

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 20 日現在

機関番号：10101

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24740362

研究課題名(和文) 星間塵表面におけるアンモニア分子の重水素濃集過程の解明と分子雲温度推定への応用

研究課題名(英文) Elucidation of the mechanism of deuterium enrichment for ammonia molecule on the interstellar grain surface and use the enrichment fraction for temperature estimation of molecular clouds

研究代表者

日高 宏 (HIDAKA, Hiroshi)

北海道大学・低温科学研究所・助教

研究者番号：00400010

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円、(間接経費) 1,050,000円

研究成果の概要(和文)：分子雲内に存在する星間塵表面上で生成されるアンモニア分子のオルソ/パラ比(核スピンの奇偶比)および重水素化アンモニア分子の標準体に対する割合を実験によって明らかにするために研究を行った。実験では高強度・高解離率の窒素原子源が必要となることから、電子サイクロトロン共鳴型マイクロ波プラズマ窒素原子源を新たに製作することとし、プラズマ閉じ込めのため磁場形状のを決定するため3次元磁場解析を行った。

研究成果の概要(英文)：ECR (Electron Cyclotron Resonance) nitrogen atomic source using microwave frequency 2.45GHz has been developed for use in the experimental study of the ortho-para ratio and the degree of deuterium enrichment of ammonia molecule which formed on the interstellar grain surface by the atom-atom addition reactions in molecular clouds. Magnetic field configuration for the plasma confinement was designed by 3D magnetostatic analysis, in order to achieve the nitrogen atomic source with the high flux and the high dissociation fraction.

研究分野：数物系科学

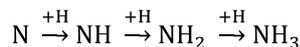
科研費の分科・細目：地球惑星科学・地球宇宙化学

キーワード：同位体分別 星間塵表面反応 星間化学

1. 研究開始当初の背景

(1) 星・惑星系の形成を研究する上で、その誕生の場となる分子雲を調べることは重要である。観測研究において、分子雲のような低温の天体を対象とする際、NH₃輝線(回転線)がプローブとしてよく用いられる。それは、NH₃が非常に低温な分子雲環境下でも比較的大きな柱密度で観測されることや、その輝線が地球大気によって散乱されにくい波長帯にあり、地上からの観測研究に適している等の理由からである。NH₃輝線の観測を行うことで、回転線の分布から分子の温度(現在の環境温度)を推定することができ、また、回転量子数の偶・奇比からオルソ/パラ比を見積もることで、NH₃が形成された時の温度(過去の環境温度)を見積もることができる。この現在および過去温度の比較により、観測した分子雲の環境変化について知見が得られるのではないかと議論がある。しかし、NH₃を温度計として用いるためにはNH₃の生成過程を理解していることが大前提である。なぜなら、NH₃が生成される時に放出される膨大な反応熱の一部が分子の内部エネルギー(振動・回転)へ分配された場合、そのNH₃輝線で得られるオルソ/パラ比は、過去の環境温度を反映しないからである。反応熱分配過程を明らかにすることはこれらの議論に有益な情報を供することになる。

(2) 分子雲のような極低温環境(~20K)では、窒素原子(N)や水素原子(H)も星間塵表面に吸着するため、NH₃は以下に示した塵表面でのN原子へのH原子逐次付加反応により生成されるのではないかと理論的に予想されてきた。



この生成過程は、すべて発熱反応であり活性化エネルギー障壁の無い速い反応である。表面反応では、分子形成時に放出される反応熱を表面に逃がすことができるため、このような単純付加反応が可能となる。この反応過程は、極低温環境下におけるNH₃生成過程として最も期待されているが、実験によるNH₃生成の報告例はこれまでに一件しかなく、その内容も確実に極低温表面で生成されたと言いきれないものである。(Hiraoka *et al.* *Astrophys. J.* **443**, 363, 1995)しかし、研究代表者は近年、初めて10Kの極低温表面でN原子へのH原子逐次付加反応でNH₃が生成されることを実験的に明らかにした。これによりNH₃生成過程として極低温表面反応が有力な過程であることが証明され、この表面反応による反応熱分配過程を調べることの重要性が明らかになった。

