

星間塵表面における複雑有機物への分子進化 —新しい実験的アプローチ—



石橋 篤季¹・日高 宏・
大場 康弘・渡部 直樹²

〈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: ¹atsu@lowtem.hokudai.ac.jp, ²watanabe@lowtem.hokudai.ac.jp

星間空間では、多種多様な星間分子がさまざまな化学反応により形成している。特に複雑な有機分子の形成には、星間塵表面に存在するラジカルの反応が鍵になると考えられている。その詳細を知るためには星間塵表面過程を模擬した実験が必要になるが、ラジカルの検出には技術的に大きな困難があるため、その実験例は皆無に等しい。本稿では、模擬星間塵表面におけるラジカル反応の情報を得るために、独自に開発した超高感度実験装置を紹介する。また、これを用いて行った、星間空間で豊富に見ついている複雑有機物：ギ酸メチル (HCOOCH_3) の効率的な形成過程を解明した実験について解説する。本実験では、星間塵の主成分である H_2O から光分解した OH ラジカルが、ギ酸メチル形成を大きく促進することが明らかになった。

1. はじめに

星間空間では、2024年現在、300種類以上の星間分子が見つまっている。では、これらの分子はどのようにして形成したのか？その起源を辿っていくと、星の母胎となる星間分子雲にまで遡る。星間分子雲は、星間空間に存在する原子、分子、イオンのガスや星間塵 ($0.1 \mu\text{m}$ 程度の鉱物微粒子) が集まった領域であり、高密度となった部分がおおよそ 10^6 – 10^7 年という長い時間をかけて恒星や惑星へと進化する。その過程で、原子や単純な分子は様々な化学プロセスを経て複雑な分子へと進化 (分子進化) すると考えられている。

近年の電波天文観測により、特に星形成領域では、6原子以上で構成される複雑な有機物 (COMs; Complex Organic Molecules) を含む多種多様な化学種が見つまっている。また、COMs は星なしの分子雲でも検出され始めており、分子雲の段階ですでに分子進化がかなり進んでいるこ

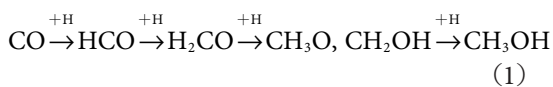
とが明らかになってきた。特に、ALMA等の観測技術の発展に伴い、同じような天体の中であっても、COMsの化学的組成や分布に多様性があることまでわかってきており、これらの分子が生成した物理・化学環境にまで踏み込んだ議論ができるようになってきた [1, 2]。しかし一方で、そのために必要な、COMs形成に至る物理化学素過程の実験的研究が決定的に不足している現状がある。

2. 分子進化の鍵：星間塵上のラジカル反応

ここでは、星間分子雲での分子進化における星間塵の重要性についてまず説明する。星間分子雲では、極低温 (10 K 程度) かつ超高真空 (水素分子の数密度で 10^4 – 10^6 cm^{-3} 程度と、星間空間の中では比較的高密度) という、通常の化学反応にとっては非常に不利な環境にもかかわらず、活発に分子進化が生じている。このような環境でも

有効に生じるのが、活性化エネルギーを必要としない化学反応（ラジカル反応，イオン-分子反応，量子トンネル反応など）である。特に，反応場として重要な役割を果たすのが，星間塵の表面である [3, 4].

星間塵は，その表面を，水 (H₂O) を主成分とする，一酸化炭素 (CO)，二酸化炭素 (CO₂)，ホルムアルデヒド (H₂CO)，メタノール (CH₃OH)，アンモニア (NH₃)，メタン (CH₄) などを含んだ，アモルファス（非結晶）氷に覆われており（表1），しばしば「氷星間塵」と呼ばれる。これら分子のうちCOは気相反応により効率的な形成が説明されているが，それ以外は，星間塵の表面に吸着した原子や単純分子を材料として，表面反応により形成したと考えられている [3, 4]. 例えば，氷星間塵に豊富な有機物であるCH₃OHは，以下のように，星間塵表面でCO分子にH原子が連続的に付加することで効率的に形成することが知られている。



この形成経路は理論的に議論されていたが，COおよびH₂COへの水素付加反応のエネルギー障壁が大きく（～2000 K以上），量子トンネル反応を必要とし，その有効性は明らかでなかった。CH₃OH

に至るこの形成経路の有効性は，2002年に渡部らの室内実験により初めて実証された [6, 7]. 星間塵表面反応の詳細は，その複雑さから理論のみでの説明が困難であるため，室内実験による情報が必要不可欠となる。

CH₃OHよりも複雑なCOMsの形成にもまた，星間塵表面が重要であると考えられている。COMs形成には，C-C結合やC-O結合を作る必要があるため，H原子より重いラジカル（HCOやCH₃Oなど）同士の反応が鍵となる。これらのラジカルの形成は，H原子の付加や，宇宙線起因とした紫外線（UV）による分解などの反応プロセスにより生じる。そして，それらのラジカル同士が会合すると，付加反応によりCOMsが形成する（図1） [8].

