

# 星間塵上でのホルムアルデヒド，メタノールの生成機構

## —実験室からのアプローチ—

渡部直樹, 白木隆裕, 香内 晃

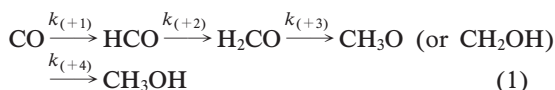
〈北海道大学低温科学研究所 〒060-0819 札幌市北区北19条西8丁目〉

e-mail: watanabe@lowtem.hokudai.ac.jp, shiraki@neko.lowtem.hokudai.ac.jp, kouchi@lowtem.hokudai.ac.jp

フラックスが大きな水素原子源を用い、かつ反応中の組成変化をその場でモニターすることにより、氷星間塵上における分子進化を実験室で定量的に研究することが可能になった。本稿では氷星間塵上でのCO分子への水素原子付加反応によるホルムアルデヒド (H<sub>2</sub>CO) とメタノール (H<sub>3</sub>OH) の生成過程に関する結果を紹介する。この反応は極低温にもかかわらず、トンネル効果によってかなり効率的に進行し、分子雲でのH<sub>2</sub>COやCH<sub>3</sub>OHの存在度は、氷星間塵の温度および水素原子のフラックスに依存することがわかった。このような研究を系統的に展開することにより、氷星間塵上での化学反応ネットワークの全容が明らかになるであろう。

### 1. はじめに

氷星間塵中には、簡単な有機分子であるホルムアルデヒド (H<sub>2</sub>CO), メタノール (CH<sub>3</sub>OH) がH<sub>2</sub>O氷に対して数%から30%程度存在することが、赤外天文衛星等の観測から確認されている (表1)<sup>1)~3)</sup>。これらの分子は、水中で最も始原的な分子の一つであるCOから進化したと考えられており、より大きな有機分子に進化しうる重要な先駆体である。その存在量は気相反応による生成だけでは説明できず、低温 (~10 K) での星間塵表面反応が生成メカニズムとして重要であると考えられる。生成過程の一つとして、CO分子を含むH<sub>2</sub>O氷への紫外線照射による光化学反応が考えられるが、この場合、CO<sub>2</sub>の生成反応が支配的で、H<sub>2</sub>CO, CH<sub>3</sub>OHの生成量は非常に小さい<sup>4), 5)</sup>。そこで有力視されているのが、CO分子への水素原子逐次付加反応



である。ここで、 $k_{(+n)}$  はそれぞれの反応の反応速度定数である。なお、水素原子 (H) の供給源はH<sub>2</sub>O氷ではなく、宇宙空間 (気相) から飛んできて氷星間塵に吸着したH原子である。

この過程は理論的にはかなり議論されているが<sup>6), 7)</sup>、実験的研究は平岡らによる純CO氷を用いた先駆的研究のみであった<sup>8)</sup>。彼らは純粋なCO氷中で水素原子付加反応によって生成したH<sub>2</sub>CO, CH<sub>3</sub>OHを昇温脱離法 (試料の温度を上昇させたときに発生するガスを質量分析計で測定する方法) で確認したが、H<sub>2</sub>CO, CH<sub>3</sub>OHの最終的な生成量は親CO分子の0.01%程度と極めて小さかった。さらに最近、平岡らは再び同様な実験を行い、H<sub>2</sub>COの生成は再確認されたが、CH<sub>3</sub>OHの生成は確認できなかった、と述べている<sup>9)</sup>。このようなことから、「星間塵上でのCOへの水素

表 1 水星間塵中の主要な分子の存在度

	W33A*	NGC7538*	Elias29**	Elias16***
H <sub>2</sub> O	100	100	100	100
CO	9	16	5.6	25
CO <sub>2</sub>	14	20	22	15
H <sub>2</sub> CO	2-7	5	—	—
CH <sub>3</sub> OH	22	5	<4	<3.4
CH <sub>4</sub>	2	2	<1.6	—
NH <sub>3</sub>	15	13	<9.2	<6

