

# 星間塵の上での水素分子形成

高橋 順子

〈国立天文台 天文学データ解析計算センター 〒181-8588 東京都三鷹市大沢2-21-1〉  
e-mail: junko.takahashi@nao.ac.jp

星間塵表面上での水素分子形成過程を解明するため、分子動力学 (MD) シミュレーションによる理論的研究を行った。アモルファス構造の  $\text{H}_2\text{O}$  の氷のマントルに覆われた塵表面上で水素分子生成反応  $\text{H} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2$  が起こる場合を考えた。微視的な観点から水素分子形成過程の4つの素過程 (付着、拡散、反応、離脱) の機構を明らかにしつつ、各過程について得られたいろいろな情報を示す。また、塵表面上で生成した水素分子が高い振動状態へ励起される機構 (Formation Pumping) の発見と、その結果として起こる UV 励起源の無い星間雲での赤外放射の観測可能性について報告する。

## 1. 水素分子は塵の上で作られる

宇宙で最も多い分子は水素分子である。現在の宇宙の元素組成は、水素が約 93 %、ヘリウムが約 6 % を占めており、残りの元素は全部合わせて 1 % 未満に過ぎないと言われている。従って、宇宙で最も多い化学結合は水素原子間のものである。水素分子は星間空間に多量に存在し、星間雲の化学進化とさまざまな星間現象に支配的な役割を果たしている。希薄な星間雲の段階では水素はまだ原子状態であるが、収縮が進んだ分子雲の段階では大部分が水素分子になっている。それゆえ、この間に何らかのメカニズムによって水素分子が作られたはずである。

水素分子を生成し得る化学反応は多種多様であるが、宇宙の元素組成を考えると、2つの水素原子から水素分子が作られる化学反応  $\text{H} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2$  が圧倒的に多いであろう。しかしながら、2つの水素原子から水素分子が作られる時に大量の生成熱が発生するので、その発熱エネルギーの一部が素早くどこかへ捨て去られない限りこの反応は逆戻りしてしまい、水素分子は生成できない。エネルギーを捨て去るためには3体衝突が起こる必要がある。この場合、第3の水素原子が水素分子の余

分なエネルギーを持ち去ってくれる。2体衝突でも水素分子自身が余分なエネルギーを電磁波として放出する場合が考えられるが、その効率をはるかに悪い。ところが、分子雲でも星形成領域以外では物質の個数密度は  $1 \text{ cm}^3$  当たり  $10^5$  以下に過ぎない。これは、地上の実験室で作られる真空と呼んでいる状態よりもさらに低圧状態であり、このような物質密度では2体衝突さえ稀にしか起こらず、ましてや3体衝突は起こらないので、水素分子生成反応はほとんど起こり得ないことになる。

それでは、星間空間に存在する水素分子はどのようにして作られたのであろうか？ その答の鍵となるのが塵である。星間雲には塵が含まれている。例えば、暗黒星雲と呼ばれる領域が黒く見えるのは、塵が周辺の星の光を遮っている所以である。塵のサイズは  $0.1 \mu\text{m}$  以下と言われているが、水素原子・分子にとっては十分に巨大な場であり、塵の内部には非常に多くのいろいろな運動モードが存在する。それゆえ、塵の表面上で水素分子生成反応が起こったとしたら、塵が熱浴となって余分なエネルギーを吸収してくれるので、水素分子が生成できるはずである。

このように、水素分子が塵の上でできるであろうという認識は古くからあったにもかかわらず、その

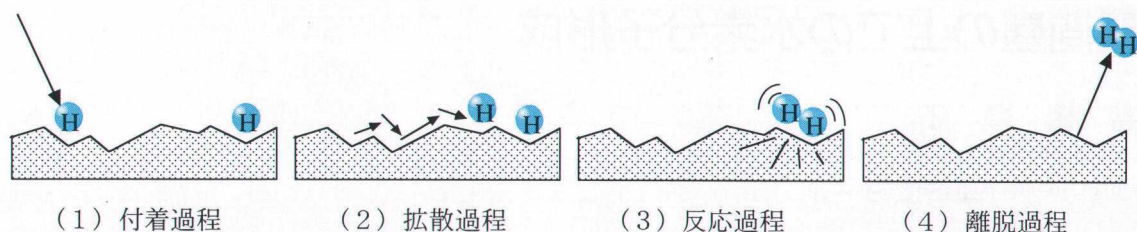


図1 塵表面上における水素分子形成過程の4つの素過程の概念図：1) 気相中の水素原子の塵表面への付着過程，2) 塵表面上での水素原子の拡散過程，3) 塵表面上での2つの水素原子の反応過程，4) 生成した水素分子の塵表面から気相中への離脱過程。

