

分子雲における化学進化

鉄寄 賢太

北海道大学理学部地球科学科 (地球物理学科目) 惑星物理学研究室

CHEMICAL EVOLUTION IN MOLECULAR CLOUD

Kenta Tetsuzaki

Department of Earth Sciences, Faculty of Science, Hokkaido University

平成 18 年 3 月 24 日

要旨

本論文は分子雲の物理的性質、化学的性質をみてどのような物理的、化学的過程が起こっているかについて関連した文献をまとめたものである。

分子雲は星間物質の中でも特に密度の高い領域のことを指し、そこから恒星や惑星系が誕生する。つまり分子雲は星誕生の第一段階とも言える

分子雲の特徴はまず第一にガスに多様な分子が存在することである。その中には有機物も含まれており、その後の生命の起源に深く関わったかもしれない。また、第二の特徴は、分子雲のある分子の D/H 比は宇宙の D/H 比と比較すると著しく高くなっていることである。この二つの特徴的な性質はイオン分子反応により説明することが出来る。分子雲の環境下ではイオン分子反応の反応率が中性分子同士の反応の反応率よりもはるかに速くなる。イオン分子反応のメカニズムについては付録で触れた。

また分子雲の塵粒子は主にシリケートと H_2O の氷を核にしている。その塵粒子における表面反応は H_2 分子の生成の大半を担っている。

目次

1	はじめに	5
2	分子雲の物理的、化学的性質	6
2.1	分子雲の物理的性質	6
2.2	分子雲の化学的性質	6
2.2.1	分子雲の元素組成	6
2.2.2	ガスの分子組成	8
2.2.3	塵粒子の組成	10
2.2.4	D/H 比	12
3	分子雲の化学進化	13
3.1	ガスの化学進化	13
3.1.1	イオン分子反応	13
3.1.2	表面反応	16
3.1.3	同位体交換反応	18
3.2	塵粒子での化学進化	19
3.2.1	熱過程	19
3.2.2	紫外線による光分解	20
4	結論	21

5	付録	22
5.1	イオン分子反応	22
6	参考文献	25
7	謝辞	26

1 はじめに

銀河系内の星間空間ではさまざまな物理、化学過程が起こっている。その星間空間で密度の高い分子雲から恒星や惑星系が生まれる。すなわち分子雲が我々の太陽系や他の惑星系の起源となっていると考えることが出来る。近くの分子雲の観測によって得られた結果には分子雲は二つの特徴を持っていることが示されている。分子雲の特徴は星形成の次の段階である原始太陽系星雲の特徴や隕石、彗星に見られる特徴に大きく影響していると考えられている。そのため分子雲は、どのようにして二つの特徴を持つことが出来たのかを理解することが、地球など、惑星の化学組成の起源を理解することになる。本論文は分子雲の特徴がどのような化学進化をたどったのかを考えていくものである。

2 分子雲の物理的、化学的性質

2.1 分子雲の物理的性質

この節では分子雲の物理的性質について記述する。分子雲とは星間物質の中でも特に密度の濃い領域である。星の光が内部まで届かないため分子雲では水素はイオン化されず分子の状態で存在している。そのため分子雲と呼ばれる。H₂ や He を主成分とし温度は 10K ~ 50K、密度は 10³ ~ 10⁶ 個/cm³ である。温度、密度ともに大きなむらがあり密度の特に濃い部分は分子雲コアとよばれ、その集積により恒星と惑星系が生まれる。分子雲の大きさは 100pc (1pc=3×10¹⁸cm=2×10⁵AU) に及ぶものまであり、総質量は典型的な分子雲では太陽質量の 100 倍から 10000 倍である。また巨大分子雲と呼ばれているものは総質量が太陽質量の 100000 倍にも達するものがある。分子雲には宇宙線によるイオン化が起こっているためイオン分子も多く存在している。

また、分子雲には塵粒子が存在する。その質量は総質量のおよそ 1% で、大きさは半径が 0.05~0.10μm 程である。

2.2 分子雲の化学的性質

2.2.1 分子雲の元素組成

分子雲ガスの元素組成を太陽の元素組成¹と比較したのが図 1 である。太陽の元素存在度と比べていくつかの元素の存在度が非常に大きく減少している。このように減少している元素は固体粒子としてガスから取り除かれていると考えられる。たとえば、チタンは 1000 以上も減っている。これは、難揮発性元素であるチタンが塵粒子を形成しているために減っている。珪素、マグネシウム、鉄、酸素、炭素などの主要元素の減少も同様に説明される。ケイ素や酸素はマグネシウムや鉄とシリケート (ケイ酸塩) を形成し、また、鉄は自身で固体粒子を形成する。炭素はシリコンカーバイド (SiC) やグラファイト (C) を形成する。