ところで，会合のためには拡散が必要である。H原子は10 Kでも熱拡散するが，重いラジカルの場合，10 Kでは熱拡散しないというのが一般的である。そのため，次のようなCOMs形成モデル [9] がよく知られる：「星形成に伴う星間塵の温度上昇により，重いラジカルが熱拡散を始め，会合し，COMsが形成する。さらに温度が上昇すると，COMsは星間塵から気相に放出され，電波天文観測で検出される」。ただし，近年，重いラジカルが熱拡散しないであろう冷たい分子雲でもCOMsが気相で検出されており，そのような環境でのラジカルの会合メカニズム [10-12] および気相への脱離メカニズム [13-16] などの議論がある。

いずれの場合であっても，COMs形成を明らかにするためには，ラジカルの拡散や反応経路な

表1 氷星間塵の分子組成 [5]

	分子雲 (Taurus cloud)	大質量原始星 (W33A)
H ₂ O	100	100
CO	25	13
CO ₂	21	13
CH ₄	<3	1.5
NH ₃	<8	15
H ₂ CO	-	6
CH ₃ OH	10	18
HCOOH	<1	7

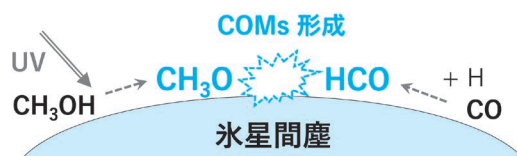


図1 氷星間塵表面における，ラジカル反応によるCOMs形成のイメージ図。

どの物理化学素過程の情報が必要不可欠となる。しかし、これらの情報は、後述する実験の技術的な要因により、現在ほとんど得られていない。

3. 星間塵表面反応を模擬した実験

ここでは、星間塵表面で生じる化学反応を明らかにするために、これまで一般的に用いられてきた従来の実験方法について紹介する。また、COMs形成において重要となるラジカルの物理化学素過程の情報を、従来の実験から得るうえでの問題点についても触れる。

一般的に、星間塵表面で生ずる分子進化を模擬した実験は、真空ポンプで超高真空 (10^{-7} – 10^{-8} Pa) に排気されたチャンバー内に、冷却した金属基板を設置した装置を用いて行われる。冷却した金属基板表面に、氷星間塵の組成を模擬した試料 (CO–H₂O氷など) を真空蒸着により作製し、星間環境で生じる反応プロセス (H原子やUV照射など) を与える。実際の反応プロセスは、 10^5 – 10^6 年程度かけてゆっくりと生じるが、室内実験では数時間で同等の寄与を与える、いわゆる、「早回し実験」となる。そして、反応生成物の分析には、主にフーリエ変換型赤外吸収分光法 (FTIR) や昇温脱離法 (TPD) などの方法が従来用いられてきた ([6–8] など)。

赤外吸収分光法は、試料を破壊せずにリアルタイム測定が可能であるため、反応プロセス中の反応物や生成物の収量の変化を追跡することができる。そのため、反応経路の特定に非常に有益な方法である。前述のCH₃OH生成実験でもこの方法が用いられ、模擬氷星間塵であるアモルファス氷表面のCOへのH原子の照射に伴い、CO →

H₂CO → CH₃OHの順番で収量が逐次的に推移する様子がFTIRにより測定された [6, 7]。しかし、この実験では、反応中間体であるラジカル種 (HCOやCH₃Oなど) は検出されていない。ラジカルは反応性の高さから、生成後に速やかに逐次的な反応で消費されるため、表面にラジカルとして残留する量が非常に微量となる傾向にある。それゆえ、赤外吸収分光法では、検出感度の問題から、通常の実験条件下においてはラジカルのような超微量物の反応を追跡することが難しい。

昇温脱離法は、反応プロセスを与え終わった試料を昇温し、気相に脱離した生成物を四重極質量分析計 (QMS) で測定する方法である。この方法は検出感度が比較的高く、生成物量が微量となるCOMs形成実験でよく用いられる ([8] など)。しかし、検出のために試料を破壊する必要があるため、リアルタイム測定ができず、反応経路の追跡には向かない。また、ラジカルは昇温中に拡散し、会合反応を生じる可能性が高いため、この方法での検出は困難である。

表2に、上記で紹介した従来の検出方法の特徴と、ラジカル反応の情報を得るのに必要な条件をまとめたものを示した。つまり、ラジカルの情報を得るためには、検出感度が高い、かつリアルタイム測定が可能な新しいアプローチの方法が必要ということである。

次章では、模擬星間塵表面におけるラジカル反応の情報を得るために、筆者らが最近新たに開発した、超高感度リアルタイム表面分析装置について紹介する。また、この装置を用いて筆者らが最近行った「ギ酸メチルの効率的な形成経路」の実験 (第5章) について解説する [17]。

表2 従来の実験方法の特徴まとめ、およびラジカル反応の検出に必要な特徴。

	検出感度	リアルタイム測定
赤外吸収分光法	×	○
昇温脱離法	○	×
ラジカル反応検出のための手法	○	○

4. 新規開発した超高感度イオンピックアップアップ実験装置

4.1 イオンピックアップアップ法

以下では、本研究でラジカル反応追跡のための新たな実験手法として採用した、イオンピックアップアップ法 [18, 19] について解説する。この方法では、真空中に設置された試料表面に吸着した中性分子を高感度で質量分析することが可能である。図2aにピックアップ法の概念図を示した。基板に低エネルギー（～17 eV）で照射されたセシウムイオン（Cs⁺）は、表面で散乱する際に、試料最表面の吸着物をイオン分子相互作用により捕獲（ピックアップ）する。ピックアップ物はCs付加イオンを形成し、QMSにて133（Csの質量数）+Xの質量数で検出される。Csはイオン化エネルギーが小さいため、ピックアップのために入射したCs⁺は表面吸着物と電荷移行反応を生じず、

