星をつくる超高真空・極低温の表面化学

はじめに

夜空に浮かぶ星々が美しく輝いて見えるのは,星と星 とのあいだに暗い「星間空間」があるためである.「宇 宙は星々からなり,星間空間には何もない」と思われる 方もいるかもしれないが,20世紀以降,紫外(ナノメー トル)から電波(ミリメートル)領域まで幅広い波長の 光による天文観測が可能になるにつれ,星間空間には原 子(おもに H)や分子(おもに H₂),イオン(H⁺や H₃⁺ など)のガスや,「星間塵」と呼ばれる大きさ0.1マイ クロメートルほどの鉱物や炭素質物質でできた微粒子が 存在することがわかってきた.これまでの観測研究から 星間空間には200種類を超える分子が観測されており, 今後も新しい分子が発見されるであろう^[1].

しかし星間空間は、高密度な領域として知られる「分子雲(molecular cloud. H_2 を筆頭に多くの星間分子が存在することからその名がつけられている.分子雲がさらに重力収縮することで新たに恒星や惑星系が誕生する)」でさえ、主成分である H_2 の数密度は $10^4 - 10^5$ cm⁻³ であり、1 気圧における気体分子の数密度がおよそ 10^{19} cm⁻³ であることを考えると、分子雲は極めて希薄な超高真空環境である.また、分子雲内には熱源となる恒星が存在せず、さらに星間塵が分子雲の周囲の星からの光を吸収し遮るため、分子雲内の温度はおよそ 10 K まで下がる.

このような超高真空・極低温環境では、一般的に活性 化エネルギーをもつ中性分子同士の化学反応は極端にお こりにくい(図2). そのため「星間空間ではどのよう な化学反応によって 200 種類を超える分子が生まれてい るのか?」という問い(星間化学)はこれまで多くの天 文学者や化学者を魅了してきた.本稿では、分子雲にお ける化学反応、そのなかでもとくに星間塵の表面反応に ついて、著者の最近の研究も踏まえて概説する^[2].

気相のイオン-分子反応と星間塵の表面反応

極低温環境である分子雲で化学反応がすすむために は、外部からのエネルギーを必要としない、つまり活性 化エネルギーがない(バリアレスな)化学反応が必要と



相関基礎科学系

羽馬 哲也

図 1 (上図)天体の進化と物質の進化.(下図)星間塵の表面物理化 学過程^[2].

なる.バリアレスな化学反応の典型として,気相における「イオン-分子反応」がよく知られている.イオン-分子反応ではイオンの電荷と中性分子とのあいだに電荷 - (永久あるいは誘起)双極子相互作用による強い引力 が働くため,活性化エネルギーが大きく下がる(図2). 結果として,極低温環境である分子雲でもイオン-分子 反応は効率よく進み,多くの星間分子やイオンがイオン -分子反応で生成していることがわかっている^[3].

しかし研究がすすむにつれ、気相反応では観測量が説 明できない星間分子もまた数多くあることがわかってき た.恒星や惑星系の形成に必要不可欠な H₂ がその筆頭 である.H₂ はもっとも存在量の多い星間分子であり(二 番目に多い CO でも H₂ のおよそ一万分の一),H原子 が別のH原子に付加することで生成する(H+H → H₂).しかし,超高真空環境である星間空間では 4.5 eV もの反応熱を逃がすことができず、ふたつのH原子に 再分解してしまう(H+H → H₂* → H+H).そこで星 間塵の表面反応が注目されている.10 KではH,C,N,O といった軽い原子も星間塵の表面にファンデルワールス 力により吸着する(物理吸着).さらに星間塵が第三体 として反応熱を吸収するため付加反応による H₂生成が 可能となる(H+H+M → H₂+ M.M は第三体).



図 2 気相での化学反応のイメージ図.(a)中性分子同士の反応, (b)イオン-分子反応

星間塵の表面に吸着した H 原子の拡散

しかし、分子雲における H 原子の数密度はわずか 1 cm⁻³ ほどであるため、H 原子が 0.1 μ m の星間塵表面に 衝突する頻度は 1 日から数日に 1 回となる。そのため星 間塵表面において H 原子が別の H 原子と出会い H₂ に なるためには、星間塵表面を拡散しなければならない。 つまり、星間塵表面における H₂生成速度は H 原子の表 面拡散が律速過程となる。ところが、H 原子の表面拡 散に関する実験研究は、H 原子を直接検出する困難さ からほとんど進んでこなかった。

