総 説

REVIEW

宇宙空間の分子を質量分析計で捉える：
質量分析計のハレー彗星との遭遇A Review of Mass Spectrometry of Dusts and
Molecules of Comet Halley in 1986

西 信 之*

Nobuyuki NISHI

(平成 3 年 8 月 31 日受理)

This article reviews the results of the first mass-spectrometric measurements of the dusts and cometary molecules of Comet Halley which have been thought to originate from interstellar molecules. Usefulness of the three kinds of mass spectrometers and the validity of the assignments of the observed ions are also discussed for the understanding of the observed results.

1. 緒 言

宇宙空間の分子の種類や分布、あるいはその存在量を知ることは、物質進化の立場から大変重要であり、生命の起源の問題とも関連して現在の科学の最も興味のある大きな問題である。星間分子の観測は、分子の回転励起状態から発せられるマイクロ波領域の電波の受信によって成されてきたが、アセチレンや二酸化炭素のような双極子モーメントを持たない分子は、回転励起状態から電波を出さないし、塵の上や内部に固定されている分子は回転励起されないなのでこの方法では検出されない。宇宙空間は 10 K あるいはそれ以下の低温空間がほとんどを占めるから、分子の密度が高くなるとこれらは凝縮した状態にあるはずである。したがって直接に分子の質量を計って分子の同定を行う必要があるが、残念なことに、現代の科学

技術水準では、せいぜい近くの惑星に分析計を持っていくのが精一杯である。ところが、1986 年、人間にとって最初の星間分子の直接測定の間接的機会がやってきた。

紀元前の古い記録にもあるように、人間はその歴史の中でしばしば夜空に美しく青白い光を放ちながら流れていくほうき星を知っていた。ハレー彗星はその中でも最も馴染みの深い彗星で、76 年に 1 度太陽に向かって惑星系の彼方からやってくる。1910 年の接近時は、ちょうど地球の近傍に近づいたため、全空の三分の二に及ぶ大きな彗星の尾が見えたという。76 年経った 1986 年、今度は全く反対の、地球からたいへん遠い軌道位置にハレー彗星がやってきて、前宣伝が派手な割りには大変小さくしか見えなかったために多くの人をがっかりさせた。しかし、今回のハレー彗星の接近は、宇宙探査機に搭載したさまざまな計測

* 九州大学理学部化学教室 (〒812 福岡市東区箱崎 6-10-1)

Department of Chemistry, Faculty of Science, Kyushu University (Iwakozaki 6-10-1, Higashi-ku, Fukuoka 812, Japan)

Fig. 1. A cross-section through the Giotto spacecraft (left) and positioning of experiments on the spacecraft structure. OPE (Optical Probe Experiment), IMS (Ion Mass Spectrometer), PIA (dust mass spectrometer), JPA (plasma analysis 1), RPA (plasma analysis 2), DID (Dust Impact Detection system), HMC (camera), EPA (Energetic Particle Analyzer), NMS (Neutral Mass Spectrometer), after ref. 2.

器による直接観測によって「彗星の正体」が明らかになったという科学史上記念すべき出来事であった。

彗星接近の5年前の1981年、ヨーロッパ、ソビエト連邦、アメリカ、そして日本の宇宙関係機関の代表がInter-Agency Consultative Group (IACG) を組織し、ハレー彗星に宇宙探査機を接近させ相互に協力しあいながら彗星の化学的物理学の性質を明らかにしようとの話し合いがなされた¹⁾。ヨーロッパは、ドイツ、フランス、オランダ、イギリスが中心となってヨーロッパ宇宙機関 (European Space Agency: ESA) を作っており、これを母体としてできるだけ彗星に接近飛行 (fly-by) が可能な独自の探査機を打ち上げることになり、ハレー彗星を絵の中に書に込んだイタリアの画家の名を取って、「GIOTTO」と命名した。

