chondrites, constitute a unique tool for deciphering the sources of water reservoirs at the time of asteroid formation. However, fine-scale isotopic measurements are required to unravel the effects of parent body processes on the pre-accretion isotopic distributions. Here, we report in situ micrometer-scale analyses of hydrogen isotopes in six CM carbonaceous chondrites, revealing a dominant deuterium-poor water component ($\partial D = -350 \pm 40\%$) mixed with deuterium-rich organic matter. We suggest that this deuterium-poor water corresponds to a ubiquitous water reservoir in the inner protoplanetary disk. A deuterium-rich water signature has been preserved in the least altered part of the Paris chondrite ($\partial D_{Paris} \ge -69 \pm 163\%$) in hydrated phases possibly present in the CM rock before alteration. The presence of the deuterium-enriched water signature in Paris may indicate that transfers of ice from the outer to the inner Solar System were significant in the first million years of Solar System history.

キーワード:原始惑星系円盤, コンドライト, 水, 水素同位体, 小惑星 Protoplanetary disk, chondrite, water, hydrogen isotope, asteroid

1. イントロダクション

地球上の水素,炭素などの揮発性元素の起源は水や生 命の起源と直結するものであり,太陽系の初期進化や惑

*連絡先 圦本 尚義 北海道大学理学研究院 〒060-0810 札幌市北区北 10 条西 8 丁目 e-mail: yuri@ep.sci.hokudai.ac.jp 星形成の化学的プロセスやダイナミックスを知るために も重要である(Marty et al., 2016). 隕石や彗星物質は 45億年前の原始惑星系円盤中に存在していた揮発性元 素を保存した貯蔵庫であると考えられている.しかしな

¹⁾ 北海道大学理学研究院

Natural History Sciences, Hokkaido University, Sapporo, Japan

²⁾ CPRG, UMR 7358 CNRS, Université de Lorraine, Vandoeuvre-lès-Nancy, France

がら, 隕石母天体や彗星で起こった変質作用, 例えば, 水質変質や熱変成, の効果を考慮する必要がある. これ らの作用により原始惑星系円盤中の揮発性元素の状態が どのように変化してしまったかについてもきちんと理解 されているわけではない (Alexander et al., 2010; Oba and Naraoka, 2009; Remusat et al., 2010).

CM タイプと分類されている炭素質コンドライトは、 集積後の初期地球に降り注いだ揮発性成分に富む物質 (レイトベニア)の主要なものと考えられている (Gounelle et al., 2005). CM コンドライトは水質変質の 程度にバラツキが大きく、非常に変質したもの(岩石学 的サブタイプ2.0)から部分的に変質したもの(岩石学 的サブタイプ 2.7/2.9) にわたっている (Hewins et al., 2014; Marrocchi et al., 2014; Rubin et al., 2007). 全ての CM コンドライトは多量の含水鉱物と有機物を含み (Alexander et al., 2012; Alexander et al., 2007; Robert and Epstein, 1982), 有機物は可溶性有機物と不溶性有機 物の両方を含んでいる (Remusat, 2015). マイクロメー ターからナノメーターサイズの有機物はコンドライトの マトリックス中に含水鉱物と共に存在している(Le Guillou et al., 2014). このマイクロスケールでの共存関 係は、これらの各相に含まれているそれぞれの揮発性成 分の分離と分析を困難にしている (Bonal et al., 2013; Deloule and Robert, 1995; Piani et al., 2015).

水素同位体は, 隕石母天体の水と有機物との間で起 こった化学過程のトレーサーであり、小惑星や惑星に集 積する物質の起源を決定するために有用である.CM コ ンドライトと CR コンドライトの全岩同位体分析によ り、D/H比とC/H比の間に正の綺麗な相関があること が示されている (Alexander et al., 2012). この相関は, (1) コンドライトの全岩水素同位体組成は, D/H 比が低 く炭素成分に欠乏した成分(含水鉱物の水に対応すると 考えられる)と D/H 比が高い有機物との混合であり, (2) この相関関係を C/H=0 に外挿したの時の水素同位 体比は、元々の水成分の水素同位体比であることを示唆 してる. 元々の水成分の水素同位体比は各隕石グループ ごとに異なっており、例えば、CM コンドライトが $D/H = (87 \pm 4) \times 10^{-6} (\delta D = -444 \pm 23\%), CR コンドラ$ イトが D/H = $(171 \pm 17) \times 10^{-6} (\delta D = 96 \pm 110\%)$ である. これらの同位体比の値は、原始惑星系円盤内側部の水成 分の特徴をあらわしていると考えられる. しかしなが ら,全岩分析による水素同位体比から,小惑星上で起こっ た水と有機物との間の化学交換を解読することは困難 で、一つのコンドライト試料中から含水鉱物と有機物の それぞれの水素同位体比を測定することは、これら両者 がコンドライトのマトリックス中に密に混合して接して いるので難しかった.

最近,私たちは、二次イオン質量分析法 (Secondary Ion Mass Spectrometry, SIMS)を用いて、6個のCMコ ンドライトのマトリックス中の D/H 比と C/H 比を測定 した (Piani et al., 2018). SIMS はマイクロメータース ケールにおけるその場分析なので、測定された D/H 比 と C/H 比は、マトリックス中における分析場所の含水 鉱物と有機物の混合割合の結果と対応している。コンド ライト中の不溶性有機物の D/H 比は、含水鉱物のもの より大きいので、全岩分析の場合にコンドライト間で見 られたように、一つのコンドライト内でも、D/H 比と C/H 比は正の相関を示すことが期待される. この関係 により、全岩分析の時と同様の方法で、各コンドライト 中の水の D/H 比を推定できる. したがって, 水質変質 の程度が異なる CM コンドライトの水の D/H 比を比較 することにより、次のことを検討できる:(1)水と有機 物との間の水素同位体交換の程度(もし水の D/H 比が 含水鉱物と有機物の量比と関係があるならば).(2)水質 変質が起こった物理化学条件,(3)原始太陽系円盤の始 原的な揮発性成分の貯蔵庫の D/H 比.本報告では、こ の結果(Piani et al., 2018) について簡単に報告する.

CM コンドライトのマトリックスにおける D/H 比と C/H 比の変動

CM コンドライトには色々な水質変質の程度のものが ある、我々は、その範囲をカバーして、地球上での風化 が少ない,6個のCM コンドライトのマトリックス部を SIMS により分析した: Sayama CM2, 強変質, 変質度 1.1; Cold Bokkeveld CM2.2, 中変質, 変質度 1.03; Mighei CM2.4, 部分変質, 変質度 0.77; Murray CM2.4/2.5, 部分変質, 変質度 0.57; Murchison CM2.5, 部分変質,変質度 0.43; Paris CM2.7,低変質,変質度 0.27 (変質度:マトリックス中の蛇紋石の Fe³⁺ 含有量 から定義される水質変質の度合い (Browning et al., 1996; Marrocchi et al., 2014)). これらの各コンドライトにお いて、二次イオン強度比 D/H 比と二次イオン強度比 C/H 比は正の相関を示した (図1). これは、マトリック ス中の無機物成分と有機物成分の混合比が測定領域ごと に異なり、無機物成分が低い D/H 比、有機物成分は高 い D/H 比を持っていることを意味している. したがっ て,無機物成分が持つ低い D/H 比は, y 切片の値で表す ことができ、この値は含水鉱物の D/H 比である(約 100×10⁻⁶). CM コンドライトの主な含水鉱物は含水層



図1:CM コンドライトのマトリックスの二次イオン強度比 D/H と C/H 比の関係. Piani et al. (2018) を修正.



図2: CM コンドライトにおける D/H 比と水質変質度との関係. Piani et al. (2018)を修正.

状ケイ酸塩(主に Fe, Mg-serpentine, cronstedtites)で ある.ただし、変質が小さい Paris コンドライトには含 水アモルファスケイ酸塩も多く含んでいる.これらの含 水鉱物の D/H 比は、その含水鉱物が生じた時に存在し ていた水の D/H 比を直接表していると考えられる.二 次イオン強度比から同位体比への変換は、既知の同位体 比を持つ標準試料を用いて補正した.

Paris コンドライト以外の CM コンドライトから推定 された CM コンドライト母天体中の水の D/H 比は 101 (6)×10⁻⁶(δ D = -350(40)‰) であり (括弧内の数字は 2 倍の標準偏差),全岩コンドライト分析で求められた値 (125~151×10⁻⁶) (Alexander et al., 2012; Eiler and Kitchen, 2004) より小さかった (図 2). これは、全岩コ ンドライト分析による D/H 比には, D/H 比と C/H 比が 大きい有機物が大きく寄与していることを意味してい る.また,我々の値は,全岩分析値と不溶性有機物の値 を用いて相互の量のマスバランスにより推定した CM コンドライト母天体中の水の D/H 比の推定値(126~ 142×10⁻⁶)(Alexander et al., 2010; Robert, 2002)よりも 小さい.従って,このマスバランス推定による推定結果 では,可溶性有機物の寄与を考慮していないためと不溶 性有機物量の不確定性が大きいという理由により,これ までの研究は D/H 比の大きい有機物成分の寄与を小さ く見積もっているのかもしれない.

3. Paris コンドライトの D/H 比

水質変質の小さい Paris コンドライトの母天体中の水 の D/H 比 (145(25)×10⁻⁶; $\delta D = -69 \pm 163\%$) は、その 他の水質変質の大きい CM コンドライトの値より大き い(図 2a). また,その他の水質変質の大きい CM コン ドライトの D/H 比は、変質度に関わらず、一定の値を 持っている.これは、水と他の水素を含む物質との間で、 水質変質の進行に伴い同位体交換反応や化学反応が進行 するのではなく、含水鉱物の D/H 比は水質変質の初期 段階で決定していることを示唆している. 一方, CM コ ンドライト間の全岩酸素同位体比は水質変質の進行に伴 い軽くなっていく (Clayton and Mayeda, 1999). また, CM コンドライト間の全岩水素同位体比も水質変質の進 行とともに軽くなる(図2b).この全岩同位体比の変化 とコンドライトの母天体中の水の D/H 比の変化の違い は、元々 CM コンドライト中にあった D/H 比の大きい 成分と D/H 比の小さい水成分との反応が、水質変質の 進行により徐々に起こり、その結果、全岩 D/H 比が徐々 に小さくなったとする考えに反する. したがって, 全岩 水素同位体比も水質変成初期に決定されるのだけれど も、D/H 比の小さい水の量が、水質変成が少ない母天体 の部分では少なく、水質変質の大きい母天体部分では多 かったため、またその時、水の量が多いと水質変質の度 合いが大きくなるので,この全岩同位体比の変化と水質 変質の度合いの相関が見られると考えられる.

Paris コンドライトのマトリックスの中で,水質変質 が少ないマトリックスの部分の D/H 比が大きく,C/H 比の変動も大きい.しかし,水質変質が大きいマトリッ クスの部分は,D/H 比が小さく,他の CM コンドライト の D/H 比との間にプロットされる(図1).また,水質 変質が大きいマトリックスの C/H 比も,他の CM コン ドライトの C/H 比の変動幅に収まっている.つまり, Paris コンドライトの水質変質が小さいマトリックスに 見られる大きい D/H 比は,CM コンドライト母天体で 水質変質が起こった前の状態を留めていると考えられる.

Paris コンドライトの含水量(4.8 wt%)は他の CM コ ンドライト(10~13 wt%)よりはるかに少ない (Alexander et al., 2012; Browning et al., 1996; Piani et al., 2018; Vacher et al., 2016). その水質変質が少ない部分の マトリックスは,主に,Fe 硫化物の包有物を持つマイク ロメーターサイズのアモルファスケイ酸塩よりなる (Leroux et al., 2015). この組織は、あまり水質変質や熱 変成を被っておらず、母天体上において水循環がなかっ たことを示す.したがって、Paris コンドライトの水質 変質が少ない部分のマトリックスの水素同位体的特徴 は、母天体集積前に獲得していたことを示し、一方、 Paris コンドライトの水質変質が大きいマトリックス部 の水素同位体的特徴は、水質変成を少し受けた特徴を示 している.この考察は、Paris コンドライトでは、他の CM コンドライトでは見つかっていない始原的特徴を持 っCa 炭酸塩鉱物が見つかっており、その酸素同位体的 特徴からも支持される(Vacher et al. 2016).この水素 と酸素の同位体的特徴は、Paris コンドライトに二つの 起源を持つ水が存在していることを示している.この Paris コンドライトの水の同位体的特徴は、他の5つの CM コンドライトでは、集積後に起こった、より D/H 比 の低い大量の水成分(101(6)×10⁻⁶(δ D=-350(40)‰))) による母天体上の水質変質により消されてしまった。

前述したように、このより D/H 比の低い大量の水成 分は, 隕石母天体の水質変質中には水素同位体的に変化 を起こさない.また、この同位体組成は、その他の約50 個のCMコンドライトの全岩水素同位体組成 (Alexander et al., 2012) と一致している. これは、この 水成分が CM コンドライト母天体を集積した時の主な 水であったことを示している.興味あることに、同様の D/H 比を持つ水成分が, CR, CH, 南極微隕石, 惑星間 塵, 分化隕石(ユークライトとアングライト)からも得 られている (Aléon et al., 2001; Bonal et al., 2013; Deloule et al., 1998; Engrand et al., 1999; Sarafian et al., 2017; Sarafian et al., 2014; Stephant et al., 2017; van Kooten et al., 2017). この水は, 原始太陽系円盤のスノーライン内 側領域(原始太陽系円盤内側領域とよぶ)やCM コンド ライト母天体集積領域の主な水に対応しているのかもし れない.

4. 原始太陽系円盤内側領域の水と Paris コン ドライトの水の関係

この原始太陽系円盤内側領域の水の D/H 比の低い値 は、円盤内側領域において、太陽組成の D/H 比を持つ 水素分子と同位体交換平衡にある水蒸気との間の水素同 位体分別より作ることができる(Jacqueta and Robert, 2013; Yang et al., 2013).太陽組成として分子雲の水素 分子の D/H 比 (Geiss and Gloeckler, 2003)を仮定し、水 蒸気と水素分子の平衡同位体分別係数(Richet et al., 1977)と水蒸気が凝縮する時の同位体分別係数(Lécluse and Robert, 1994)を用いると、350 K で水素分子と同位 体平衡に達した水蒸気が160 K で凝縮すると、この原始 太陽系円盤内側領域の水の D/H 比になる、もう一つの 可能性は、350 K 以上の温度で水素分子と同位体平衡 だった水と太陽系外縁から運ばれてきた D/H 比の高い 水とが混合して、原始太陽系円盤内側領域の水の D/H 比になったというプロセスである。

Paris コンドライトの水は,他の CM コンドライトに 比べて D/H 比が高く, CR コンドライトの D/H 比に似 ている. しかし, CR コンドライトはマトリックス中に おいて D/H 比の変動が大きく、この変動はマトリック ス中に散在する金属粒子による水の還元反応のような二 次過程によると考えられている (Bonal et al., 2013). 最 も変質の少ない普通コンドライトの一つである Semarkona 隕石 (LL 3.0) においてもマトリックス中に おいて大きな D/H 比の変動が報告されており、これは 分子雲に起源を持っている D/H 比の高い氷が溶融した ことによる水質変成の結果だと考えられている (Deloule and Robert, 1995; Piani et al., 2015). 一方, Paris コンド ライトでは, CR コンドライトや Semarkona 隕石のよう なプロセスを考えることは難しい,なぜなら, Paris コ ンドライトの D/H 比は水質変成が進むと小さくなるか らである. 従って, Paris コンドライトの高い D/H 比は CM 母天体に集積する前の材料の中の含水鉱物であり、 そして、集積時に他の CM コンドライトが持っているよ うな原始太陽系円盤内側領域の水蒸気が凝縮した低い D/H 比を持つ氷が一緒に集積して、その後その氷によ り CM コンドライト母天体の水質変質が引き起こされ たように思われる. 事実, CM コンドライトの鉱物学か ら集積前に存在していたと考えられる含水鉱物が報告さ れている (Howard et al., 2011). 集積前の含水鉱物は原 始惑星系円盤中の氷に富む領域の衝撃波によるコンド リュール形成の副産物かもしれない(Ciesla et al., 2003). 最近,非晶質 Mg2SiO4 が原始惑星系円盤の水蒸気環境で 含水化しやすいことが判明した(Yamamoto et al., 2018; Yamamoto et al., 2019). そうすると, Paris コンドライ トの含水鉱物の高い D/H 比と炭酸塩鉱物の ¹⁶O 成分に 乏しい特徴は、原始惑星系円盤外側領域の氷の特徴と対 応しており,分子雲の氷の特徴(Yurimoto and Kuramoto, 2004)の名残りなのかもしれない.従って、Paris コン ドライトに見られる高い D/H 比は, CM コンドライト 母天体集積の前の太陽系形成最初の数百万年間に、水の 輸送が原始太陽系円盤外側から内側に活発に起こってい たことを示している.

参考文献

Aléon, J., Engrand, C., Robert, F. and Chaussidon, M. (2001)

Clues to the origin of interplanetary dust particles from the isotopic study of their hydrogen- bearing phases. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **65**, 4399–4412.

- Alexander, C. M. O. D., Bowden, R., Fogel, M. L., Howard, K. T., Herd, C. D. K. and Nittler, L. R. (2012) The provenances of asteroids, and their contributions to the volatile inventories of the terrestrial planets. *Science*, **337**, 721–723.
- Alexander, C. M. O. D., Fogel, M., Yabuta, H. and Cody, G. D. (2007) The origin and evolution of chondrites recorded in the elemental and isotopic compositions of their macromolecular organic matter. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **71**, 4380–4403.
- Alexander, C. M. O. D., Newsome, S. D., Fogel, M. L., Nittler, L. R., Busemann, H. and Cody, G. D. (2010) Deuterium enrichments in chondritic macromolecular material—Implications for the origin and evolution of organics, water and asteroids. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 74, 4417-4437.
- Bonal, L., Alexander, C. M. O. D., Huss, G. R., Nagashima, K., Quirico, E. and Beck, P. (2013) Hydrogen isotopic composition of the water in CR chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **106**, 111–133.
- Browning, L. B., McSween, H. Y. and Zolensky, M. E. (1996) Correlated alteration effects in CM carbonaceous chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **60**, 2621–2633.
- Ciesla, F. J., Lauretta, D. S., Cohen, B. A. and Hood, L. L. (2003) A Nebular Origin for Chondritic Fine-Grained Phyllosilicates. *Science*, **299**, 549–552.
- Clayton, R. N. and Mayeda, T. K. (1999) Oxygen isotope studies of carbonaceous chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **63**, 2089–2104.
- Deloule, E. and Robert, F. (1995) Interstellar water in meteorites? *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59, 4695–4706.
- Deloule, E., Robert, F. and Doukhan, J. C. (1998) Interstellar hydroxyl in meteoritic chondrules: implications for the origin of water in the inner solar system. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **62**, 3367–3378.
- Eiler, J. M. and Kitchen, N. (2004) Hydrogen isotope evidence for the origin and evolution of the carbonaceous chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 68, 1395–1411.
- Engrand, C., Deloule, E., Robert, F., Maurette, M. and Kurat, G. (1999) Extraterrestrial water in micrometeorites and cosmic spherules from Antarctica: an ion microprobe study. *Meteorit. Planet. Sci.*, 34, 773–786.
- Geiss, J. and Gloeckler, G. (2003) Isotopic composition of H, He and Ne in the protosolar cloud. *Space Sci. Rev.*, **106**, 3–18.
- Gounelle, M., Engrand, C., Alard, O., Bland, P. A., Zolensky, M. E., Russell, S. S. and Duprat, J. (2005) Hydrogen isotopic composition of water from fossil micrometeorites in howardites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **69**, 3431–3443.
- Hewins, R. H., Bourot-Denise, M., Zanda, B., Leroux, H., Barrat, J.-A., Humayun, M., Göpel, C., Greenwood, R. C., Franchi, I. A., Pont, S., Lorand, J.-P., Cournède, C., Gattacceca, J.,

Rochette, P., Kuga, M., Marrocchi, Y. and Marty, B. (2014) The Paris meteorite, the least altered CM chondrite so far. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **124**, 190–222.