(3) 分子雲内で観測されるアンモニア分子には、重水素原子が高度に濃集していること

が知られている。研究代表者は、極低温表面上でのNH₃生成を研究する過程で、NH₃生成と同時に重水素原子濃集が生じる反応のメカニズムを着想したNH₃が生成される過程において、N原子へのH原子逐次付加反応だけでなく、H原子引抜き反応も生じる。この引抜き反応は活性化エネルギーをもつ反応であるが、H原子の質量は非常に小さく極低温であるため、量子力学的トンネル反応によって進行する。H原子のみが反応に関与する場合、付加反応の“やり直し”になるだけだが、D原子も関与する場合は事情が異なる。N原子にD原子が付加している場合、そのD原子はH原子のときと異なり引き抜かれない。なぜなら、D原子は質量が大きいのでトンネル反応がほとんど生じないためである。もちろん、N原子にHとD原子の両方が付加しているときに引抜き反応が生じる場合、質量の小さいH原子が引抜かれる。つまり、一度D原子が付加すると引き抜かれることは無く、H原子のみ引き抜かれて付加反応の“やり直し”をする事になる。この反応が繰り返されることでアンモニア分子内には、分子雲内のD/H原子比より高い値の重水素濃集が生じると予想した。気相反応でもNH₃の重水素濃集メカニズムは提案されたが、観測された濃集度を説明できず、重水素濃集メカニズムの解明には至っていない。研究代表者は、NH₃は星間塵表面で生成されると同時に重水素濃集が生じ、それはトンネル反応により生じるという新たな重水素濃集機構を提案する。分子雲温度と観測される分子の重水素濃集度は相関があると天文観測の結果は示唆しているが、同様にトンネル反応も温度に依存するため、提案する濃集メカニズムと調和的である。アンモニア分子への重水素濃集に与える極低温表面反応影響を調べることは濃集メカニズムの解明に寄与する可能性が大きい。

(4) 極低温表面反応によるアンモニア分子生成の反応熱分配過程や重水素濃集実験を行うためには、高強度かつ高解離率の窒素原子源が必要となる。しかしながら、市販されている原子源はN原子の解離率も低く、強度も弱い。そこで、上述した実験を行うには、高強度・高解離率のN原子源を開発することが必要となる。

2. 研究の目的

上述した背景を踏まえ、本研究の目的は、「星間塵表面で生成されたNH₃の核スピン温度(オルソ/パラ比)が分子雲の温度プローブとなり得るかの検証を行うこと」および「アンモニアの重水素濃集も星間塵表面で生じるかを実験的に解明すること」である。そのためには、極低温表面反応によるアンモ

ニア分子生成実験を高い生成率で行うことが必要となる。そこで、高強度・高解離率のN原子を開発することも合わせて本研究の目的となる。

3. 研究の方法

極低温アモルファス氷表面において多量のNH₃生成を行う必要があるため、高強度・高解離率のN原子源製作を行う。開発するN原子源は、これまでH原子源として使用実績のあるマイクロ波放電プラズマ型とする。このタイプは産業用の高フラックスイオン源としてよく採用されている。N₂分子は結合エネルギーが大きいため、N原子を解離生成するためには、プラズマの電子温度を上げる必要がある。そこで、プラズマに適切な外部磁場を与え、電子サイクロトロン共鳴を利用して電子にエネルギーを供給し電子温度を上げる方法を採用する。使用するマイクロ波発生装置の周波数は2.45GHzと固定値であるため、実際にはプラズマ内電子のサイクロトロン周波数が2.45GHzとなるように印加する磁場を調整することになる。原子源はなるべく小型で簡便な取り扱いを可能にするために、磁場発生には、永久磁石を用いることとする。

