



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	氷からダイヤモンドをつくる
Author(s)	香内, 晃
Description	1章 分子雲における氷と低温化学過程
Citation	低温科学, 66, 31-37
Issue Date	2008-03-31
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/34706
Type	departmental bulletin paper
File Information	KOUCHI.pdf





氷からダイヤモンドをつくる



香内 晃 北海道大学

星間分子雲および隕石母天体で起こりうる新しいダイヤモンド形成過程を実験的に見いだした。星間分子雲では、不純物を含むアモルファス氷に紫外線が照射されることでダイヤモンド前駆体を含む有機物が形成された。さらに、それに紫外線が照射されるとダイヤモンドは5 nm 程度に成長した。これらの過程は宇宙では普通に起こっている現象なので、ダイヤモンドは宇宙のどこにでもあると言える。また、星間分子雲で形成された有機物が隕石母天体上で水と反応し、その後さらにドライな雰囲気加熱される過程も実験的に再現した。得られた試料中にはかなりの量のダイヤモンドが含まれていた。隕石中に存在する性質の異なるナノダイヤモンドは、星間分子雲および隕石母天体上の双方で形成されたと考えられる。

1. はじめに

始原的隕石と呼ばれる隕石中にはナノメートルサイズのダイヤモンドが見つかっていて種々の形成モデルが提案されているが、その形成機構はいまだに明らかになっていない¹⁾。いっぽう、炭素質隕石には数%程度の有機物が含まれていることは古くから知られているが、その形成機構もいまだにはっきりとしていない。私たちは、炭素質隕石中の有機物は星間分子雲で作られたと考え、そ

の過程を実験室で再現する研究を行ってきた。さらにその有機物が原始太陽系星雲および炭素質隕石の母天体でどのように変質するかについても研究を行ってきた。これらの研究の過程で、偶然2種類の新たなダイヤモンド形成過程を見いだしたので紹介したい。

宇宙での有機物の形成と変質は氷を含む固体微粒子の存在と深くかかわっているのも、はじめに宇宙空間での固体微粒子の形成と進化を見てみよう(図1)。宇宙空間には低密度雲と呼ばれる80 K 前後の温度の星雲が存在