現実的な描像や定量的な情報は未だ明らかになっていない。塵の正体自体が実はまだよくわかっていない。星が終焉を迎える時期に起こる質量放出の際、高融点の岩石や炭素性物質が凝縮して塵の核を形成すると言われているが、その化学組成は依然として謎に包まれている。温度が数十 K にまで下がる濃い星間雲内部では、それらの固体性の塵の核の上に水やアンモニアや有機物など揮発性物質の氷のマンツルが形成されるようになって考えられている。観測的には、特にアモルファス構造の水 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) の水が豊富に存在することがわかっている。

塵表面上での水素分子形成過程は、次のような4つの素過程に分けて考えることができる(図1)。

- 1) 気相中の水素原子の塵表面への付着過程。
- 2) 塵表面上での水素原子の拡散過程。
- 3) 塵表面上での2つの水素原子の反応過程。
- 4) 生成した水素分子の塵表面から気相中への離脱過程。

星間雲全体の化学進化と星間現象を解明するためには、塵表面上での水素分子形成過程についての定量的な情報を得ることが必要になってくる。それゆえ、これまでも塵の上での水素分子形成の問題はさまざまな理論的手法によって研究されてきた。しかしながら、それらは物理的視点での単純化・粗視化された理論や4つの素過程の一部分だけを取り上げたものであった<sup>1), 2)</sup>。特に、2つの水素原子が反応する過程や生成した水素分子が離

脱する過程についてはほとんど研究されてこなかった。固体表面上での化学反応は、気相中での反応と異なり、反応分子と固体表面との相互作用が絡むために非常に多数の分子を含めた多体問題となる上に、気相と固相の2相が関係してくるので、複雑で困難な研究テーマなのである。一方、つい最近になって、星間塵モデル物質の上での水素分子生成実験を行うグループも出てきたが、実験的に水素分子形成過程を素過程に分離することは難しい<sup>3)</sup>。

以上の問題点を踏まえて、筆者は、これまでにない化学的視点に基づいた理論シミュレーションによる星間塵の上での水素分子形成過程の解明を試みた。分子動力学 (Molecular Dynamics, MD) 法と呼ばれる物理化学分野で開発されたシミュレーション方法を応用することにより、塵表面上での水素分子形成の全過程を化学的に精密な単一のモデルによって記述し、1つ1つの素過程の現実的かつ微視的な描像を明らかにしていきながら、一貫した定量的情報を取り出した<sup>4)~7)</sup>。このように、付着・拡散から反応・離脱までの塵表面反応の4つの素過程全てが1つの理論モデルを使って研究されたのは初めての試みであると共に、固体表面上での化学反応のダイナミクスが直接取り扱われた研究としても最前線のものである。

塵にはさまざまな種類のものが考えられるが、ここではまず最初の試みとして、アモルファス構造の  $\text{H}_2\text{O}$  の氷で覆われた塵表面を考え、その上で

水素分子生成反応  $H + H \rightarrow H_2$  が起こる場合を考えた。以下で、このシミュレーション方法を紹介します。そのシミュレーションから得られた水素分子形成過程の各素過程についての情報を示す。また、塵表面上で生成した水素分子が内部エネルギー的に励起される機構 (Formation Pumping) の発見と、その結果として起こる UV 励起源の無い星間雲での赤外放射スペクトルの観測可能性について報告する。

## 2. MD シミュレーション

分子動力学 (MD) シミュレーションとは、分子の集団運動や化学反応過程を追跡するためのシミュレーションで、基本的には、多体相互作用している分子群が作り出す化学的なポテンシャル力場の中での各分子の運動の時間発展を Newton 方程式に従って数値的に解いていく方法である。ここで、化学的ポテンシャルに現実的な化学特性を反映させれば、全分子のリアルタイムでの運動とエネルギー移動を直接追えると共に、そこからさまざまな定量的情報を取り出すことができる<sup>4)~7)</sup>。このシミュレーションは星や銀河団の運動についてのシミュレーションと似ているかもしれない。ただ、分子の場合、重力の代わりに分子間力と化学結合力になっているという違いがある他に、いろいろなスケールが星や銀河団とは圧倒的に異なっている。例えば、サイズが  $10^{-10}$  m ( $= 1 \text{ \AA} = 1 \text{ オングストローム}$ )、質量が  $10^{-27}$  kg、運動の時間スケールが  $10^{-15}$  秒 ( $= 1 \text{ フェムト秒}$ ) になっている。