\*: 大質量原始星周辺の分子雲

\*\* : 小質量原始星周辺の分子雲

\*\*\*: 星形成の起っていない分子雲

原子付加反応は非常に遅い」という認識が受け入れられてきた。しかしながらこの実験では、昇温脱離法を用いているために 10 K で生成された分子種と昇温中に生成された分子種を区別できないこと、最終生成物の量しか測定していないこと、水素原子の照射量が不明であること、などの問題があった。水素原子照射量を見積もることは、実際の分子雲で有意なプロセスであるかどうかを考察する際に不可欠である。さらに、反応速度等を求める際には、最終的な生成量だけでなく、水素原子照射時間に伴う生成量の変化を測定する必要がある。

私たちは CO 分子への水素付加反応による H<sub>2</sub>CO, CH<sub>3</sub>OH 生成過程を定量的に調べるため、H<sub>2</sub>O/CO=5/1 の 2 成分水を用いた水素原子付加反応を 10 K の温度でその場観測する実験を行った。その結果、H<sub>2</sub>CO, CH<sub>3</sub>OH が CO の水素原子逐次付加反応により効率良く生成されることが初めて実験的に明らかになった<sup>10)</sup>。ここでいう水素原子逐次付加反応とは、あくまでも原子状水素が付加することである。なお、水素分子と CO, H<sub>2</sub>CO とは反応しないことが確認されている。しかし、この実験では、上記逐次反応の詳細、例えば個々の反応速度や生成量の水温度依存性といった情報は調べられていない。一方、観測によれば H<sub>2</sub>CO や CH<sub>3</sub>OH の存在度は個々の分子雲によりさまざまな値を示す (表 1)。この存在度のばらつきは分

子雲の温度や密度といった物理・化学環境を反映したものと思われるが、詳しいことはわかっていなかった。そこで、私たちはさらに研究を進め、CO 分子への水素原子逐次付加反応の水温度依存性に関する実験を行った<sup>11)</sup>。本稿では、以上二つの実験結果の概略を報告し、個々の反応素過程に関する情報と、その天文学的意味を紹介する。

## 2. 実 験

図 1 に私たちの一連の研究で用いた実験装置を模式的に示した。超高真空容器中 ( $2 \times 10^{-10}$  Torr) の金属基板を、冷凍機を用いて所定の温度 (10~20 K) に冷却する。H<sub>2</sub>O/CO=5/1 の混合ガスを真空容器に導入すると、実際の分子雲の水の組成に近いアモルファス H<sub>2</sub>O-CO 氷が金属基板上に蒸着される。この氷に水素原子源からの水素原子を照射する。水素原子源はマイクロ波放電型のもので<sup>12)</sup>、平岡ら<sup>8)</sup>の用いた直流放電型と比較して、大きな水素原子フラックスが得られることが特徴である。マイクロ波をオンにしたときとオフにしたときに、水素原子源から出てくる水素分子の量を、質量分析計を原子源の対向位置において測定することによって、水素原子のフラックスを見積もることができた ( $10^{15}$  H/cm<sup>2</sup> s 程度)。この程度のフラックスが得られて初めて天文学的に意味の

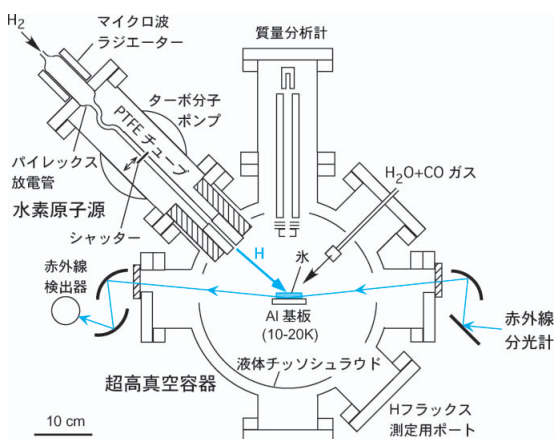


図 1 表面原子反応実験装置。

ある量の水素原子照射実験を行うことができる。水素原子照射中の、氷中の分子種の変化は赤外線吸収分光法でその場測定を行った。以上のような工夫によって、定量的な研究（反応経路、反応速度、分子雲で有効な反応かどうか）が初めて可能になった。