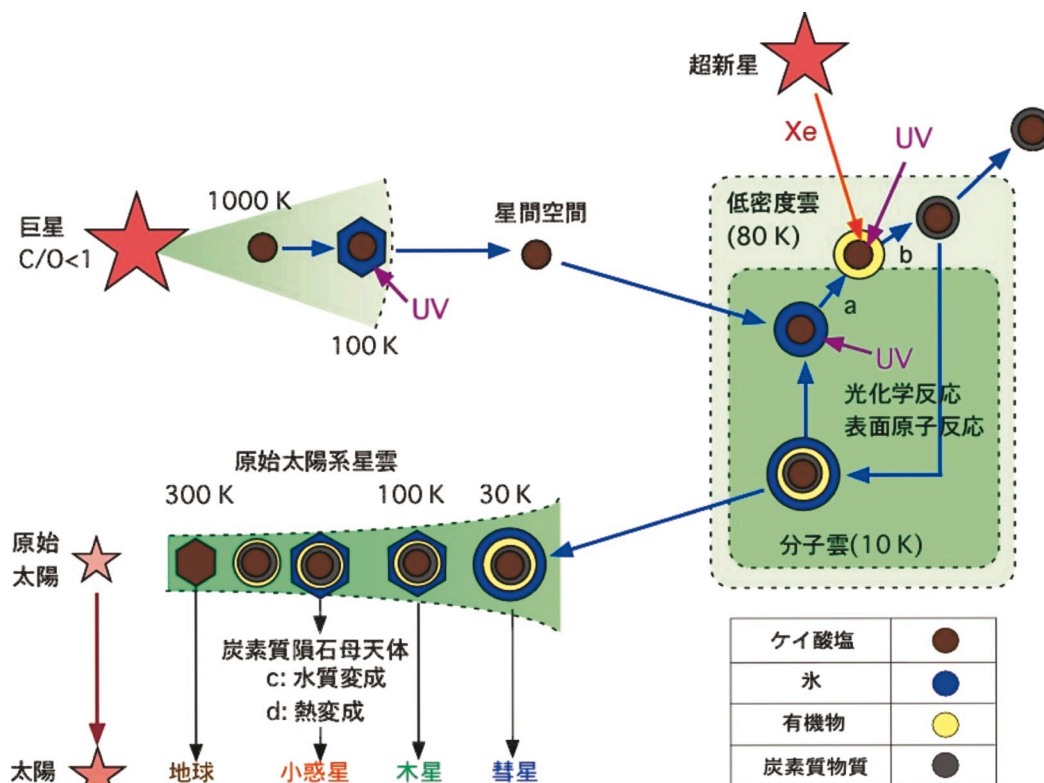


図1：星間雲（分子雲、低密度雲）と原始太陽系星雲での固体微粒子の生成・変成過程。

する。その中でさらに密度が大きく、温度が約 10 K の領域を（星間）分子雲と呼ぶ。赤色巨星で形成されたケイ酸塩微粒子が分子雲へと集まる。分子雲の初期には、気相反応によって CO が生成されるが、それ以外の分子、たとえば H_2 , H_2O , NH_3 , CH_4 などは気相反応では生成されず、気相の H, O, C, N 原子や CO が極低温のケイ酸塩微粒子表面に吸着し、それらの原子どうしまたは原子と分子との反応によって形成され则认为られている²⁾。分子雲で生成される氷は H_2O が主成分で、他の分子 (CO, CO_2 , NH_3 , CH_4 , CH_3OH など) を含んでいることが大きな特徴である。また、氷の構造は、水分子の配列に長距離的な秩序構造を持たない、アモルファスである。分子雲は密度が大きいため、星からの強い紫外線は入ってこない。しかし、宇宙線によって励起された水素が発生源となる弱い紫外線がアモルファス氷に照射され、光化学反応によって氷の中に有機物が形成される。このようなケイ酸塩、有機物、氷からなる微粒子が我々の太陽系を作る原料となった物質である。

分子雲が収縮し原始太陽系星雲が形成されると、木星付近では、氷だけが蒸発し有機物はほとんど変化を受けずに生き残った。太陽から十分遠い所では、アモルファス氷や有機物がそのまま生き残った。小惑星領域では、一度氷は完全に蒸発してしまうが、星雲の温度が下がると、氷が再び形成される。これらの微粒子は衝突・合体を繰り返しながら成長し隕石母天体となる。やがて、炭素質隕石母天体内部では、短寿命放射性同位元素の崩壊によって氷が融け、有機物と水との反応がおこる。さらに加熱が続き、氷が蒸発してしまうと、ドライな雰囲気では有機物が加熱される。このようなプロセスを受けた隕石母天体からやってきた隕石が炭素質隕石である。

2. 星間雲でのダイヤモンド生成

2.1 分子雲におけるダイヤモンド前駆体の生成

分子雲には恒星からの強い紫外線が入ってこないで、表面原子反応によって形成された分子は比較的安定に存在できる。しかし、分子雲にはまったく紫外線がないわけではない。高エネルギーの宇宙線が分子雲中へ入り込んで水素分子を励起し、後に基底状態へ戻る時に紫外線が発生する。紫外線のフラックスは 10^3 個 $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ 程度と小さいが、氷星間塵中で化学反応を起こすには十分である。氷星間塵中でどのような化学反応が起こっているかを、分子雲の観測から研究することは困難なので、シミュレーション実験が主な研究手段となる。