ここで行った MD シミュレーションでは、まず、星間塵マントルのモデルとしてアモルファス構造の  $H_2O$  の氷の板を作成した。周期境界条件を使い、体積が約  $40 \times 40 \times 40 \text{ \AA}^3$  の基本セルの中へ 1000 個の  $H_2O$  分子を入れた。基本セル中の一定範囲内に  $H_2O$  分子をランダムに置いて初期配置とし、安定な構造に落ち着くまで運動を行わせることによりアモルファス構造の氷の板を得た。生成した板は厚み (z 方向) が約  $20 \text{ \AA}$ 、x, y 方向に 2次元の周期境界条件を持つ。氷の温度は温度スケーリン

グにより典型的な星間空間の温度である 10 K 及び 70 K に設定した。次に、その氷の表面上へ 10 K ~ 350 K の初期温度を持つ 1 つ目の H 原子をランダムな方向から入射させて、その後の H 原子の振る舞いを調べた。さらに、2 つ目の H 原子をランダムな方向から入射させて、2 個の H 原子の反応過程を調べた。シミュレーションの時間刻みと全シミュレーション時間は、それぞれ、氷の板を作成する段階で 1 フェムト秒と 100,000 フェムト秒、1 つ目の H 原子の入射後は 1 フェムト秒と 5,000 フェムト秒、2 つ目の H 原子の入射後は 0.1 フェムト秒と 2,000 フェムト秒とした。

原子・分子の固体表面への吸着の仕方には 2 通りある。化学吸着と呼ばれる方は、吸着物質が固体表面と化学結合を作って強く束縛される場合である。一方、物理吸着の方は、分子間力によって弱く束縛される場合である。H 原子の  $H_2O$  氷への吸着の仕方は後者に相当する。このような系では、全体のポテンシャル場が各粒子間の対ポテンシャルの和として良い近似で求められる。ここで、 $H_2O$  分子間のポテンシャル関数には Jorgensen による TIPS2 モデル関数 (分子間力)<sup>8)</sup>、H 原子と  $H_2O$  分子の間のポテンシャル関数には Zhang-Sabelli-Buch によるモデル関数 (分子間力)<sup>9)</sup>、H 原子間には実測値に基づいた Morse 型ポテンシャル関数 (化学結合力)<sup>10)</sup> を用いた (図 2)。さらに、 $H_2O$  分子の内部振動を表すため、TIPS2 関数に  $H_2O$  分子内バネ型ポテンシャルを加えた<sup>11)</sup>。 $H_2O$  分子間、H 原子と 1 個の  $H_2O$  分子の間の分子間力の最大値は、それぞれ約 3,000 K、80 K 相当で、その時の距離は約  $3 \text{ \AA}$  である。それに対して、H 原子間の化学結合力は H 原子間距離が  $0.74 \text{ \AA}$  のところで最大値約 55,000 K ( $= 110 \text{ kcal/mol} = 4.7 \text{ eV}$ ) と桁違いに大きくなるが、H 原子間距離が伸びるにつれて減少していき、 $3.5 \text{ \AA}$  のところでは約 500 K ( $= 1 \text{ kcal/mol}$ ) となる。

実験的に、 $H_2O$  のアモルファス氷には、38 K 以下に現われる密度が約  $1.1 \text{ g/cm}^3$  の高密度相と、68

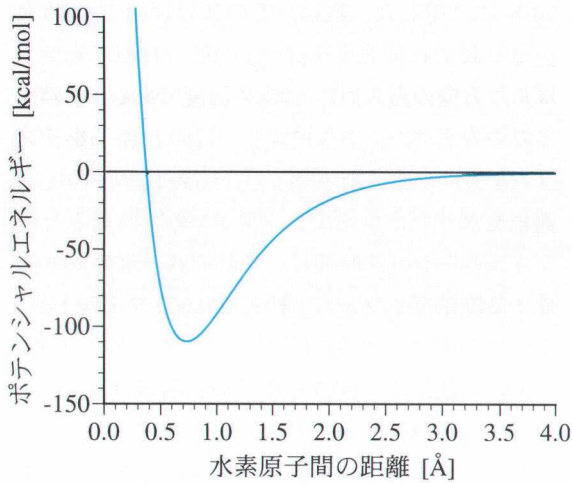


図2 水素原子間のポテンシャル関数.