低エネルギーの照射では試料の組成や表面構造にほとんど影響を与えない。また、この方法でピックアップされる表面吸着物の量は吸着物の総量に比べて圧倒的に少ない。そのため、赤外分光法のようにリアルタイム測定が可能である。

この方法の使用例は世界的にも非常に限られており、もともとは平坦な清浄金属表面で主に使われていた手法である [19]。一方、凸凹構造をもつアモルファス氷表面では、ピックアップ物の散乱角が広がるため、感度が劇的に低下する傾向にあった。それゆえ、本稿で紹介するアモルファス氷表面における高感度測定は、著者らのさまざまな改良により初めて可能になったことである [17]。

4.2 新規開発した超高感度表面分析装置

図2bに著者らが開発した装置の外観、図2cに内部の模式図を示す。He冷凍機で～10 Kまで冷却可能なアルミニウム（Al）基板は、真空チャンバーの中心に設置され、内部は真空ポンプによ

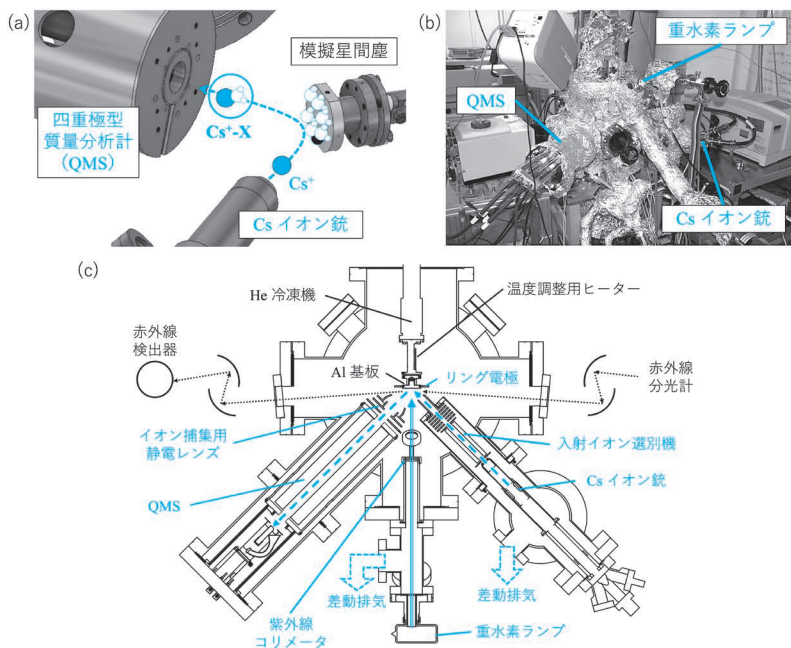


図2 (a) イオンピックアップ法の概念図。QMSで検出された質量数から、Csの質量数133を差し引くことで、中性吸着物の質量数Xを取得できる。(b) 実験装置の外観。(c) 実験装置内部の模式図。破線矢印はCs⁺ビーム、二重線矢印はUV、点線矢印は赤外線を意味する。

り $\sim 10^{-8}$ Paに排気されている。イオンピックアップ法のために、Csイオン銃とQMSが基板に向けて設置される。ラジカル生成のためのUV源として重水素ランプが設置されており、UVフラックスは $\sim 6 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ である。つまり、分子雲の寿命($\sim 10^6$ 年)分に相当するUVが、 ~ 1 - 3 時間で照射されることになる(分子雲のUVフラックスを $\sim 10^3 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ として計算)。QMSの入口に設置されるイオン捕集用静電レンズとAl基板の周りのリング電極は、独自に設計された複数部品の電極で構成されており、試料表面で散乱したイオンを効率的にQMSへと輸送する役割がある。これにより検出感度が劇的に上昇した。

高感度測定では、従来実験では考慮する必要がなかった微量汚染物の影響が重大となり、主な汚染源であるCsイオン銃と重水素ランプに対策を施した。Csイオン銃のイオン化箱内で発生する不純物イオンを除去するため、その下流側には入射イオン選別機を構築した。また、重水素ランプの下流には、UV光子が試料表面のみに照射されるようにUVコリメータを設置した。これにより、UV光が真空槽内壁に照射されて不純物が発生することを防ぐことができる。そして、これら汚染源は、試料を設置したチャンバーから隔離され、真空ポンプによりそれぞれ差動排気される。また、装置全体は、汚染物を減らすために $\sim 60^\circ\text{C}$ で一週間以上ベーキングされる。図2bで、装置全体がアルミホイルで覆われているのは、ベーキング時に熱を均等にするオープン役割である。

模擬氷星間塵として、10 KのAl基板上に H_2O ガスを蒸着することで ~ 10 分子層(ML; $1 \text{ ML} \sim 10^{15} \text{ molecules cm}^{-2}$)のアモルファス氷を生成した。図3に、アモルファス氷表面のイオンピックアップ法で得られた質量スペクトル(ピックアップスペクトル)を黒で示す。 H_2O のピークが質量数151、つまり133(Cs質量数)+18(H_2O