このように重元素の多くは塵になっているため量を見積もることは難しい。

¹太陽系の 99% の物質は太陽に集中している。そのため太陽の元素組成は太陽系全体の組成をあらわすと考えられる。太陽はありふれた星のひとつであるのでその組成は我々の銀河の元素組成を近似する。

図 1: へびつかい座への視線上の二つの分子雲ガスと太陽の元素存在度の比較 (Felderman *et al.* 1993) :分子雲ガスと太陽のそれぞれの元素の量の対数の差を示している

2.2.2 ガスの分子組成

図 2: オリオン分子雲のスペクトル (Blake *et al.*, 1987)

分子雲に含まれる分子のほとんどが H_2 である。その次に多いのは CO である。しかし、 mm 波の回転スペクトルで最近観測されたオリオン分子雲のスペクトル図(図 2)を見ると複雑な分子も多く見ついている。表 1 には分子雲で発見された分子を列挙する。 C_2H といったラジカルは反応速度が速く、地球ではすぐに反応して違う分子になってしまうのだが分子雲はそれに比べて密度が低いので反応せずにそのままの状態で存在している。

表 1: 分子雲ガスの多様な分子 (Irvine and Knacke, 1989)

水素化物、酸化物、硫化物、ハロゲン化物				
H ₂	CO	NH ₃	CS	NaCl
HCl	SiO	SiH ₄	SiS	AlCl
H ₂ O	SO ₂	CC	H ₂ S	KCl
	OCS	CH ₄	PN	AlF
	HNO?			
ニトリル、アセチレンなど				
HCN	HC≡C-CN	H ₃ -C≡C-CN	H ₃ C-CH ₂ -CN	H ₂ C=CH ₂
H ₃ CCN	H(C≡C) ₂ -CN	H ₃ C-C≡CH	H ₂ C=CH-CN	HC≡CH
CCCO	H(C≡C) ₃ -CN	H ₃ C-(C≡C) ₂ -H	HNC	
CCCS	H(C≡C) ₄ -CN	H ₃ C-(C≡C) ₂ -CN?	HN=C=O	
HC≡CCHO	H(C≡C) ₅ -CN		HN=C=S	
H ₃ CNC				
アルデヒド、アルコール、エーテルなど				
H ₂ C=O	H ₃ COH	HO-CH=O	H ₂ CNH	
H ₂ C=S	H ₃ C-CH ₂ -OH	H ₃ C-O-CH=O	H ₃ CNH ₂	
H ₃ C-CH=O	H ₃ CSH	H ₃ C-O-CH ₃	H ₂ CNC	
NH ₂ -CH=O	(CH ₃) ₂ CO?	H ₂ C=C=O		
環状分子				
C ₃ H ₂	SiC ₂	C ₃ H		
イオン				
CH ⁺	HCO ⁺	HCNH ⁺	H ₃ O ⁺	
HN ₂ ⁺	HOCO ⁺	SO ⁺	HOC ⁺	
	HCS ⁺		H ₂ D ⁺	
ラジカル				
OH	C ₃ H	CN	HCO	C ₂ S
CH	C ₄ H	C ₃ N	NO	NS
C ₂ H	C ₅ H	H ₂ CCN	SO	
	C ₆ H	HSiCC or HSCC		

2.2.3 塵粒子の組成

図 3: W33A 方向の赤外線スペクトル (Langer *et al.*, 2000)

塵粒子は光を吸収、散乱する。この光学的過程の有効断面積は一般に波長が短くなるほど増加するので、短波長の光ほど選択的に弱められる。そのため、雲を通して星を赤外線で観測したとき、星の色が変化して見える。

また、塵粒子は種類によって吸収する波長の長さが違う。そのため、塵粒子がどの吸収帯を持つかで、塵粒子の組成を決定することができる。図 3 は W33A を赤外線で観測したスペクトル図である。スペクトルのフラックスが弱くなっているところが塵粒子の存在を示す。図よりシリケートと H_2O の氷が主な塵粒子の核であることが示されている。