- Howard, K. T., Benedix, G. K., Bland, P. A. and Cressey, G. (2011) Modal mineralogy of CM chondrites by X-ray diffraction (PSD-XRD): Part 2. Degree, nature and settings of aqueous alteration. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **75**, 2735–2751.
- Jacqueta, E. and Robert, F. (2013) Water transport in protoplanetary disks and the hydrogen isotopic composition of chondrites. *Icarus*, 223, 722-732.
- Le Guillou, C., Bernard, S., Brearley, A. J. and Remusat, L. (2014) Evolution of organic matter in Orgueil, Murchison and Renazzo during parent body aqueous alteration: In situ investigations. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 131, 368–392.
- Lécluse, C. and Robert, F. (1994) Hydrogen isotope exchange reaction rates: Origin of water in the inner solar system. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58, 2927–2939.
- Leroux, H., Cuvillier, P., Zanda, B. and Hewins, R. H. (2015) GEMS-like material in the matrix of the Paris meteorite and the early stages of alteration of CM chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **170**, 247–265.
- Marrocchi, Y., Gounelle, M., Blanchard, I., Caste, F. and Kearsley, A. T. (2014) The Paris CM chondrite: Secondary minerals and asteroidal processing. *Meteorit. Planet. Sci.*, 49, 1232–1249.
- Marty, B., Avice, G., Sano, Y., Altwegg, K., Balsiger, H., Hässig, M., Morbidelli, A., Mousis, O. and Rubin, M. (2016) Origins of volatile elements (H, C, N, noble gases) on Earth and Mars in light of recent results from the ROSETTA cometary mission. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 441, 91–102.
- Oba, Y. and Naraoka, H. (2009) Elemental and isotope behavior of macromolecular organic matter from CM chondrites during hydrous pyrolysis. *Meteorit. Planet. Sci.*, 44, 943–953.
- Piani, L., Robert, F. and Remusat, L. (2015) Micron-scale D/H heterogeneity in chondrite matrices: A signature of the pristine solar system water? *Earth Planet. Sci. Lett.*, **415**, 154–164.
- Piani, L., Yurimoto, H. and Remusat, L. (2018) A dual origin for water in carbonaceous asteroids revealed by CM chondrites. *Nature Astronomy*, 2, 317–323.
- Remusat, L. (2015) Organics in primitive meteorites. *Planet*. *Mineral*, **15**, 33–65.
- Remusat, L., Guan, Y., Wang, Y. and Eiler, J. M. (2010) Accretion and presabervation of D-rich organic particles in carbonaceous chondrites: Evidence for important transport in the early solar system nebula. *Astrophys. J.*, **713**, 1048–1058.
- Richet, P., Bottinga, Y. and Javoy, M. (1977) A review of hydrogen, carbon, nitrogen, oxygen, sulphur, and chlorine stable isotope fractionation among gaseous molecules.

Annu. Rev. Earth Planet. Sci., 5, 65-110.

- Robert, F. (2002) Water and organic matter D/H ratios in the solar system: a record of an early irradiation of the nebula? *Planet. Space Sci.*, **50**, 1227–1234.
- Robert, F. and Epstein, S. (1982) The concentration and isotopic composition of hydrogen, carbon and nitrogen in carbonaceous meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **46**, 81–95.
- Rubin, A. E., Trigo-Rodríguez, J. M., Huber, H. and Wasson, J. T. (2007) Progressive aqueous alteration of CM carbonaceous chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **71**, 2361– 2382.
- Sarafian, A. R., Hauri, E. H., McCubbin, F. M., Lapen, T. J., Berger, E. L., Nielsen, S. G., Marschall, H. R., Gaetani, G. A., Righter, K. and Sarafian, E. (2017) Early accretion of water and volatile elements to the inner Solar System: evidence from angrites. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 375, 20160209.
- Sarafian, A. R., Nielsen, S. G., Marschall, H. R., McCubbin, F. M. and Monteleone, B. D. (2014) Early accretion of water in the inner solar system from a carbonaceous chondrite-like source. *Science*, **346**, 623–626.
- Stephant, A., Remusat, L. and Robert, F. (2017) Water in type I chondrules of Paris CM chondrite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **199**, 75–90.
- Vacher, L. G., Marrocchi, Y., Verdier-Paoletti, M. J., Villeneuve, J. and Gounelle, M. (2016) Inward radial mixing of interstellar water ices in the solar protoplanetary disk. *Astrophys. J.*, 827, L1.
- van Kooten, E. M. M. E., Nagashima, K., Kasama, T., Wampfler, S. F., Ramsey, J. P., Frimann, S., Balogh, Z. I., Schiller, M., Wielandt, D. P., Franchi, I. A., Jørgensen, J. K., Krot, A. N. and Bizzarro, M. (2017) A divergent heritage for complex organics in Isheyevo lithic clasts. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **205**, 119–148.
- Yamamoto, D., Kuroda, M., Tachibana, S., Sakamoto, N. and Yurimoto, H. (2018) Oxygen isotopic exchange between amorphous silicate and water vapor and its implications for oxygen isotopic evolution in the early solar system. *Astrophys. J.*, 865, 98.
- Yamamoto, D., Tachibana, S., Kawasaki, N. and Yurimoto, H. (2019) Survivability of presolar oxygen isotopic signature of amorphous silicate dust in the protosolar disk. *Meteorit. Planet. Sci.*, doi:10.1111/maps.13365.
- Yang, L., Ciesla, F. J. and Alexander, C. M. O. D. (2013) The D/H ratio of water in the solar nebula during its formation and evolution. *Icarus*, **226**, 256–267.
- Yurimoto, H. and Kuramoto, K. (2004) Molecular cloud origin for the oxygen isotope heterogeneity in the solar system. *Science*, **305**, 1763–1766.

隕石中の有機化合物の起源と生成機構

奈良岡 浩1)*

2019年9月7日受付, 2019年11月15日受理

始原的な炭素質隕石中には非常に多くの有機化合物が存在する.しかし,分析の困難さから,それ ら有機化合物の同定は未だに限られている.そのため隕石有機分子の起源や生成機構はほとんどわ かっていない.本研究では炭素質隕石中に含まれる可溶性有機化合物を高分解能質量分析によって解 析し,多くのCHN 組成からなるアルキル同族体を同定した.これらは簡単なアルデヒドとアンモニ アから炭素伸長反応を経て生成したと考えられる.

Origin and formation mechanism of organic compounds in meteorites

Hiroshi Naraoka¹

Soluble organic compounds in carbonaceous meteorites were studied using high-resolution mass spectrometry equipped with high-performance liquid chromatography (HPLC). More than 600 compounds consisting of C_nH_mN and $C_nH_mN_2$ were detected in the methanol extracts of CM and CR chondrites. These alkylated N-heterocyclic homologs may have been synthesized from simple aldehydes (e.g., HCHO and CH₃CHO) and ammonia in meteorite parent bodies. The complex mixture of organic compounds detected in the meteorites may have evolved from the simple molecules observed in molecular clouds.

キーワード:炭素質隕石,有機分子,起源,生成機構,高分解能質量分析
 Carbonaceous meteorite, Organic molecule, Origin, Formation mechanism, High-resolution mass spectrometry

1. はじめに

宇宙において最も存在度の高い元素である H, He, C, O, N は, 反応性の乏しい He を除いて, 互いに結合して 有機分子を形成する. その元素分布は星の形成領域であ る分子雲, 活動中の星, および星の死後の惑星状星雲に おいても変わらない. 星間空間にはその元素組成を反映 して, さまざまな有機分子が観測される. 2019 年時点で 約 200 種類の星間分子が発見され, そのうち約 150 種類 は有機分子である (表 1, 理科年表, 2019). 赤外線領域

*連絡先 奈良岡 浩 九州大学 大学院理学研究院地球惑星科学部門,惑星微量 有機化合物研究センター 〒819-0395 福岡市西区元岡 744 e-mail: naraoka@geo.kyushu-u.ac.jp で発見されたフラーレン類(C60, C70)などを除けば, 星間分子のほとんどは電波観測で同定され, 原子数が数個 程度からなる比較的小さな分子である. とくに存在度の 高い分子としては H₂, CO, H₂O, NH₃, HCHO, HCN, CH₃OH などが知られている. これらの比較的簡単な星 間有機分子と隕石中に見出されるような複雑な有機分子 との関係があるかないかは謎である.

太陽系で最も始原的な物質である炭素質隕石には重量 にして約3%までの炭素と20%までの水が含まれる.炭 素として超微量(ppbレベル)含まれるダイアモンドと

1)九州大学 大学院理学研究院地球惑星科学部門,惑星 微量有機化合物研究センター

Department of Earth and Planetary Sciences and Research Center for Planetary Trace Organic Compounds, Kyushu University, Fukuoka, Japan 表1:電波望遠鏡で発見された星間分子 分子イオン:HCO+, HOC+, HCS+, N₂H+, HCO₂+, H₂CN+, SO+, CF+ 無機化合物:H2, H3+, OH*, O2, NO, N2O, HNO, NS, SH, SO, SiO, SiN, SiS, SiH4, HCl, HF, NaCl, KCl, AIF, AICl, H2O, H3O+, H2S, SO2, FeO, HN, NH2*, NH3, N2 アルコール, エーテル: CH₃OH, C₂H₅OH, CH₂CHOH, (CH₃)₂O アルデヒド, ケトン: H_2CO , H_2CCO , CH_3CHO , C_2H_5CHO , C_2H_5OCHO , HCCCHO, CH_2OHCHO , (CH₃)₂CO, HCO* 酸・エステル: HCOOH, CH₃COOH, HCOOCH₃ アミン・イミン・アミド:NH₂CN, NH₂CHO, CH₃NH₂, CH₂NH, CH₃CHNH, CH₃CONH₂ シアン・イソシアン:HCN, HNC, H₂CN, CH₂CN*, CH₃CN, CH₃NC, CH₃CH₂CN, CH₂CHCN, HNCO, CH2CCHCN, H2NCH2CN 含イオウ化合物: OCS, HNCS, H₂CS, CH₃SH, C₂S 含リン化合物:CP, PN, PO, HCP 含金属化合物: MgCN, MgNC, KCN, NaCN, AINC, SiCN, SiNC 環状分子:c-C3H2, c-C3H, c-SiC2, c-C2H4O, c-H2C3O, c-C6H6, c-C6H5CN, C60, C70 直鎖炭素鎖化合物:HCN, HC3N, HC5N, HC7N, HC9N, HC10N, CH*, H2C, C2, C2H*, C2H2, C3H*, C4H*, C5H*, C6H*, CO, CO2, C2O, C3O, CN*, C3N*, CS, CCS*, C3S, CSi*, C₄Si (* はラジカルを表す) (理科年表, 2019より)

グラファイト,炭化ケイ素はプレソーラー(前太陽系) 粒子として盛んに研究されている.また,数十から数百 ppm で炭酸塩が含まれ, 隕石母天体上での水質変成に よって形成された. これら以外の炭素は有機物として存 在する (例えば Pizzarello et al., 2006; Remusat, 2015). 隕石有機物のほとんどは溶媒に溶けない不溶性有機物 (Insoluble Organic Matter, IOM) としてアモルファス状 態で存在している.数個の芳香環からなる骨格を脂肪族 炭化水素が架橋し, N, O, Sなどがヘテロ芳香環や官能 基として結合している化学構造モデルが提案されている (Derrene and Robert, 2010). 隕石毎にその脂肪族/芳 香族比およびヘテロ原子の割合は異なり、分子量も数千 程度と考えられているがはっきりとわかっていない. IOM は溶媒に溶けず、イオン化も難しいことから分光 学的手法または熱分解や化学分解、イオンプローブなど を用いて研究されている.

一方で、水や有機溶媒に可能な有機物は可溶性有機物 (Soluble Organic Matter, SOM)と呼ばれ、隕石有機物の 約3割までを占めている。その存在量は隕石の種類に よって大きく変動するが、その全容はほとんどわかって いない. SOM は IOM に比較して低分子であるために 化合物レベル・分子レベルで分析でき、地球外有機分子 の反応および生成過程の解析が可能である。本稿では科 研費・新学術領域研究「宇宙分子進化」で行われた SOM の化学構造の解析と宇宙における分子進化について紹介 する。

2. これまでの隕石有機化合物研究

これまでに隕石中に発見された代表的な有機化合物を 図1に示す.これらは極性溶媒である水から非極性溶媒 であるヘキサンなど様々な溶媒を利用して隕石から抽出 し、興味ある有機化合物の標準試料との比較によって同 定・定量されてきた.対象とする特定の化合物が「ある か・ないか」を決める研究であった.これらのほとんど の研究はガスまたは液体クロマトグラフィー質量分析法 (Gas Chromatography/Mass Spectrometry, GC/MS ま たは Liquid Chromatography/MS, LC/MS) によって, 「分離」と「質量分析」を用いて分析されている.

例えば、アミノ酸の光学異性体分析は隕石の熱水抽出 物を酸加水分解し、GC/MS の場合にはエステル化とア シル化を行い、揮発性化合物に誘導体化してから光学異 性体分離能を持った固定相としたキャピラリーカラムを 用いて分析が行われる(例えば Koga and Naraoka, 2017). これらの研究により、隕石中から約 100 種類の アミノ酸が発見された(Burton et al. 2012). これら特定 の化合物の存在を研究する場合には、必然的に対象とす る化合物群のみの生成機構を考察することになる.例え ば、アミノ酸とヒドロキシ酸の協奏反応による合成には 以下のメカニズムが提案されている(Peltzer et al., 1984).

> RCHO+HCN+NH₃ → amino acid (ストレッカー反応) RCHO+HCN → hydroxyl acid (シアノヒドリン合成)



図1:隕石中に発見された典型的な有機化合物

現在までに、アミノ酸のほかに、カルボン酸や炭化水 素など約 1000 種類の有機化合物が隕石中から発見され ている(Pizzarello et al., 2006).しかし、後述するよう に隕石有機物は非常に多くの化合物の複雑な混合物であ り、このような対象を限定したターゲット分析では地球 外での有機化合物の化学進化を解明するのは困難であ る.

3. 超高分解能質量分析

今世紀に入って質量分析の手法は大きく発展し, さま ざまなイオン化および超高分解能で質量分析を行うこと が可能になった. フーリエ変換イオンシンクロトロン共 鳴質量分析法 (Fourier Transform-Ion Cyclotron Resonance/Mass Spectrometry, FT-ICR/MS) では数百 万の質量分解能で有機化合物を分析できる. ここで質量 分解能 m/∆m は、イオン質量 100 の化合物を 0.0001 の 質量差まで見分けることができれば、質量分解能10万 である.このような高分解能質量分析では、これまでは あまり考慮されて来なかった電子質量まで計算する必要 がある.一例として、約30万の質量分解能でエレクト ロスプレーイオン化によって、天然カフェインにプロト ン付加した質量スペクトル [C8H9N4O2+H]+ を図2に 示す. 最も強い強度をもつ同じ同位体から構成されるモ ノアイソトピック質量 m/z 195.0877 の他に, その安定 同位体¹³C,¹⁵N, D,¹⁸Oの一置換体,¹³C₂,¹³C¹⁵Nの二置 換体も測定される. 質量分解能が10万以上あれば超高 分解能質量分析と呼ばれ,モノアイソトピック質量の精 密質量から化合物の組成式を一義的に決定することがで きる.

多くの有機化合物が発見された Murchison 隕石を 種々の溶媒で抽出した試料を FT/ICR-MS を用いて質量 分解能約 90 万で分析したところ, CHO, CHOS, CHNO, CHNOS 組成からなる約5万の負イオン質量ピークを同 定し,そのうち約 14,000 は唯一の元素組成に帰属する ことができた (Schmitt-Kopplin et al, 2010). 隕石中に は CH, CHN 組成からなる化合物も存在するし,また, 一つの元素組成には多くの構造異性体が存在するので, 現在までに隕石中に同定された有機化合物は実際に存在 するもののおそらく数%以下である. 質量分析のみでは 有機化合物の構造を特定することは難しく,特に非常に 複雑な混合物である地球外有機化合物の同定には分子の 親水性・疎水性や官能基などを利用したクロマトグラ フィー的手法が必須である.

4. 隕石有機化合物の液体クロマトグラフィー/ 超高分解能質量分析

本研究では隕石に含まれる SOM を高速液体クロマト グラフィー(HPLC)/超高分解能質量分析(HRMS)に よって網羅的に解析した. 試料としては,今まで多くの 有機化合物研究がなされてきた Murchison(CM2),お よび Murray(CM2),南極産 Yamato 002540(CR)の炭 素質隕石を用いた. 粉末試料をヘキサン,ジクロロメタ



図2: 天然カフェインの電子スプレーイオン化による超高分解能質量スペクトル (質量分解能 m/Δm~300,000): [CsH10N4O2+H]⁺

ン、メタノール、水を順次用いて超音波抽出を行った. 今回は抽出有機物量が多く、分子の多様性が高いメタ ノール抽出物について分析した.抽出試料を親水性相互 作用クロマトグラフィー(HILIC)によるアミドカラム、 または逆相分配によるオクタドデシル(C18)カラムを 用いた LC により分析した.溶離液はアセトニトリル/ 水の組成比を変化させて分離溶出後、エレクトロスプ レーイオン化(ESI)によって、HRMSとしてオービト ラップ質量分析計を用いて正イオンを分析した.質量分 解能は m/z 200 において約 14 万であった.