そこで筆者らは、星間塵のモデル物質であるアモル ファス(非晶質) 氷表面に吸着した H 原子, 重水素(D) 原子の表面拡散を調べるための実験手法を新たに開発 し、拡散の活性化エネルギーとメカニズムを解明するこ とに成功した^[4].実験の概要は以下の通りである.超高 真空槽内の8Kのアルミニウム基板に水蒸気を蒸着させ ることでアモルファス氷を作製し、この氷表面に H 原 子を照射する.アモルファス氷表面に吸着した H 原子 の表面数密度を n_H とすると、n_H の時間変化は、8Kで は H 原子の熱脱離が十分無視できることを踏まえると、 以下のように表される.

$\frac{\mathrm{d}n_{\mathrm{H}}}{\mathrm{d}n_{\mathrm{H}}} = -k_{\mathrm{H}} n_{\mathrm{H}}^{2}$	(1)
dt $k_{H+H} h_{H}$	(1)

ここで $k_{\text{H},\text{H}}$ は H 原子同士が出会い H₂を生成する反応速度定数である. H₂生成には活性化エネルギーがなく表面拡散で律速されるので, n_{H} の時間変化(つまり $k_{\text{H},\text{H}}$)から H 原子の拡散に関する情報が得られる. n_{H} を測定するためには,弱いレーザー光(532 nm)を氷に照射することで H 原子を脱離させ(光刺激脱離),この脱離した H 原子を氷表面直上およそ 1 mm の位置に集光した別のレーザー(243 nm)により共鳴多光子イオン化させることで検出した(光刺激脱離-共鳴多光子イオン化法).

図3は8Kのアモルファス氷表面に6分間H(D)原子 を照射したのち(原子の表面被覆率は0.02-0.07),一



図3 (上図)実験のタイミングチャート.PSDとREMPIはそれぞれ Photo-stimulated desorption (光刺激脱離), Resonance-enhanced multiphoton ionization (共鳴多光子イオン化法)の略である.(下図) H原子(赤〇), D原子(青△)を8 KのASW 表面に 6 分間照射したの ちのH(D)原子のPSD-REMPI信号 [4]. 横軸は原子照射後の時間.赤 と青の実線はそれぞれ拡散の活性化エネルギーを22 meV(H原子), 23 meV(D原子)としたときのフィッティング曲線.赤と青の点線は 参考として 30 mVとしたときの曲線で,実験時間内では原子の拡 散・再結合による減少はおこらないことを示している.

定時間(0-90分)経過した後の H 原子の光刺激脱離 - 共鳴多光子イオン化信号($n_{\rm H}$ に該当)である.得ら れた $n_{\rm H}$ の時間変化を式(1)でフィッティングすること で $k_{\rm H+H}$ を求め、さらにアレニウスの式を用いることで H 原子と D 原子の表面拡散の活性化エネルギーは、そ れぞれ 22 meV、23 meV であることが明らかとなった. これらの値は現在の星間化学のモデルに組み込まれてい る^[5].また、表面拡散に大きな水素同位体効果が見られ ないことから、拡散メカニズムは量子トンネル効果では なく、熱拡散であることもわかった.

H原子の表面拡散はH₂生成のみならず,ほかの分子 生成においても重要である.たとえばホルムアルデヒド (H₂CO)やメタノール(CH₃OH)は,星間塵表面にお いてH原子とCO分子が量子トンネル効果により付加 反応を起こすことで生成するが,H原子の表面拡散の 速度が反応全体の速度に大きな影響を与えることが最近 の研究によりわかってきた^[6].星間化学は伝統的に天文 観測と理論計算が主導してきた学問であるが,星間塵の 表面反応という複雑系に対する理解を深め,恒星や惑星 系の形成を定量的に議論するためには,実験による素過 程の解明と観測・理論・実験の協同が今後も必要である.

参考文献

- [1] McGuire, B. A. Astrophys. J. Suppl. Ser.. 239, 17, (2018).
- [2] Hama, T., Watanabe, N. Chem. Rev, 113, 8783, (2013).
- [3] Larsson et al., Rep. Prog. Phys., 75, 066901, (2012).[4] Hama et al., Astrophys. J., 757, 185, (2012).
- [4] Hana et al., Astrophys. J., 757, 185, (2012). [5] たとえばCuppen et al., Space Sci. Rev., 212, 1, (2017).
- [6] Hama et al., PNAS, 112, 7438, (2015).