難揮発性物質

難揮発性物質で粒子の核を作っているのは主にシリケートである。シリケートは Si-O 結合で $9.8\mu\text{m}$ 、Si-O-Si 結合で $18\mu\text{m}$ の吸収帯を持ち、図3を見るとそれぞれの吸収帯でスペクトルが大きく吸収されていることがシリケートの存在を示している。

揮発性物質

表 2: 揮発性物質の吸収スペクトル帯 (Irvine and Knacke, 1989)

成分	スペクトル
H ₂ O	3.07, 6.0, 12 μm
CO	4.67 μm
XCN,XNC	4.62 μm
C ₃ ,CN	4.9 μm
NH ₃	2.97 μm
H ₂ S	3.9 μm
XS	4.9 μm

粒子の核を作っているのは主に H₂O の氷である。それは H₂O の吸収帯でスペクトルが大きく吸収されているからである。また、さまざまな炭化物の特徴が図3にあらわれている。これは分子雲のガスに存在する分子と比較するとなかでも突出しているのは 4.67 μm の CO、4.27 μm の ¹²CO₂ である。4.62 μm の吸収はまだ解かかっていないが、CN と結合したイオン、または分子と関連している (XCN)。固体の NH₃ は 2.95 μm に吸収帯を持つがそれは H₂O の氷が強い吸収帯を持つので見つけることが難しい。

2.2.4 D/H 比

表 3: 分子雲に存在する分子の D/H 比 (Irvine and Knacke, 1989)

分子	存在比
DCN / HCN	0.002-0.02
DCO ⁺ / HCO ⁺	0.004-0.02
N ₂ D ⁺ / N ₂ H ⁺	-0.01?
DNC / HNC	0.01-0.04
NH ₂ D / NH ₃	0.003-0.14
HDCO / H ₂ CO	-0.01
C ₂ D / C ₂ H	0.01-0.05
DC ₃ N / HC ₃ N	-0.02
DC ₅ N / HC ₅ N	0.02
C ₃ HD / C ₃ H ₂	0.03-0.15

分子雲の大きな特徴のひとつは水素に特に大きな同位体分別が見られるということである。宇宙全体の平均的な D/H 比は $(0.8 \sim 2) \times 10^{-5}$ であるのに対して、表 3 に示されているように分子雲に存在する分子の D/H 比はそれよりも 2~3 桁も高い。

また、隕石や彗星の D/H 比は分子雲程ではないが、宇宙全体の平均値よりも高い。これは、分子雲の同位体分別が起源となり、原始太陽系星雲で部分的に保存されるためであろう。

3 分子雲の化学進化

3.1 ガスの化学進化

3.1.1 イオン分子反応

分子雲は地球大気と比較して著しく低温、低密度の環境である。そのため中性分子同士の衝突頻度は小さくそれらの化学反応は起こりにくい。しかし、イオン分子反応では反応断面積が中性分子同士の反応のときよりも著しく大きく、活性化エネルギーをあまり必要としない。そのため、分子雲ではイオン分子反応が重要な化学反応となっている。イオン分子反応のメカニズムについては付録で説明する。ここでは分子雲で起こっているイオン分子反応はどのような反応経路で多様な分子が生成するかを説明する。

まず宇宙線により最も存在量の多い H_2 分子²がイオン化され H_2^+ になる。



ここで生成された H_2^+ を出発点の1つとして複雑な分子が作られていく。

たとえば水は次の反応で生成される。



また、CO や CO_2 は図4の反応経路で生成される。

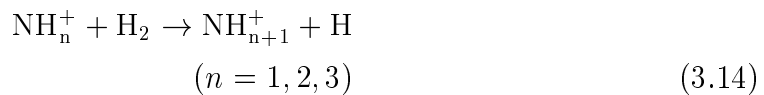
² H_2 分子の生成については後述する

図 4: 酸化物の化学反応ネットワーク (van Dishoeck *et al.*, 1993)

もう少し重い分子である、 CH_4 、 C_2H_2 、 C_2H_4 などの炭化物は次の反応で生成される。



また、 NH_3^+ 、 NH_3 、 HCN はそれぞれ次の反応で生成される。



このような一連の反応で分子雲に存在する多様な分子が生成されている。これらの反応式に共通する性質として、全ての反応式の右辺が二つの分子からなることがあげられる。これは反応によって開放されるエネルギーを生成分子の並進エネルギーとして捨てるためである。また、分子雲の内部放射が生成された分子を解離させるほど強く無い。そのため生成されたさまざまな分子が比較的安定に存在できる。