Murchison 隕石のメタノール抽出液を HPLC/HRMS によって分析した全イオンクロマトグラム(TIC)と前 半部分のマススペクトルを図3に示した.強度の強い ピークは質量数120から300の範囲にわたって,m/z14.0156おきに2系列存在した.14.0156の質量差はメ チレン鎖(-CH₂-)の違いを反映しており,2つの系列は それぞれ C_nH_{2n4}N⁺, C_nH_{2n6}N⁺の組成式(nは整数)で 表されるアルキル同族体化合物であることが判明した. さらに強いピークにエネルギーを与えて開裂させる多段 階質量分析(いわゆるマスマス分析)を行うと,その開 裂イオンもまた CH₂飛びに存在した(図4).これは窒 素が鎖状構造ではなく,比較的安定な環状構造として存 在することを示唆する.また, C_nH_{2n4}N⁺ は ESI の際に プロトン(H⁺)が付加していることから, C_nH_{2n5}N で表

される環状化合物はピリジンである。この基本骨格は不 飽和度4であり、分析で観測される最小のイオン質量 C₅H₆N⁺ (*m*/*z* 80.0495) にも一致する. メチル基やエチ ル基が結合したピリジンのクロマトグラム上での保持時 間も一致することから、CnH2n-5N はアルキルピリジンと 同定できた(Yamashita and Naraoka, 2014). C_nH_{2n-6}N⁺ 系列は炭素数8以上で観測されることと不飽和度5であ ることから、アルキル鎖部分に二重結合を1つ持つ不飽 和アルキルピリジンと考えられる. また、クロマトグラ フィーを用いることにより、全く同じ化学組成式を持っ た化合物でも複数の構造異性体が判明した(図5).その 炭素数分布範囲は特徴的であり、極性も異なる. 溶出時 間が早いもの(X)はアルキルキノリン,次は(Y)不飽 和アルキル鎖のついたピリジンである.3番目(Z)の同 族体の構造はまだ不明だが、炭素数 16 以上の大きな基 本骨格を持ったより親水性の性質を持つ化合物であるこ とがわかる(水がより多い系の溶離液で溶出するため).

クロマトグラム後半ピーク(図6の赤線部分)のマス スペクトルを図6の下部に示した.強い特徴的なピーク は CnH2n1N2+で表される14.0156飛びの窒素2個を含 むアルキル同族体化合物である.多段階質量分析におい て,この同族体化合物の窒素2つとも環状構造の中に存 在していた.標準化合物の保持時間との比較により, CnH2n1N2+の同族体はアルキルイミダゾールと同定され



図3: Murchison 隕石のメタノール抽出物の HPLC/HRMS による全イオンクロマトグラム(TIC,上図) と前半部(赤線)のマススペクトル(下図)



図4: C15H26N⁺の MS/MS および MS³分析 (★: 衝突誘起解離したイオン質量ピーク)



図5:3つの異なる CnH2n-10N⁺ 同族体系列の分子分布(Cp は環構造に p 個の 炭素鎖が, Cp:3 は p 個の炭素鎖中に二重結合が 3 つあることを示す)



図6: Murchison 隕石のメタノール抽出物中のCnH2n-1N2+ 同族体



図7:異なる HPLC によるアルキルイミダゾールの分離

表2: 超高分解能質量分析によって Murchison 隕石のメタノール抽出物中に見出された CHN と CHN2 化合物の数

CHN	n	No.	CHN_2	n	No.
$C_nH_{2n+4}N^{+}$	5-25	21	$C_nH_{2n+3}N_2{}^+$	9-19	11
$C_nH_{2n+2}N^{+}$	6-31	26	$C_{n}H_{2n+1}N_{2}{}^{+}$	6-21	16
$C_nH_{2n}N^+$	5-35	31	$C_{n}H_{2n-1}N_{2}^{+}$	5-35	31
$C_{n}H_{2n-2}N^{+}$	8-36	29	$C_{n}H_{2n-3}N_{2}^{+}$	10-35	26
$C_nH_{2n-4}N^{+}$	5-41	37	$C_{n}H_{2n-5}N_{2}^{+}$	6-40	35
$C_nH_{2n-6}N^{+}$	8-42	35	$C_nH_{2n-7}N_2{}^+$	7-40	34
$C_nH_{2n-8}N^{+}$	11-40	30	$C_nH_{2n-9}N_2{}^+$	8-40	33
$C_n H_{2n-10} N^+$	8-40	33	$C_{n}H_{2n-11}N_{2}^{+}$	10-40	31
$C_n H_{2n-12} N^+$	11-45	35	$C_{n}H_{2n-13}N_{2}^{+}$	10-41	32
$C_n H_{2n-14} N^+$	13-45	33	$C_{n}H_{2n-15}N_{2}^{+}$	12-30	18
$C_nH_{2n-16}N^{+}$	13-37	25	$C_nH_{2n-17}N_2{}^+$	13-20	12
	Total	335		Total	279

た(Naraoka et al. 2017).多くの化合物が複雑に混合し ている試料では異なるクロマトグラフィー(異なる原理 に基づくカラムによる分離)が有効である。例えば,隕 石のメタノール抽出物を HILIC または逆相分配クロマ トグラフィーで分析した場合の化合物の溶出パターンは 異なる(図7).同じイミダゾール同族体系列でも炭素水 素鎖が大きくなるにつれて(より疎水的になる),HILIC では溶出時間は早くなり,逆相では溶出時間が遅くなる. どちらも一定時間間隔で溶出ピークがシフトするので, 同じ基本骨格をもつ同族体であることを示す.

5. 隕石有機化合物の生成機構

Murchison 隕石のメタノール抽出物中には $C_nH_{2n-4}N^+$, $C_nH_{2n-6}N^+$, $C_nH_{2n-1}N_2^+$ で表されるアルキルピリジン, ア ルキルイミダゾールを中心として 600 以上の CHN, CHN₂ 化合物が同定された(表 2). それではこれらの含 窒素環状化合物のアルキル同族体はどのように生成した



図8:隕石中の様々な含窒素環状化合物の簡単なアルデヒドとアンモニアからの生成経路

のだろうか.これらの存在状態の特徴として,炭素の偶 奇数優位性のない連続した化合物であることがあげら れ,小さな炭素化合物の逐次炭素伸長反応によって合成 されたと考えられる.このような炭素伸長反応としては CH4のラジカル反応(ミラー・ユーリー型反応)や触媒 存在下でのCO-H2反応(フィッシャー・トロプッシュ型 反応)などが提案されているが,これら両方とも主な生 成物は炭化水素であり,窒素環状化合物生成は主要プロ セスとして知られていない.

一方で、アルデヒド (RCHO) とアンモニア (NH₃)を 反応させるとメチルピリジンなどが生成し、チチバビン 反応として知られている.この反応のメカニズムを図8 に示した.アルデヒドのホルモース反応やアルドール縮 合によって生じる不飽和ケトンと、アルデヒドとアンモ ニアから生じるイミンが反応して含窒素六員環が生成す る.これらが芳香族化することによってアルキルピリジ ンとなる.同様な反応でジケトンからジイミンを経て、 アルキルイミダゾールも生成する.実際、アルデヒドと アンモニア水溶液の加熱実験によりアルキルピリジンと アルキルイミダゾールが合成される.重要なことはアン モニアが存在するアルカリ条件下でアルデヒド重合に よって分子が炭素伸長反応により炭素数40 くらいまで 大きくなることである.また、アルデヒドの酸素は縮合 または環化の過程で脱水して取り除かれる.よって、隕 石中に発見した CHN 化合物は小さなアルデヒド (HCHO や CH₃CHO)とアンモニアから生成した可能性 が高い (Naraoka et al., 2017).さらに、いくつかの隕石 中に見出されるアミノ酸はストレッカー反応ではなく、 アルデヒドとアンモニア水溶液からも生成する新たな生 成経路があることも示された (Koga and Naraoka, 2017).

これらの反応が星間空間で起こったか,原始惑星円盤 内で起こったか,隕石母天体上で進行したかははっきり しない.CM2隕石のように酸化的な炭素質隕石(鉄は 主に酸化鉄 Fe₃O₄ として存在)ではアルキルピリジンの ような芳香族化合物が優先するのに対し,還元的な CR 隕石(鉄は金属鉄や硫化鉄として存在)では環部分の二 重結合が水素化された脂肪族含窒素6員環であるアルキ ルピペリジンが優位に存在していた(図9).この CM と CR隕石間における含窒素環状化合物の分布の違いは 隕石母天体の酸化還元条件が化合物の存在形態を決めて いることを示唆している(Naraoka and Hashiguchi, 2019).よって,含窒素化合物は隕石母天体上での反応 により合成されたと考えられるが,その原料となった物



図9:異なる炭素質隕石(CM vs. CR)における含窒素環状化合物の分布の違い

質の起源は個々の化合物の同位体組成を測定することに よって明らかになるだろう.

6. 隕石有機物の空間分布

今まで隕石中の有機化合物の研究は隕石粉末試料を 様々な溶媒を用いて抽出して行うことがほとんどであっ た.一方で、炭素質隕石のような始原的な隕石での物質 分布は非常に不均一であり、粉末試料では隕石内での位 置情報が失われてしまう. 真空中の隕石試料表面にレー ザーやイオンビームを照射して局所有機物分析が行われ たが (Clemett and Zare, 1998; Plows et al., 2003; Stephan, 2001), 芳香族炭化水素など対象となる化合物が限られ ていた.また、レーザーやイオンビームの高い照射エネ ルギーのため、有機物内で結合の切断を伴う分析であっ た、近年、大気圧下での種々の穏やかなイオン化法が開 発され、直接、荷電した溶媒を試料表面に吹き付ける脱 離エレクトロスプレーイオン化 (Desorption Electrospray Ionization, DESI)を用いて可溶性有機化合物のそ の場局所分析と試料表面での分子イメージングが行われ ている (例えば Takátz et al., 2004).

今回,世界で初めて隕石表面を DESI/HRMS によっ てその場分析を行い,発見された CHN 化合物が炭素質 隕石中のどこに存在するかを検討した (Naraoka and Hashiguchi, 2018; Hashiguchi and Naraoka, 2019). 溶媒 には100%メタノールを用い、3 kV の電圧をかけて窒素 ガスでスプレーしながら x-v 軸方向にスキャンして, 試 料表面から脱離した分子イオンをオービトラップ質量分 析計に導入して高分解能質量分析を行った(図10).そ の結果, CHN 化合物は粘土鉱物からなるマトリックス 部分 (図 10 の黒い部分) に存在していることが明らかと なった (図 11). アルキルピリジンとアルキルイミダ ゾールのそれぞれ同じ同族体系列は同じマトリックス部 分に存在するが、アルキルピリジンとアルキルイミダ ゾールは別な場所に存在している. つまり分子の化学構 造の基本骨格(ピリジン骨格とイミダゾール骨格)の違 いが隕石内での空間分布を決めていると考えられる. 骨 格の違いは分子吸着や酸解離度の違いとなり、隕石母天 体上での分子の挙動の違いとなる. CM 隕石では母天体 上に液体の水が存在して、鉱物の水質変成(風化)が起 こっていることから、液体の動きに伴って化合物が母天 体上で分離している可能性もある。地球において、地層 中で石油が移動するときにも有機化合物が分離すること が知られているが、小惑星上で起こるクロマトグラ フィーと言える、引き続いておこなった研究では、片方 の同族体系列のみが局所的に存在している場合や、両方 の化合物が同じ場所に存在している場合もあって、分子 分布にも多様性があることがわかった.



図 10:脱離エレクトロスプレーイオン化(DESI)質量分析の模式図と隕石 試料表面



図11:脱離エレクトロスプレーイオン化質量分析による隕石表面における CHN 化合物の分布の違い

7. まとめと課題

今回の高分解能クロマトグラフィー質量分析による解 析で隕石中に含まれる非常に複雑な一連の窒素を含む環 状化合物群は小さなアルデヒド(HCHO, CH₃CHO)と アンモニア(NH₃)から逐次の炭素伸長反応によって生 成し、分子量 500 以上まで大きくなるメカニズムが示唆 された. さらに最近の FT/ICR-MS による分析では、こ の化合物群は分子量 1000 程度までも連続して存在して いることが明らかとなった(Hertzog et al., 2019). 星間 分子にも普遍的に見出される HCHO, CH₃CHO, NH₃ か ら隕石中に存在する一連の化合物が生成し得ることは興 味深い.また,これらの炭素伸長反応によって生成する 化合物が隕石有機物の大部分を占める IOM と成因的関 連性があるかもしれない.

今後,超高分解能質量分析により新たな多くの化合物 が隕石中に発見される可能性がある.最近,今まで認知 されていなかった Mg 結合有機化合物や Fe(CN) 錯体 など新しい金属を含む化合物も発見された(Ruf et al. 2018; Smith et al. 2019).宇宙での分子進化についてよ り理解が深まることが期待される.さらに,これらの化 合物の分子レベル同位体比(¹³C/¹²C,D/H,¹⁵N/¹⁴N)を 測定することにより,より詳細な起源や反応の環境(場 所,温度など)を特定できる可能性がある.また,今回 の分析手法は始原小天体(炭素質表面をもつ小惑星)か らのサンプルリターン計画(JAXA はやぶさ2や NASA OSIRIS-REx)でもたらされる試料の有機化合物 分析にも力を発揮できる(Naraoka et al., 2019).

謝辞

DESI/HRMS 分析は惑星微量有機化合物研究セン ター・特任助教・橋口未奈子博士との共同研究である. 本研究は文部科学省科学研究費補助金・新学術領域研究 「宇宙における分子進化:星間雲から原始惑星系へ」(課 題番号:JP25108006),日本学術振興会科学研究費補助 金・基盤研究(S)「新世代の超微量惑星有機化合物研究: 感度・分離と質量・空間分解の超高度化」(課題番号: JP15H05749)で行われた.記して感謝を申し上げる.

参考文献

- Burton, A. S. et al. (2012) Understanding prebiotic chemistry through the analysis of extraterrestrial amino acids and nucleobases in meteorites. *Chem. Soc. Rev.*, **41**, 5459–5472.
- Clemett, S. J. and R. N. Zare (1998) Microprobe two-step laser mass spectrometry as an analytical tool for meteoritic samples. In *Molecules in Astrophysics: Probes and Processes*; Dishoeck, E. F. v. Ed., Kluwer Academic., pp. 305–320.
- Derrene S. and F. Robert (2010) Model of molecular structure of the insoluble organic matter isolated from Murchison meteorite. *Meteorit. Planet. Sci.* **45**, 1461–1475.
- Hashiguchi, M. and H. Naraoka (2019) High-mass resolution molecular imaging of organic compounds on the surface of Murchison meteorite. *Meteorit. Planet. Sci.*, 54, 452-468.
- Hertzog, J. et al. (2019) Profiling Murchison soluble organic matter for new organic compounds with APPI- and ESI-FT-ICR MS. *Life*, **9**, 48.

Koga, T. and H. Naraoka (2017) A new family of extraterrestrial amino acids in the Murchison meteorite. *Sci. Rep.*, 7, 636.

国立天文台編 (2019), 理科年表, 丸善.

- Naraoka, H. and M. Hashiguchi (2018) In situ organic compound analysis on a meteorite surface by desorption electrospray ionization coupled with an Orbitrap mass spectrometer. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 32, 959– 964.
- Naraoka, H. and M. Hashiguchi (2019) Distinct distribution of soluble N-heteorcyclic compounds between CM and CR chondrites. *Geochem. J.*, **53**, 33–40.
- Naraoka, H. et al. (2017) Molecular evolution of N-containing cyclic compounds in the parent body of the Murchison meteorite. ACS Earth Space Chem. 1, 540–550.
- Naraoka, H. et al. (2019) New applications of high-resolution analytical methods to study trace organic compounds in extraterrestrial materials. *Life*, **9**, 62.
- Peltzer, E. T. et al. (1984) The chemical conditions on the parent body of the Murchison meteorite: Some conclusions based on amino, hydroxyl and dicarboxylic acids. Adv. Space Res. 4, 69–74.
- Pizzarello, S. et al. (2006) The nature and distribution of the organic material in carbonaceous chondrites and interstellar dust particles. *Meteorites and the Early Solar System II* (Lauretta, D. S. and McSween Jr., H. Y., eds), 625–651, The University of Arizona Press, Tucson.
- Plows, F. L. et al. (2003) Evidence that polycyclic aromatic hydrocarbons in two carbonaceous chondrites predate parent-body formation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 67, 1429–1436.
- Remusat, L. (2015) Organics in primitive meteorites. *EMU Notes in Mineralogy* (Lee, M. R. and Leroux, H., eds), 15, 33– 65, European Mineralogical Union, London.
- Ruf, A. et al (2017) Previously unknown class of metalorganic compounds revealed in meteorites. *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 114, 2819–2824.
- Schmitt-Kopplin, P. et al. (2010) High molecular diversity of extraterrestrial organic matter in Murchison meteorite revealed 40 years after its fall. *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 107, 2763–2768.
- Smith, K. E. et al. (2019) Organometallic compounds as carriers of extraterrestrial cyanide in primitive meteorites. *Nat. Commun.* 10, 2777.
- Stephan, T. (2001) TOF-SIMS in cosmochemistry, *Planet.* Space Sci., 49, 859–906.
- Takátz, Z. et al. (2004) Mass spectrometry sampling under ambient conditions with desorption electrospray ionization. *Science*, **306**, 471–473.
- Yamashita, Y. and H. Naraoka (2014) Two homologous series of alkylpyridines in the Murchison meteorite. *Geochem. J.*, 48, 519–525.

液体クロマトグラフ/質量分析(LC/MS)による 模擬星間有機物の分析

三田 肇1*)

2019年11月8日受付, 2019年11月19日受理

星間分子雲内の氷星間塵で紫外線照射により生成される有機物が,原始太陽系星雲に取り込まれ, さらには小天体上で変成される過程を明らかにするために,模擬星間有機物の網羅的分析が必要であ る.模擬星間有機物実験室内で作製し,それを液体クロマトグラフィー-高分解能質量分析法を用い て解析を行った.トータルイオンクロマトグラム上では,優位な生成物のイオンを検出することがで きなかったため,フローインジェクション法で生成物中に含まれる主なイオンを求めた.検出された イオンのほとんどが CHN,および CHNO で構成される多様な化合物であり,とくにメチレン基が繋 がった同族体が多く形成されていた.

LC-MS analysis of organic compounds in simulated molecular cloud

Hajime Mita¹

Organic compounds formed by UV irradiation on the dust in an interstellar molecular cloud were analyzed using an LC-MS high-resolution mass spectrometer. Mass spectra were mainly analyzed using flow injection analysis. Most of the detected ions were derived from various CHN and CHNO compounds with multiple methylene groups in their structures.