K 以上で現われる密度が約  $0.94 \text{ g/cm}^3$  の低密度相が存在することが知られている<sup>12)</sup>。10 K 及び 70 K の温度での MD シミュレーションによって得られたアモルファス構造の  $\text{H}_2\text{O}$  の氷の板は、それぞれ密度が  $1.07 \text{ g/cm}^3$  と  $0.93 \text{ g/cm}^3$  で、実測の高密度相と低密度相の密度をよく再現することを確認した。また、酸素原子間距離についての動径分布関数を調べ、X線回折法による実測結果<sup>12)</sup>に合うことも確認した。これらのことから、この MD シミュレーシ

ョンによって作成されたアモルファス構造の  $\text{H}_2\text{O}$  の氷の板は、現実的な星間塵マントル表面のモデルであると考えられる。

### 3. 水素分子形成過程の4つの素過程

#### 3.1. 付着過程

水素原子が塵に衝突した時、塵表面上へ付着する場合と散乱される場合がある。初期運動エネルギーが 10 K ~ 350 K に相当する H 原子をランダムに選んだ方向からアモルファス氷表面上へ入射させる MD シミュレーションを多数回行なうことにより、星間塵マントル表面への H 原子の付着率を求めた (表 1)。付着できるかどうかは、H 原子が氷表面へ衝突した時に、もはや氷表面から脱出できなくなるほど十分な量のエネルギーが氷に吸収されるかどうかで決まる。入射する H 原子の初期運動エネルギーが大きくなるほど付着率が減少する傾向がはっきり現れた。

アモルファス氷表面上へ付着した後の H 原子は、表面上をしばらく熱的に hopping しながら動き回った後、ポテンシャル場の井戸に相当するアモルファス氷表面上の安定点の 1 つに落ち込む。このシミュレーシ

表 1 星間塵マントル表面への水素原子の付着過程  
—アモルファス氷表面へ入射した水素原子の付着率—

| 氷の温度<br>[K] | 入射水素原子<br>の温度<br>[K] | シミュレー<br>ション回数 | 付着率  |
|-------------|----------------------|----------------|------|
| 10          | 10                   | 133            | 1.00 |
| 10          | 100                  | 62             | 0.98 |
| 10          | 350                  | 57             | 0.53 |
| 70          | 70                   | 137            | 0.99 |
| 70          | 100                  | 64             | 0.86 |
| 70          | 350                  | 65             | 0.52 |

ヨンによって求められた付着率は、星間塵マントル表面での H 原子の被覆率が小さい極限での値に相当する。アモルファス氷表面上の安定点の数は有限であるため、H 原子の被覆率が大きい極限、つまり、既に星間塵マントル表面上の安定点の全てを H 原子が覆っている場合は、それ以上 H 原子が付着できなくなる。

### 3.2. 拡散過程

塵表面上での水素原子の拡散過程は、入射直後の H 原子が塵表面上の安定点の 1 つに捕獲される前の初期拡散と一旦捕獲された後の拡散とに分けられる。初期拡散過程では、塵表面から脱出できないものの、過剰エネルギーをまだ持った状態の H 原子が熱的に hopping しながら塵表面上を動き回っている。その H 原子は過剰エネルギーを次第に失っていき、やがて塵表面上の安定点の 1 つに捕獲される。アモルファス氷表面の場合、安定点の井戸の深さは数十 K 相当の浅いものから数千 K 相当の深いものまであり、その空間分布も不規則である。10 K や 70 K の温度だと H 原子は比較的浅い井戸にも捕獲され得る。初期拡散過程での移動距離及び時間を MD シミュレーションによって求めたところ、それぞれ、10 K の氷で約 60 Å と 1,700 フェムト秒、70 K の氷で約 140 Å と 2,600 フェムト秒であった。それらは入射する H 原子の初期運動エネルギーにはほとんど依存せず、氷の温度だけに依存することがわかった。

一旦安定点に捕獲された後の拡散過程では、H 原子がその安定点から抜け出して再び氷表面上を動き回り、別の安定点へ移動する。この拡散過程の時間スケールは初期拡散過程のそれよりずっと大きいので、残念ながら現在の MD シミュレーションで直接取り扱える時間の限界を越えている。そこで、MD シミュレーションによって造り出されたアモルファス氷表面のポテンシャル場の情報に基づいて、次のような単純な理論式からこの拡散過程の時間スケールを見積もった。

$$\tau_{\text{dif}} = \{ \nu \exp(-E_{\text{dif}}/T_{\text{ice}}) \}^{-1} \quad (1)$$

ここで、 $\nu$  はポテンシャルの井戸の底での H 原子の振動数で  $\nu = 10^{13}$  Hz、 $E_{\text{dif}}$  (dif は diffusion の略) は井戸の壁の高さ、 $T_{\text{ice}}$  は氷の温度である。井戸の底で振動している H 原子がたまたま氷から井戸の壁を越えるのに十分なだけエネルギーを受け取った時にその井戸から脱出できるが、氷の温度に比べて井戸の壁が高ければ高いほどそういうことはめったに起こらない。また、氷からエネルギーを受け取るチャンスは振動数に比例する。拡散過程の時間スケール  $\tau_{\text{dif}}$  は井戸の壁を越える頻度の逆数として求められる。