高強度・高解離率の原子源の開発と同時に、原子をアモルファス氷表面に照射する前に原子の温度を冷却し、原子源から表面まで輸送する原子輸送冷却管の開発も同時に行う。原子冷却は低温管壁と原子との衝突により行うが、管壁表面でのN原子再結合が起こらないようにする必要がある。N原子はパイレックスガラス表面で再結合係数が小さいことが知られており(再結合率: 10⁻⁴ ~ 10⁻⁵)、N原子ビームラインにパイレックスガラス製の冷却管を採用することにより、N原子の再結合を抑え高強度化を実現する。(Reactive Collisions Between Gas and Surface Atom, pp.323)

原子源および原子冷却輸送管の開発・装置への組み込みが完了した後に、順次実験を行う。計画している実験方法は以下の通りである。

極低温アモルファス氷表面にN原子吸着させた後、H原子照射を行いNH₃生成を行う。生成されたNH₃のオルソ/パラ比は、昇温や紫外線レーザー照射によりNH₃を表面から脱離させ、共鳴多光子イオン化法(REMPI法)で振動・回転状態分布測定を行うことにより導出する。また、アモルファス氷にN原子を吸着させた後、HおよびD原子同時照射を行い、重水素化アンモニアの生成実験も行う。生成分子の定量は赤外吸収分光によって行う。この生成量比から重水素濃度を求める。

次に実験装置および実験手順を示す。

(1) NH₃のオルソ/パラ比測定

超高真空槽内でHe冷凍機により10-20Kに冷却された基板にH₂Oガスを蒸着することにより、温疑似星間塵氷(アモルファス氷)を作成する。

N₂ガスをマイクロ波放電によりプラズマ化し、N原子を解離生成する。実際の分子雲環境に近づけるため、放電管から基板表面までの原子輸送管の冷却を行い、N原子の並進運動エネルギーを数十K程度に下げた後、極低温アモルファス氷表面に蒸着する。

H₂ガスをマイクロ波によって放電させ、H原子を解離生成する。N原子同様、数十K程度の並進運動エネルギーに冷却されたH原子をN原子が吸着したアモルファス氷表面に照射する。

照射されたH原子は極低温基板表面に吸着・拡散し、アモルファス氷表面におけるN原子への付加反応によりNH₃が生成される。生成されたNH₃のごく一部は反応熱により表面から脱離する。表面から脱離した分子は、波長可変色素レーザーを用いた共鳴多光子イオン化法(REMPI法: 特定の振動回転状態の分子を選択的にイオン化)によってイオン化され、飛行時間型質量分析器によって検出される。分子形成後に表面にとどまった分子は、生成量を赤外吸収分光により測定され、その後、基板の昇温や光脱離用のレーザー照射によりアモルファス氷表面から脱離させ、REMPI法により検出される。

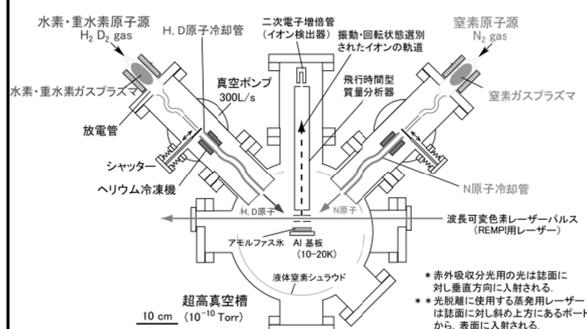


図: 実験装置の概略図

(2) 重水素化アンモニアとNH₃生成比の測定

H₂, D₂混合ガスをマイクロ波によって放電させることにより、H, およびD原子線を解離生成する。このHおよびD原子線は、原子冷却管により数十K程度の並進運動エネルギーに冷却されたのち、上記手順により作成されたN原子が吸着したアモルファス氷表面に照射される。生成された分子の生成量は赤外吸収分光により得られた吸収スペクトルから求める。