キーワード:模擬星間有機物,質量分析, LC-MS Simulated organic compounds in the interstellar molecular cloud, mass spectrometry, LC-MS

1. 宇宙環境の有機物

有機物は、もともとは生物活動によってのみ合成され る炭素骨格をもつ化合物の総称であった。そして、生物 活動に依らず自然界に存在する無機化合物と区別されて きた。しかし、Wohler (1828)によって、尿素が人間の 力で合成されたことから、非生物的にも合成することが 可能であることが明らかとなり、有機化学という学問分 野が生まれた。一方で、Oparin (1924)や Haldane (1929) により提案された化学進化の仮説では、地球上の生命の 誕生の前に簡単な有機物が誕生し、複雑で機能をもった 有機物へと進化していくことになる。すなわち、人工的 な有機化学反応とは別な意味での非生物的な有機物合成 が自然界で進行することになる. Miller (1953) によっ て, 原始地球環境を模擬した環境でアミノ酸などの有機 物が生成されることが実験的に示され, 化学進化の実験 的検証に関する多くの研究が開始された. 現在までに, 多くの研究者らにより, 様々な原始地球環境や宇宙環境 の模擬実験において非生物的に多様な有機物が合成され ることが実証されている. 地球環境で検出される多くの 有機物はいずれも現在あるいは過去に生きていた生物が 合成したものであり, 明らかに非生物的に合成されたと 見なされる有機物は見出されない. しかし, 実際に自然 環境中でも非生物的な有機物合成が起こっていること

1) 福岡工業大学工学部生命環境化学科
 Fukuoka Institute of Technology, Faculty of Engineering,
 Department of Life, Environment and Applied Chemistry,
 Fukuoka, Japan

^{*}連絡先

三田 肇

福岡工業大学工学部生命環境化学科

^{〒811-0295} 福岡県福岡市東区和白東 3-30-1

e-mail : mita@fit.ac.jp

は、宇宙起原物質である炭素質隕石中に有機物が同定されていることや、電波天文学の成果として宇宙空間中で 見出された有機物の存在よって明らかになっている.

星間分子雲から、シアン化水素、メタノール、ホルム アルデヒド、ギ酸、メチルアミンなどのごく簡単な有機 物に加えて、ベンゼンのような環状有機物、C7H ラジカ ル、C₈H ラジカルのような地球上では存在しない有機物 まで約150種の有機物が検出されている(国立天文台, 2019). これら星間分子雲環境で生成した有機物を含む 塵やガスが集まって原始太陽系星雲が形成されたと考え られている. さらに, 原始太陽系星雲中において高温で 凝集した鉱物などを触媒として合成された有機物や、凝 集・集積が進み誕生した小天体上における水熱反応で生 成した有機物と混じり合い、その後の進化を止めて保存 され、地球にもたらされたと考えられているのが始原的 な炭素質隕石である.炭素質隕石中には、アミノ酸・カ ルボン酸・炭化水素など多様な有機物が検出されている (Kvenvolden et al., 1971; Oro et al., 1971; Folsome et al., 1971; Havatsu et al., 1975; Shimoyama et al., 1986; Cooper et al., 2001 ほか). また,小惑星よりも低温環境で形成 したと考えられている彗星にも、彗星から放出された塵 を集めた Stardust 計画での分析などから、有機物が含 まれていることが明らかにされている (Snadford et al., 2006; Elisia et al., 2009 ほか).

原始地球が形成された時には、原始太陽系を形成した 星間分子雲由来の有機物、原始太陽系星雲中で合成され た有機物、その後の原始地球形成後に隕石や彗星として 供給された有機物、さらに原始地球上の火山活動や放電 現象などによって生成した有機物が共存し、それらが組 み合わさり生命の誕生に結びついていったものと考えら れる. 炭素質隕石中に含まれる有機物に関しては, 化学 分析により多くの知見が得られている.一方で,星間分 子雲中の有機物については、電波望遠鏡観測による知見 が得られている.しかし、電波天文学での観測は、気相 中に存在する物質についての情報である. 星間分子雲内 の有機物は、主に塵上に吸着した氷・有機分子が紫外線 により反応したと考えられている (Greenberg, 1986; Brack, 1999; Gibb et al., 2001 ほか). 塵表面で生成した 有機物は容易に揮発しないので、電波天文学的な観測は 困難になる、そこで、実験室内で極低温の星間分子雲を 模擬した環境を作り出し、紫外線照射により生成する有 機物を分析することにした. さらに、炭素質隕石に検出 される有機物と比較を行うことで、星間分子雲から原始 太陽系円盤、隕石母天体上での変性過程を考えることに なった.

星間分子雲を想定した模擬実験はいくつか行われてい るが、多くはアミノ酸など特定の化学種に注目した研究 となっていた(Bernstein et al., 2002; Muñoz et al., 2002; Hama and Watanabe, 2013; Meinert et al., 2016). 最近 は、高分解能質量分析計が容易に使用できるようになっ てきており、網羅的な質量分析も行われるようになって きている(Danger et al., 2013, 2016; Gautier et al., 2016). しかし、実際に存在する化学種の同定はほとんど行われ ていない. そこで本研究では、星間分子雲環境を模擬し た氷への紫外線により生成する模擬星間有機物の網羅的 な特定を目指した.

2. 高分解能質量分析計

2.1. 質量分離

質量分解能の高い質量分析計で、質量電荷比(m/z) が小数点4桁程度まで測定可能になると、単に分子量の 情報が得られるだけでなく、分子組成に関する情報も得 ることができるようになる、例えば、整数値で示す分子 量がともに44のプロパンと二酸化炭素の精密質量は、 43.9898と44.0626と異なった値となるため、区別可能 になる. 逆にみれば、精密質量の測定から、分子の化学 組成を推定することが可能になる. 質量分解能の高い質 量分析計には、二重収束(磁場偏向)型、飛行時間型、 フーリエ変換イオンサイクロトロン共鳴型, 電場型フー リエ変換型などがある.以前は二重収束(磁場偏向)型 がもっとも一般的な高分解能質量分離手法であったが, m/z 範囲が広くないことなどもあり、他の質量分離法が 多く利用されるようになってきた.飛行時間型の質量分 離法は、飛行距離を伸ばすことで質量分解能を上げるこ とが可能になり、8の字型の飛行管を用いた多重周回型 飛行時間型質量分析計では質量分解能 350,000 を達成し ている (Toyoda et al., 2000). 市販品でも質量分解能数 万のものがあるが、その質量分離原理から m/z が大き い分子の場合により質量分解能が高くなる. フーリエ変 換型質量分離法は, 強磁場中や電場中でのイオンの回転 運動に起因する誘導電流を測定するものであり, m/z が 回転周波数に反映されるというものである. 複数のイオ ンが存在するとき、それぞれのイオンに対応する正弦波 が重ね合わさった信号が検出される。それらの信号を フーリエ変換することにより、個々の周波数成分に分解 し m/z の情報が得ることができるものである. この方 法では、他の質量分離手法と比べて広い m/z 範囲で高 い質量分解能が得られることが特長である. 強磁場に置 くフーリエ変換イオンサイクロトロン共鳴型の方が非常

Comercia da	Calmix calibrant*		New calibrant	
Compounds	Positive	Negative	Positive	Negative
n-Butylamine	74.0964		74.0964	
Glycine			76.0393	74.0246
Alanine				88.0404
Valine			118.0863	116.0717
Diglycine				131.0462
Caffeine fragment	138.0662		138.0662	
Cafefine	195.0876		195.0876	
Tetraglycine			247.1037	245.0891
Sodium dodecylsulfate		265.1479		265.1479
Hexaglycine			361.1466	359.1321
Sodium taurocholate		514.2844		514.2844
MRFA	523.2577		523.2577	
UltrMark1621	1279.9920	1221.9906	1279.9920	1221.9906

表1:分子量校正液の組成と校正 m/z 値. 装置の標準的な校正液(Calmix)と, Calmix を元に新たに調製した分子量校正液の組成と校正に用いた m/z 値

*Manufacturer recommended calibrant



図1:装置の標準的な質量校正手法に基づいて校正した時の測定値と計算値の偏差 (ppm). 青字は内部標準としてフタル酸ジオクチル (391.2843) を用いて補正した時.赤字は内部標準に よる補正をしない時.

に高い数百万というような質量分解能を得られるが、装置が大型になることや、超電導磁石を使用することから 運転コストも高くなる。一方で、電場型フーリエ変換型 の場合、質量分解能が多くの飛行時間型より高い10万 超が得られるほか、卓上に設置できるように小型で簡便 な扱いが可能である。そこで、本研究では電場型フーリ エ変換型質量分析計(Orbitrap Q Exactive, Themo Fisher Scientific)を導入し用いることにした。

2.2. 分子量校正

高分解能質量分析においては、小数点以下4桁以上の m/zを議論することになる。分子量が大きくなるにつ れ、多くの化学組成が推定構造として示されるため、実 験で求められ m/z が正確でなく誤差があると化学組成 の推定が難しくなる。そこで、ポリエチレングリコール (PEG)を使い分子量の精度を評価することにした。当 初は、装置の自動校正プログラムに対応する標準校正液 (表1)を用いた. 図1に, 内部標準として溶離液中に含 まれる不純物であるフタル酸ジオクチル(391.2843)を 用いて補正した時と内部標準を用いた補正を行わなかっ た時の PEG を測定した m/z の偏差を示した.内部標準 を用いない時は、-2 ppm 程度の誤差であったが、内部 標準を使用することで、装置のカタログスペックである 1 ppm 以内の 0.5 ppm の誤差での測定が可能になった. しかし、いくつかの有機物を分析し測定値と計算値の差 を求めたところ、分子量が150程度以下の場合、系統的 に誤差が大きくなることが判明した(図2).そこで、低 分子量側の質量精度を高めるために、低分子量成分を付 加した分子量校正液を新規に調製した(表1). この新た な校正液を使用し校正した結果,図3に示すように測定 値と計算値の差が分子量 500 程度までは ±0.1 mmu に 収めることができるようになった. 小数点4桁までで計



図2:装置の標準的な質量校正手法に基づいて校正した時の測定値と計算値の差 (mmu).



図3:新たに調製した分子量校正液を用いて質量校正を行った時の測定値と計算値の差(mmu). ●は陽イオン検出.◆は陰イオン検出.水色枠は,±0.1 mmuの誤差範囲を示している.

算値と測定値がほぼ一致すると、多くの場合で分子量か ら求まる推定組成が一意に求まることになる.なお、分 子量数百以上になると偏差は小さな値を維持している が、分子量の計算値と測定値の誤差が大きくなり化学組 成の推定が困難になった.しかし、後述するように本実 験では大部分のイオンは m/z 400 以下であったので、影 響はほとんどないと判断した.また、陰イオン検出の場 合でも、新たに用意した分子量校正液を使うことで、 m/z 300 以下の場合、±0.1 mmu の分子量精度が得られ た(図 3).

3. 模擬星間有機物の抽出

北海道大学に設置された PICACHU (Photochemistry in Interstellar Cloud for Astro-Chronicle in Hokkaido University; Tachibana et al., 2017: Piani et al., 2017)を用 いて、約10Kに冷却された金基板上に原料ガスを蒸着 させ、重水素ランプによる真空紫外線を照射した.原料 ガスには、メタン:アンモニア:水=4:1:10、メタノー ル:アンモニア:水=4:1:6を中心に使用した.紫外線 照射後に、基板を室温に昇温させると、氷が蒸発し基板 上には有機物が残った.超高真空槽から金基板を取り出 し、それをアルゴン雰囲気の移送容器に入れて分析の場 に運んだ、生成した模擬星間有機物は、金基板上に同心

281



図4: PICACHU (Photochemistry in Interstellar Cloud for Astro-Chronicle in Hokkaido University) で作製された模擬星間有機物. 有機物が付着している金基板 (左) とメタノールで生成した有機物を抽出後の金基板 (中). メタノール抽出液 (右).

円上に付着物していた(図4左).この金基板上に付着 した有機物をメタノールで抽出した(図4中).図4右 に示したように、抽出液は黄味がかった色をしたものが 多く, 金基板上の有機物の大部分が流出していることが 視認できたので、メタノールで模擬星間有機物の大部分 を抽出できたと考えた、また、ジクロロメタン、ヘキサ ンでの抽出も行ったが着色などは見られなかった.な お、メタノール抽出液は約50 µLを得たが、抽出作業中 に蒸発していくので抽出に用いたメタノールの総量は約 200 µL であった. メタノール抽出液をターゲットとす ることになったので、イオン化はエレクトロスプレーイ オン化(ESI)を用い、陽イオンを主なターゲットした. 校正に用いた PEG ではナトリウムイオン (Na⁺) が付加 したイオンが多く検出されたが、100種以上の標準物質 を試料と同じ条件で分析した時に陽イオン検出で検出さ れたイオンは、プロトン(H+)が付加したもののみであっ た. そこで, 化学組成の推定には H+ が付加した構造の みを考えた.

4. 質量分析

4.1. 解析の流れ

研究の当初は、模擬星間有機物のメタノール抽出液を HPLC カラムで分離し、検出されたピークの一つずつの マススペクトルを求め、化学組成を得ること計画してい た.これは、それまでに行われている環境試料中に含ま れている多数の有機物を網羅的に解析する研究では、試 料を HPLC カラムでの分離を行わないフローインジェ クション分析であり、混合物のマススペクトルを解析し ていたためである。しかしこの場合、同じ化学組成でも 異なる化学構造をもつ異性体に関する情報が得られな い. そこで, HPLC カラムを使用し, 個々の有機物を分離し, MS/MS 解析と, 購入や合成した標品との保持時間の比較から, 化学構造の特定も目指すことにした.

図5に、メタン:アンモニア:水=4:1:10を原料と し、紫外線を160h 照射し得られた模擬星間有機物のメ タノール抽出液のトータルイオンクロマトグラム (TIC) と、同じガスを金基板上に蒸着させ紫外線照射を行わな かった対照試料の TIC を示す.紫外線照射産物が含ま れるはずの試料の TIC と、非照射対照実験の TIC には ほとんど差が見られなかった.このため、TIC上で紫外 線照射産物のピークを見出し、それらを解析することは できないことが分かった.これは、質量分解能が高くな ると、ノイズ信号の積算量が試料中のイオンの信号に比 べて増加し TIC 上ではノイズ (バックグラウンド) の中 に埋没するためと考えた. さらに、フーリエ変換型質量 分離法では、ある電流値になるまでイオンを蓄積した後 に、マススペクトルを取得することになる. したがって、 試料に由来するイオン量が少ないと、相体的に溶離液に 由来するイオンを多く貯めることになる. そこで、本研 究の模擬星間有機物は、生成量が少なく解析が難しい試 料になった.

そこで他の報告と同様に最初にフローインジェクショ ン分析を行い,得られたマススペクトル上の主要なイオ ンの特徴を記述することにした.ついで,HPLCカラム を通した分析を行い,フローインジェクション法で得ら れた信号強度の強いイオンや特徴的なイオンのm/zに 注目した選択イオンクロマトグラム (SIC)を求め,それ らのイオンの溶出位置を調べることにした.さらに,そ れらのイオンについて,MS/MS解析と,購入や合成し た標品との保持時間の比較から,化学構造の特定を行う ことにした.

RT: 0.00 - 40.00 NL: 3.77E9 100 H₂O:CH₄:NH₃=10:4:1 without UV irradiation Jon Her where an supported where TIC F: FTMS + 80-Relative Abundance p ESI Full ms [50.00-750.00] MS PICA-04 60-40-20-0-10 30 15 20 25 35 40 Ó Time (min) RT: 0.00 - 40.00 NL: 3.69E9 100_ H₂O:CH₄:NH₃=10:4:1 with UV irradiation for 160h TIC F: FTMS + Relative Abundance 80p ESI Full ms [50.00-750.00] MS PICA-05 60-40-20-0-10 15 25 30 35 40 20 Time (min)

図5: PICACHU で作製された模擬星間有機物のメタノール抽出液のトータルイオンクロマトグラム.メタン:アンモニア:水を冷却した基板上に蒸着し,紫外線照射を行っていない対照(上)と160hの紫外線照射を行った試料(下).

4.2. フローインジェクション解析

メタン:アンモニア:水=4:1:10を原料として作製 した模擬星間有機物のメタノール抽出液を、フローイン ジェクション法で分析して得られたマススペクトルを図 6に示す. ほとんどのイオンは, m/z 400 までであり, それ以上大きなイオンはほとんど検出されなかった.い くつかの突出したイオンと、ほぼ等間隔に繰り返して出 現している山状のイオン群が存在することを見いだし た.これらの繰り返し出現している部分を拡大してみた ところ、1分子量14おきのメチレン同族体を構成してい ることが分かった. このようなメチレン同族体の存在 は、Danger らによる網羅的解析 (2013, 2016) や、 Yamashita and Naraoka (2014) によるマーチソン隕石 の分析でも見いだされており、メチレン (CH2) 基が逐次 的に付加しながら、有機物生成が進行していることを示 唆している. さらに、1つのイオンに見える部分をさら に拡大すると、1つの化学組成だけでなく、様々な組成 の有機物が存在していることが明らかになった.

なお、紫外線を照射せず、原料ガスのみを冷却した金 基板上に吹き付け、同様の操作で回収したサンプルの分 析でも様々なイオンが検出されたが、それらはバックグ ラウンドにも存在するイオンとして評価の対象から除去 した. 但し、バックグラウンドよりもイオン強度が2桁 以上大きなものは評価対象に残した. また、マススペク トル上で多くの m/z にも表れるノイズと考えられる信 号の大きさから信号強度が10⁵ 以下のものも評価の対象 から除去した.

原料ガスとしてメタン:アンモニア:水=4:1:10か ら作製した模擬星間有機物のメタノール抽出液をフロー インジェクション法で分析して得られたイオンについて 推定された化学組成を求めたところ, 元素組成が CHN と CHNO である化合物から構成されており、CHO 化合 物や CH 化合物は検出されなかった。検出された化合物 中の酸素原子数は0個から4個であり,窒素原子数は1 個から7個であり、様々な CHNO 原子を組み合わせた 組成からなっていることがわかった.一方,原料ガスと してメタノール:アンモニア:水=4:1:6から作製した 場合は、CH 化合物はほとんど検出されず、CHO 化合物 はイオン強度は小さいもののいくつかの種類が検出され た. 抽出溶媒が極性のメタノールを用いたことと ESI イオン化を行っていることから極性の低い CH 化合物は 生成していたとしても検出できなかったと考えられる. 今回分析対象にした陽イオン検出では CHO 化合物の検 出が難しいので、メタン:アンモニア:水で CHO 化合物 が生成しないとは言えないが、CHO化合物はメタン:ア ンモニア:水に比べメタノール:アンモニア:水を原料 とした時の方が生成しやすかったと判断できる. メタ ノール:アンモニア:水を原料とした時に検出された化 合物中の酸素原子数は0個から6個であり、メタンを原 料とした時に比べ酸素が多く取り込まれるようであっ た.環構造と二重結合の数を反映した不飽和度を表す DBE 値 (Ring & double bond equivalent) を m/z に対す


図 6: PICACHU で作製された模擬星間有機物のメタノール抽出液をフローインジェクション法で測定したマスス ペクトル.表示している m/z の範囲を拡大している.

るプロットを図7に示す.メタン:アンモニア:水を原 料とした時に、m/zが大きくなるにつれ不飽和度が大き な化合物になる傾向が見られた.m/zが大きな化合物 で酸素や窒素の数が限られると極性が低下するために抽 出溶媒への溶解性やイオン化による制限を受けることが 要因として考えられる.メタノール:アンモニア:水を 原料とした場合は、メタン:アンモニア:水を原料とし た場合に比べ、生成した化合物の種類が少ないことがわ かる. 但し, バックグラウンドとノイズとして除去し評 価対象にしたイオンの数が、メタン:アンモニア:水で は719 個であったが、メタノール:アンモニア:水では 111 個と少なかった.また、特徴的に大きな化合物が両 者で同じであったことから、生成する化合物の種類が異 なるというより、メタノール:アンモニア:水を原料と した場合に生成量が少なかったため検出できなかったと 考えた.

