極低温表面反応装置で探る星間分子の生成過程

長岡明宏,渡部直樹,日高宏,香内晃 低温基礎科学部門 雪氷物性·惑星科学研究室

1. 分子雲における分子進化

星と星の間の宇宙空間は星間空間と呼ばれる. 星間空間はその存在度が最も大きい水素原子で も、平均の数密度が1個/ccという非常に希薄な領域である.しかし、星間空間はどこも一様に 希薄というわけではなく、密度にむらがある.水素原子が水素分子となり、その密度が10³個/cc 程度の高密度領域は"分子雲"と呼ばれる.分子雲内に漂っているサブミクロンサイズのケイ酸 塩鉱物微粒子(星間塵)が背景の星からの光を遮り可視光では真っ暗に見えるため、分子雲は"暗 黒星雲"とも呼ばれる.分子雲の中心にはさらに高密度の"分子雲コア"という領域がいくつも 存在している.分子雲コアは一般的に0.3光年(=3兆キロメートル=太陽・地球間距離の2万 倍)程度の大きさで、水素分子密度がおよそ10⁴個/ccである.この分子雲コアが自身の重力で収 縮することによって、星や惑星が誕生する.

星が誕生する前の分子雲コアは10 K という極低温であるにもかかわらず,そこでは活発な化学 反応が起こっており、一酸化炭素(CO)、ホルムアルデヒド(H₂CO)、メタノール(CH₃OH)アンモ ニア(NH₃)、水(H₂O)などの様々な分子(星間分子)が生成される.これらの分子は複雑な有機 物の前駆体であり、それらの生成過程に関する情報は分子雲の化学的進化(分子進化)を考える 上で必要不可欠なものである.上記の星間分子のうち、CO は気相反応で生成されるが、それ以外 の分子は気相反応では生成されにくく、極低温の星間塵表面で起こる原子結合反応(星間塵表面 反応)が主要な生成機構であると考えられてきた.例えば、H₂CO と CH₃OH は 10K の塵表面に吸着 した CO 分子と H 原子の結合反応(CO→HCO→H₂CO→CH₃O→CH₃OH)によって生成されると考えられ た.ところが、この反応は極低温かつ CO 等の不純物を含むアモルファス氷表面における反応であ るため、その素過程に関する情報(反応速度、反応経路等)を理論的に得ることは難しく、実験 も技術的に困難であった.そのため、これらの分子が塵表面反応で効率良く生成されるかどうか は不明であった.そこでわれわれば、独自の実験システムを構築し、上記のプロセスで H₂CO およ び CH₃OH が効率的に生成されるかどうかを実験的に調べた[1-5].本稿では実験システム[6]と実 験結果の一部[4]を紹介する.

2. 実験システムおよび実験手順

われわれはLASSIE (LAboratory Setup for Surface reactions in Interstellar Environment, ラッシー) および ASURA (Apparatus for SUrface Reaction in Astrophysics, アシュラ) と名 付けた2つのほぼ同型の実験システムを立ち上げた. 以下では ASURA の概要および実験手順を紹 介する.

ASURA はメインチャンバー,原子線源,フーリエ変換型赤外線分光計(FT-IR) (Spectrum One, Perkin Elmer),四重極型質量分析計 (QMS) (M-400QA-M, Anelva) で構成されている (図1,2). メインチャンバーおよび原子線源をターボ分子ポンプを用いて,それぞれ 10⁻¹⁰, 10⁻⁸ Torr まで排 気する.メインチャンバーの中心に 4K 冷凍機 (RDK415,住友重工)を設置し,その先端には銅製



図1. ASURA システムの外観.



図2. ASURA システムの上から見た断面図.



図3. メインチャンバー内部.



のサンプルホルダー(技術部 中坪氏製作)が取りつけてある(図2,3). 基板の中心にはアル ミニウム基板を取りつけ,基板を所定の温度(8-20K)に冷却した後,試料ガスを吹きつけて試料 固体を作成する.試料ガス導入ライン(中坪氏製作)の先端にはキャピラリープレート(内径 Xµm 長さ 1mm のガラス毛細管を束ねたもので全体の直径は 20mm)が取りつけてあり,均一な厚さの試 料作成が可能である.試料作成後,FT-IR を用いて試料の赤外線吸収スペクトルを測定する.ス ペクトル測定後,試料に水素(H)原子を照射する.H原子は原子線源のパイレックス放電管内で H₂分子をマイクロ波(2.45GHz)放電によって解離させて生成する(マイクロ波印加用水冷キャビ ティ:新堀氏,中坪氏製作;図4).生成されたH原子は試料へ照射する前に原子冷却管を通し, 分子雲内のH原子の温度(<100K)まで冷却する(図4).原子冷却管は銅製のカップリング(中 坪氏製作)を介して 10K 冷凍機(V204SC5L,ダイキン)に接続し,冷却管内壁(~50K)にH原子 が複数回衝突することにより,その並進温度を 100K 以下にまで下げることができる.H原子の総量は~ 10^{19} H cm⁻² s⁻¹であり,一方 10⁶年間に分子雲内の塵に降り注ぐH原子の総量は~ 察する.図2に示すような光学系と MCT 検出器を用いることによって,0.01 分子層相当量の CO 分子などを検出することができる.