ところで、井戸の壁の高さを求めるのは容易ではない。アモルファス氷表面のポテンシャル場の形状は非常に複雑だからである。しかし、H 原子が捕獲されているポテンシャルの井戸の深さならば比較的簡単に求められる。H 原子が井戸の底から真空中へ脱出する、即ち氷表面から蒸発する時間スケール  $\tau_{\text{des}}$  は、上式で  $E_{\text{dif}}$  を  $E_{\text{des}}$  (des は desorption の略) に置き換えたものとして表される。ここで、 $E_{\text{des}}$  は H 原子が真空中にいる時のポテンシャルエネルギーを基準にした井戸の深さである。アモルファス氷表面での  $E_{\text{des}}$  の値は 250 ~ 2,500 K くらいにわたっていたが、代表的な値として 500 K と 1,250 K を選んでみた。井戸の壁を越えて氷表面方向へ脱出するのに必要なエネルギー  $E_{\text{dif}}$  は、真空中へ脱出するためのエネルギー  $E_{\text{des}}$  ほどには大きくないはずなので、 $E_{\text{dif}}$  は  $E_{\text{des}}$  の 0.5 ~ 0.25 くらいと仮定してみた。結果は表 2 のようになった。 $\tau_{\text{dif}}$  は  $E_{\text{dif}}$  の値に大きく依存する。特に 10 K の氷では結果が極端に違ってくる。拡散過程のもっと正確な時間スケールを求めるために、今後はアモルファス氷表面のポテンシャル場の詳細な解析を行う予定である。

一方、10 K や 70 K のような極低温下での水素原子の拡散過程には、熱的な拡散ばかりでなく、量子トンネル効果による拡散も効いてくることが予想される。量子トンネル効果とは、原子の波動性から来る効果で、古典論的にはポテンシャルの壁を

表2 星間塵マントル表面上での水素原子の拡散過程 — 拡散の時間スケール —

| 水の温度<br>[K] | $E_{\text{des}}$<br>[K] | $\tau_{\text{des}}$ | $\tau_{\text{dif}}$                    |  |
|-------------|-------------------------|---------------------|--|--|
|             |                         |                     | $E_{\text{dif}} = 0.50 E_{\text{des}}$ | $E_{\text{dif}} = 0.25 E_{\text{des}}$ |
| 10          | 1250                    | $10^{34}$ 年         | $10^7$ 年                               | $10^1$ 秒                               |
| 10          | 500                     | $10^1$ 年            | $10^{-2}$ 秒                            | $10^{-8}$ 秒                            |
| 70          | 1250                    | $10^{-5}$ 秒         | $10^{-9}$ 秒                            | $10^{-11}$ 秒                           |
| 70          | 500                     | $10^{-10}$ 秒        | $10^{-12}$ 秒                           | $10^{-13}$ 秒                           |

乗り越えるだけの十分な熱的エネルギーを持っていないにもかかわらず、量子論的波動性により壁を通り抜けてしまう現象である。温度が十分に高い時には熱的な拡散速度の方がはるかに大きく、トンネル効果による拡散速度は無視できるが、低温で熱的な拡散速度が小さくなってくると、この効果が無視できなくなる。MD シミュレーションによって求められるのは熱的拡散過程に対する情報だけである。このため、量子論的拡散係数理論に基づいた別のシミュレーションも行って、熱的拡散とトンネル拡散の両方を含めた拡散速度の算出も試みつつある<sup>13)</sup>。

### 3.3. 反応過程

アモルファス氷表面上へ2個のH原子を入射するMDシミュレーションを行った時、2個のH原子が約3.5 Åの距離まで近付いた場合に反応が起こった。それ以上の距離だとすれ違ってしまっただけで反応は起こらなかった。この距離はH原子間の化学結合力がH原子とアモルファス氷表面との相互作用による擾乱に打ち勝つ距離と言える。この距離から、星間塵マントル表面上でのH原子の反応断面積は約 $40 \text{ \AA}^2$ と見積もれる。

反応パターンは3つあった。1つ目は固体表面化学分野でLangmuir-Hinshelwood型と呼ばれるもので、2個のH原子が氷表面上を拡散した後に出

会って $\text{H}_2$ 分子生成反応を起こすパターンである(図3(a))。2つ目はEley-Rideal型と呼ばれるもので、氷表面上に吸着している1個目のH原子へ2個目のH原子が気相中から直接衝突して反応を起こすパターンである(図3(b))。3つ目に、2個のH原子が一瞬だけ化学結合距離まで近付いたにもかかわらず、すぐに分解してほとんど弾性散乱されたパターンもあった。1つ目と2つ目のパターンでは、 $\text{H}_2$ 分子生成熱の一部がアモルファス氷へうまく吸収されたために $\text{H}_2$ 分子が生成できたが、3つ目のパターンでは、氷表面との相互作用がうまくいかず、生成熱が吸収され損なった場合だと考えられる。ただし、3つ目のパターンはめったに起こらず(約100回中1~2回)、ほとんどは1つ目か2つ目のパターンであった。即ち、星間塵マントル表面上で2個のH原子が出会った時に $\text{H}_2$ 分子が生成する確率はほぼ1であった。