4.3. LC-MS 解析

フローインジェクション法で検出された特徴的なイオ ンである m/z 141.1133 について、LC-MS 解析の結果を 説明する (図 8). TIC 上には、このイオンに由来する ピークを見出すことができなかった(図8A). そこで、 m/z 141.1130-141.1140 に限定した SIC を求めてみる と、非常にきれいなピークを観察することができた(図 8B). m/z 141.1133 の化学組成は C₆H₁₃N₄ に相当し、こ れまでに報告された模擬星間有機物の研究の中で注目さ れているヘキサメチレンテトラミン (HMT) に由来する と考えられる (Bernstein et al., 1995; Muñoz et al., 2003; Oba et al., 2017). そこで, HMT の標準物質を同一条件 で分析したところ、保持時間が一致した、なお、この保 持時間の位置でマススペクトルを測定すると, HMT 以 外にもいくつかの化合物が同じ保持時間の位置に溶出し ていることがわかる (図 8C). 次に, m/z 141.11 につい て MS/MS スペクトルを測定したものが図 8D になる.



図7: PICACHU で作製された模擬星間有機物のメタノール抽出液をフローインジェク ション法で測定して得られたイオンの m/z に対する環構造と二重結合の数を反映した不 飽和度を表す DBE 値 (Ring & double bond equivalent)のプロット.メタン:アンモニア: 水(左)とメタノール:アンモニア:水(右)を原料ガスとしたもの.

HMT の標準物質と同じ3 つのイオン 85.0760, 112.0868, 141.1133 が,標準物質の MS/MS とほぼ同じ 強度比で観察されたことから,本実験でも HMT が生成 したと判断した.

HMT の場合は、HPLC での保持時間, m/z 値, MS/ MS スペクトルのいずれもが標準物質と一致した. 一 方,存在量が少なくなると、きれいな試料由来の MS/ MS スペクトルが得られなくなる. また、側鎖官能基の 付加する位置が異なる位置異性体, m/z 値から推定され る化学組成は同じだが官能基の種類と位置が異なる官能 基異性体や連鎖異性体では、多くの場合保持時間が少し 標準物質とずれることになる. ただ、考えられる構造異 性体の種類が多い場合には保持時間が一致していても、 標準物質と同じであるとは判断できない場合もある. さ らには、信号強度が弱く、ピークが存在するのかノイズ なのかの判断が難しいものもある. そこで、個々の物質 については、次の5段階に分けて判断した.

- HPLC での保持時間, m/z 値, MS/MS スペク トルのいずれもが標準物質と一致
- (2) HPLC での保持時間, m/z 値が一致
- (3) HPLC での m/z 値より、化学組成が同じいず れかの異性体が存在すると判断できるもの
- (4) ピークの大きさが小さいために、化学組成が同じいずれかの異性体が存在すると推測できるもの
- (5) 存在が確認できないもの

これらの判断基準により、メタン:アンモニア:水を 原料とした時に、(1) として検出を確認したものはイミ ダゾール (C₃H₄N₂)、2-ピロリドン (C₄H₇NO)、ピペラジ ン (C₄H₁₀N₂) と HMT であった. これらのうち、イミダ ゾールはメタノール:アンモニア:水を原料とした場合 にも(1)として検出されたが,HMTは(2)となり,2-ピロリドンは(4),ピペラジンは(5)となった.これら の結果からも、メタン:アンモニア:水を原料とした時 と比べて、メタノール:アンモニア:水を原料とした時 では、生成する化合物の種類が異なるというより、生成 量が少なかったものと考えられた.

5. まとめ

PICACHU で作製された模擬星間有機物の網羅的分析 を目指して,高分解能質量分析計を用いた解析を行った. 最適な質量校正方法を用いることで、この実験系で生成 した分子量 50-400 の領域で誤差 0.1 ppm での質量分析 を行うことができ、多くの場合で分子量から推定組成を 一意的に求めることができた. TIC では, 優位な生成物 のイオンを検出することができなかったため、フローイ ンジェクション法で生成物中に含まれる主なイオンを求 めた. ついで, SIC により, それぞれのイオンの溶出時 間を調べ、標品との比較や MS/MS により同定を行った。 メタノール:アンモニア:水を原料とした場合に比べ, メタン:アンモニア:水を原料にした時の方が, 生成す る有機物の量が多かった.メタン:アンモニア:水を原 料にした時には m/z 400 以下で,酸素原子数は0 個から 4個.窒素原子数は1個から7個の範囲の様々な組み合 わせの化合物が検出された. さらに, HPLC での保持時 間, m/z 値, MS/MS スペクトルのいずれもが標準物質 と一致した生成物は、イミダゾール、2-ピロリドン、ピ ペラジンと HMT であった.



図8:フローインジェクション法で検出された特徴的なイオンのLC-MS 解析の手順を示した図.A:PICACHU で作製された模擬星間有機物のメタノール抽出液のトータルイオンクロマトグラム.B:m/z141.1130-141.1140 に対する選択イオンクロマトグラム (SIC).C:SIC でピークの見られた保持時間3.6 min 位置でのマススペクト ル.D:保持時間3.6 min 位置での m/z141.113 のイオンに対する MS/MS スペクトルと,フラグメントイオン の帰属 (ヘキサメチレンテトラミン).

謝辞

本研究を進めるにあたり科学研究費補助金新学術研究 25108006の助成を受けましたことに感謝いたします. また,模擬星間有機物の作成には東京大学橘省吾教授, Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques の Pilani, L. 博士,北海道大学羽馬哲也博士,香内晃教授, 質量分析には九州大学奈良岡浩教授,石橋之宏博士,福 岡工業大学中山美紀氏の協力を得ましたことに感謝申し 上げます。

参考文献

Bernstein, M. P., Sandford, S. A., Allamandola, L. J., Chang, S., and Scharberg, M. A. (1995) Organic compounds produced by photolysis of realistic interstellar and cometary ice analogs containing methanol. Astrophys. J., 454, 327-344.

- Bernstein, M., Dworkin, J. P., Sandford, S. A., Cooper, G. W., and Allamandola, L. J. (2002) Racemic amino acids from the ultraviolet photolysis of interstellar ice analogues. *Nature*, **416**, 401–403.
- Brack, A. (1999) Life in the Solar System. *Adv. Space. Res.*, **24**, 417–433.
- Cooper, G., Kimmaich, N. K., Belsle, W., Sarinana, J., Brabham, K., and Garrel, L. (2001) Carbonaceous meteorites as a source of sugar-related organic compounds for the early Earth. *Nature*, **414**, 879–883.
- Danger, G., Orthous-Daunay, F.-R., de Marcellus, P., Modica, P., Vuitton, V., Duvernay, F., Flandinet, L., Sergeant d'Hendecourtc, L. Le., Thissen, R., and Chiavassa, T. (2013) Characterization of laboratory analogs of interstellar/cometary organic residues using very high resolution mass spectrometry. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **118**, 184–201.
- Danger, G., Fresneaua, A., Abou Mrada, N., de Marcellusb, P., Orthous-Daunayc, F. R., Duvernaya, F., Vuittonc, V., Le Sergeant, d'Hendecourtbd, L. Le., Thissenc, R., and Chiavassaa, T. (2016) Insight into the molecular composition of laboratory organic residues produced from interstellar/pre-cometary ice analogues using very high resolution mass spectrometry. *Cosmochem. Geochim. Acta*, 189, 184–196.
- Elisia, J. E., Glavine, D. P. and Dworkin, J. P. (2009) Cometary glycine in returned by Stardust. *Meteorics Planet. Sci.*, 44, 1323–1330.
- Folsome, C. E., Lawless, J. G., Romiez, M., and Ponnamperuma, C. (1971) Heterocyclic compounds indigenous to the Murchison meteorite. *Nature*, 232, 477–479.
- Gibb, E. L., Whittet, D. C. B., and Chiar, J. E. (2001) Searching for ammonia in grain mantles toward massive young stellar objects. *Astrophys. J.*, **558**, 702–716.
- Greenberg, J. M. (1986) in The Galaxy and the Solar System pp. 103–115 (Univ. Arizona Press, Tucson).
- Gautier, T., Schmitz-Afonso, I., Touboul, D., Szopa, C., Buch, A. and Carrasco, N (2016) Development of HPLC-Orbitrap method for identification of N-bearing molecules in complex organic material relevant to planetary environments. *Icarus*, 275, 259–266.
- Hama, T. and Watanabe, N, (2013) Surface processes on interstellar amorphous solid water: Adsorption, diffusion, tunneling reactions, and nuclear-spin conversion. *Chem. Rev.*, **113**, 8783–8839.
- Haldane, J. B. S. (1929) The origin of life. *Rationalist Annual* 148, 3–10.
- Hayatsu, R., Studier, M. H., Moore, L. P., and Anders, E. (1975) Purines and triazines in the Murchison meteorite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 41, 1325–1339.
- 国立天文台編(2019)理科年表 平成 31 年度版. 丸善.

- Kvenvolden, K., Lawless, J., and Ponnamperuma, C. (1971) Nonprotein amino acids in the Murchiosn meteorite. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 68, 486-490.
- Meinert, C., Myrgorodska, I., de Marcellus, P., et al. (2016) Ribose and related sugars from ultraviolet irradiation of interstellar ice analogs. *Science*, **652**, 208–212.
- Miller, S. L. (1953) Production of amino acids under possible primitive earth conditions. *Science*, **117**, 528–529.
- Muñoz Caro, G. M., Meierhenrich, U. J., Schutte, W. A., Barbier, B. Arcones Segovia, A. Rosenbauer, H. Thiemann, W. H.-P. Brack, A., and Greenberg, J. M. (2002) Amino acids from ultraviolet irradiation of interstellar ice analogues. *Nature*, **416**, 403–406.
- Muñoz Caro, G. M. and Schutte, W. A. (2003) UVphotoprocessing of interstellar ice analogs: New infrared spectroscopic results. *Astro. Astrophys.*, **412**, 121–132.
- Oba, Y., Takano, Y., Naraoka, H., Kouchi, A., and Watanabe, N. (2017) Deuterium Fractionation upon the Formation of Hexamethylenetetramines through Photochemical Reactions of Interstellar Ice Analogs Containing Deuterated Methanol Isotopologues. *Astrophys. J.*, 849, 122-131.
- Oparin A. I. (1924) The Origin of Life. Moscow Worker Publisher, Moscow.
- Piani, L., Tachibana, S., Hama, T., Tanaka, H., Endo, Y., Sugawara, I., Dessimouliel, L. Kimura, Y., Miyake, A., Matsuno, J., Tsuchiyama, A., Fujita, K., Nakatsubo, S., Fukushi, H., Mori, S., Chigai, T., Yurimoto, H., and Kouchi, A. (2017) Evolution of Morphological and Physical Properties of Laboratory Interstellar Organic Residues with Ultraviolet Irradiation. *Astrophys. J.*, 837, 35–45.
- Snadford, S. A., et al., (2006) Organics Captured from Comet 81P/Wild 2 by the Stardust Spacecraft. *Science*, **314**, 1720–1724.
- Shimoyama, A., Naraoka, H., Yamamoto, H., and Harada, K. (1986) Carboxylic acids in the Yamato-791198 carbonaceous chondrite from Antarctica. *Chem. Lett.*, 1561–1564.
- Yamashita, Y. and Naraoka, H. (2014) Two homologous series of alkylpyridines in the Murchison meteorite. *Geochem. J.*, 48, 519–525.
- Tachibana, S., Kouchi, A., Hama, T., Oba, Y., Piani, L., Sugawara, I. Endo, Y., Hidaka, H., Kimura, Y., Murata, K., Yurimoto, H., and Watanabe, N., (2017) Liquid-like behavior of UV-irradiated interstellar ice analog at low temperatures. *Sci. Adv.*, **3**, 1–6.
- Toyoda, M., Ishihara, M., Yamaguchi, S., Ito, H., Matsuo, T., Roll, R., Rosenbauer, H. (2000) Construction of a new multiturn time-of-flight mass spectrometer. *J. Mass Spectrom.*, 35, 163–167.
- Wohler, F. (1828) Ueber kunstliche Bildung des Harnstoffs. Ann. Phys. Chem., 37, 330–333.

多次元高速液体クロマトグラフィーを用いた 地球外試料中のキラルアミノ酸分析

古庄 仰¹⁾, 浜瀬 健司¹⁾*

2019年10月31日受付, 2019年11月22日受理

高等生物体内ではL-アミノ酸が過剰に存在して主に利用されており,鏡像異性体の関係にある D-ア ミノ酸は殆ど存在しない.このL型過剰はホモキラリティと呼ばれ,その偏りの起源解明として地球 外試料中のキラルアミノ酸分析が注目されている.多様な構造異性体を有する様々な有機化合物が含 まれる地球外試料中で微量キラルアミノ酸を分析するためには,高い感度と選択性を兼ね備えた分析 法が必須である.アミノ酸の蛍光誘導体化と複数の分離機構を組み合わせた多次元 HPLC は,最も有 用な分析法の一つである.本項では多次元 HPLC の開発と様々な試料への適用例,ならびに多次元 HPLC を用いた炭素質隕石中のキラルアミノ酸分析について報告する.

Chiral amino acid analysis of extraterrestrial samples using multi-dimensional HPLC

Aogu Furusho1 and Kenji Hamase1

The excess of L-amino acids in higher organisms is called "homochirality," and its origin is still unclear. Various amino acids have been found in carbonaceous chondrites, and their chiral properties are gathering attention for their use in elucidating chemical evolution, including the origin of homochirality. Highly sensitive and selective multidimensional HPLC systems combining multiple columns of various separation modes are some of the most suitable tools for determining trace amounts of chiral amino acids in extraterrestrial samples, which include various organic compounds with uncountable structural isomers. In this article, the development of a multi-dimensional HPLC system and its application to various real-world samples are described, including an application in chiral amino acid analysis in carbonaceous chondrites.

キーワード:アミノ酸,ホモキラリティ,光学分割,多次元 HPLC amino acid, homochirality, enantiomer separation, multi-dimensional HPLC

1. はじめに

アミノ酸は分子内にカルボキシ基とアミノ基を有する 化合物の総称であり、中でもα位の炭素に両官能基が結 合したα-アミノ酸はタンパク質の構成要素や生理活性 物質として生体内で生命活動に必須な役割を担ってい る、タンパク質を構成するα-アミノ酸のうちグリシン を除く19種はα位の炭素を不斉中心として D型とL型 の鏡像異性体が存在する. これらのアミノ酸は原始地球 や宇宙空間において化学合成により生じたと考えられて いる. 一般に化学合成されたアミノ酸は D 型と L 型が 等量のラセミ体として生じる一方で, ヒトを含む高等動 物体内では L 型がタンパク質合成をはじめとする様々な 生体活動に多く利用され, D 型アミノ酸は殆ど存在しな い. このキラルアミノ酸の偏りは「アミノ酸のホモキラ リティ」と呼ばれ古くから知られているが, その起源は

*連絡先 浜瀬 健司 九州大学大学院 薬学研究院 〒812-8582 福岡県福岡市東区馬出 3-1-1 e-mail:hamase@phar.kyushu-u.ac.jp 1) 九州大学大学院 薬学研究院 Graduate School of Pharmaceutical Sciences, Kyushu University, Fukuoka, Japan 未だ解明されていない.

ホモキラリティの起源解明の手がかりとして、宇宙に 存在するアミノ酸の解析が挙げられる。1969年にオー ストラリアのマーチソン村付近に落下した隕石からはア ミノ酸を含む様々な有機化合物が発見され (Kvenvolden et al., 1970), 地球上には殆ど存在しないアミノ酸も豊富 に含まれていた. その後も南極隕石や Murray 隕石など の炭素質コンドライトに分類される隕石からアラニン, バリン等のアミノ酸が発見され(Lawless et al., 1971; Cronin et al., 1979), 宇宙におけるアミノ酸の存在が確 認された. さらにイソバリン (iVal) 等の一部のアミノ 酸についてはL体がD体よりも多く存在するキラルの 偏りが報告され (Cronin and Pizzarello, 1997), 地球外よ り飛来したアミノ酸が地球上の生命の起源、ホモキラリ ティの起源となった可能性も指摘されている. これらの ことから、地球外試料におけるキラルアミノ酸分析に注 目が集まっている.地球外試料としては隕石試料が比較 的入手しやすく、様々な種類の隕石が研究されている. しかし、地球上に落下した隕石はL型アミノ酸が豊富に 存在する地球環境での汚染が懸念されるため、宇宙空間 で試料を採取し地球に持ち帰るというサンプルリターン 計画に力が注がれている.現在も小惑星「リュウグウ」 での試料採取を行う「はやぶさ2計画」(橘ほか,2014) や小惑星「Bennu」での試料採取を行う「OSIRIS-REx 計 画」(Lauretta et al., 2017) が進行中である.

宇宙試料、臨床試料、食品など実試料中のキラルアミ ノ酸の分析法としてはガスクロマトグラフィー (GC) や 高速液体クロマトグラフィー(HPLC)を用いる方法が 広く用いられている. GC では、アミノ酸を光学活性な 誘導体化試薬でジアステレオマーに変換したのち逆相カ ラムで分離する方法や(Kvenvolden et al., 1970), 光学 不活性な試薬で誘導体化されたアミノ酸を光学分割カラ ムで分離する方法 (Schurig, 2011) が開発されている. HPLC 法でも、ジアステレオマー法や光学分割カラムを 使用する方法が汎用されている (Mivoshi et al., 2012). また GC, HPLC 共に検出器として質量分析器 (MS) を 用いることで選択性を向上させた分析法も多数報告され ている. これらの分析法を利用して様々な生体試料が分 析され、これまで専らL体が利用されていると考えられ ていた哺乳類体内においても大脳に D-セリン (Ser) (Hashimoto et al., 1992)が、内分泌組織に D-アスパラギ ン酸(Asp)(Fisher et al., 1986)が局在していることな どが明らかになった. また D-Ser や D-Asp の局在が発 見されたことから D-アミノ酸の機能に関する研究が進 み,現在では D-Ser が神経伝達の調節 (Oliet and Mothet, 2009), D-Asp がホルモン分泌の制御 (Katane and Homma, 2011) に関わっていることが確認されている.

しかしいずれの方法もクロマトグラフィーによる分離が 一次元であるため、ジペプチドやアミン類など様々な夾 雑成分を含む生体試料中で目的の D-アミノ酸を完全に 分離することは困難な場合が多い.また生体内の D-ア ミノ酸はL型に対して数%から1%以下しか存在しない ことがほとんどであるため、分析法の感度不足も課題と なる.地球外試料についても多種多様な構造異性体を有 する有機化合物が含有されており、生体試料と同様に目 的キラルアミノ酸の正確な分析には高い選択性が必須で ある.また宇宙空間で採取可能な試料はごく微量である ため、感度不足も懸念される.そのため地球外試料中の キラルアミノ酸を正確に分析可能な、高い感度と選択性 を備えた分析法が切望されている.