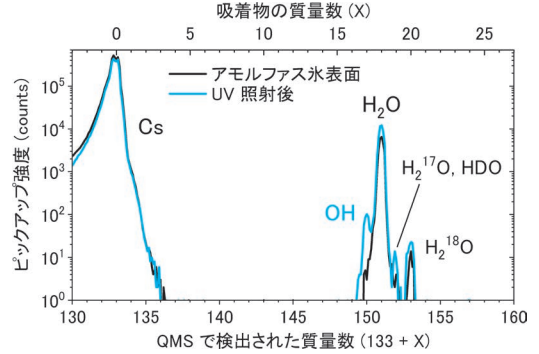


図3 UV照射前(黒)、後(青)のアモルファス氷表面(10 K)のピックアップスペクトル。UV照射前には、質量数151(=133+18)に H_2O のピークを検出。加えて、 H_2O 試料に天然存在比で微量に混入するアイソトポログ、 H_2^{17}O 、 HDO ($\sim 0.04+0.02\%$)および H_2^{18}O ($\sim 0.2\%$)、も検出されている。UV照射後には、質量数150(=133+17)にOHラジカルのピークを明瞭に検出することに成功。

分子質量数)、に検出された。加えて、 H_2O 試料に天然存在比で微量に混入する、 H_2^{17}O および HDO ($\sim 0.04+0.02\%$)、および H_2^{18}O ($\sim 0.2\%$)の検出にも成功している。ラジカル形成のためにUV照射したアモルファス氷のスペクトルを青で示した。 H_2O の光分解で形成したOHラジカルが、質量数150(つまり、133+17)に明瞭に検出できていることがわかる。このようにアモルファス氷表面上のラジカルのような微量吸着物を検出できる装置は極めて限られており、この装置は現状で世界的に有数の感度を誇るといえる。

5. ギ酸メチルの効率的な形成過程の解明

筆者らは前述の装置を用いて、ギ酸メチル(MF; HCOOCH_3)というCOMsの効率的な形成経路について調査した。天文観測で豊富に見つかったMFの存在量を説明する、実験によって裏付けされた効率的な形成過程は未解明であった。筆者らは、星間塵に豊富に存在する H_2O の効果を検討することで、MFの効率的な形成過程

を初めて明らかにした。

5.1 星間空間におけるギ酸メチル

MFは、1975年に星形成領域Sgr B2にて検出されて以来[20]、さまざまな天体で検出されており、H, C, O原子で構成されたCOMs (O原子含有COMs)の中では、最も存在度の高い分子の一つである[21–24]。また、近年、MFは冷たい分子雲でも検出されている[25–28]。

観測されたMFは、C₂H₄O₂構造異性体(分子式は同じだが構造の異なる分子)の中で、グリコールアルデヒド(GA; HCOCH₂OH)および酢酸(AA; CH₃COOH)に比べて圧倒的に存在量が大きく、構造異性体の相対存在度は形成過程によって決まる可能性が高い。MF形成のための材料として有力視されているのが、星間塵表面に豊富に存在するCH₃OHである。CH₃OHは、UVなどのプロセスにより、CH₃OやCH₂OHのラジカルを形成する。そして、これらのラジカルが互いに、または他のラジカル(CH₃やHCOなど)と付加反応することで、種々のCOMsが形成する可能性がある(表3)。それゆえ、CH₃OHを材料として含んだ模擬星間塵試料を使ったシミュレーション実験がこれまで盛んに行われてきた[26–28]。

5.2 模擬星間氷の組成

先行研究では、純固体CH₃OHへの光分解実験[29, 30]や、より現実的な試料としてCOとCH₃OHの2成分氷へのH原子とUVを同時に照射する実験[31]などが行われた。しかし、CH₂OHを材料として形成するCOMs(表3右)が主要に

形成する傾向が得られ、CH₃Oを材料とするMFの形成(反応2など)は非効率であった。



ここで、本研究において筆者らは、氷星間塵の組成で最も主要な分子であるH₂Oの寄与を取り入れることを考えた。

先行実験でH₂Oの寄与を含まない試料が選択されたことは、氷星間塵のモデルに由来する。従来、氷星間塵はアモルファス氷の周りをCO固体の層が完全に覆うモデルが一般的であった。そして、COの水素化(反応1)によりCH₃OHが形成すると、図4左のような層構造となり、この場合CH₃OHはアモルファス氷と隣接しないことになる[32, 33]。しかし、近年、実験から新しいモデルが提案され、このモデルでは、COはアモルファス氷上で島状の構造となり、アモルファス氷は露出している[34, 35]。この場合、CH₃OHは図4右のように形成すると考えられ、アモルファス氷と隣接することとなる。

それゆえ、本研究では、アモルファス氷表面(~10 ML)に吸着したCH₃OH(~0.3 ML)を模擬氷星間塵として採用し、光反応生成物を調べた。

5.3 氷表面に吸着したメタノールの光生成物

UV照射後の模擬氷星間塵(アモルファス氷上のCH₃OH)試料のピックアップスペクトルを図5aに示した。UV照射前から検出されていたH₂O(質量数18)およびCH₃OH(質量数32)に由来

表3 CH₃OHを材料としたCOMs形成実験において、CH₃O(青色)およびCH₂OH(灰色)ラジカルから形成する可能性のあるCOMs一覧。

CH ₃ O 由来	CH ₂ OH 由来
CH ₃ -OCH ₃ (DME)	CH ₃ -CH ₂ OH (EtOH)
HCO-OCH ₃ (MF)	HCO-CH ₂ OH (GA)
CH ₃ O-OCH ₃ (DMP)	HOCH ₂ -CH ₂ OH (EG)
CH ₃ O-CH ₂ OH (MM)	