### 3.4. 離脱過程

アモルファス氷表面上で生成した $\text{H}_2$ 分子は、そのまま凍り付くことなく、すぐに気相中へ飛び出して行くことがわかった(図3)。即ち、 $\text{H}_2$ 分子が自らの生成熱の一部を使って氷表面との結合を切り、離脱していく機構が明らかになった。生成した $\text{H}_2$ 分子は、平均して約500フェムト秒程度の間だけ氷表面上に留まっているが、そのうちにたまた

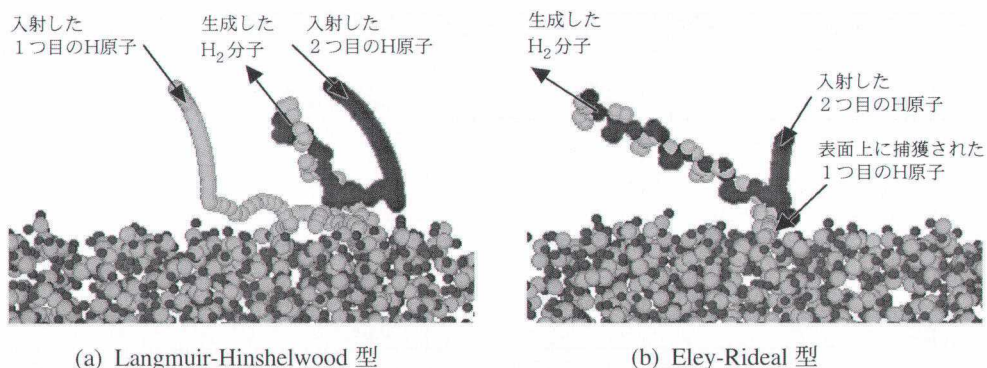


図3 星間塵マントル表面上での2つの水素原子の反応過程, 及び, 生成した水素分子の離脱過程。  
—アモルファス氷表面上へ2個の水素原子を入射する MD シミュレーションの軌跡の例—

まエネルギーが氷表面との結合モードを切る方向に与えられれば直ちに氷表面上から離脱する。

#### 4. 水素分子形成過程での振動励起機構

星間塵マントル上で水素分子が生成する際に発生する生成熱 (約 110 kcal/mol  $\approx$  4.7 eV) はどのように分配され, 生成した水素分子はどのようなエネルギー状態にあるのであろうか? その問題を調べるために, アモルファス氷表面上で生成して離脱してきた  $H_2$  分子のエネルギー解析を行った。まず, 全運動エネルギーを数値的に振動, 回転, 並進運動エネルギーに分解した。ここで,  $H_2$  分子の重心の運動成分を並進, 分子軸方向の運動成分を振動, 残りを回転の運動エネルギーと見なした。 $H_2$  分子の振動エネルギーは, 振動の運動エネルギーに H 原子間のポテンシャルエネルギーとしての Morse 型ポテンシャルを加えて時間平均したものとして定義した。回転及び並進エネルギーの方は, 回転及び並進の運動エネルギーを時間平均したものとして定義した。

現在の MD シミュレーションでは運動が古典論的に扱われているため, ここで得られた  $H_2$  分子の振動エネルギーは古典論的なものであるが,  $H_2$  分子の量子論的振動エネルギー準位 (振動量子数  $v =$

0 ~ 14) に近似的に対応付けることができる。例えば, 古典論的振動エネルギーが量子論的振動エネルギー準位  $v = 1$  と  $v = 2$  の間にある場合,  $v = 1$  の準位にあると見なすことにする。振動エネルギーが量子化されていた場合は半端な分が回転や並進のエネルギーになっていただろうと考えられるからだ。このような近似による誤差は量子論的振動エネルギー準位間のエネルギー差程度であるが, シミュレーションを多数回行うことによってこの誤差は相殺して小さくなると考えられる。

$H_2$  分子の振動励起分布は図4のようになった。アモルファス氷の温度にはほとんど関係なく,  $v = 8$  付近にピークを持つような分布になることがわかった。 $H_2$  分子の生成熱の分配比は表3のようになった。振動ばかりでなく, 回転・並進的にも大きく励起されることを示している。一方, 星間塵マントルへ吸収されたエネルギーはごくわずかであった。