この探査機の最大の目的は、彗星の正体を直接テレビカメラにとらえることと、彗星の「大気」および表面から放出される「塵」の化学分析とされた。Fig. 1 に Giotto 内部に置かれた観測機器の位置を示す²⁾。同様の目的を持ち、かつ、金星の探査をも目的とした大型の探査機がソ連から打ち上げられ、金星とハレー彗星の二つのターゲットのロシア語「Verena-Gallei」を略し、「VEGA」と命名され、1号2号が打ち上げられた。これらの打ち上げには、ソ連科学アカデミーの宇宙研究所 (Institute of Space Research) が中心となったが、観測器材は、GIOTTO と同じ種類の物が多く搭載され、フランス、ドイツ、ブルガリア、ハンガリー、チェコスロバキアなどの研究者が共同研究に加わった。

Fig. 2. High Energy Range Spectrometer (HERS) of the Ion Mass Spectrometer after ref. 1.

Fig. 3. High Intensity Spectrometer (HIS) of the Ion Mass Spectrometer after ref. 1.

2. 搭載質量分析計

GIOTTO は、Ion Mass Spectrometer (IMS), Neutral Mass Spectrometer (NMS), Positive Ion Cluster Analyzer (PICCA), および Dust (Particle) Mass Spectrometer (Analyzer) (PIA) の 4 種の質量分析計を搭載した³⁾。

IMS は、2 個の独立した分析計からなっていて、太陽風に高速で流される彗星の尾 (outer coma) 中のイオンの分析に使われる High Energy Range Spectrometer (HERS: 彼女のもの) と、彗星大気中 (inner cooler coma) の温度の低い低エネルギーイオンの分析を行う High Intensity Spectrometer (HIS: 彼のもの) から成っ

ている。その構造図を Fig. 2 および Fig. 3 に示す。HERS は、8 keV までのエネルギーを持つイオンの分析が可能で、これは、進入してきたイオンを網目状の反射電極板で反射させスリットに集め、磁場と電場によってイオンの質量を分離する。この質量スペクトルを初段の反射電極へのイオンの進入深さ（したがってスリットへの入射角度）との 2 次元のスペクトルとして、マルチチャンネルプレートにて検出され、エネルギー別の質量スペクトルが得られる。HIS は、1.5 keV までのイオンが分離可能で、外部に設けられた遮蔽バンパーの穴から入ってきたイオンは平行に置かれた 2 枚の反射板によってその一方に開けられた穴から分析計に導入される。さらに、球面電場によってさまざまな侵入角をもって入ってきたイオンのエネルギーが均一化され、再び加速 (post acceleration) され次の磁場電場によって質量分離される。

中性質量分析計 (NMS) は、二重収束質量分析計 (M-analyzer) と静電場型エネルギー分析計 (E-analyzer) から成っており、両者とも 90-eV あるいは 70-eV の電子衝撃イオン化部を持っている。彗星から飛んでくるイオン種は、反射電極によって除外される。これらは通常の分析計として知られているので、詳細は省くが、実際に得られたデータは、極めて重要であり後で紹介する。

正イオンクラスター組成分析計 (PICCA) は、

彗星大気圏 (コマ) の内部にあると考えられている水イオンの大きなクラスターをはじめとする正イオンの空間分布を観測するように設計されている。これは、Fig. 4 に示されているような構造となっており、空間分布を計るため狭い入射角を取っていて、IMS の HIS (Fig. 3) と同様に高圧電場引き込みと静電場収束の後、球面電場によって質量分離を行いチャネルトロンで検出する。

最も興味のある結果を与えたのは、PIA と呼ばれる「塵」分析計で、これは、傾斜型電場勾配をもったリフレクターを持つ飛行時間質量分析計である。Fig. 5 にその構造を示す。高速 (78 km/s: 単位原子質量当たり 34 eV に相当) 塵粒子が飛来し銀板上に衝突すると、衝突面から衝撃波が発生

Fig. 4. Giotto positive ion cluster composition analyzer (PICCA) after ref. 1.

Fig. 5. Giotto dust impact analyzer (PIA) after ref. 1.