3.1.2 表面反応

分子雲に存在する塵のダスト粒子の表面では水素化や酸化が起きている。分子雲のガスの大部分を占める水素分子の生成はとても重要な過程である。

H₂ は H 原子同士の気相反応で一部生成される。



しかしこの 2 体反応は開放された生成エネルギーの行き場がないため、反応率は極めて低い。

一方、ダスト表面での H₂ 生成は



という反応式記述される。この場合は生成エネルギーをダストの表面に捨てる(ダストを加熱する)ことができる。したがって反応率は高くなり、H₂ の生成に関しては表面反応が気相反応に卓越する。

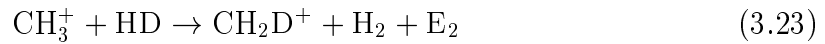
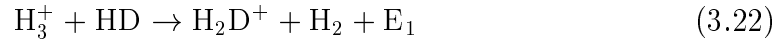
3.1.1 に述べたようにイオン分子反応でも比較的重い分子は生成されるが表面反応によっても生成される。それらの分子の生成は存在度の高い CO を出発点とする。まず、CO が水素化され HCO ラジカルが生成される。その HCO ラジカルが水素化されホルムアルデヒド H₂CO となり、これがさらに水素化されメタノールが生成される。一方、HCO ラジカルは N 原子とも反応し NCHO となり、さらに二重に水素化されると HCONH₂ が生じる。NCHO は異性化され安定な HNCO に変化する経路もある。

粒子の表面ではさまざまな反応が起こり CO を出発点としてさまざまな有機物が生成されるのである。

図 5: 粒子表面での化学反応ネットワーク (Tielens and Hagen, 1982)

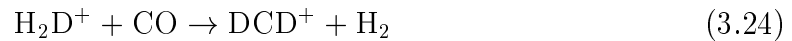
3.1.3 同位体交換反応

2.2.4 で示された高い D/H 比は同位体交換反応により説明できる。同位体交換の代表的なメカニズムとして、以下に示す 2 つのイオン分子反応が挙げられる。



この二つの反応は発熱反応 (生成エネルギー $E_1=0.46\text{kcal/mol}$, $E_2=0.74\text{kcal/mol}$) なので分子雲のように低温下 (10K ~ 100K) では反応では平衡は右側に偏る。

次の例に示すように H_3^+ はイオン分子反応の中心となるものなので、分別された H_2D^+ を通してさらに重たい分子が高い D/H 比を持つことになる。



(3.23)、(3.24) の化学平衡を仮定すると D/H 比は次式から求められる。

$$\frac{[\text{H}_2\text{D}^+]}{[\text{H}_3^+]} = \frac{[\text{HD}]}{\text{H}_2} e^{E_1/RT} = 2fe^{E_1/RT} \quad (3.25)$$

$$\frac{[\text{CH}_2\text{D}^+]}{[\text{CH}_3^+]} = \frac{[\text{HD}]}{\text{H}_2} e^{E_2/RT} = 2fe^{E_2/RT} \quad (3.26)$$

ここで $f=1.6 \times 10^{-5}$ で系全体の D/H 比である。

実際に計算してみると $\frac{[\text{H}_2\text{D}^+]}{[\text{H}_3^+]} \simeq 2e^{4.8}f$ となりこの化合物の D/H 比が系全体の D/H 比の平均値を大きく上回る。

3.2 塵粒子での化学進化

3.2.1 熱過程

表 4: 昇華点 (Langer *et al.*, 2000)

分子	実験値の昇華点	分子雲コアでの昇華点
N ₂	22	13
O ₂	22	13
CO	25	16
CH ₄	30	18
CO ₂	83	50
NH ₃	95	55
CH ₃ OH	140	80
H ₂ O	150	90

分子雲に存在する揮発性元素の氷の塵粒子が熱され、昇華点に近づくと熱された塵粒子からの脱ガスが起こる。さまざまな分子の氷の昇華する温度は実験によって示されているが、タイムスケールの違いから星間の場合はそれよりも若干低くなる。氷に2種類の分子が混ざっているときはそれぞれが昇華点が違うため昇華する時にアモルファスからの変形が起こる。たとえば CO/H₂O=1/2、CO₂/H₂O=1/1 の氷では CO と CO₂ がそれぞれ 25K、85K 付近で H₂O よりも先に放出される。CO や CO₂ が先に放出されるとアモルファスだった氷が規則正しい H₂O の立方晶型やクラスレートに変形する。変形した H₂O の立方晶型やクラスレートが放出しきっていない CO や CO₂ を取り込む。そのため昇華点を超えても CO や CO₂ はわずかに存在することが出来る。