$H_2$  分子の生成熱とは H 原子間の化学結合エネルギーのことであるから, 最初は全てが H 原子間の振動エネルギーになっている。その一部が  $H_2$  分子とアモルファス氷との間の相互作用力を通じて  $H_2$  分子の回転や並進エネルギーへ変換されたり, アモルファス氷の中のさまざまな運動モードへ吸収されたりする。今の場合,  $H_2$  分子とアモルファス氷

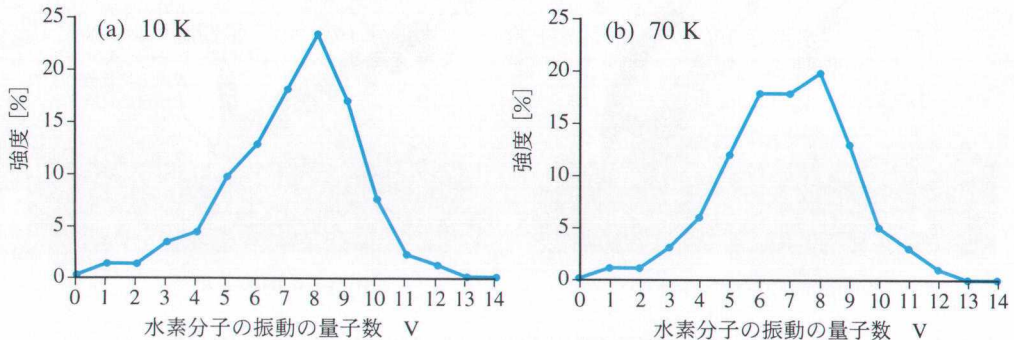


図4 星間塵マントル表面上で生成した水素分子の振動励起分布.

との間の相互作用力は小さく、 $H_2$ 分子が氷表面に滞在している時間も短いのので、大部分は $H_2$ 分子の振動エネルギーとして留まっている。即ち、エネルギー分配的にかなり非平衡な状態だと言える。

現在のMDシミュレーションでは、運動はNewton方程式に従って時間発展させた古典論的なものであるため、生成した水素分子の振動エネルギーが量子化されていないという問題がある。しかし、1000個の $H_2O$ 分子と2個のH原子から成る全系を量子論的に解こうとすることはおよそ無理であるから、古典論的な近似はやむを得ない。 $H_2$ 分子の生成熱のエネルギー配分が決定されるのは $H_2$ 分子がアモルファス氷と相互作用している間だが、アモルファス氷の中には非常に多くのさまざまな運動モードがあるため、その時の相互作用モードのエネルギー量子は十分密になっており、古典論の枠組みでも良い近似となる。それゆえ、このシミュレーションによって得られた $H_2$ 分子の振動励起分布や生成熱の分配比は、充分量子論の結果に近いと考えられる。

本研究結果から、星間塵マントル上で生成した $H_2$ 分子が高い振動準位へ励起されるFormation Pumping機構が明らかになった。星間塵表面がアモルファス氷に覆われていない場合でも、基本的には

同様な描像が成り立つと考えられる。例えば、星間塵表面が剥き出しの岩石や炭素性物質だった場合、H原子と表面との相互作用力がアモルファス氷との場合よりは大きくなるので、塵へ吸収されるエネルギーが増えて、その分生成した $H_2$ 分子の振動エネルギーが減少し、振動励起分布のピークが $v=8$ より低い側へずれるかもしれないが、それでもかなり高い振動励起分布を示すと予想される。以上のことから、まだ水素原子が豊富に存在するような、分子雲への進化が始まろうとしている領域があるとしたら、周辺に星などのUV励起源が無くても、星間塵上で生成したばかりの水素分子の高い振動励起状態からの赤外輝線スペクトルが観測されることが期待できる。

## 5. 今後に向けて

ここで行ったMDシミュレーションは、星間塵表面とその上で反応する分子についてのさまざまな組み合わせに対して応用が可能である。ポテンシャル関数を変えるだけでよい。今後は、アモルファス氷表面だけでなく、岩石や炭素性物質から成る星間塵表面のモデルとしてシリケートやアモルファス炭化水素などの表面を作ったり、その上で水素分子を始めとする、一酸化炭素、アンモニアなど、



表3 星間塵マントル表面上で生成した水素分子の生成熱（約 110 kcal/mol  $\approx$  4.7 eV）の分配比。

| 氷の温度 | 水素分子の<br>振動エネルギー | 水素分子の<br>回転エネルギー | 水素分子の<br>並進エネルギー | 星間塵マントルに<br>吸収されたエネルギー |
|------|------------------|------------------|------------------|------------------------|
| [K]  | [%]              | [%]              | [%]              | [%]                    |
| 10   | 72.4             | 12.2             | 11.6             | 3.8                    |
| 70   | 70.5             | 14.3             | 10.7             | 4.5                    |