実際の実験は、超高真空低温実験装置を用いて以下の

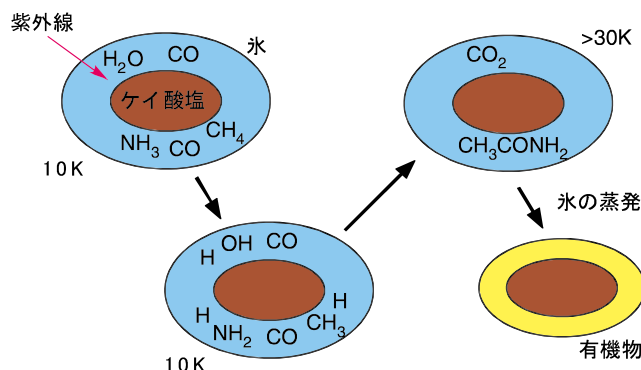


図2：光化学反応による分子の生成過程。

ように行った³⁾。 H_2O , CO , NH_3 , CH_4 の混合ガスを超高真空槽中の 10 K の金属板上に凝縮（蒸着）させ、アモルファス氷を作製する。この氷に真空紫外領域の紫外線を照射すると、 H_2O , CH_4 , NH_3 の分解により種々のラジカルが形成される（図2）。図3には、 $\text{H}_2\text{O}:\text{CO}:\text{NH}_3:\text{CH}_4=100:50:50:25$ のアモルファス氷に 10 K で紫外線照射を行っている時の写真を示す。このようにして紫外線を照射した氷の温度を上昇させると、低温で凍結されていたラジカルが動きやすくなり、種々の有機物が形成される。さらに温度を上げていくと 180 K 前後で氷は完全に蒸発してしまうが、有機物が蒸発せずに残る。これを本稿では、「分子雲有機物」と呼ぶ。「分子雲有機物」は白色～黄色なので（図4）、「イエロースタッフ」と呼ばれることもある。ここで示した過程は、分子雲にあったアモルファス氷を含む微粒子が低密度雲へ移動し、氷が蒸発する過程（図1のa）に対応する。

これまでに分子雲有機物の化学組成の概略が明らかになっている⁴⁻⁷⁾。しかし、分子雲有機物の構造に関する研

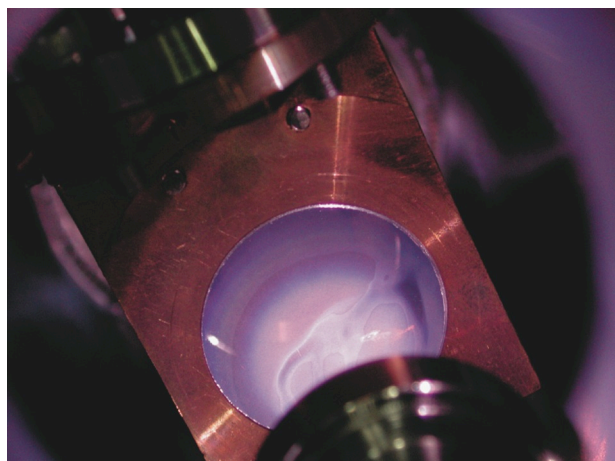


図3：不純物 (CO , CH_4 , NH_3) を含むアモルファス氷に 10 K で紫外線を照射しているところ。



図4：光化学反応によってアルミニウム板の上に生成された有機物。アルミニウム板の直径は約3 cm。試料上部のひっかき痕は電子顕微鏡用の試料を採取したことによるもの。

究は全く行われなかったもので、電子顕微鏡を用いた観察を行った⁸⁾。分子雲有機物の電子線回折像はハローパターンを示すので(図5)、構造はアモルファスである。ところが、高分解能像を見ると0.34 nm および0.20 nm 程度の格子縞が観察される(図6)。0.20 nm 程度の格子間隔を示す部分を○で囲んである。像全体のフーリエ変換パターン(回折パターンに対応する)を見ると、グラファイトの(002)に対応するリングとダイヤモンドの(111)に対応するストリークが明瞭である。したがって、分子雲有機物中にグラファイトおよびダイヤモンドが存在していると言えよう。しかし、サイズが非常に小さいので、ダイヤモンドと呼ぶよりは、むしろ「ダイヤモンド前駆体」と呼ぶほうが適切かもしれない。