### 3. 実験結果と反応機構

図2に15 KでH<sub>2</sub>O-CO氷に水素原子を照射中の赤外線吸収スペクトルの変化を示す。時間の経過とともにCOが減少し、それに対して、H<sub>2</sub>COとCH<sub>3</sub>OHが増加していることが明らかである。図2から、逐次反応(1)に関して以下の重要な結論が得られる。

1. 逐次反応(1)において中間生成物であるHCOやCH<sub>3</sub>Oが見られないことから、

$$k_{(+1)} \ll k_{(+2)}, k_{(+3)} \ll k_{(+4)}$$

であることがわかる。すなわち、反応CO→HCO, H<sub>2</sub>CO→CH<sub>3</sub>Oが逐次反応(1)の律速過程であり、生成されたHCO, CH<sub>3</sub>OはただちにH<sub>2</sub>CO, CH<sub>3</sub>OHに変化する。

2. 反応CO→HCO, H<sub>2</sub>CO→CH<sub>3</sub>Oの活性化エネルギーE<sub>(+1)</sub>, E<sub>(+3)</sub>は2,200~2,600 Kと見積もられており<sup>13)</sup>、本来10 Kでは反応は進まないはずである。しかし、実際は反応が進行しているので、これらの反応はトンネル反応だと推定できる。

さらに、このような変化過程を定量的に調べると、反応速度などについての議論が可能になる。図3に初期CO量に対するCOの減少量およびH<sub>2</sub>CO, CH<sub>3</sub>OHの増減量の水素原子照射時間および温度依存性を示した。H<sub>2</sub>CO, CH<sub>3</sub>OHの生成量は平岡らの報告<sup>8), 9)</sup>した値0.01%より3桁以上も大きな10~25%程度となり、10~20 Kにおいてもこの反応が非常に効率的である(速い)ことがわかった。また、H<sub>2</sub>CO, CH<sub>3</sub>OHを生成するほかの反応(紫外線照射, 高エネルギープロトン照射)と比べてもかなり速かった。この結果は、水素原

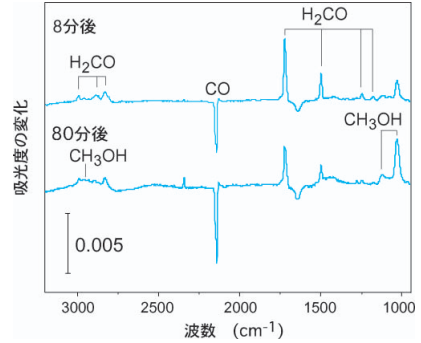


図2 水素原子照射中の赤外線吸収スペクトルの変化。ベースラインの上側が新たに生成された分子で、下側が減少した分子。

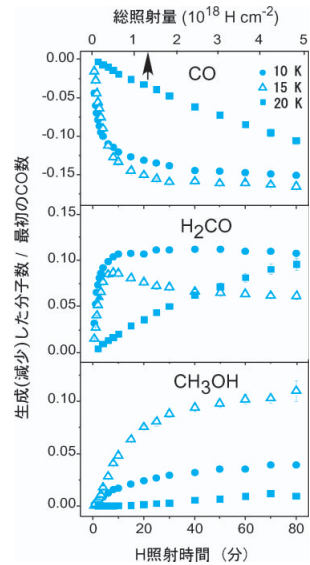


図3 初期CO量で規格化したCO, H<sub>2</sub>CO, CH<sub>3</sub>OH量の時間変化の温度依存性。

子の温度を80 Kに冷却した場合でも、本質的な相違はなかった。図3の上側の横軸には、水素原子の総照射量を示した。この図を使うことによって、もし分子雲の水素原子密度や温度がわかると、ある照射時間でのH<sub>2</sub>CO, CH<sub>3</sub>OHの生成量を見積もることができる。図3で分子雲の水素原子密度を10 H/cm<sup>3</sup>、温度を10 Kと仮定したときの10<sup>5</sup>年の照射量は矢印に対応し、分子雲でのH<sub>2</sub>CO, CH<sub>3</sub>OH生成は、紫外線や高エネルギープロトン照射を考えなくても、COへの水素原子逐

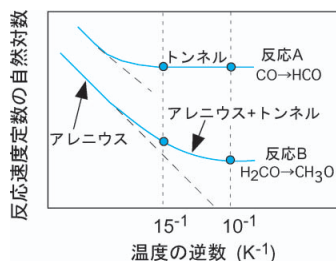


図 4 反応速度定数の温度依存性.