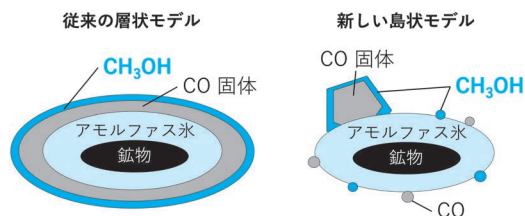


図4 星間塵モデルに依存したCH₃OH形成の比較。左: 従来提案されていた層状モデル。右: 新しく提案された島状モデル。

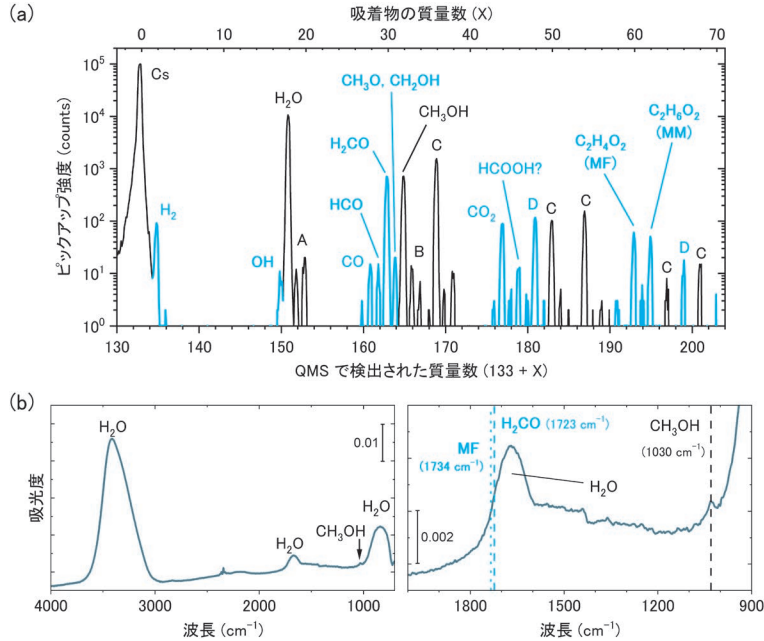


図5 (a) UV照射後のアモルファス氷表面に吸着したCH₃OHのピックアップスペクトル。青で示したピークはUV照射後に出現したもの。A: H₂Oアイソトポログ、B: CH₃OHアイソトポログ、C: H₂OまたはCH₃OH複数ピックアップ、D: H₂COおよびH₂O複数ピックアップ。C₂H₄O₂とC₂H₆O₂は脱離温度からそれぞれMFおよびMMと同定。(b) aと同じ試料の赤外吸収スペクトル。右図は、左図の900-2000 cm⁻¹の拡大図。H₂COの検出すら困難であることがわかる。

表4 C₂H₄O₂およびC₂H₆O₂構造異性体の種類と脱離温度の相対的な関係。

分子式	構造異性体種 (左から脱離温度が小さい順)		
C ₂ H ₄ O ₂	ギ酸メチル	グリコールアルデヒド	酢酸
	HCO-OCH ₃ (MF) [†]	HCO-CH ₂ OH (GA) [†]	CH ₃ COOH (AA)
C ₂ H ₆ O ₂	ジメチルペルオキシド	メトキシメタノール	エチレングリコール
	CH ₃ O-OCH ₃ (DMP)	CH ₃ O-CH ₂ OH (MM) [*]	HOCH ₂ -CH ₂ OH (EG) [†]

*アモルファス氷上CH₃OH (本実験), †純固体CH₃OH [29, 30] での, それぞれの構造異性体における主要生成物。構造異性体種の示式に, CH₃O基は青色, CH₂OH基は灰色で示した。

するピーク (黒) に加えて, UV照射後には新たに, H₂CO (質量数30) など, 青で示した複数の微量生成物に由来するピークが検出された。注目すべきは, OH (質量数17), HCO (質量数29) およびCH₃OまたはCH₂OH (質量数31) のラジカルに対応するピークが検出できていることである。さらに, 質量数60および62に, COMs (それぞれC₂H₄O₂およびC₂H₆O₂) に対応するピークが検出された。参考までに, 図5bに同じ試料

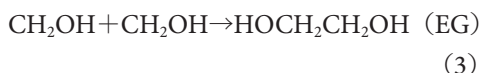
の赤外吸収スペクトルを示す。ラジカルやCOMsなどの検出はもちろん, 生成物の中で最も存在量の多いH₂COでさえ, 赤外吸収法では検出限界以下であることがわかる。

C₂H₄O₂およびC₂H₆O₂には, 表4に示したように, それぞれ構造異性体が3種類存在する。そのため, 質量数のみでは分子種を同定することができない。これらの構造異性体種はそれぞれ脱離温度が異なるため, その性質を用いて生成物の種類