し、圧縮と膨張が引き続いて起こるが、この過程において分子や原子から電子が剥がされプラズマ状態となる。大部分の正イオンと電子はその直後に再結合するが、膨張過程で電子が早く飛び出すためある程度の正イオンが残され表面から反射される。これは近くに置かれた加速グリッドによってエネルギーを揃えられた後、飛行時間分析計に送り込まれる。リフレクターによってさらにエネルギーが揃えられるため高分解能で質量が分離される。

VEGA にもほぼ同じ質量分析計が積まれたが⁴⁾、IMS は PLASMAG (Cometary plasma spectrometer), NMS は ING (Neutral gas mass spectrometer), PIA は PUMA (Dust mass spectrometer) と呼ばれた。この他に、塵粒子のフラックスと質量を測る、SP-1, SP-2, DUCMA が搭載された。

3. 得られた質量スペクトル

中性ガス質量分析計 (NMS) の、質量数 1 から 37 までの高分解能分析を行う M-アナライザーと、静電場質量分離のみを行い中性ガスに対しては質量数 8 から 86、イオンに対しては 1 から 56 までを検出する E-アナライザーは、それぞれ相補的な測定を行った⁵⁾。Fig. 6 にそれぞれのアナライザーで記録されたスペクトルを示す。最も多い成分は水分子であった。Fig. 6 の下には、E-アナライザーで測定した H_2O と CO_2 の存在量の核からの距離依存性を示す。1000 km の距離に外挿したときの H_2O の量は、M- および E-アナライザーのそれぞれによって、 4.6×10^7 および 4.9×10^7 分子/ cm^3 と求められ、良い一致を示した。観測結果は距離とともに拡散しつつも水分子が紫外線によって壊されていくというモデルによる式： $n(r) = C_0 r^{-2} \exp(C_1 r)$ 、で最小二乗法によってフィットされている。観測された結果から求められた彗星表面からの水分子の放出量は、 5.5×10^{29} 分子/秒 (1.5×10^4 kg/秒) で、光解離を受けるまでの寿命は、 4.3×10^4 秒 (約 12 時間) と求められた。電子衝撃に伴うフラグメントの寄与のために質量数 17 と 16 のアンモニアとメタンはそ

Fig. 6. Mass spectra of neutral molecules at the mass range 16~18 recorded by M-analyzer at 60 eV at a distance of 2,280 km (top right), and by E-analyzer at 3,180 km (top left). Lower: water vapor and carbon dioxide number densities derived from E-analyzer data against distance from the nucleus after ref. 5.

の最大存在量しか求まらないが、これらは、それぞれ水の 10% および 7% 以下と見積もられた。

E-アナライザーで測定されたイオンのスペクトルを Fig. 7 に示す。a は大気圏の表面の外側 (4,930 km) でのスペクトルで、イオンは、太陽風によって加速されているため運動エネルギーが大きく、スペクトルは幅広くなっている。これに対して、大気圏内部 (4,140 km) ではイオンの運動エネルギーはそれほど小さくなく (b), H_3O^+ , H_2O^+ , OH^+ が、はっきりと分離して観測されている。Fig. 7 の中に点線で示してあるのは、マッ

Fig. 7. Two energy spectra (solid lines) of ion species of mass 17~19, measured outside (a) and inside (b) the contact surface (a: $r=4,930$ km, b: $r=4,140$ km). Theoretical simulation results (dotted lines) based on the assumption of a Maxwellian particle distribution with temperatures of 10,000 K (a) and 1,300 K (b) are shown for comparison after ref. 5.