我々はこれまでにアミノ酸の蛍光誘導体化と多次元 HPLC を組み合わせた分析法を開発し,食品試料や生体 試料中に含まれる様々なキラルアミノ酸の分析を行って きた(Miyoshi et al., 2014a, b). この方法ではアミノ酸 を蛍光標識することで高い感度が得られ,複数の分離機 構を組み合わせて HPLC を多次元化することで選択性 を格段に向上させることが可能である. 高い感度と選択 性を兼ね備えた本分析法は多種多様な有機化合物が含ま れ,かつ微小な試料しか入手できない地球外試料中のキ ラルアミノ酸分析に極めて有用であると考えられる. 本 稿では多次元 HPLC 法の開発と生体試料などへの適用 例,および多次元 HPLC 法を用いた地球外試料の分析結 果について報告する.

キラルアミノ酸の多次元 HPLC 分析法開発 と各種生体試料への適用

2.1. 二次元 HPLC 分析法の開発と利用

二次元 HPLC 法は異なる二つの分離機構を組み合わ せた分析法であり,分析対象に対する高い化学選択性を 有している.キラルアミノ酸の分析には逆相分離と光学 分割の組み合わせが汎用されており,アミノ酸は高感度 検出のために 4-Fluoro-7-nitro-2,1,3-benzoxadiazole (NBD-F) などによってプレカラム蛍光誘導体化が行わ れている.NBD-F は第一級,第二級アミンと反応する 化合物であり, *α*-アミノ酸のみならず幅広いアミノ酸及 びアミンを蛍光標識できる.誘導体化反応はホウ酸塩緩 衝液 (pH 8.0) の存在下で試料と NBD-F アセトニトリ ル溶液を混和し,60℃で2分間加熱する簡便な操作で行 われ,トリフルオロ酢酸 (TFA) 水溶液を加えて反応を 停止して HPLC に導入する.

図1に二次元 HPLC の流路図を示す (Hamase et al., 2010). 誘導体化された NBD-アミノ酸は第一段階とし て一次元目の逆相カラムへと導入され、疎水性の違いに より他のアミノ酸及び共存成分と分離される。逆相カラ ムとしては粒子充填型やモノリス型の C18 カラムが一 般に用いられ、移動相にはメタノール、アセトニトリル、 テトラハイドロフランといった有機溶媒を含有する水溶 液が使用される. また NBD 化アミノ酸はカルボキシ基 を有するため、保持と分離の改善を目的として TFA な どの酸が移動相に添加される.NBD-アミノ酸の検出は 蛍光検出器により行われ。励起波長 470 nm における 530 nm の蛍光発光が使用される. NBD-F は光学不活性 な試薬であるため、誘導体化された D 型及び L 型のアミ ノ酸は鏡像関係を保持しており、逆相カラムでは分離さ れない. そのため相互分離されたアミノ酸はD型とL 型の混合物としてそれぞれ対応するループに分取され, バルブの切り替えにより二次元目の光学分割カラムへと 導入される. 分取及び導入はタイムプログラムにより全 自動で行われ、分取用ループを複数装備することで、一 分析で数種から数十種のアミノ酸の二次元一斉分析が可 能である.二次元目では光学分割カラムによりアミノ酸 の鏡像異性体が分離される.光学分割カラムは不斉中心 を有する化合物が固定相に使用され、立体認識により生 じる相互作用の差を利用して鏡像異性体を分離すること が可能である. 市販されている光学分割カラムにはアミ ロースやセルロースの誘導体を用いた多糖誘導体型カラ ムやキニン・キニジン誘導体を用いたイオン交換型カラ ム,光学認識部位にアミノ酸誘導体を使用した Pirkle 型 カラムなどがある、NBD-アミノ酸のキラル分析には Pirkle 型光学分割カラムが汎用される. Pirkle 型光学分

割カラムでは、ギ酸やクエン酸を含有するアルコールと アセトニトリルの混液が移動相として使用できる。検出 は一次元目と同様に蛍光検出器により行い、必要に応じ て質量分析器(MS, MS/MS)を使用することも可能で ある。

二次元 HPLC の生体試料への適用例として図2に ラット尿中の親水性アミノ酸を分析した結果を示す (Hamase et al., 2010). 標品アミノ酸の溶出時間を元に 一次元目の逆相分離で各アミノ酸を分取し、それぞれの 画分をループにトラップした後、二次元目の光学分割カ ラムに導入して鏡像異性体を分離・定量している.一次 元目ではアミノ酸以外のピークが多数認められ、 鏡像異 性体を区別しない状態でもアミノ酸の定量は困難である が、二次元の分離を行うことで D型・L型共に正確な定 量が可能となる.測定した親水性キラルアミノ酸9種全 てについて D体のピークが認められ、ラット尿中での D-アミノ酸の存在が明らかになった. このように二次元 HPLC を用いることで様々な夾雑成分を含む実試料中の 微量 D-アミノ酸を分析することが可能であり、我々はこ れまでに種々の試料を用いた D-アミノ酸分析を行って きた. その結果、マウス、ラット、ヒト等の哺乳類体内 での D-アミノ酸の分布や起源,酵素による含量制御など を明らかにしてきた (Miyoshi et al., 2014b). また伝統 的な製法で作られた黒酢中には多量の D-アミノ酸が含 まれていることも明らかにし (Miyoshi et al., 2014a), 機 能性食品としての有用性を示唆した.

一方,図2の結果を注視すると,二次元目においても 夾雑成分が存在し目的アミノ酸以外のピークが認められ る. 試料または対象アミノ酸の種類によっては,一次元 目の逆相分離でアミノ酸と分離されない夾雑成分が,二 次元目光学分割においてもアミノ酸の近傍に溶出し定量



図1:二次元 HPLC の流路図. (J. Chromatogr. A, 1217, 1056-1062 (2010) より改変して掲載.) P, ポンプ; D, 検出器; R, 記録計; HPV, 高圧六方バルブ.



図2: ラット尿中における親水性アミノ酸の二次元 HPLC 分析. (J. Chromatogr. A, 1217, 1056-1062 (2010) より 改変して掲載.) 1D において各アミノ酸画分(下線)をマルチループに分取し, 2D の光学分割カラムに導入する.

を妨害する場合がある. 個々の試料に対して分析条件を 精査することで正確な定量が可能となる場合もあるが, 多検体の解析が求められる臨床試料や試料量が少なく測 定回数が限られる宇宙試料では条件の最適化が容易では ない. そのため,幅広い試料に適用可能な更に高い選択 性を有する分析法が要求され,逆相分離,光学分割に加 えて第三の分離機構を有する三次元 HPLC の開発が切 望された.

2.2. 三次元 HPLC 分析法の開発と利用

三次元 HPLC は,選択性の向上を目的として二次元 HPLC に新たな分離次元を追加した分析法である.逆相 分離,光学分割でアミノ酸と共溶出する夾雑成分を分離 するため,新規に追加するカラムとしては異なる分離機 構を有する陰イオン交換カラムやミックスモードカラム が適している.陰イオン交換カラムではイオン強度の違 いにより化合物が分離され,ミックスモードカラムでは 水素結合や π-π 相互作用など複数の相互作用により化合 物が分離される.図3に三次元 HPLC の流路図を示し た(Furusho et al., 2019).一次元目逆相分離ではアミノ 酸の相互分離を行い,分析対象アミノ酸を D 体と L 体の 混合物としてそれぞれループに分取する.各アミノ酸画 分は二次元目のカラム(陰イオン交換カラム及びミック スモードカラム)に導入され、一次元目では分析対象ア ミノ酸と共溶出する夾雑成分を更に分離する. 陰イオン 交換カラム及びミックスモードカラムの移動相として は、ギ酸やクエン酸等の酸を含むメタノールとアセトニ トリルの混液が用いられる. いずれのカラムも光学認識 能を持たないため鏡像異性体は分離されず、アミノ酸は 再度 D 体と L 体の混合物としてループに分取される. 最終次元の三次元目では光学分割カラムにより鏡像異性 体が分離され、D 体と L 体がそれぞれ定量される. 二次 元 HPLC と同様に各次元での分取・導入はタイムプログ ラムにより全自動で行われる. またピークの全量を分取 して次の次元に導入することで多次元化による感度低下 を抑え、三次元目のクロマトグラムを用いた高感度直接 定量が可能である.

二次元および三次元 HPLC を用いてヒト血漿試料を 分析した結果を図4,5 に示す(Furusho et al., 2019). 分析対象アミノ酸としてアスパラギン(Asn),セリン (Ser),アラニン(Ala)およびプロリン(Pro)の4種を 選択しており,三次元 HPLC では二次元目に陰イオン交 換カラムが用いられている.比較のために逆相分離及び 光学分割の移動相条件は二次元,三次元 HPLC で同一と



図3:三次元 HPLC の流路図. (Anal. Chem., 91, 11569-11575 (2019) より改変して掲載.) C1, 逆相カラム; C2, 陰イオン交換カラム; C3, 光学分割カラム; AS, オートサンプラー; CO, カラム恒温槽; D, 検出器; HPV, 高圧六方バルブ; MLV, マルチループバルブ; P, ポンプ; W, 廃液.



図 4: ヒト血漿中キラルアミノ酸の二次元 HPLC 分析. (Anal. Chem., 91, 11569-11575 (2019) より改変して掲載.) 二次元目における黒のクロマトグラムは灰色のクロマトグラムを 100 倍に拡大したものである.

している.二次元 HPLC (図4) では,一次元目でアミノ 酸と分離されない夾雑成分が二次元目においてもアミノ 酸の近傍に多数溶出し,L型に対して微量にしか存在し ない血中 D-アミノ酸の正確な定量は困難である.一方, 三次元 HPLC (図5) では二次元目の陰イオン交換分離 によって多数の共存成分がアミノ酸と良好に分離されて いる.一次元目,二次元目での分離により殆どの内在性 化合物が除去されたため,三次元目では微量 D-アミノ酸 のピークが明瞭に認められている.本分析法は慢性腎臓 病 (CKD) 患者 25 検体の血漿試料に適用されており,全 ての試料について夾雑成分の影響を受けることなくアミノ酸の定量が可能であった.臨床検体は多種の夾雑成分 を多様な個体差で含有しており,アミノ酸の内在性含量, 共存成分の種類・量ともに大きな個体差がある.しかし, 三次元 HPLC を用いた分析では個々の試料に対する移 動相の最適化を行うことなく定量が可能であり,本分析 法が高い感度と選択性を有し,幅広い試料に適用可能で あることが示されている.CKD 患者の血漿試料分析の 結果から,分析対象 D-アミノ酸の血中濃度が疾患の進行 に従って増加する傾向が認められ,新規腎機能マーカー



図 5: ヒト血漿中キラルアミノ酸の三次元 HPLC 分析. (Anal. Chem., 91, 11569-11575 (2019) より改変して掲載.) 二, 三次元目における黒のクロマトグラムは灰色のクロマトグラムを 100 倍に拡大したものである.

としての利用が今後期待される.

このように多次元 HPLC 分析法は高い感度と選択性 を兼ね備えており,夾雑物を多く含む試料中での微量キ ラルアミノ酸の分析に極めて有用である.地球外試料の 分析では,多種多様な構造異性体が存在する中で有機化 合物の定量を行うため,多次元 HPLC は微量キラルアミ ノ酸の分析に適した方法であると考えられる.

3. 多次元 HPLC を用いた地球外試料中のキラ ルアミノ酸分析

炭素質隕石は有機化合物を比較的多く含む隕石であ り、中でも CM や CR に分類される Murchison 隕石や南 極 隕 石 から は様々な アミノ酸が 発見 されている (Kvenvolden et al., 1970; Cronin et al., 1979). これまで に、二次元 HPLC を用いた炭素質隕石中キラルアミノ酸 の分析結果が報告されている(Hamase et al., 2014).本 報告での分析対象は 8 種のキラルアミノ酸(アラニン (Ala),バリン(Val), 2-アミノ酪酸(2AB),ノルバリ ン(nVal), *N*-メチルアラニン(*N*-MeAla),イソバリン (iVal), 3-アミノ酪酸(3AB), 3-アミノイソ酪酸(3AIB)) と不斉炭素を持たない5種のアキラルなアミノ酸(グリ シン(Gly), β-アラニン(β-Ala), γ-アミノ酪酸(GABA), サルコシン(Sar), 2-アミノイソ酪酸(2AIB))である. 一次元目の逆相分離ではモノリス型 Cl8 カラムを使用 し, TFA を含むアセトニトリル水溶液のグラジエント 溶離により対象アミノ酸が180分以内に相互分離してい る.二次元目では14種の Pirkle型光学分割カラムを検 討し,2種のカラムを並列に装備してアミノ酸に応じて 使い分けることで,全てのキラルアミノ酸が光学分割さ れている.本二次元 HPLC は定量性,再現性ともに良好 な結果を示し,定量限界は約2 fmol である.

二次元 HPLC を用いて Yamato 791191 隕石を分析し たクロマトグラムを図6に示す(Hamase et al., 2014). Yamato 791191 隕石は 1979 年に南極大陸のやまと山脈 裸氷域で採取された炭素質隕石(CM2)である. 隕石表 面は地球上のアミノ酸により汚染されている可能性があ るため,破砕して得られた内部の破片が分析に用いられ た. 試料は塩酸を用いる加水分解, NBD-F によるアミ ノ酸の蛍光誘導体化を行った後,二次元 HPLC で分析さ れた. 一次元目においては標品アミノ酸の溶出時間で対 象アミノ酸をそれぞれループに分取し,各画分を二次元



図 6: Yamato 791191 隕石中キラルアミノ酸の二次元 HPLC 分析. (*Chromatography*, 35, 103-110 (2014) より改変して掲載.)

目に導入して鏡像異性体の分離・定量を行っている.二 次元目では全ての分析対象アミノ酸のピークが認めら れ,数種のアミノ酸は比較的多量(10 nmol/g以上)に存 在することが明らかにされた(表1).またキラルなアミ ノ酸は D体と L体がほぼ等量であった.隕石試料を用 いた再現性,回収率についても良好な値が得られ,構築 された二次元 HPLC は地球外試料に適用可能であるこ とが示された.

一方で、二次元目のクロマトグラムにおいては対象ア ミノ酸以外のピークも多数認められる. Yamato 791191 隕石の分析ではアミノ酸が極めて豊富に含まれるため、 相対的に定量を妨害するような夾雑物は殆ど認められな い.しかし、隕石試料はアミノ酸の種類、量ともに多様 であり、未知の夾雑成分がアミノ酸の近傍に溶出して定 量を妨害する可能性も指摘されている. そのため更に高 い選択性を有する分析法の開発が望まれており、地球外 試料中のキラルアミノ酸を対象とした三次元 HPLC 分 析法の構築が現在進められている.

4. おわりに

本項では、逆相分離と光学分割を組み合わせた二次元 HPLC, さらに陰イオン交換分離を加えた三次元 HPLC

アミノ酸		(nmol/g)	% L
Gly		46.30	_
β-Ala		13.95	-
Sar		8.26	_
Ala	D	10.35	51.3
	L	10.89	
GABA		5.85	_
3AB	D	4.87	50.7
	L	5.00	
3AIB	D	2.62	49.2
	L	2.54	
2AIB		39.94	_
N-MeAla	D	trace	-
	L	trace	
2AB	D	5.17	49.8
	L	5.14	
iVal	D	19.13	49.2
	L	18.51	
Val	D	2.14	52.5
	L	2.36	
nVal	D	1.43	51.3
	L	1.50	

表1: Yamato 791191 隕石中のアミノ酸含量

Chromatography, **35**, 103-110 (2014) より改変して掲載.

について分析法開発と種々の実試料への適用例を示し た.アミノ酸の蛍光誘導体化と多次元 HPLC 分析法を 用いることで,多種多様な夾雑成分を含む生体・食品試 料中で微量キラルアミノ酸を正確に分析することが可能 である.また高い感度と選択性を兼備した本法は,様々 な有機化合物を含む地球外試料におけるキラルアミノ酸 分析にも極めて有用であり,炭素質隕石中で8種のキラ ルアミノ酸および5種のアキラルなアミノ酸が定量可能 であった.より精密かつ幅広い試料に適用可能な三次元 HPLC 法の開発が現在進行中である.2020年には小惑 星「リュウグウ」の試料を載せた「はやぶさ2」が帰還予 定であり,多次元 HPLC 法を用いたキラルアミノ酸分析 が期待される.

参考文献

- Cronin, J. R., S. Pizzarello and C. B. Moore (1979) Amino acids in an Antarctic carbonaceous chondrite. *Science*, **206**, 335– 337.
- Cronin, J. R. and S. Pizzarello (1997) Enantiomeric excesses in meteoritic amino acids. *Science*, 275, 951–955.
- Fisher, G. H., N. M. Garcia, I. L. Payan, R. Cadilla-Perezrios, W. A. Sheremata and E. H. Man (1986) D-Aspartic acid in purified myelin and myelin basic protein. *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 135, 683–687.
- Furusho, A., R. Koga, T. Akita, M. Mita, T. Kimura and K. Hamase (2019) Three-dimensional high-performance liquid chromatographic determination of Asn, Ser, Ala, and Pro enantiomers in the plasma of patients with chronic kidney disease. *Anal. Chem.*, **91**, 11569–11575.
- Hamase, K., Y. Miyoshi, K. Ueno, H. Han, J. Hirano, A. Morikawa, M. Mita, T. Kaneko, W. Lindner and K. Zaitsu (2010) Simultaneous determination of hydrophilic amino acid enantiomers in mammalian tissues and physiological fluids applying a fully automated micro-two-dimensional high-performance liquid chromatographic concept. J. Chromatogr. A, 1217, 1056–1062.
- Hamase, K., Y. Nakauchi, Y. Miyoshi, R. Koga, N. Kusano, H. Onigahara, H. Naraoka, H. Mita, Y. Kadota, Y. Nishio, M. Mita and W. Lindner (2014) Enantioselective determination of extraterrestrial amino acids using a two-dimensional chiral high-performance liquid chromatographic system. *Chromatography*, 35, 103-110.
- Hashimoto, A., T. Nishikawa, T. Hayashi, N. Fujii, K. Harada, T. Oka and K. Takahashi (1992) The presence of free Dserine in rat brain. *FEBS Lett.*, **296**, 33–36.