次付加反応によってほぼ定量的に説明できることがわかった.

図 3 から,  $\text{H}_2\text{O}$ - $\text{CO}$  氷の温度を 10, 15, 20 K に変えたときに,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{CO}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$  分子の増減が温度によってどのように異なるかがわかる. 以下に挙げるようないくつかの際だった特徴が見られた.

1.  $\text{CO}$  の減少率は 10, 15 K でほとんど変化がない
2.  $\text{H}_2\text{CO} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$  の変化率および  $\text{CH}_3\text{OH}$  生成量は 15 K で最大になる
3. 20 K ではすべての分子の変化率は非常に小さいが,  $\text{H}_2\text{CO}$  の増加率から, 照射時間をさらに延長すれば  $\text{H}_2\text{CO}$  の生成量は 10, 15 K に比べてより大きくなると推測できる.

上記 1. の特徴は反応速度定数が温度依存性を示さないトンネル反応によって説明できる (図 4 の反応 A). 2. の特徴は,  $\text{H}_2\text{CO} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$  の反応速度定数がアレニウス型からトンネル反応型に遷移するあたりの温度依存性である (図 4 の反応 B). 3. の特徴は反応速度定数が 20 K で小さくなっていると考えられるよりも, むしろ水素原子の氷表面への吸着確率が小さくなっていると考えべきであろう.

## 4. 実験およびその結果に関する

### FAQ

私たちの論文<sup>10), 11)</sup>を公表した後, 研究結果に興味を持って下さった方々から同じような質問を何度も受けた. これらの質問の中には, 通常論文に

あまり書かないようなことも含まれるので, ここでは疑問とそれに対する回答がより明確になるように, FAQ としてまとめた.

Q1:  $\text{H}_2\text{CO}$  や  $\text{CH}_3\text{OH}$  は原子源の放電管内でできているのでは?

A1: もし, そうだとすると, 図 3 で  $\text{H}_2\text{CO}$  や  $\text{CH}_3\text{OH}$  が直線的に増加するはずだし,  $\text{CO}$  が減少することもないはずである. また, 純  $\text{H}_2\text{O}$  氷に水素原子を照射したときには  $\text{H}_2\text{CO}$  や  $\text{CH}_3\text{OH}$  は観測されなかった. もし, それらの分子が放電管内でできていれば観測されるはずである. したがって,  $\text{H}_2\text{CO}$  や  $\text{CH}_3\text{OH}$  は放電管内で生成されたのではなく,  $\text{CO}$  への水素原子の付加反応で生成されたと結論できる.

Q2: 原子源の放電管内で発生した紫外線, イオン, 電子励起状態の原子などが反応に関与しているのでは?

A2: 紫外線を除去するために, 放電管の先端部をくねくねと曲げた上, さらにチャコールを塗って光が漏れないようにしている. イオンや電子励起状態の原子を除去するために, 原子源の先端部に電極を設けている.

Q3: 図 3 でなぜ  $\text{CO}$  の減少量が飽和するのか?

A3: アモルファス  $\text{H}_2\text{O}$  氷の表面に出ている  $\text{CO}$  だけが反応に関与するからという可能性と, 逐次反応 (1) と逆反応が平衡 (定常) に達しているという考えがある. 本稿では述べなかったが, 純  $\text{CO}$  を用いた実験から逐次反応 (1) の逆反応は非常に遅いことがわかったので, 前者の可能性が大きい.

Q4: 実験で用いた水素原子の温度は 80, 300 K であり, 一方, 実際の分子雲での水素原子の温度 10 K 近くなので, 実験結果は直接には分子雲での現象には適用できないのでは?