クスウェル分布を仮定した時に予想されるスペクトルで、大気圏外、大気圏内に対してそれぞれ、10,000 K と 1,300 K に対応している。

イオン質量分析計 (IMS) の HIS および HERS は、GIOTTO が彗星に近づいていくごとにイオンの質量スペクトルを撮り続けた⁶⁾。HERS の与えた結果の中で最も興味を引いたのは質量数 12 の C^+ の強度が、7 万から 10 万 km の距離で H_2O^+ の 3 割に及ぶ強度で観測されたことであった。これは、 CO , CH_4 , CO_2 が光解離して炭素イオンにまで分解したものだけでは説明できず、彗星表面の炭素質の塵から直接炭素原子が飛び出しているのではないかと推測されている。一方 HIS は、表面から 1,500 km 地点でのイオンのスペクトルを送ってきた。これと 6,000 km 地点でのスペクトルを比較すると、前者では H_2O^+ , CO^+ , S^+ , CO_2^+ の他の質量数 26 から 34, および 36 から 54 の炭化水素イオンや硫化物イオン、それに質量数 56 の鉄原子イオンが強くなっている。このように、IMS の結果は、炭素原子を含む物質が彗星表面に予想以上に多いことを示唆した。これ

Fig. 8. Time-of-flight spectra of three cometary particles measured by PIA. Vertical scale is logarithmic; peaks are labelled with mass numbers after ref. 7.

は、次の塵分析の結果と対応して重要な成果の一つとなった。

塵粒子の質量分析計 (PIA) は、塵粒子の化学組成や存在量に関するいくつかの予想以上に興味深い観測結果を与えた⁷⁾。GIOTTO の PIA の標的金属膜としては、 $10\ \mu m$ の厚さのプラチナフォイルに 10% の銀をドーブしたものが用いられた。これに対して同じ型の分析計でも VEGA-1 に搭載された PUMA-1 には波型の面を持った銀板が使われたし、VEGA-2 に搭載された PUMA-2 には $10\ \mu m$ の銀フォイルが用いられた。GIOTTO の速度と塵粒子の衝突によって飛び出してきた銀粒子の数、および、フォイルを通過してしまった粒子の数などのデータから、ほとんどの塵粒子が 10^{-16} g 程度の質量を持つと見積もられた。これは、直径 $0.1\sim0.4\ \mu m$ あるいはそれ以下の大きさに相当し予想されていたよりずっと小さい。Fig. 8 に観測された 3 種類の粒子のスペクトルを示す。縦の強度軸は対数スケールで表示されていることに注意されたい。Fig. 8-a には、標的金属の

Fig. 9. Cumulative molecular ion mass spectrum on the basis of the 43 evaluated mass spectra taken by a dust impact mass spectrometer (PUMA-1) after ref. 8.

銀イオンが質量 107 と 109 に現れているが、水素原子の他に 7 本の強い信号が質量数 12, 16, 23, 24, 28, 32, 56 に見られ、それぞれ、C, O, Na, Mg, Si, S, Fe イオンに対応している。Fig. 8-b に示されたスペクトルは、軽元素だけから成っている粒子の存在を証明するもので、H, C, N, O からのみ成っているため CHON (チョン) 粒子と呼ばれている。珪素やアルミニウムのような岩石質の元素を全く含んでいない粒子が多く確認されたのは彗星の星間分子起源説を支持している。これに対して、Fig. 8-c に示されたスペクトルは、Si, Mg, O, Fe から成っており、一見シリケートの組成を持っているように見えるが、Si の量が酸素より一桁多い。しかし、O が、Si と同じくらいあるいは、それより多い量のものも観測された。

一方、VEGA-1 に搭載された PUMA-1 も同様の粒子のスペクトルを送ってきた。この中で金属性の粒子に Ca と Fe がより多く含まれているのが目立ったし、CHON 粒子には 10% 以下ではあるが、Mg と Si が混ざっていた。これら 3 種の組成の異なる粒子は、いずれも炭素を含んでおり、C1 型炭素質コンドライト隕石と類似しているが、平均的にはこれよりもずっと炭素や水素の