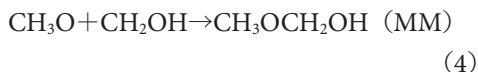
を同定することが可能である。それゆえ、UV照射後の試料を昇温し、生成物のシグナルが消失した（つまり、表面から生成物が脱離した）温度を検出することで、生成物の同定を行った（詳細は[17]参照）。同定の結果を、純固体CH₃OHのUV照射実験の結果[29, 30]とともに、表4に印をつけた。アモルファス氷上のCH₃OHから形成したC₂H₄O₂構造異性体における主要形成物はMFであり、純固体CH₃OHでMFと同程度以上で形成したGAはほとんど検出されなかった。また、C₂H₆O₂構造異性体では、メトキシメタノール（MM; CH₃OCH₂OH）が主要形成物であり、純固体CH₃OHを用いた先行研究で主に形成したエチレングリコール（EG; HOCH₂CH₂OH）はほとんど形成しなかった。

5.4 形成したCOMsの生成経路分析

では、本実験で得られた光生成物が、純固体メタノールの結果と異なるのはなぜだろうか？それは、アモルファス氷の効果であろう。純固体CH₃OHの実験では、C₂H₆O₂構造異性体においてEGが圧倒的に主に形成した。EGは、以下のCH₂OHラジカル同士の付加反応により形成する。



そのため、CH₃OHの光分解は、CH₂OH > CH₃Oと推定された[29]。しかしながら、本実験では、以下の反応で形成すると考えられるMMが卓越的に形成し、EGはほとんど検出されなかった。



つまり、アモルファス氷の効果によりCH₃Oの形成割合が増加したと考えることができる。この原因として考えられるのは、H₂Oの光解離により形成するOHラジカルの寄与である。以下に示す、OHによるCH₃OHからのH原子引き抜き反

応[36, 37]が、CH₃OHの光分解と競合して生じ、CH₃Oの存在量を増加させた可能性が高い。



また、反応3で形成するEGがほとんど検出されないことから、CH₃O > CH₂OHの環境である可能性が高い。

生成経路に関するより詳細な情報を得るために、UV照射中の生成物の収量の時間変化を測定した。図6aに、OH, CH₃O（およびCH₂OH）、MMおよびMFに由来するシグナル強度のUV照射時間変化を示す。これらの振る舞いは、



の順番で逐次的に生成物が生じることを示唆する。つまり、MMはCH₃OおよびCH₂OHから形成しており（反応4）、MFはMMを中間体とし

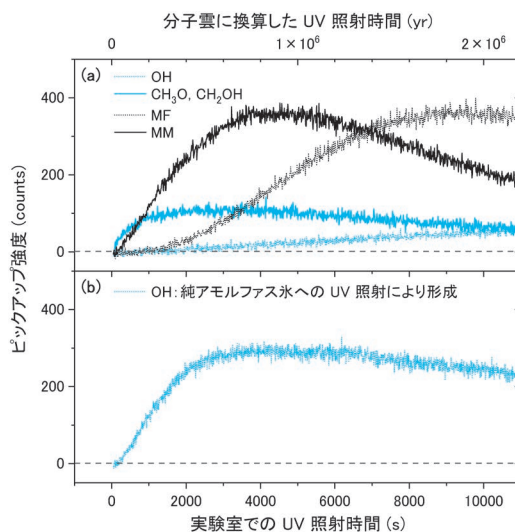


図6 (a) アモルファス氷上のCH₃OH, (b) 純アモルファス氷における、UV照射中の生成物のリアルタイム分析。ラジカルは青（OHは点線、CH₃O, CH₂OHは実線）、COMsは黒（MFは点線、MMは実線）で示した。上横軸は実験のUV照射時間を、分子雲における時間に変換したものである（分子雲のUVフラックスを10³ s⁻¹ cm⁻²と仮定）。

て経由し形成している。また、OHラジカルのシグナルが、特にUV照射時間が短い領域で、ほとんど検出されないことに注目されたい。これは、H₂Oの光解離により形成したOHラジカルがCH₃OHとの反応5により、速やかに消費されることと整合的である。実際に、純アモルファス氷へのUV照射実験（反応5によるOH消費がない）では、OHラジカルはUV照射後に速やかに検出された（図6b）。これは、反応5が効率的に生じた強い証拠と言える。

また、反応経路6におけるMMを中間体としたMFの形成は、MMの光分解である可能性が高い。これを確かめるためにAl基板へのMMへのUV照射実験を行った結果、MMは効率的にMFへ変換された。つまり、MMの光分解は、MFを効率的に形成することがわかった。

5.5 天文学的意義

本実験は、アモルファス氷の効果を考慮したことで、CH₃OHからMFを効率的に形成する経路を初めて実験的に示した。図7aに示したのは、本実験と先行研究 [29-31] から得られたMFと他のCOMs (GA, EGおよびMM) の相対存在量比を、星形成領域の電波天文観測（気相）の結果 [21-23, 38-40] と比較したものである（分子雲ではGA, EGおよびMMは未検出）。黒斜線で示した領域は先行研究の結果 [29-31] であり、実験条件に依存して様々である値をまとめたものである。青縦線で示した領域が本研究で得られた結果である。EGおよびGAは、本研究では検出されなかったため、MFに対して一桁以下の存在量とした。MMは、分子雲の寿命（~1-2×10⁶年）に対応するUV照射量での存在量比を採用した（図6aの上横軸参照）。本実験結果は、アモルファス氷を含まない実験に比べて、天文観測結果と比較的よい一致を示す傾向であることがわかる（ただし、星形成領域の気相COMs存在分布が、分子雲の寿命付近での星間塵上のCOMs存在分布を反映するという仮定のもとの比較である）。