3.実験結果および議論

CO分子へのH原子付加によるH₂COおよびCH₃OH分子生成[4]

C0 と H₂0 の混合氷 (8-20K) に H 原子を照射する実験を行い, H₂C0 さらに CH₃OH が生成されるか どうかを調べた.また, H₂O を含まない CO 固体に原子を照射する実験も行い, H₂O が反応性に与え る影響を調べた.

図5にC0とH₂0の混合氷の赤外線吸収スペクトルおよびH原子照射による組成の変化を示す. H原子の照射によりCOが減少し,H₂COさらにCH₃OHの吸収バンドがスペクトルに現れた.H₂を照 射した場合にはこのような変化は現れなかったことから,H₂COおよびCH₃OHはCO分子へのH原子 逐次付加反応;

$CO \rightarrow HCO \rightarrow H_2CO \rightarrow CH_3O \rightarrow CH_3OH$,

によって生成されることがわかった.図6にスペクトルから得られた各分子の柱密度の変化を示 す.原子照射時間の増加にともなって CO が減少し,H₂CO が生成され,H₂CO はさらに CH₃OH へと変 化したことがわかる.CO の減少曲線から CO→HCO 反応の反応速度を求めると,試料温度 12K 以上 では温度が上がるにつれて反応速度が小さくなることがわかった.一般に化学反応は温度が上が るにつれて反応速度が大きくなることが知られているが,この結果はその逆の傾向を示している. 本実験で得られた反応速度は,①H 原子の試料表面への吸着,②原子の表面拡散,③H と CO の反 応,の3つのプロセスを含む言わば"実効的な反応速度"である.CO→HCO 反応の活性化エネル



図5.(上)原子照射前のCOとH₂O(1:4)の混合氷 の赤外線吸収スペクトル(10K).(下)原子照射 後の初期スペクトルからの変化.



図 6. 初期 CO 量で規格化した各分子の柱密度の変化(a)CO 固体. (b)CO と H₂O の混合氷.

ギーはおよそ 2000K と見積もられているため、10K という極低温下では活性化エネルギーを乗り 越える熱的な反応は起こりにくい.ところが、極低温下では水素原子の波動性が顕著になるため、 活性化障壁をすり抜ける"トンネル反応" で CO+H の反応が進行し得る.トンネル反応自身の反 応速度は 8-20K の温度範囲ではほぼ一定であると考えられるため、本実験で得られた反応速度の 温度依存性は主に①の H の表面への吸着確率の温度依存性を反映しているものと考えられる.本 実験の条件下では、H₂分子は 20K 以上では試料表面に吸着できない.したがって、試料温度が上 がるにつれて H 原子の表面への吸着確率が小さくなるため、CO と反応しにくくなり、実効的な反 応速度が小さくなったと考えられる.

H₂0 分子を含まない C0 固体を用いて同様な実験を行ったところ,H₂0 と C0 の混合氷の場合より も反応速度の温度依存性が顕著になり,12K 以上では反応速度が非常に小さくなった.混合氷で は 20K でも H₂C0 の生成がある程度見られたが,C0 のみの試料では,15K 以上で生成量が激減した. これは,混合氷の場合と同様,H原子の吸着確率が C0 固体の温度上昇にともない低下したためで ある.以上の結果から,H₂0 分子が H 原子の吸着確率を上げ,C0 と H の反応を促進させるという "触媒"的な効果を示すことが初めてわかった.本実験から,星間塵表面に H₂0 分子が多く凝縮 している場合,H₂C0 および CH₃OH の生成は表面温度 20K まで効率的に起こり得るが,H₂O が少ない 場合,12K 以下でのみ効率的に生成されると示唆される.

4. まとめ

われわれはこれまでブラックボックスとなっていた極低温の星間塵表面反応による H_2CO および CH_3OH の生成過程を実験的に初めて解明した.本稿ではこれまでに得られた結果の一部を紹介した が、他にもこの実験システムにより星間分子の水素同位体分別機構などに関する多くの知見が得 られている[5,7,8]. 今後は表面反応による他の星間分子の生成過程(たとえば、2H + 0 → H_2O , 3H + N → NH₃)も調べていく予定である.

謝辞

実験システムを構築するにあたり、低温研技術部の新堀邦夫、中坪俊一、藤田和之、石井弘道 の各氏に大変お世話になりました.感謝いたします.

参考文献

- [1] Watanabe, N. & Kouchi, A. 2002, Astrophys. J., 571, L173.
- [2] Watanabe, N., Shiraki, T., & Kouchi, A. 2003, Astrophys. J., 588, L121.
- [3] Hidaka, H., Watanabe, N., Shiraki, T., Nagaoka, A., & Kouchi, A. 2004, Astrophys. J., 614, 1124.
- [4] Watanabe, N., Nagaoka, A., Shiraki, T., & Kouchi, A. 2004, Astrophys. J., 616, 638.
- [5] Nagaoka, A., Watanabe, N., & Kouchi, A. 2005, Astrophys. J., 624, L29.
- [6] Watanabe, N., Nagaoka, A., Hidaka, H., Shiraki, T., Chigai, T., & Kouchi, A. 2006, Planet. Space. Sci., in press.
- [7] 渡部ほか, 2005, 日本惑星科学会誌「遊星人」, vol. 14, 175.
- [8] 長岡ほか, 2006, 日本惑星科学会誌「遊星人」, 印刷中.