3.2.2 紫外線による光分解

3.1.2 で述べたものと同種の化学反応が紫外線の光分解によっても起こっている。 H_2O 、 CO 、 NH_3 、 CH_4 などを含む氷に紫外線が当たり光分解が起こる。光分解によりラジカル (H 、 O 、 OH 、 N 、 NH 、 NH_2 、 C 、 CH 、 CH_2 、 CH_3 など) が生成される。これらのラジカルはラジカル同士で、または親分子と反応し H_2O_2 、 N_2H_2 、 N_2H_4 、 CO_2 などの分子と HCO 、 HO_2 、 C_2H_3 などのラジカルを生成する。 CO を含む化合物では HCO を通して H_2CO 、 HCOOH 、 HCONH_2 、 HCOCH_3 のような分子を作る。

CH_3OH が光分解するとホルムアルデヒド (CH_2O) が生じる。ホルムアルデヒドはさらに熱的に重合、特に NH_3 が存在するところではポリオキシメチレン (POM) が出来る。また、 CH_3 ラジカルがホルムアルデヒド中の二重結合性の O と反応すると、 CH_3OCH_3 を生成する。同じようにホルムアルデヒドと CO_2 が反応すると CH_3OCHO を生成する。

4 結論

分子雲の気相には多様な分子が存在している。それらは、軽い分子同士がイオン分子反応することによって生成されたものである。そこで出来た多様な分子には有機物も含まれており、その有機物は生命の起源に関わっているということが考えられる。一方、分子雲の塵粒子についてはまだわかっていないことが多い。表面反応によって H_2 が主に生成されていたり、また、宇宙全体の D/H 比よりも高い D/H 比をもつ分子雲の性質もイオン分子反応による同位体交換である。分子雲の高い D/H 比は、隕石や彗星の D/H 比が宇宙全体の D/H 比よりも高いことの起源になっている。しかし、惑星が形成されるまでには分子雲での化学進化だけでなくさらにその次の段階である原始太陽系星雲での化学進化やそれ以降の化学進化を考えていくことが必要になってくる。

5 付録

5.1 イオン分子反応

イオン分子反応とはイオンと中性分子間の化学反応である。イオンは原子や分子を分極させる。それによるクーロン力により中性分子間よりも衝突断面積が大きくなる。そのため、中性分子同士の反応に比べイオン分子反応は起こりやすい性質がある。

図 6: 粒子の螺旋軌道 (Dyson and Williams, 1997)

イオンは

$$V(r) = -\frac{\alpha e^2}{8\pi\epsilon_0 r^4} \quad (5.27)$$

で表される誘起クーロンポテンシャルで誘起双極子をひきつける。ここで α は分極率、 e は電荷、 ϵ_0 は真空の誘電率、 r はイオン分子と中性分子間の距離である。古典的な軌道の理論によると r^{-4} に比例するポテンシャルエネルギーの下では衝突のパラメータが十分小さい場合に一方の粒子に固定した座標系からみるともう一方の粒子は螺旋軌道で (図 6) 近づいていく。

図 7: 粒子の衝突断面積 (Su *et al.*, 1997)

(5.25) 式に角運動量による反発ポテンシャルを加えたものがこの系の有効ポテンシャルとなる。

$$V_{eff} = -\frac{\alpha e^2}{8\pi\epsilon_0 r^4} + \frac{L^2}{2\mu r^2} \quad (5.28)$$

$$L = \mu v_0 b \quad (5.29)$$

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \quad (5.30)$$

ただし μ は換算質量、 v_0 は初速、 b は衝突断面積の半径である。角運動量保存により L は一定である。

この式を見ると粒子間での距離が遠いときは反発力が支配し距離が短くなると誘導力が支配するということがわかる。その二つが釣り合う臨界距離を r_c とすると r_c は次の方程式を解くと求めることができる。

$$\frac{dV_{eff}(r)}{dr} = 0 \quad (5.31)$$

(5.29) 式を解くと

$$r_c = \frac{e}{L} \sqrt{\frac{\alpha\mu}{2\pi\epsilon_0}} \quad (5.32)$$

となる。 $r = r_c$ のときは全エネルギーが運動エネルギーに変わらなければいけないので、

$$E_c = V_{eff}(r_c) = \frac{\pi\epsilon_0 L^4}{2\alpha\mu^2 e^2} = \frac{\mu v_0^2}{2} \quad (5.33)$$