含有量が多く、始源的な星間物質が低温で凝縮していたという彗星モデルを支持している。

Kissel と Krueger は、PUMA-1 が得た 1000 個以上のデータを整理し、塵がコンドライト様のコア（核）と有機質あるいは氷状のマントル（殻）から成っていると仮定して解析した時の各相における元素の分布を報告した⁸⁾。コンドライト核は、Si と C がほぼ同等、Mg と Fe が Si の 70%、酸素は炭素の 3 倍と解析され、外側の有機質マントルでは炭素が最も多くコアの Si あるいは C の 5 倍、水素は炭素の 80%、酸素は炭素の 20%、窒素は 4%、硫黄は 2% と解析された。また、塵に残っていた氷の部分は、有機質の 25% 程度と見積もられた。マントルとコアの容積比はほぼ 2:1 となる。さらに、塵が銀表面と衝突した時に銀原子がスパッタされるが、これがマントル表面から放出された、NH₃, H₂O, HCN, H₂CO と結合してできた銀化合物イオンが観測され、これらの分子がマントルに多く存在していることが示唆された。彼らは、また、各スペクトルから明らかにバックグラウンドおよび炭素や珪素といった構成原子線と分かる信号線を取り除き、これらのスペクトル中の本物の分子起源線と見られる信号線を各

質量ごとに加算し、Fig. 9 のようなスペクトルを得た。最も強いのは、質量数 28 の信号で、これは CO や N_2 ではなく、 H_2CN と帰属されている。次に多いのが、質量数 25 と 26 で C_2H および CN に帰属された。28 の信号の数%の強度で質量数 42 から 148 にかけてさまざまな信号が見られ、Kissel と Krueger は、ポリエン、芳香族化合物、含窒素芳香族化合物、HCN 重合体などに帰属しているが、その根拠は薄く、ただ、不飽和の有機物があるとしたか、今の段階では言えないだろう。

4. ま と め

最新の科学技術を結集した諸装置を搭載した今回の探査機は、実はハレー彗星の本体の映像も捉えていた。ピーナツのように二つの核が一つに繋がったごつごつした長さ 10 km 程度の天体であった。この物体は、質量分析計による観測から、その大部分が「水」と二酸化炭素、それに珪素やマグネシウム、鉄、といった金属、およびそれらの酸化物であり、微小な星間塵が氷によってくっつきあった凝集物であるという結論が得られたと言える。その表面には紫外線によって有機物が重合した複雑な物質が存在しているようであるが、その実体は不明である。これらの結果は、探査以前に光学的観測結果から推測されていたものと同

じであるが、それをより確かにした質量分析の功績はたいへん大きい。

文 献

- 1) R. Reinhart, *ESA Bull.*, **38**, 90 (1984).
- 2) R. Reinhart, *Nature*, **321**, 313 (1986).
- 3) H. Fechtig and J. Rahe, *Naturwissenschaften*, **71**, 275 (1984).
- 4) J. Blamont and R. Z. Sadeev, *Naturwissenschaften*, **71**, 295 (1984).
- 5) D. Krankowsky, P. Lammerz, I. Herrwerth, J. Woweries, P. Everhardt, U. Dolder, U. Hermann, W. Schulte, J. J. Berthelier, J. M. Illiano, R. R. Hodges, and J. H. Hoffman, *Nature*, **321**, 326 (1986).
- 6) H. Balsiger, K. Altwegg, F. Buhler, J. Geiss, A. G. Ghielmetti, B. E. Goldstein, R. Goldstein, W. T. Huntress, W. H. Ip, A. J. Lazarus, A. Meier, M. Neugebauer, U. Rettenmund, H. Rosenbauer, R. Schwenn, R. D. Sharp, E. G. Shelly, E. Ungstrum, and D. T. Young, *Nature*, **321**, 330 (1986).
- 7) J. Kissel, D. E. Brownlee, K. Buchler, B. C. Clark, H. Fechtig, E. Grün, K. Hornung, E. B. Igenbergs, E. K. Jessberger, F. R. Krueger, H. Kucsera, J. A. M. McDonnell, G. M. Morfill, J. Rahe, G. H. Schwehm, Z. Sekanina, N. G. Uterback, H. J. Volk, and H. A. Zook, *Nature*, **321**, 336 (1986).
- 8) J. Kissel and F. R. Krueger, *Nature*, **326**, 755 (1987).