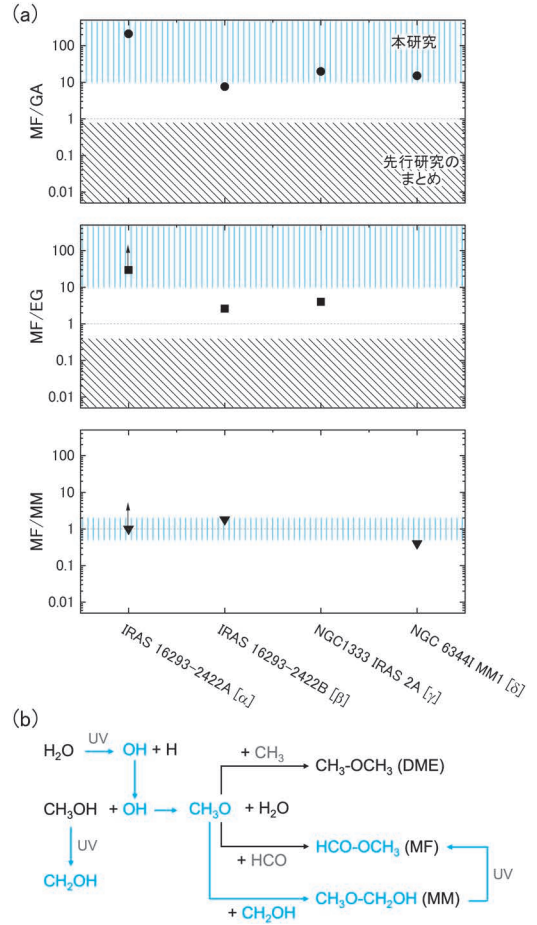


図7 (a) MFと他のCOMsの相対量比較 (α: [21], β: [21, 22, 38], γ: [39], δ: [23, 40]). 青縦線の領域は本実験結果, 黒斜線の領域は先行研究 [29-31]の値のまとめ. 文献[17, 31]を参考に作成. EGとGAは本実験では検出されなかったため、MFより一桁以上小さいとした. (b) 実際の星間塵環境を想定した反応図. 青が本実験で主に検出された経路.

本実験では、反応5による効率的なCH₃O形成の後、MMを介してMFが形成するという経路が効率的であった（図7bの青矢印）。本実験において採用した試料（アモルファス氷上CH₃OH）では、HCOの形成が非効率であるためその寄与は小さかったが、実際の星間塵環境では、HCOやCH₃ラジカルも豊富に存在することが期待される。そのため、MFはHCOとCH₃O（反応2）か

らも形成され、また、天文観測でMFと同程度で豊富に検出されるジメチルエーテル (DME; CH_3OCH_3) も、 CH_3 と CH_3O の反応により効率的に形成されると推測できる (図7bの黒矢印)。つまり、 CH_3OH がアモルファス氷と隣接する星間塵モデルは、実際の星間塵環境下において、天文観測で得られたMFやDMEの豊富な存在量を説明するのに有効に働く。

一方で、数値シミュレーション研究では、MFの効率形成を説明したモデルが、いくつか提案されている [10-12, 41]。ただし、反応経路、反応速度定数、化学脱離による脱離速度など、信頼性の高いモデルを構築するための詳細な情報が不十分であるため、それらの数値シミュレーションはまだ決定的なものではない。また、本実験ではアモルファス氷上の CH_3OH という系からの効率的なMF形成を報告したが、実際の星間塵環境ではMFが効率的に形成しない固体 CH_3OH も混在するはずである。それゆえ、最終的なMFの収量はそれら複数の寄与の競合で決まることになるだろう。

6. まとめと今後の展望

本稿では、星間空間におけるCOMs形成において重要な、アモルファス氷表面のラジカル反応を調べることができる新規開発の装置を紹介した。この装置によるアモルファス氷表面での超高度測定は、筆者らのさまざまな改良により成し得たことである。また、この装置を用いて、星間環境に豊富なMFの形成には、アモルファス氷の光分解により形成したOHラジカルが鍵となることを明らかにした。

本実験では、10 Kという環境でもCOMsが形成した。本試料のように CH_3OH が微量に (~0.3 ML) しか存在しない環境で、 CH_3O と CH_2OH が会合する (MM形成) ためには、どちらかのラジカルの拡散が必要だろう。しかし、依然として10 KでのH原子以外のラジカルの拡散メカニズムを特定するには至っていない。ただし、最近の

我々の研究では、反応5により形成した CH_3O ラジカルが、反応熱を使った過渡的な拡散などにより、10 Kであっても逐次的な反応を生じることを示唆する結果が得られ始めている [37]。

本稿では紹介できなかったが、この手法を用いることで、ラジカル反応の分岐比 [37] など、これまで実験では詳細に研究できなかったような領域にまで、踏み込めるようになってきた。また、今後、N原子を含有する生体に関連するようなより複雑なCOMsの形成メカニズムの調査など、星間化学関連研究におけるブレイクスルーとなるような様々な研究の進展が期待できるだろう。