となる。(5.27)、(5.30) 式を用いると、

$$b_c = \left(\frac{\alpha e^2}{\pi\epsilon_0 \mu v_0^2} \right)^{1/4} \quad (5.34)$$

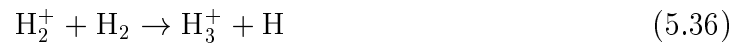
となりこれが衝突断面積の半径の臨界値となる。

ここで速度に依存する衝突パラメーターの臨界値 b_c を用いて反応速度定数を求めると

$$k_2 = k_L = v_0 \pi b_c^2 = e \left(\frac{\alpha \pi}{\epsilon_0 \mu} \right)^{1/2} \quad (5.35)$$

となり温度には依存していない。これはイオン分子反応のランジュバン定数として知られている。

たとえば



の反応で計算してみると

$$k = 2.1 \times 10^{-9} \quad \text{cm}^3/\text{s}^{-1} \quad (5.37)$$

となる。一方、中性分子同士の衝突反応



での反応速度定数は温度に依存しており、分子雲の温度で計算することは極めて難しい。そのため室温で計算すると

$$k = 10^{-17} \quad \text{cm}^3/\text{s}^{-1} \quad (5.39)$$

となり、上で示したイオン分子反応の反応速度定数をはるかに大きくなる。

6 参考文献

- 相川祐理, 2005, 日本惑星科学会誌, 『遊星人』, Vol.14, No.4, 168-174
- Blake, G. A., Sutton, E. C., Masson, C. R., and Phillips, T. G. 1987, *Astrophysical Journal*, **315** 621-645
- Federman, S. R. *et al.* 1993, *Astrophysical Journal*, **413** L51
- J. E. Dyson and D. A. Williams, 1997, *The Physics of Interstellar Medium*, Manchester University Press, 165pp
- Lyman Spitzer, Jr., 1978, *Physical Processes in the Interstellar Medium*, John Wiley & Sons, Inc. (高窪啓弥訳, 1980, 星間物理学, 共立出版, 319pp)
- 松井孝典, 永原裕子, 藤原顕, 渡邊誠一郎, 井田茂, 阿部豊, 中村正人, 小松吾郎, 山本哲生, 1997: 比較惑星学, 岩波講座地球惑星科学 12, 岩波書店, 478pp
- Su, T., and Bowers, M. T., 1979: *Gas Phase Ion Chemistry*, Academic Press, **1**, 83pp
- Tielens, A. G. G. M. and Hagen, W. 1982: *Astron.Astrophys.*, **114**, 245-260
- van Dishoeck, E. F., Blake, G. A., Draine, B. T., and Lunine, J. I., 1993: *Protostars and Planets III*, University of Arizona Press, 163-241
- W. M. Irvine, and R. F. Knacke, 1989: *Origin and Evolution of planetary and Satellite Atmosphere*, The University of Arizona Press, 3-34
- William D. Langer, Van Dishoeck, *et al.* 2000: *PROTOSTARS AND PLANETS IV*, The University of Arizona Press, 29-51
- Yuk L. Yung and William, B.DeMore, 1999: *Photochemistry of Planetary Atmosphere*, Oxford University Press, chapter 3, 4

7 謝辞

この論文を作成するにあたり沢山の人にお世話になりました。

特に倉本圭助教授には言葉にできないくらい感謝しています。常に締め切りにおわれている私の味方になって頂き、私を支えてくれました。そして惑星科学のみならず研究に対する物の考え方や捉え方を教えて頂きました。心から感謝しています。

また、中神雄一さんには研究の合間にお忙しい中いろいろな話をして頂き面倒を見てくれました。そして、光田千紘さんには論文をチェックして頂き、有益なコメントを頂きました。最後に、惑星物理学研究室及び地球流体力学研究室の先輩方や同期のみなさんには研究面や精神面で励ましていただき大変お世話になりました。

僭越ながらこの場を借りて感謝の意を述べさせていただきます。ありがとうございました。