- Katane, M. and H. Homma (2011) D-Aspartate An important bioactive substance in mammals: A review from an analytical and biological point of view. J. Chromatogr. B, 879, 3108–3121.
- Kvenvolden, K., J. Lawless, K. Pering, E. Peterson, J. Flores, C. Ponnamperuma, I. R. Kaplan and C. Moore (1970) Evidence for extraterrestrial amino-acids and hydrocarbons in the Murchison meteorite. *Nature*, **228**, 923–926.
- Lauretta, D. S., S. S. Balram-Knutson, E. Beshore, W. V. Boynton, C. Drouet d'Aubigny, D. N. DellaGiustina, H. L. Enos, D. R. Golish, C. W. Hergenrother, E. S. Howell, C. A. Bennett, E. T. Morton, M. C. Nolan, B. Rizk, H. L. Roper, A. E. Bartels, B. J. Bos, J. P. Dworkin, D. E. Highsmith, D. A. Lorenz, L. F. Lim, R. Mink, M. C. Moreau, J. A. Nuth, D. C. Reuter, A. A. Simon, E. B. Bierhaus, B. H. Bryan, R. Ballouz, O. S. Barnouin, R. P. Binzel, W. F. Bottke, V. E. Hamilton, K. J. Walsh, S. R. Chesley, P. R. Christensen, B. E. Clark, H. C. Connolly, M. K. Crombie, M. G. Daly, J. P. Emery, T. J. McCoy, J. W. McMahon, D. J. Scheeres, S. Messenger, K. Nakamura-Messenger, K. Righter and S. A. Sandford (2017) OSIRIS-REx: Sample return from asteroid (101955) Bennu. *Space Sci. Rev.*, 212, 925–984.
- Lawless, J. G., K. A. Kvenvolden, E. Peterson, C. Ponnamperuma and C. Moore (1971) Amino acids indigenous to the Murray meteorite. *Science*, **173**, 626–627.
- Miyoshi, Y., R. Koga, T. Oyama, H. Han, K. Ueno, K. Masuyama, Y. Itoh and K. Hamase (2012) HPLC analysis of naturally occurring free D-amino acids in mammals. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **69**, 42-49.
- Miyoshi, Y., T. Oyama, Y. Itoh and K. Hamase (2014a) Enantioselective two-dimensional high-performance liquid chromatographic determination of amino acids; Analysis and physiological significance of D-amino acids in mammals. *Chromatography*, **35**, 49–57.
- Miyoshi, Y., M. Nagano, S. Ishigo, Y. Ito, K. Hashiguchi, N. Hishida, M. Mita, W. Lindner and K. Hamase (2014b) Chiral amino acid analysis of Japanese traditional Kurozu and the developmental changes during earthenware jar fermentation processes. J. Chromatogr. B, 966, 187–192.
- Oliet, S. H. R. and J. -P. Mothet (2009) Regulation of N-methyl-D-aspartate receptors by astrocytic D-serine. *Neuroscience*, 158, 275–283.
- Schurig, V. (2011) Gas chromatographic enantioseparation of derivatized α-amino acids on chiral stationary phases Past and present. *J. Chromatogr. B*, **879**, 3122–3140.
- 橘省吾,澤田弘崇,岡崎隆司,高野淑識,はやぶさ2サンプ
 ラーチーム (2014)「はやぶさ2」サンプルリターン探査
 →太陽系始源天体探査における位置づけ →.地球化学, 48,265-278.

真空紫外線領域等における円偏光分光とその隕石中 有機物のキラリティの非破壊分析手法としての検証

田中 真人¹⁾*

2019年10月31日受付, 2019年11月2日受理

隕石中のアミノ酸のキラリティの偏りの検出や宇宙空間での円偏光の観測などの報告から,生体分子のホモキラリティは宇宙を起源とするという仮説の重要性が高まっている.キラリティの偏りを直接的かつ非破壊に分析する手法として,円二色性や光学活性などの円偏光を用いた分光手法は有用と考えられる.本稿では,アミノ酸などが特徴的なスペクトルを示す真空紫外線領域等における円二色性計測に関する筆者のこれまでの取り組みを紹介するとともに,マイクロビームによる円二色性マッピングや光学活性などの分光手法の隕石中のキラリティ分析法としての有効性などに関して報告する.

Circular dichroism in the vacuum UV region as a nondestructive analysis method for chirality of organic molecules in meteorites

Masahito Tanaka1

Spectroscopic techniques using circularly polarized light, such as circular dichroism and optical rotatory dispersion, are considered to be useful as a nondestructive analysis method for the chirality of organic molecules in meteorites. In this paper, we review our development of a circular dichroism measurement system in the vacuum UV region using a polarizing undulator, as well as its application to chiral organic molecules, such as amino acids. Moreover, various spectroscopic techniques, such as circular dichroism mapping with a micrometer-scale beam, optical rotatory dispersion, and circular intensity differential scattering, were evaluated as potential nondestructive analysis methods.

キーワード:円二色性,光学活性,キラリティ,不斉光反応,非破壊分析 Circular dichroism, Optical rotatory dispersion, Chirality, Asymmetric photoreaction, Nondestructive analysis

1. はじめに

原始生命がどのようにして発生してきたかは、未だそ の多くが謎であり、自然科学分野での大きな課題の一つ である.水素や炭素、酸素などの原子が反応して、小さ な分子種(水や二酸化炭素など)を形成し、さらにこれ ら分子が反応してアミノ酸などの有機分子、またさらに 高分子、そして原始生命の発生に至る過程を化学進化と

*連絡先
 田中 真人
 産業技術総合研究所 計量標準総合センター 分析計測標
 準研究部門
 〒305-8568 つくば市梅園 1-1-1 つくば中央第2
 e-mail:masahito-tanaka@aist.go.jp

呼ぶ.

アミノ酸や糖などの分子の多くは、その鏡像と重ね合わすことができない性質、すなわちキラリティを有している.アミノ酸等ではL体、D体と表記して、キラリティ の違いを示すのが一般的である.通常の化学反応でアミノ酸などを作成した場合、L体とD体が1:1で合成される(ラセミ体と呼ぶ).生体内のタンパク質はアミノ酸で構成されているが、このアミノ酸のほとんどはL体で

1) 産業技術総合研究所 計量標準総合センター 分析計 測標準研究部門

Research Institute for Measurement and Analytical Instrumentation, National Metrology Institute of Japan, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Tsukuba, Japan. ある. また DNA や RNA の構成分子の一つである糖 は, D体のみである. このように単一のキラリティで構 成されていることを, ホモキラリティと呼ぶ.

この生体分子のホモキラリティが如何にしてもたらさ れたかは、化学進化の大きな謎の一つである、その解明 のために多くの仮説が提案・検証されてきた、その中で 興味深い報告として、隕石中でのアミノ酸のキラリティ の偏りの検出や、中性子星や星生成領域といった宇宙空 間での円偏光の観測などがなされてきた. Cronin らは Murchison や Murray 隕石中での α メチル化されたアミ ノ酸のキラリティを分析し、数%程度のL体アミノ酸の 過剰を報告した(Cronin and Pizzarello, 1997; Pizzarello and Cronin, 2000). 分析した α メチル化アミノ酸は 20 種ある生体アミノ酸ではないため、環境由来の汚染であ る可能性が低いことから、信頼性の高い報告であると考 えられる. また Bailey らは Orion 座の星生成領域にお いて,近赤外領域での円偏光の観測(円偏光度10%程度) と, Mie 散乱による円偏光紫外線発生の可能性を報告し た (Bailey et al., 1998).

キラリティを持つ物質に円偏光を照射すると,円偏光 の左右によって収率や速度が異なる反応が起きる.キラ リティによって反応収率や速度が異なる化学反応を不斉 反応と呼び,通常は触媒の利用などにより起きる.不斉 反応は,左右どちらかの円偏光の照射によっても起きる (不斉光反応).

ホモキラリティに係る化学進化の上で重要な不斉光反 応の対象はアミノ酸や糖である.アミノ酸の不斉光反応 の研究としては、ラセミ体アミノ酸の水溶液や薄膜への 円偏光照射による不斉光分解が多く報告されている (Flores et al., 1977; Nishino et al., 2002; Takano, et al., 2002; Meierhenrich et al., 2005; Takahashi et al., 2009; Meierhenrich et al., 2010).

隕石中でのキラリティの偏ったアミノ酸の検出,宇宙 空間での円偏光の観測,円偏光照射によるアミノ酸の不 斉光反応といった報告は一つの仮説の可能性を導き出 す.すなわち,宇宙空間,例えば隕石表面に存在するア ミノ酸に,左右どちらかに偏った円偏光が照射され,不 斉光反応が起き,このキラリティの偏りが生体分子のホ モキラリティの種となったという仮説(宇宙起源説とも 呼ぶ)である(Garcia et al., 2019; Takahashi and Kobayashi, 2019).

この仮説の検証には、実際の隕石中での有機物のキラ リティの偏りを検出することが最も直接的である.しか しながら隕石中での有機物分析は、酸による加水分解な ど多くの手順によってなされており、直接的にキラリ ティの偏りを検出したものではない. 隕石中での有機物 マッピングの報告では, 数 μm 程度のサイズで有機物が 分布していることが明らかになった (Busemann et al., 2006). しかしながらキラリティに関する分析はなされ ていない.

キラリティの偏りを直接検出する手法としては、円二 色性や光学活性などの円偏光を用いた分光法が最も強力 なツールである。かつこれらの方法は非破壊的に分析で きるという強みも有する. 円二色性 (Circular Dichroism;CD)は左円偏光と右円偏光における吸収強 度の差であり、光学活性(Optical Rotatory Dispersion; ORD, もしくは円複屈折とも呼ぶ)は左右円偏光での屈 折率の差である. これらはキラリティをもつ物質に発現 する. これらは物質固有のものであるが. 円二色性およ び光学活性信号の正負は物質のキラリティの左右で反転 する. このためキラリティの左右を高感度で検出でき る. 一般的に円二色性はキラリティを持つ物質の分子構 造等を敏感に反映することから、タンパク質の二次構造 解析手法や薬品等のキラリティ分析手法などとして可視 紫外域のみならず、最近では赤外域などでも装置が市販 され、広く利用されている.

アミノ酸などの隕石中で発見されている有機分子のキ ラリティを分析する場合,紫外線より短波長域である真 空紫外線領域での円二色性等の計測が有効と考えられ る.それは多くのアミノ酸や糖は波長 200 nm 以下の真 空紫外線領域から光吸収と円二色性とを発現するためで ある.

光吸収等が強いと、より微量の分析が可能になる.ま た詳細は後述するが、円二色性スペクトルの形状は光吸 収スペクトルと比較して、よく似た分子間でも大きく異 なる.そのため円二色性スペクトルは、いわゆる指紋ス ペクトルとしても有用と期待される.さらに円二色性ス ペクトルは、不斉光反応の研究において、その速度やど ちらのキラリティに偏りが生じるかを検討する上で不可 欠な情報である.

筆者はこの真空紫外線領域,またさらに短波長域であ る軟X線領域といった光の波長領域において,円二色 性等の分光手法開発,ならびにアミノ酸等有機分子の分 析などへの応用を進めてきた.本稿では,筆者のこれま での円二色性を中心とした円偏光を用いた分光手法に関 する研究成果を概説するとともに,新学術領域「宇宙分 子進化」において行った隕石中のキラリティ分析手法と しての可能性の検証に関する成果を紹介する.

2. 放射光等を用いた真空紫外領域での円二色性 計測

まず筆者がこれまでに開発してきた放射光を光源とし た真空紫外~軟 X 線領域での円二色性計測手法とその 計測例に関して, 簡単に紹介する.

円二色性は左右円偏光での光吸収の差であることか ら、その測定には左円偏光および右円偏光の発生とその 左右を自由に切り替えられる装置が必要である.可視紫 外域などでは、位相子等の透過型の偏光光学素子を用い て、円偏光の発生とその切り替えを行うのが一般的であ る.通常の光学素子は、最短波長として波長130~140 nm 程度までが実質的に利用可能である.

これより短波長域での円偏光の発生手法として, 放射 光の光源装置の一種である偏光アンジュレーターと呼ば れるものが挙げられる.これはらせん状の磁場を発生す るように設計された永久磁石列の内部を高速の電子ビー ムが通過する際に発生する光 (アンジュレーター光)が, らせん磁場の向きに応じて, 左もしくは右円偏光状態で あることを利用している.このような偏光アンジュレー ターは現在世界各地の放射光施設で広く利用されてい る.

この偏光アンジュレーターは、通常の偏光光学素子の 利用が困難な真空紫外~軟 X 線領域での円二色性計測 に非常に有用である。例えば軟 X 線領域では、偏光ア ンジュレーターを用いた円二色性計測ビームラインが多 くの放射光施設で利用できるようになっており、磁性体 の磁化状態の分析などに広く使われている。筆者は軟 X 線領域での円二色性計測に関して、磁性体分析 (Tanaka et al., 2008a)のみならず、世界で初めて軟 X 線 領域で有機分子のキラリティ由来の円二色性スペクトル 計測に成功した(Tanaka et al., 2005)。例えば酸素 K 殻 領域(~530eV 程度)では、アミノ酸中の酸素の1s 軌道 から COO⁻ 基の π * 軌道への遷移に由来する円二色性ス ペクトルが分子種によって大きく異なること等を報告し てきた(中川ほか, 2005; Izumi et al., 2013).

真空紫外線領域においては,筆者は産業技術総合研究 所つくばセンターにあった放射光施設 TERAS に挿入さ れていた小型の偏光アンジュレーター (Onuki, 1986)を 用いて,円二色性計測装置の開発を行っていた (Tanaka et al., 2006; Yagi-Watanabe et al., 2007). この施設は残 念ながら既にシャットダウンされた.この装置では,偏 光アンジュレーターの磁石列を最大5Hz で機械的に駆 動させることで,最短波長40nmまでの円偏光の発生と その左右の切り替えが可能であった.キラリティ由来の



図1:L-アラニン薄膜の真空紫外線領域における円二色性と 光吸収スペクトル. 黒線:市販装置, 青線: 偏光アンジュレー ターを用いた装置による円二色性の結果, 緑線:光吸収スペ クトル. Tanaka et al. (2009), Tanaka et al. (2010a) より改 変して引用.

円二色性の強度は吸収の1%以下であることが多く,高 感度な計測にはなるべく高速の円偏光の左右の切り替え が必要であり,本装置はアンジュレーターとしては高速 で切り替えが可能であった.

このアンジュレーターを用いた真空紫外線領域におけ る円二色性測定装置を多くの問題を解決しながら開発 し,最短波長40nmまでのキラリティ由来の円二色性ス ペクトル計測に世界で初めて成功した(Tanaka et al., 2009; Tanaka et al., 2010a).アミノ酸の一種であるL-ア ラニンの薄膜の結果を図1に示す.黒線は市販装置,青 線が開発装置による円二色性スペクトルの測定結果,緑 線は光吸収スペクトルの結果である.波長200nm付近 では,市販装置の結果と開発装置の結果は非常に良い一 致を得ており,本装置の正確性が確認されている.正確 な測定のために偏光度計測手法の開発なども行ってきた (Tanaka et al., 2008b).

アラニン薄膜の吸収スペクトルは波長 170 nm 付近に 肩構造,波長 70 nm 付近にピーク構造を示している.円 二色性スペクトルには,正負の様々なピーク構造などが 観測されている.例えば L-アラニン薄膜には,波長 170 nm 付近や波長 70 nm 付近に正のピーク,波長 120 nm 付近に負のピークが観測された.不斉光反応の速度に大 きく影響する g 因子(円二色性と光吸収強度の比)は, 波長 170 nm と波長 120 nm 付近ではそれぞれ+1.0%, -0.4%程度であった.この結果はアラニン等アミノ酸 の不斉光反応によるキラリティの偏りの議論には,照射 される波長も重要であることを示している.また円二色



図 2: ロイシン, ノルロイシン, イソロイシンの, (a) 分子構 造, (b) 光吸収スペクトル, (c) 円二色性スペクトルの結果. Kaneko et al. (2009), Tanaka et al. (2010b) より改変して引 用.

性の理論計算や類似物質との比較などから,例えば波長 170 nm 付近のピークは COO⁻ 基の二重結合中の π 電子 遷移に主に由来することや,短波長のピークは C-H や C-C などの一重結合中の σ 電子遷移に主に起因すること などが判明した (Tanaka et al., 2009).

本装置を利用して様々なアミノ酸薄膜の真空紫外線領 域における円二色性スペクトル計測を行ってきた.図2 にはその一例として,脂肪族アミノ酸の一種であるロイ シンとその構造異性体であるノルロイシンとイソロイシ ンのL体薄膜の吸収スペクトルと円二色性スペクトルを 示す(Kaneko et al., 2009; Tanaka et al., 2010b).いずれ の分子もその側鎖の組成式は-C4H9と記載されるが、ノ ルロイシンの側鎖は-(CH2)3CH3と直鎖構造であり、ロ イシンは-CH2CH(CH3)2,イソロイシンは-CH(CH3)CH2 CH3と分岐鎖構造を有している(図2(a)参照).吸収ス ペクトルはこれらアミノ酸間で非常に類似しているが、 円二色性スペクトルは大きな違いを示している(図2(c) 参照).波長180 nm 付近の正のピークは共通してみら れているが、波長160~170 nm 付近の負のピークは分岐 鎖構造のアミノ酸にしか見られていない.これら違いは 側鎖等の分子構造の違いによるものと考えられる.これ ら結果は、円二色性スペクトルはキラリティの左右だけ でなく、分子構造の違いにも非常に敏感であることの証 左である.

3. マイクロビームを用いた円二色性マッピング

円二色性等によって隕石中・表面などでのキラリティ 分析を行う場合,その二次元イメージングは有効な分析 手法である.有機分子は隕石中などでは分散して存在し ているためである(Busemann et al., 2006).円二色性の イメージングに関しては,過去に産総研の山田らが偏光 アンジュレーター光のマイクロビーム化と紫外域におけ る円二色性マッピングを報告している(Yamada et al., 2000).しかしこの報告はアミノ酸などが円二色性を示 す真空紫外域での計測結果ではない.

2章で説明した施設は既にシャットダウンしていたこ ともあり,筆者らはまずこれまでに偏光アンジュレー ターを用いて開発してきた円二色性計測システムの知見 等を活かして,ランプ光源を用いた真空紫外線領域にお ける円二色性計測装置の開発を行った.この装置は測定 できる波長領域は最短140 nm までであるが,放射光利 用とは異なりいつでも利用可能であるなどの有利な点を もつ.本装置に更に縮小光学系などを組み込むこと等 で,検出光サイズをマイクロビーム化し,円二色性のマッ ピングを可能にした.

図3に開発した円二色性測定装置の外観と試料室内の 写真を、図4に光学系・検出系の概要図を示す.以下、 本装置の構成を説明する.光源としては重水素ランプを 用いている.このランプからの光を前置鏡,真空紫外分 光器(Acton 社製, VM-502),後置鏡を経て,鉛直下方 向に光を伝播させている.更に光を直線偏光子(フッ化 マグネシウム製ローションプリズム)と光弾性変調子(材 質:フッ化カルシウム,Hinds 社製)とを通過させるこ とで,約 50 kHz で円偏光の左右を切り替えて発生させ ている.



図3: ランプ光源を用いた真空紫外線領域における円二色性 測定装置の写真.(a)外観,(b)試料室内部.

その下流に反射型縮小光学系であるシュバルツシルト ミラーを組み込むことで、検出光のマイクロビーム化を 行っている.マッピング測定時は試料位置を3軸のピエ ゾステージ上で制御する.シュバルツシルトミラーは二 枚の反射鏡で構成されている.このような反射型縮小光 学系を用いた理由の最たるものとして、色収差、即ち波 長によって光のサイズや焦点距離が原理的に変わらない ことが挙げられる.試料室含めた装置全体はステンレス もしくはアルミ製であり、真空雰囲気もしくは乾燥窒素 雰囲気での実験が可能である.