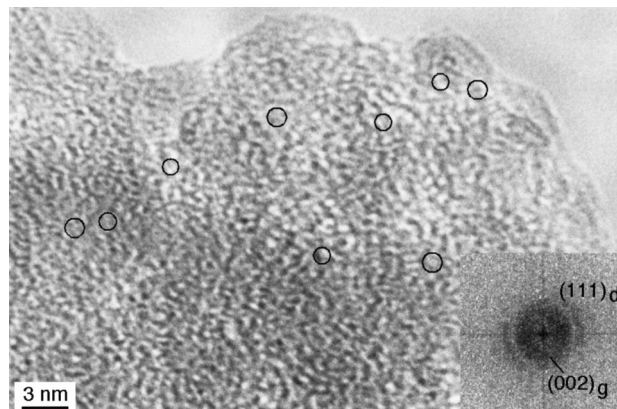


図6：分子雲有機物の高分解能透過電子顕微鏡像とそのフーリエ変換パターン(右下)。○で囲んだ格子間隔が狭い部分がダイヤモンド前駆体。

2.2 低密度雲におけるダイヤモンドの成長

分子雲で形成された分子雲有機物は、低密度雲でさらに強い恒星からの紫外線照射を受ける(図1のbに対応する)。分子雲有機物にさらに低密度雲での10⁵年に相当する紫外線照射の実験を行うと、白色～黄色であったものが茶褐色～黒褐色に変わった(図7)。これを「低密度雲有機物」と呼ぶ。赤外線吸収スペクトルおよびラマン散乱の測定から分子雲有機物に含まれていた種々の官能基が減少したこと、元素分析の結果からO、Nが減少しCが主成分になったことがわかった⁹⁾。多環式芳香族炭化水素も何種類か含まれている⁹⁾。以上の実験から、低密度雲では、恒星からの強い紫外線により、分子雲有機物が炭素化・重合化すると結論される。

低密度雲有機物の高分解能電子顕微鏡観察も行った。図8に示すように大きさ5 nm 程度のダイヤモンド微粒子とグラファイトが存在している事が明らかである。実

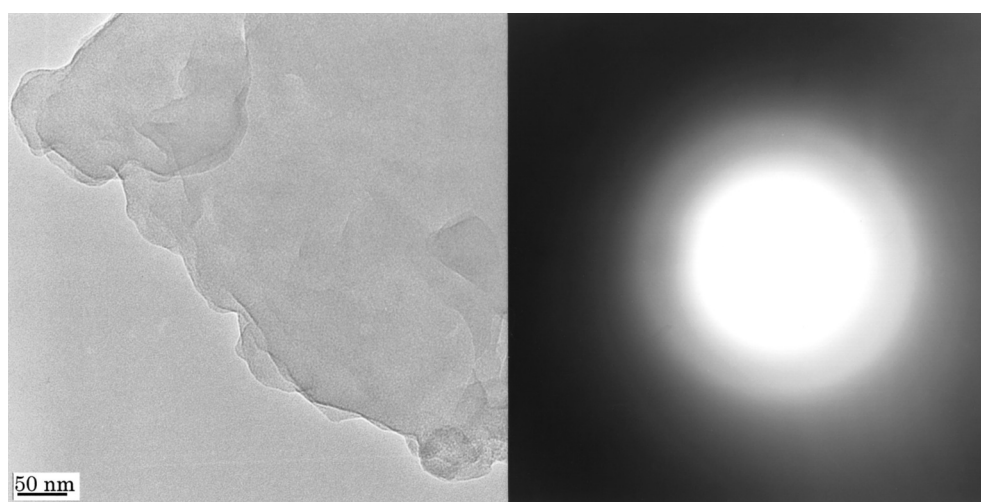


図5：分子雲有機物の透過電子顕微鏡像(左)と電子回折パターン(右)。



図7：低密度雲有機物。

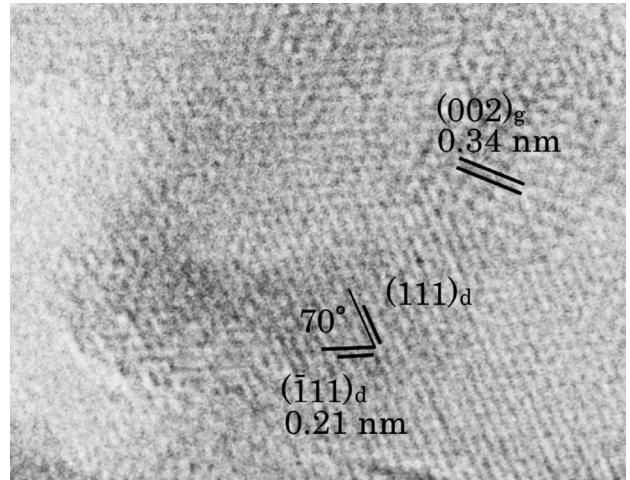


図8：低密度雲有機物の高分解能透過電子顕微鏡像。

験では低密度雲での 10^5 年に相当する紫外線照射を行ったが、分子雲で生成されたダイヤモンド前駆体が、わずか 10^5 年程度で 5 nm 程度のダイヤモンドに成長する事が明らかになった。