A4: 逐次反応 (1) の様子は, 表面温度わずか 10~20 K の間に大きく変化している (図 3). もし, 入射原子の温度 (80, 300 K) が反応に本質的

に重要であるなら、10 K 程度のわずかな表面温度の差は、反応に大きく影響しないはずである。また、 $\text{CO} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}$  の反応はトンネル反応の特徴を示している。以上のことから、水素原子は表面に吸着後、入射時の温度を失い、表面温度まで下がってから反応を起こしていると考えられる。ただし、入射温度が下がることで H 原子の吸着確率が増すことは考えられる。この場合、反応の効率はより大きくなると思われる。

Q5: Hiraoka et al. (1994, 2002) と正反対の結論（メタノール生成の有無）だが、どう考えればよいのか？

A5: 私たちの実験で水素原子を 30 秒間照射したときの  $\text{H}_2\text{CO}$  生成量の、さらに 1/30 の量が、彼らの実験の  $\text{H}_2\text{CO}$  生成量とほぼ一致する。また、30 秒の照射では私たちの実験でも  $\text{CH}_3\text{OH}$  は観測されていない。このことから、彼らの実験では水素原子照射量が少なすぎ、 $\text{CH}_3\text{OH}$  生成までに至っていないと考えられる。一方、分子雲中で  $10^5$  年の間に星間塵に降り注ぐ水素原子の総量は、私たちの実験で照射時間 20 分に対応することを考えると、星間塵表面でメタノールは効率よく生成されると結論される。このことから水素原子照射量を正しく見積もり、分子雲の条件を考慮した定量的な実験を行うことの重要性がわかる。

Q6: 分子雲と実験室では水素原子のフラックスが何桁も違うが、実験の結果をそのまま分子雲にあてはめてよいのか？

A6: 反応はすべて水素原子と親分子の 2 体反応で進む。つまり、反応速度定数は水素原子フラックスの 1 次に比例する。したがって、フラックスの大きさは問題にならないと考えられる。しかしながら、以下のような考察も可能である。低温の水表面に水素原子を照射した場合、 $\text{CO}$  への逐次付加反応のほかに、水素原子同士の衝突による水素分子生成反応が起きる。この生成量は水素原子の表面存在量の 2 乗に比例するので（一方、

水素原子付加反応は 1 次に比例）、実際の分子雲よりもかなり水素原子存在量の大きい本実験では、水素分子生成に費やされる水素原子の割合が分子雲中よりも大きくなると思われる。したがって、分子雲中ではより効率よく  $\text{H}_2\text{CO}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$  の生成が進むと考えられる。詳しい議論は競合する諸反応の速度定数の決定を待たなくてはならない。

### 5. 分子雲での反応

分子雲での分子進化を議論するときには、分子雲での水素原子の数密度を知る必要がある。ここでは 0.1, 1, 10  $\text{H}/\text{cm}^3$  と仮定しよう。もし、ガスの温度と氷星間塵の温度が同じで 10 K であるとする、 $10^5$  年での水素原子の総照射量はそれぞれ、 $1.3 \times 10^{16}$ ,  $1.3 \times 10^{17}$ ,  $1.3 \times 10^{18} \text{ H}/\text{cm}^2$  となる。これらの総照射量は、10 K の実験での 0.5, 2, 20 分間の照射と同等である。同様に、15 K の実験では 0.5, 2.5, 25 分間の、20 K の実験では 0.5, 3, 30 分間の照射と同等である。このような照射時間における、 $\text{CO}/\text{CH}_3\text{OH}$  と  $\text{H}_2\text{CO}/\text{CH}_3\text{OH}$  の関係を

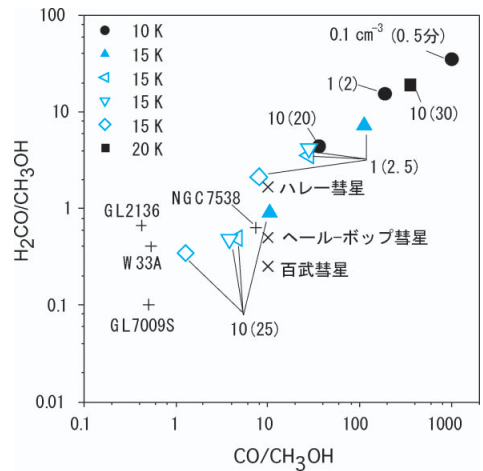


図 5 実験結果と分子雲の比較. 実験データについている数値は分子雲の水素原子密度で、カッコ内の数値はそれに対応する実験室での水素原子照射時間である。15 K の実験データ（青色）の記号の違いは氷の厚さの違いを表している。+ は分子雲、× は彗星の観測値。