試料を透過した光の強度の左右円偏光での差分を検出 して,円二色性信号を測定している.光検出器は,真空 紫外光を可視光に変換するシンチレータ(サリチル酸ナ トリウム薄膜)と光電子増倍管から成っている.その光 強度信号を,プリアンプでの電流一電圧変換と周波数 フィルタでの不要な周波数成分の除去後,電圧計ならび にロックインアンプに入力している.ロックインアンプ の参照信号には,光弾性変調子の変調信号を入力して, その変調信号を同じ周波数成分を検出することで円二色 性信号を計測している.この時,光電子増倍管に印加す る電圧の値,すなわち増倍率を制御して,常に電圧計か らの直流信号成分が一定になるようにサーボ制御を行っ ている.

図5(a)に反射型縮小光学系を挿入した際の入射光強 度スペクトルと反射型縮小光学系の反射率スペクトルを 示す.反射率は波長200 nm以下で減少するものの,波 長150 nm付近までの測定に十分な強度スペクトルが得 られている.波長160 nm付近の入射光強度ピークは重 水素ランプ特有のものである.また縮小光学系の調整等 から,検出光のサイズを約3 mm角から約40 µm×60 µm(焦点位置)に縮小化することに成功した.

図5(b)に反射型縮小光学系の有無での円二色性スペ クトルの変化を示す.ここでは試料として,アミノ酸の 一種であるL-チロシンの薄膜を用いた.チロシン薄膜 は,真空蒸着法を用いて,フッ化カルシウム基板上に50 nm 程度の膜厚で製膜した.図から明らかなように,反 射型縮小光学系を挿入した場合は,無い場合と比較して, 円二色性の強度がやや小さくなるものの,スペクトル形 状に大きな変化は観測されなかった.これにより,反射 型縮小光学系を用いてマイクロビーム化しても真空紫外 領域での円二色性スペクトル計測が可能であることが明 らかになった.円二色性強度の僅かな減少は反射による 偏光度変化によると考えられる.

続いて本装置を用いて光吸収ならびに円二色性の二次 元マッピング計測を行った.光吸収の結果を図6に,円 二色性の結果を図7に示す.測定試料として,ステンレ ス製メッシュでフッ化カルシウム基板をマスクした状態 で真空蒸着法による製膜を行うことで,メッシュ状のパ ターンを有するL-チロシン薄膜(膜厚約50nm)を準備 した.図6(a)に試料作製に使用したメッシュの光学顕 微鏡写真を示す.図6(b)に,L-チロシンの吸収ピーク である波長200nmでの光吸収の二次元マッピングの結 果を示す.ここで白色は吸収が強い,即ちチロシンが存 在する,黒色は吸収が弱い,即ち基板のみであることを 示している.

図7(a)に、同じ試料・同じ試料位置の円二色性マッ ピング結果を示す. 波長としては吸収と同じく円二色性 のピークである 200 nm を選択した. 図から分かるよう



図4: ランプ光源を用いた真空紫外線領域における円二色性測定装置の光学 系と検出系の概要図.



図5:(a) ランプ光源を用いた真空紫外線領域における円二 色性測定装置の性能評価結果. 黒線:入射光強度スペクトル, 赤線:反射型縮小光学系の反射率スペクトル,(b)反射型縮 小光学系の有無でのL-チロシン薄膜の円二色性スペクトル の変化. 黒線:反射型縮小光学系が無い場合,赤線:有る場 合の結果.

に、S/N 比は吸収に劣るものの、ほぼ同じマッピング結 果が得られた.ここでも光吸収同様に、白色は円二色性 が強い、即ち試料が存在する、黒色は円二色性が弱い、 即ち基板のみであることを示している.

更にマッピングにおいて白色, 黒色の代表的な位置(図 7(a)の(A),(B)位置)での紫外~真空紫外域での円 二色性スペクトルの測定した結果を図7(b)に示す.こ の結果はそれぞれ反射光学系を用いない時のチロシン試 料と基板のみのスペクトルとほぼ同じであった.これら から本装置を用いて,円二色性マッピングならびにスペ クトル計測が空間分解能約 50 μm 程度で可能であるこ とが分った.

4. 円二色性・光学活性等の計測と有効性の検証

これまではキラリティ分析手法として,特に円二色性 に着目してきたが,他にも屈折率の左右円偏光での差で ある光学活性や,光散乱の差である円二色散乱なども有 効と考えられる.本章では,これらの分析手法の有効性 の検証を行った.これらは特に膜厚の厚い試料で有効と 期待される.

まず光学活性スペクトル計測に関して述べる.測定は 図3,図4で示した装置に改造を加えることで行った. 改造として,試料と検出器間に面内回転機構付きの直線 偏光子を導入した.更にもう一台のロックインアンプを 用意した.一台はこれまで通り光弾性変調子の変調周波



図6:(a) 製膜に用いたステンレスメッシュの光学顕微鏡写 真.(b) メッシュパターン状に製膜したL-チロシン薄膜の波 長 200 nm での光吸収強度の二次元マッピング結果.ここで 白黒のコントラストは,白色は吸収が強い,黒色は吸収が弱 いことを示している.

数と同じ周波数成分の検出から,円二色性信号の計測を 行うものである.もう一台は変調周波数の2倍の周波数 成分の検出から,光学活性信号の計測を行うものである. これにより円二色性と光学活性の同時計測が可能になっ た.また光学活性信号の正負は挿入した直線偏光子の面 内角度が0°と90°の場合で反転するため,その差分を取 ることで,より正確な計測を行った.なお,このとき円 二色性信号は変化しない.また本測定では反射型縮小光 学系は取り除いた.

このシステムを用いて同時計測した L-チロシン薄膜 (膜厚約 50 nm)の光学活性と円二色性スペクトルの結 果を図8に示す.円二色性スペクトルは従来の円二色性 測定装置で計測した結果と同様のものが得られた.また 例えば 230 nmの円二色性ピークに対応して,その前後 の波長域に正負の光学活性ピークが観測されるなど,円 二色性と光学活性スペクトル間のクラマース・クロー ニッヒ関係を定性的に確認でき,本システムの妥当性が



図7:(a) メッシュパターン状に製膜した L-チロシン薄膜試 料の波長 200 nm での円二色性強度の二次元マッピング結 果,(b)同試料の図(a)の位置 A, Bにおける円二色性スペ クトル測定結果.ここで白黒のコントラストは,白色は円二 色性が強い,黒色は円二色性が弱いことを示している.



図8:同時計測した L-チロシン薄膜の円二色性(黒線)なら びに光学活性(赤線)スペクトル.



図9:L-チロシン(黒線), D-チロシン(赤線), DL-チロシン (緑線) 粉末の円二色散乱スペクトルとL-チロシン薄膜の光 吸収スペクトル(青線).

証明された.

円二色散乱スペクトル計測システムは,従来装置に試 料と検出器間を近接できるように改造することで構築し た.この場合,試料から散乱された紫外・真空紫外光の 強度を,近接したシンチレータで可視光に変換して検出 している.この検出光の偏光変調周波数と同じ周波数成 分を円二色散乱の信号とした.この時,反射型縮小光学 系と試料下流の直線偏光子は取り除いている.散乱測定 用の粉末試料として,石英基板上にチロシン粉末をアル コール中に分散させたものを滴下・乾燥して作製した. この厚さは約50 µm 程度である.

L-チロシン, D-チロシン, DL-チロシン粉末の円二色 散乱スペクトルを図9に示す. 波長 280~310 nm 付近 にL-チロシンでは正, D-チロシンでは負の信号を観測 した. またラセミ体の DL-チロシンではほぼ0 であっ た. このことから本システムでキラリティに対応した信 号を得ることに成功した. 薄膜の光吸収スペクトルと比 較すると, 測定できた波長領域は吸収端近傍に対応する ことが判明し, 円二色性ピークの立ち上がりの付近を計 測している可能性も示唆された.

図 10 に L-チロシン試料の円二色性,光学活性,円二 色散乱スペクトルの比較を示す.ここでは比較のために 円二色散乱が測定された紫外領域のみの結果を示した.

まず光学活性は円二色性と比較して,光吸収の無い長 波長領域においても信号を示すという大きなメリットが ある.ただし長波長領域では信号としては正負の符号と その強度が得られるのみであるため,通常の紫外〜真空 紫外域の円二色性スペクトル測定から得られるような分 子構造に関する情報は得られず,キラリティの正負なら びにその光学純度の情報に限定される.



図10:L-チロシン試料の円二色性(黒線),光学活性(赤線), 円二色散乱(緑線),ならびに光吸収スペクトル(青線)の比 較.

また円二色散乱は実際に数十µm 厚の試料においても 計測に成功したが、その厚さで規格化した強度は円二色 性・光学活性と比較して 1000 分の1 程度と非常に弱い. また得られる信号も光学活性同様にキラリティの正負な らびにその光学純度の情報に限定されると考えられる.

これらを総合すると、ナノメートルレベルの薄膜化が 困難かつ有機物含有量の少ない隕石試料のような試料の キラリティ計測には長波長域での光学活性がまず適して いると考えられる.また円二色性と同時計測すること で、より正確な分析が可能になる.ただし光吸収の無い 長波長領域において得られる情報は正負の符号とその強 度情報が主であることに留意する必要がある.

5. まとめと今後の展開

特に真空紫外線領域における円二色性等のキラリティ 分析手法に関して,装置開発ならびにアミノ酸試料への 測定を中心に筆者らの取り組みを紹介した.さらに隕石 表面などでの有機物のキラリティの非破壊分析手法とし ての可能性・有用性を検証した.アミノ酸などが特徴的 なピークを示す真空紫外領域においてもマイクロビーム を用いた円二色性測定やマッピングが可能であることを 示した.また円偏光を用いた様々な分析手法(円二色性, 光学活性,円偏光散乱)の比較を行った.円二色性は試 料の薄膜化が不可欠であるが多くの構造に関する情報が 得られること,光学活性は吸収の無い長波長でも計測で きるがその場合に得られる情報は限定されることなどを 明確にした.

今後,光学活性においても検出光サイズをマイクロ ビーム化することによって,より厚い試料でのキラリ ティのマッピングが可能になる.また本稿では説明しな かったが,固体試料の円二色性等の計測には,試料の異 方性に起因する信号の除去などの問題が存在する.それ らを解消する計測方法 (Shindo et al., 1990; Kuroda et al., 2001; Tanaka et al., 2012) との組み合わせなどにより, 隕石中のキラリティの非破壊分析やマッピングを行うこ とが期待できる.

謝辞

本稿の研究成果は,文部科学省科学研究費補助金新学 術領域研究「宇宙分子進化」公募研究などからの支援を 受けて遂行されました.ここに神戸大学中川和道教授を はじめとする多くの共同研究者の皆様方のご支援・ご協 力に謝意を表します.

参考文献

- Bailey, J., Chrysostomou, A., Hough, J., Gledhill, T., McCall, A., Clark, S., Menard, F., and Tamura, M. (1998) Circular polarization in star-formation regions: Implications for bioorganic homochirality, *Science*, 281, 672–674.
- Busemann, H., Young, A. F., Alexander, C. M. O'D., Hoppe, P., Mukhopadhyay, S., and Nittler, L. R. (2006) Interstellar chemistry recorded in organic matter from primitive meteorites, *Science*, **312**, 727–730.
- Cronin, J. R. and Pizzarello, S. (1997) Enantiomeric excesses in meteoritic amino acids, *Science*, 275, 951–955.
- Flores, J. J., Banner, W. A., and Massey, G. A. (1977) Asymmetric photolysis of (RS) -leucine with circularly polarized ultraviolet light, J. Am. Chem. Soc., 99, 3622– 3625.
- Garcia, A. D., Meinert, C., Sugahara, H., Jones, N. C., Hoffmann, S. V., and Meierhenrich, U. J. (2019) The astrophysical formation of asymmetric molecules and the emergence of a chiral bias, *Life*, 9, 29–49.
- Izumi, Y., Tanabe, M., Imazu, A., Mimoto, A., Tanaka, M., Agui, A., Muro, T., and Nakagawa, K. (2013) Characteristic oxygen K-edge circular dichroism spectra of amino acid films by improved measurement technique, *J. Chem. Phys.*, 138, 074305.
- Kaneko, F., Yagi-Watanabe, K., Tanaka, M., and Nakagawa, K. (2009) Natural circular dichroism spectra of alanine and valine films in vacuum ultraviolet region, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 78, 013001.
- Kuroda, R., Harada, T., and Shindo, Y. (2001) A solid-state dedicated circular dichroism spectrophotometer: Development and application, *Rev. Sci. Instrum.*, **72**, 3802– 3810.

- Meierhenrich, U. J., Nahon, L., Alcaraz, C., Bredehöft, J. H., Hoffmann, S. V., Barbier, B., and Brack, B. (2005) Asymmetric vacuum UV photolysis of the amino acid leucine in the solid state, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44, 5630– 5634.
- Meierhenrich, U. J., Filippi, J. -J., Meinert, C., Hoffmann, S. V., Bredehöft, J. H., and Nahon, L. (2010) Photolysis of racleucine with circularly polarized synchrotron radiation, *Chem. Biodivers.*, 7, 1651–1659.
- 中川和道,田中真人,安居院あかね(2005)生体分子の軟 X 線自然円二色性,放射光, 18, 363-372.
- Nishino, H., Kosaka, A., Hembury, G. A., Aoki, F., Miyauchi, K., Shitomi, H., Onuki, H., and Inoue, Y. (2002) Absolute asymmetric photoreactions of aliphatic amino acids by circularly polarized synchrotron radiation: critically pHdependent photobehavior, J. Am. Chem. Soc. 124, 11618– 11627.
- Onuki, H. (1986) Elliptically polarized synchrotron radiation source with crossed and retarded magnetic fields, *Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res.*, A246, 94–98.
- Pizzarello, S. and Cronin, J. R. (2000) Non-racemic amino acids in the Murray and Murchison meteorites, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 64, 329–338.
- Shindo, Y., Nishio, M., and Maeda, S. (1990) Problems of CD spectrometers (V): Can we measure CD and LD simultaneously? Comments on differential polarization microscopy (CD and linear dichroism), *Biopolymers*, **30**, 405–413.
- Takahashi, J., Shinojima, H., Seyama, M., Ueno, Y., Kaneko, T., Kobayashi, K., Mita, H., Adachi, M., Hosaka, M., and Katoh, M. (2009) Chirality emergence in thin solid films of amino acids by polarized light from synchrotron radiation and free electron laser, *Int. J. Mol. Sci.*, **10**, 3044–3064.
- Takahashi, J. and Kobayashi, K. (2019) Origin of terrestrial bioorganic homochirality and symmetry breaking in the universe, *Symmetry*, 11, 919–929.
- Takano, Y., Kaneko, T., Kobayashi, K., and Takahashi, J. (2002) Asymmetric photolysis of (DL)-isovaline by synchrotron radiation, *Orig. Life Evol. Biosph.*, **32**, 447–448.
- Tanaka, M., Nakagawa, K., Agui, A., Fujii, K., and Yokoya, A. (2005) First observation of natural circular dichroism for biomolecules in soft X-ray region studied with a polarizing undulator, *Phys. Scr.*, **T115**, 873–876.
- Tanaka, M., Yagi-Watanabe, K., Yamada, T., Kaneko, F., and Nakagawa, K. (2006) Development of vacuum-ultraviolet circular dichroism measurement system using a polarizing undulator, *Chirality*, 18, 196–204.
- Tanaka, M., Asahi, T., Agui, A., Mizumaki, M., Sayama, J., and Osaka. T. (2008) Existence and origin of compensation layer thickness in Tb₂₀Co₈₀/Pd multilayered films, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **41**, 055003.
- Tanaka, M., Yagi-Watanabe, K., Kaneko, F., and Nakagawa, K.(2008) Accurate and quick calibration method for polarization-modulation spectroscopy using an ac-

modulated polarizing undulator, *Rev. Sci. Instrum.*, **79**, 083102.

- Tanaka, M., Yagi-Watanabe, K., Kaneko, F., and Nakagawa, K. (2009) First observation of natural circular dichroism spectra in the extreme ultraviolet region using a polarizing undulator-based optical system and its polarization characteristics, *J. Synchrotron Rad.*, 16, 455–462.
- Tanaka, M., Yagi-Watanabe, K., Kaneko, F., and Nakagawa, K. (2010) Present status of vacuum ultraviolet natural circular dichroism measurement system using polarizing undulator at TERAS BL5 beamline, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 181, 177–180.
- Tanaka, M., Yagi-Watanabe, K., Kaneko, F., and Nakagawa, K. (2010) Chiroptical study of α -aliphatic amino acid films in

the vacuum ultraviolet region, J. Phys. Chem. A, 114, 11928-11932.

- Tanaka, M., Nakamura, N., Koshima, H., and Asahi, T. (2012) An application of the advanced high-accuracy universal polarimeter to the chiroptical measurement of an intercalated compound K₄Nb₆O₁₇ with high anisotropy, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **45**, 175303.
- Yagi-Watanabe, K., Tanaka, M., Kaneko, F., and Nakagawa, K. (2007) Recent progress in vacuum-ultraviolet polarization modulation spectroscopy using polarizing undulator at the TERAS BL5 beamline, *Rev. Sci. Instrum.*, **78**, 123106.
- Yamada, T., Onuki, H., Yuri, M., and Ishizaka, S. (2000) Microscopic imaging of circular dichroism using a polarizing undulator, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39**, 310–315.

■紀要「低温科学」の変遷 --

- ·低温科學, 第1輯 (1944年)-第10輯 (1953年)
- ·低温科學. 生物篇, 第11輯 (1954年) 第35輯 (1978年)
- ·低温科学.物理篇,第11輯(1953年)-第53輯(1995年)
- ·低温科学.物理篇.資料集,第27輯(1970年)-第63輯(2005年)
- (このうち, 第1輯(1944年12月)~第3輯(1950年12月)は岩波書店発行, 第4輯(1948年10

月)は北方出版社発行,第5輯(1950年12月)以降は低温科学研究所発行)

・低温科学. 第64巻(2005年)~

※第 68 巻(2009 年)Supplement Issue(英文增刊号発行)

■著作権-

- ・本紀要に掲載された論文の著作権は、北海道大学低温科学研究所に属する.
- ・ただし、原著者が出典を明示して再利用することは妨げない.
- ・また,掲載論文の一部または全部を電子的に蓄積し,北海道大学低温科学研究所が行う情報提供 サービスにより公開することがある。

2020年3月20日			
発 行 者	北海道大学 低温科学研究所 〒060-0819 札幌市北区北 19 条西 8 丁目 URL:http://www.lowtem.hokudai.ac.jp		
編集者	香内 晃		
印刷・製本	(株)アイワード		

© 2019 Institute of Low Temperature Science, Hokkaido University







Institute of Low Temperature Science, Hokkaido University, Sapporo, Japan http://www.lowtem.hokudai.ac.jp