星間雲（分子雲および低密度雲）は宇宙のあらゆる場所にあるごくありふれたところなので、2.1 および 2.2 で示した過程は宇宙では普通に起こっている現象である。したがって、ダイヤモンドは宇宙のどこにでも、しかも大量にあると言える。

3. 炭素質隕石母天体でのダイヤモンド生成

星間雲で形成された水を含む固体微粒子は、原始太陽系星雲で加熱によって一部が蒸発し^{10,11)}、その後、衝突・付着成長により微惑星さらには惑星へと成長していく^{10,12)}。ここでは、炭素質隕石母天体に取り込まれた有機物の変質過程をみてみよう^{8,13)}。

炭素質隕石母天体で起った有機物の水との反応（図1のcに対応）およびその後の加熱（図1のd）を再現する実験を行った（図9）。分子雲有機物のアナログ物質と水の混合物（2：3）を出発物質とした。これを耐圧容器に入れ、 200°C で7日間加熱した。これが水との反応過程（水

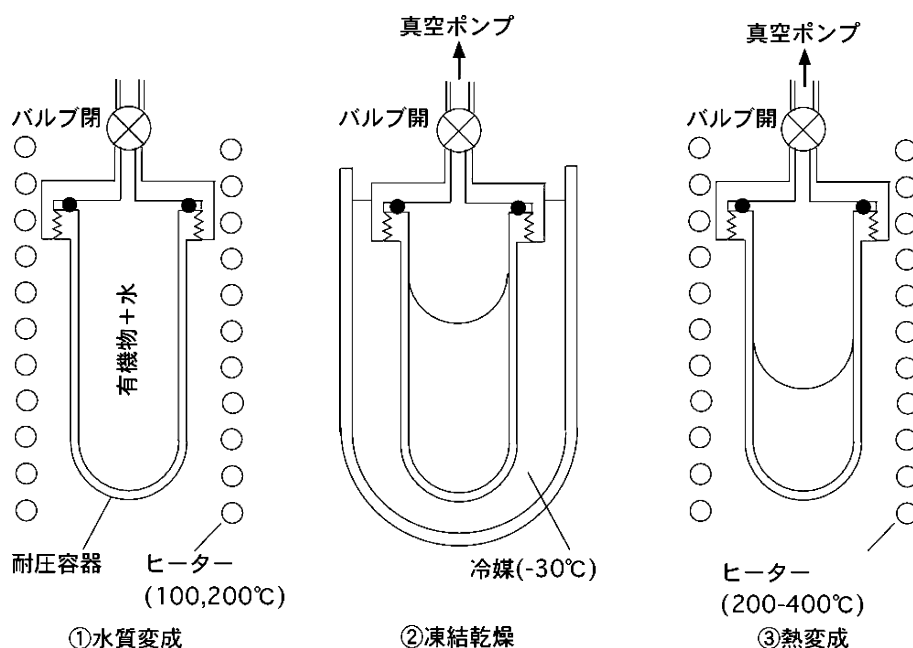


図9：炭素質隕石母天体での有機物と水との反応実験の模式図。

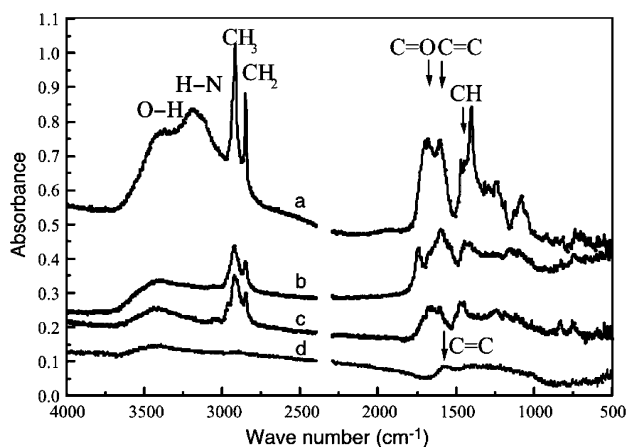


図 10：赤外線吸収スペクトル。a：200°Cでの水質変成のみの試料；b-d：200°Cでの水質変成後、200、300、400°Cで熱変成を受けた試料。

質変成)に対応する。反応終了後、水を除去するために、凍結乾燥を行った。この試料をさらに真空中で50-600°Cの温度で80時間加熱した。これが熱変成過程に対応する。