4. 研究成果

現有している、マイクロ波放電プラズマ型 H 原子源を元に、電子サイクロトロン共鳴を起こすための外部磁場を発生する磁気回路の設計を行った。高強度・高解離率の原子源を製作するためには、プラズマ内電子の電子密度を上昇させる必要がある。そこで、放電管内プラズマをビーム軸方向をミラー磁場で、動径方向を六極磁場で狭い領域に閉じ込める方法を採用し、その磁気形状を 2 次元の磁場計算ソフト (Poison Superfish) を用いて設計した。当初、ミラー磁場をソレノイドコイル、六極磁場を永久磁石 (残留磁束密度が約 1.23 [T] であるネオジム 35) で発生させることを計画していたが、原子源のシステムが大型化し取り扱いも煩雑になるため、ミラー磁場も永久磁石で発生させることにした。

磁気回路の設計が終了後、製作を行う前により高効率に高密度・高温プラズマを生成する方法が判明した。これまでは、マイクロ波の導入方法をマイクロ波発生器から同軸ケーブルを介して伝搬される TEM 波を放電管内に導入することにしていた。しかし、TEM 波は生成されたプラズマ内のサイクロトロン運動をしている電子にエネルギーを供給する効率があまり良くない。一方、右回り円偏波はプラズマ内電子に効率よくマイクロ波のエネルギーを供給することが出来る。そこで、マイクロ波を TEM 波から右回り円偏波に変換した後に放電管内に導入する方式を採用することにした。2.45GHz のマイクロ波を用いた円偏波は、伝搬するのに最低でも直径約 70mm の空間が必要となるため、すでに設計していた放電管、真空槽、磁気回路のすべてを再設計することとなった。すべての磁場の発生を永久磁石を用いることにしたため、磁場形状の調整が困難になることや、マイクロ波の導入方式の変更から装置形状が複雑化したことから、求めている性能を実現する実機を製作できるようにするため、再解析は計算精度の良い 3 次元磁場計算ソフト (ANSYS) を用いて行った。現在、磁場形状の最適化を行っている。

高強度・高解離率の N 原子源は世界的にも実現されていない。この原子源が実現されれば、本研究課題のみならず、N 原子が絡む星間物質の生成実験が可能になり、特に、生命関連物質であるアミノ酸 (N 原子を含む分子である) 前駆物質が、分子雲内でどのように生成されるのか解明するためにも重要な意味を持つ。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

渡部直樹, 香内晃, 羽馬哲也, 日高宏, 大場康弘, 千貝健, 星間分子雲での微粒表面における水素の科学物理過程, 表

面科学, 査読有り, 33 巻, 2012 年, 662 - 668

DOI:10.1380/jsss.33.662

〔学会発表〕(計 4 件)

日高宏, 星間塵表面反応による分子進化, 新学術領域研究平成 25 年度研究集会「宇宙における分子進化: 星間雲から原子惑星系へ」, 2013 年 11 月 27 日 - 2013 年 11 月 28 日, 北海道大学 (北海道札幌市)

H. Hidaka, Tunneling chemical reactions on low-temperature interstellar grain surfaces, One-day symposium on E-ring based molecular science (招待講演), 2013 年 02 月 07 日 - 2013 年 02 月 07 日, 首都大学 (東京都八王子市)

H. Hidaka, A. Kouchi, N. Watanabe, Formation routes of deuterated formaldehyde and methanol by tunneling reaction on amorphous solid water at 10-20K, 39th COSPER Scientific Assembly (COSPAR2012) (招待講演), 2012 年 07 月 14 日 - 2012 年 07 月 22 日, Narayana Muthy Centre of Excellence (Mysore, India)

H. Hidaka, Formation of deuterated formaldehyde on low temperature surface: isotope effect of quantum tunneling reactions, International Conference on Chemical Evolution of Star Forming Region and Origin on Life (ASTROCHEM2012) (招待講演), 2012 年 07 月 10 日 - 2012 年 07 月 13 日, S. N. Bose National Centre for Basic Science (Kolkata, India)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

日高 宏 (HIDAKA, Hiroshi)

北海道大学・低温科学研究所・助教

研究者番号: 00400010