図5に示した。この図から氷星間塵の温度と水素原子のフラックスの双方が、 $H_2CO$ や $CH_3OH$ の存在度を定める上で、重要な因子になっていることがわかる。また、図にはこれまでに観測されている分子雲（原始星）や彗星の結果も示した。

以上の結果から、次のようなことが言える。10 K程度の温度で水素原子密度の薄い分子雲中では $CH_3OH$ への進いが抑制される。15 Kくらいになると $CH_3OH$ 生成が顕著になる。さらに20 Kになると水素原子の水への吸着確率は落ちるが、水素原子量が多くなれば $H_2CO$ の生成量が大きくなる。これらの特徴は大質量原始星周辺の分子雲の観測結果（表1）を定性的にうまく説明できる。

## 6. 今後の展望

これまで述べてきたように、COからの $H_2CO$ や $CH_3OH$ の生成機構は、私たちの研究によって明らかになりつつある。今後、 $H_2CO$ を出発物質として用いることによって、 $H_2CO \rightarrow CH_3O \rightarrow CH_3OH$ の反応過程の詳細を明らかにする必要がある。また、重水素(D)を用いた同様な実験(CO+D,  $H_2CO+D$ )により、 $H_2CO$ や $CH_3OH$ でのDの濃縮機構の解明が期待される。

表1から明らかのように、氷星間塵に含まれる主要な分子のうち、生成機構がある程度わかったのは、CO,  $H_2CO$ ,  $CH_3OH$ だけである。最も大量に存在する $H_2O$ でさえ生成機構は依然として不明のままである。今後、2種以上の原子反応の定量的な実験、例えば、 $2H+O$ ,  $3H+N$ ,  $CO+O$ , などを推進していく必要がある。このような系統的な研究により、氷星間塵表面での化学反応ネットワーク、ひいては気相反応や氷星間塵内部での光化学反応をも含む分子雲全体での化学反応ネットワークが解明されるであろう。

## 参考文献

- 1) Ehrenfreund P., Charnley S. B., 2000, ARA&A 38, 427
- 2) Keane J. V., et al., 2001, A&A 376, 254
- 3) Pontoppidan K. M., et al., 2003, A&A 404, L17
- 4) Schutte W. A., et al., 1996, A&A 309, 633
- 5) Watanabe N., Kouchi A., 2002, ApJ 567, 651
- 6) Tielens A. G. G. M., Whittet D. C. B., 1997, in Molecules in Astrophysics, ed. E. F. van Dishoeck (Kluwer, Dordrecht) 45
- 7) Charnley S. B., et al., 1997, ApJ 482, L203
- 8) Hiraoka, K., et al., 1994, Chem. Phys. Lett. 299, 408
- 9) Hiraoka K., et al., 2002, ApJ 577, 265
- 10) Watanabe N., Kouchi A., 2002, ApJ 571, L173
- 11) Watanabe N., et al., 2003, ApJ 588, L121
- 12) McCullough R. W., et al., 1993, Meas. Sci. Tech. 4, 79
- 13) Woon D., 2002, ApJ 569, 541

### Formation Mechanism of Formaldehyde and Methanol by the Addition of Hydrogen Atoms to CO on Amorphous Icy Grains

Naoki WATANABE, Takahiro SHIRAKI, and Akira KOUCHI

*Institute of Low Temperature Science, Hokkaido University, Sapporo 060-0819, Japan*

Abstract: Formations of formaldehyde and methanol by the successive addition of hydrogen atoms to CO molecules in  $H_2O$ -CO ice were measured at 10, 15, and 20 K. The maximum yield of  $CH_3OH$  was obtained at 15 K followed by at 10 K. At 20 K, the yield of  $CH_3OH$  was significantly smaller than those at 10 and 15 K probably due to a low sticking probability of hydrogen at around 20 K. The result indicates that the abundances of  $H_2CO$  and  $CH_3OH$  in a molecular cloud are strongly dependent on the temperature of dust as well as the flux of atomic hydrogen.