図 10 に加熱実験残渣の赤外線吸収スペクトルを示す。水と反応しただけの試料では、OH, NH, CH, CH₂, CH₃, C=O, C=C などの官能基が存在する。その後の熱変成温度が上昇するとともにこれらの官能基は減り、400°CではC=Cのみが残る。実験生成物の、C, N含有量¹³⁾および赤外線吸収スペクトルは、実際の炭素質隕石のものとよく一致した。したがって、炭素質隕石中の炭素質物質の起源としては、炭素質隕石母天体中で分子雲有機物が水との反応しその後さらに加熱を受けたものであると考えることが妥当である。

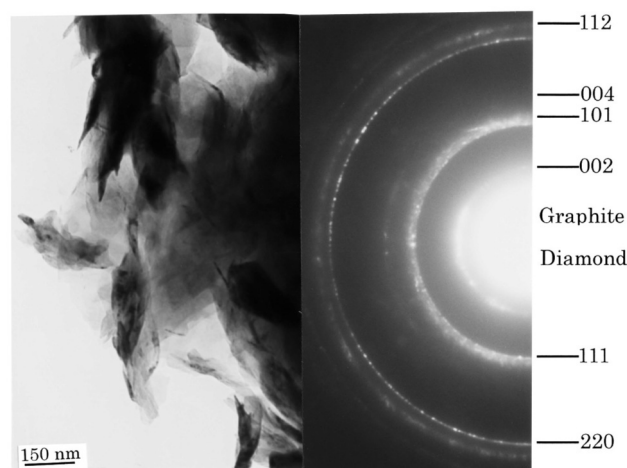


図 11：透過電子顕微鏡像と電子回折パターン。200°Cでの水質変成後に200°Cで熱変成させた試料。

透過電子顕微鏡観察によると、水と反応しただけの試料はアモルファスであった。その後、200°Cで加熱した試料には(図 11)、グラファイトおよびダイヤモンドが存在することが回折パターンから明らかである。加熱温度の上昇とともに、アモルファス物質が減少し、グラファイトが増加した(図 12)。ダイヤモンドの量は温度にほとんど依存せずほぼ一定であった。また、水質変成のみの試料の電子エネルギー損失スペクトル法による観察では、グラファイト様構造は存在したが、ダイヤモンド様の構造は存在しなかった。このことから、ダイヤモンド生成は水質変成時ではなく加熱時に起ったと結論できる。以上の結果から、分子雲有機物の炭素質隕石母天体での水との反応およびその後の加熱により、ダイヤモンドが生成されることが明らかになった。なぜ、このような低エネルギープロセス(200°Cの加熱だけ)でダイヤモンドが生成されるのかは大変興味深い、今のところメカニズムは全く不明である。

4. 隕石中のナノダイヤモンドの起源

隕石中に含まれているダイヤモンドは大きさ数 nm 程度の微粒子であり、次のような特徴を持つ¹⁾：ア)他の超新星起源の微粒子である SiC やグラファイトに比べて2-3桁程度大きな存在度を持つ、イ)超新星起源と思われる Xe を含む、ウ)にもかかわらず、炭素の同位体(¹²C/¹³C)は太陽系と同じ値を示す。これまでに、ナノダイヤモンドの起源としては、進化した星の周りでのガスからの凝縮、炭素質固体微粒子の衝撃波による変成などのモデルが提案されているが、上述の3つの特徴をうまく説明できるモデルはない¹⁴⁾。