最後に、筆者らの研究グループでは、本手法の他にも、光刺激脱離-共鳴多光子イオン化 (PSD-REMPI) 法という独自に開発した検出法を用いて、低温氷表面での原子やラジカルの振る舞いに関する研究を進めている。この手法は、本手法とは異なる特徴を有したラジカル検出法であり、H原子をはじめ、最近ではOHラジカルやC原子に関する、拡散などのこれまで未知であった情報を明らかにすることに成功している。この手法を用いた研究に関しては、これまでの北海道大学低温科学研究所の研究グループによる文献 ([3, 4, 42, 43] など) を参照されたい。

謝辞

本研究は、JSPS科研費JP17H06087, 20J21681による助成を受けた。本研究を進めていく上で、北海道大学低温科学研究所の香内晃名誉教授および宇宙物質科学・低温ナノ物質科学研究グループの皆様たいへんお世話になった。また、新しい装置の構築にあたっては同研究所の技術部から多大な支援を受けた。この場を借りて御礼申し上げます。最後に、本稿執筆の機会を与えてくださった、編集長の津村耕司氏、紹介して頂いた下西隆氏に、感謝の意を表す。

参考文献

- [1] 坂井南美, 2020, 低温科学, 78, 219
 [2] 大屋瑠子, 大小田結貴, 2022, 天文月報, 115, 242
 [3] 渡部直樹, 香内晃, 羽馬哲也, 日高宏, 大場康弘, 千貝健, 2012, 表面科学, 33, 662
 [4] Hama, T., & Watanabe, N., 2013, Chem. Rev., 113, 8783
 [5] Tielens, A. G. G. M., 2021, Molecular Astrophysics (Cambridge University Press), 424
 [6] Watanabe, N., & Kouchi, A., 2002, ApJ, 571, L173
 [7] 渡部直樹, 白木隆裕, 香内晃, 天文月報, 2004, 97, 101
 [8] Öberg, K. I., 2016, Chem. Rev., 116, 9631
 [9] Garrod, R. T., & Herbst, E., 2006, A&A, 457, 927
 [10] Chang, Q., & Herbst, E., 2016, ApJ, 819, 145
 [11] Shingledecker, C. N., et al., 2018, ApJ, 861, 20
 [12] Jin, M., & Garrod, R. T., 2020, ApJS, 249, 26
 [13] Öberg, K. I., et al., 2008, ApJ, 678, 1032
 [14] Garrod, R. T., et al., 2007, A&A, 467, 1103
 [15] Dartois, E., et al., 2015, A&A, 576, A125
 [16] Oba, Y., et al., 2018, Nat. Astron., 2, 228
 [17] Ishibashi, A., et al., 2021, ApJ, 921, L13
 [18] Hang, S.-J., et al., 2001, Bull. Korean Chem. Soc., 22, 883
 [19] Kang, H. 2011, Bull. Korean Chem. Soc., 32, 389
 [20] Brown, R. D., et al., 1975, ApJ, 197, L29
 [21] Manigand, S., et al., 2020, A&A, 635, A48
 [22] Jørgensen, J. K., et al., 2018, A&A, 620, A170
 [23] El-Abd, S. J., et al., 2019, ApJ, 883, 129
 [24] Mininni, C., et al., 2020, A&A 644, A84
 [25] Öberg, K. I., et al., 2010, ApJ, 716, 825
 [26] Bacmann, A., et al., 2012, A&A, 541, L12
 [27] Jiménez-Serra, I., et al., 2016, ApJ, 830, L6
 [28] Soma, T., et al., 2018, ApJ, 854, 116
 [29] Öberg, K. I., et al., 2009, A&A, 504, 891
 [30] Paardekooper, D. M., et al., 2016, A&A, 592, A67
 [31] Chuang, K.-J., et al., 2017, MNRAS, 467, 2552
 [32] Boogert, A. C. A., et al., 2015, ARA&A, 53, 541
 [33] Cuppen, H. M., et al., 2017, SSRv, 212, 1
 [34] Kouchi, A., et al., 2021, MNRAS, 505, 1530
 [35] Kouchi, A., et al., 2021, ApJ, 918, 45
 [36] Shannon, R. J., et al., 2013, NatCh, 5, 745
 [37] Ishibashi, A., et al., 2024, ApJ, 960, 90
 [38] Jørgensen, J. K., et al., 2016, A&A, 595, A117
 [39] Coutens, A., et al., 2015, A&A, 576, A5
 [40] McGuire, B. A., et al., 2017, ApJ, 851, L46
 [41] Balucani, N., et al., 2015, MNRAS, 449, L16
 [42] Tsuge, M., & Watanabe, N., 2023, Proc. Jpn. Acad., Ser. B 99, 103
 [43] Tsuge, M., et al., 2023, Nature Astron., 7, 1351

Molecular Evolution to Complex Organic Molecules on Interstellar Dust Surfaces—A New Experimental Approach—

Atsuki ISHIBASHI, Hiroshi HIDAKA, Yasuhiro OBA and Naoki WATANABE

Institute of Low Temperature Science, Hokkaido University, N19W8, Kita-ku, Sapporo, Hokkaido 060-0819, Japan

Abstract: Radical behaviors on ice dust surface play important roles in the formation of complex organic molecules in interstellar space. However, because of technical difficulties, information of ice-surface processes of radicals is limited. Therefore, we newly developed a highly sensitive apparatus for radical analysis on ice surfaces. Using this, we revealed a key role of OH radical in an efficient formation pathway of methyl formate which is abundant in various interstellar objects.