いろいろな星間分子の反応過程を調べてみたいと思っている。

星間塵表面上での水素分子形成過程全体の速度は、付着、拡散、反応、離脱という4つの素過程のうちで最も遅い過程（律速過程）によって決定される。2個のH原子間の反応が起こってから離脱するまでの時間スケールは非常に短いから、律速過程は付着過程か拡散過程である。付着過程の速度はH原子の塵への衝突速度と付着確率との積として求められる。衝突速度はH原子や塵のさまざまな密度・温度条件に対して容易に計算され、付着確率はMDシミュレーションによって求められるから、付着速度の算出は既に可能である。一方、拡散過程の速度は、3.2節で述べたように、星間塵表面の複雑なポテンシャル場に大きく依存し、しかも極低温下では量子トンネル効果も考慮せねばならないので、求めることが非常に困難である。付着過程と拡散過程のどちらが律速過程であるか、また水素分子形成過程全体の速度はどうかを決定するために、拡散過程について今後さらなる研究をしていきたいと考えている。

最後に、天文学にとって、物理学的視点だけでなく化学的視点も非常に重要であるということを強調しておきたい。この論文で示されたように、星間塵の上での水素分子形成という微視的な過程の結果、UV励起源の無い星間雲での赤外放射という巨視的な現象が観測され得る。また、星間雲から星形成へ至るまでの星間空間の化学進化とそれ

に連動する物理進化を解明していくためには、レーザーである星間物質の化学構造と反応機構を研究することが必要である。塵表面は星間物質の化学進化にとって重要な場であり、水素分子を始めとして、気相中での反応だけでは説明のつかない存在量の星間分子が塵表面上で生成されると考えられている。また、分子の凝固と再蒸発など、その他にも塵表面上ではさまざまな重要な化学的過程が起こっていると考えられる。このようなガスター相互作用の総合的な解明は今後の天文学における重要な課題の1つであろう。

#### 謝辞

この研究の共同研究者である増田耕一博士、向井正教授、長岡正隆教授、Prof. D. A. Williamsの多くのご協力に深く感謝致します。また、筆者のイギリス留学中に他界された基礎化学研究所初代所長・故福井謙一先生のお励ましに感謝すると共に、御冥福を心よりお祈り申し上げます。

## 参考文献

- 1) Dust and Chemistry in Astronomy, 1993, eds., Millar T.J., Williams D.A., Institute of Physics Publishing, Philadelphia
- 2) IAU Symp 178, 1996, eds., van Dishoeck E.F., Kluwer Academic Publishers, London
- 3) Pirronello V., Biham O., Liu C., Shen L., Vidali G., 1997, ApJ, 483, L131
- 4) Takahashi J., Masuda K., Nagaoka M., 1999, MNRAS, 306, 22
- 5) Takahashi J., Masuda K., Nagaoka M., 1999, ApJ, 520, 724
- 6) Takahashi J., Williams D.A., 2000, MNRAS, in press
- 7) Takahashi J., 2000, IAU Symp 197, in press
- 8) Jorgensen W.L., 1982, J. Chem. Phys., 77, 4156
- 9) Zhang Q., Sabelli N., Buch V., 1991, J. Chem. Phys., 95, 1080
- 10) Herzberg G., Molecular Spectra and Molecular Structure I, 1950, Nostrand, New York
- 11) Zhang Q., Buch V., 1990, J. Chem. Phys., 92, 5004
- 12) Jenniskens P., Blake D.F., Wilson M.A., Pohorille A., 1995, ApJ, 455, 389
- 13) Takahashi J., Nagaoka M., Masuda K., 1998, Int. J. Quantum Chem., 70, 379

**The Formation of Molecular Hydrogen on the Interstellar Dust****Junko TAKAHASHI***Astronomical Data Analysis Center, National Astronomical Observatory, Mitaka, Tokyo 181-8588, Japan*

Abstract: Molecular dynamics (MD) computer simulation was performed to investigate the H<sub>2</sub> formation process  $H + H \rightarrow H_2$  on interstellar dust. Amorphous water ice slabs were prepared at 10 K and 70 K as a model surface of icy mantles of dust. The following fundamental processes of H<sub>2</sub> formation were studied in detail; 1) the sticking of H atom onto dust, 2) the diffusion of H atom on dust, 3) the reaction of two H atoms on dust, 4) the ejection of H<sub>2</sub> from dust. The product energy distribution of H<sub>2</sub> was also studied, and it was found that H<sub>2</sub> molecules can be highly vibrationally excited by the formation pumping mechanism.