2 および 3 節の実験結果を考慮すると、ダイヤモンド



図 12：高分解能透過電子顕微鏡像。200°Cでの水質変成後に300°Cで熱変成させた試料。

は星間雲と炭素質隕石母天体の双方で形成されたと考えることができる。星間雲で光化学反応によって形成されたダイヤモンドは、星間雲（分子雲）自体が太陽系の材料となったので、上述のア）とウ）の特徴を満たすことは当然である。超新星起源の Xe が星間雲中の有機物に打ち込まれた（イオン注入）と考えると、イ）のダイヤモンドに Xe が含まれることも自然に説明できる。炭素質隕石母天体で形成されたダイヤモンドも同じ分子雲有機物を材料としているので、星間雲ダイヤモンドと同様に、ア）—ウ）の全ての特徴を自然に説明できる。このことから、彗星起源の固体微粒子には、星間雲で形成されたダイヤモンドしか含まれていないことになる。いっぽう、炭素質隕石には星間雲と炭素質隕石母天体の双方で形成されたダイヤモンドが含まれるはずである。実際、Dai *et al.*¹⁵⁾ は、後者には前者より多くのダイヤモンドが含まれていると報告しており、上述の私たちの結論と調和的である。

6. 参考文献

- 1) T. J. Bernatowicz, and E. Zinner, eds., *Astrophysical Implications of the Laboratory Study of Presolar Materials*. pp.750, American Institute of Physics, Woodbury (1997).
- 2) 日高宏他, 本号.
- 3) P. Jenniskens, G. A. Baratta, A. Kouchi, M. S. de-Groot, J. M. Greenberg, and G. Strazzulla, *Astron. Astrophys.*, **273**, (1993) p.583.
- 4) R. Briggs, G. Ertem, J. P. Ferris, J. M. Greenberg, P. J. McCain, C. X. Mendoza-Gomez, and W. Schutte, *Origins Life Evol. Biosphere*, **22**, (1992) p. 287.
- 5) 香内晃, 日本惑星科学会誌, **3**, (1994) p.94.
- 6) K. Kobayashi, T. Kaneko, A. Kouchi, H. Hashimoto, T. Saito, and M. Yamashita, *Adv. Space Res.*, **23**, (1999) p.401.
- 7) 小林憲正他, 本号.
- 8) A. Kouchi, H. Nakano, Y. Kimura, and C. Kaito, *Astrophys. J.*, **626**, (2005) p.L129.
- 9) J. M. Greenberg, A. Li, C. X. Mendoza-Gomez, W. Schutte, P. A. Gerakines, and M. S. de-Groot, *Astrophys. J.*, **455**, (1995) p.L177.
- 10) A. Kouchi, T. Kudo, H. Nakano, M. Arakawa, N. Watanabe, S-I. Sirono, M. Higa, and N. Maeno, *Astrophys. J.*, **566**, (2002) p.L121.
- 11) H. Nakano, A. Kouchi, S. Tachibana, and A. Tsuchiyama, *Astrophys. J.*, **592**, (2003) p.1252.
- 12) T. Kudo, A. Kouchi, M. Arakawa, and H. Nakano, *Meteoritics Planet. Sci.*, **37**, (2002) p.1975.
- 13) H. Nakano, A. Kouchi, M. Arakawa, Y. Kimura, C. Kaito, H. Ohono, and T. Hondoh, *Proc. Jpn. Acad. Ser. B*, **78**, (2002) p.277.
- 14) E. Anders, and E. Zinner, *Meteoritics*, **28**, (1993) p. 490.
- 15) Z. R. Dai, J. P. Bradley, D. J. Joswiak, D. E. Brownlee, H. G. M. Hill, and M. J. Genge, *Nature*, **418**, (2002) p.157.

(2007 年 11 月 28 日 改訂受付)

Diamond formation in interstellar ice-mixtures and parent bodies of meteorites

Akira Kouchi
Hokkaido University

abstract:

We have identified new formation routes of diamond in interstellar clouds and parent bodies of primitive meteorites. It was shown that diamond precursor nucleated as a result of UV photolysis of interstellar ice mixtures in molecular clouds, and grew with further UV irradiation in diffuse clouds. This suggests that diamond is ubiquitous in space. We also performed experiments on the process of aqueous alteration and subsequent heating of interstellar organic materials in meteoritic parent bodies. The resulting sample shows strong evidence of diamond formation. The various characteristics of nano-diamonds in meteorites are well explained by the formation in interstellar clouds and parent bodies of meteorites.

香内 晃

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

URL: <http://risu.lowtem.hokudai.ac.jp>
e-mail: kouchi@lowtem.hokudai.ac.jp