

炭素質の塵をつくる

坂田 朗*・和田 節子*

1. 星間塵を考える

星間塵とはどんなものだろうか。とってきて見てみたいものである。これが星間塵合成の実験の出発点であった。

星間塵の研究は、最初は物性表からデータをあつめてスペクトルをあわせることから始まった。最近では、天文現象とはかなりかけはなれた条件だが、本質的なところでは似たものを含んでいるような実験がおこなわれるようになった。微妙な言い方で理解しにくいので具体例をあげよう。ステフェンスは低圧アルゴン中で炭素の蒸気をつくり、その微粒子の紫外可視減光を測定し平均星間減光曲線との比較をおこなった(図1)。ピーク波長の位置などこまかい部分では違いがあるものの、大まかな傾向では両者はよく一致していることがわかる。この実験は第一近似として意味がありそうである。

今は、天体で塵がつくられる環境にできるだけ似た条件で塵をつくる時期である。とはいえ、現実にはその種の実験はきわめてむずかしい。第一は、塵がまさにできているところの環境などがそれほどくわしくわからないからであり、第二にかりにわかったとしても今度は地上の実験条件が追いつかないのである。

星間塵の主要構成物質は何かと聞かれて、シリケートと炭素質固体、それに時と場合によっては H_2O の氷を数えあげれば間違いはなさそうである。これに炭化ケイ素を加えれば、一応の鉱物質の、あるいは有機質の物質

群は網羅していると考えられる。このほかに構造の基礎単位をまったくもたないアモルファスなものの存在が予想されるが、これについては皆目わからないので無意味である。これらがどんな形で、どんな比率で存在しているか、そしてそれが減光スペクトルにどうあらわれているか。これが当面の興味を中心である。

2. 星間 220 nm のこぶ

さて、星間塵がグラファイトでできているという説はホイルとウィクラマシンジによってはやくから提唱されていた。1965年にステッヒャーがロケット観測で 220nm の星間減光の“こぶ”を発見した時、この“こぶ”を惹きおこすものはグラファイト微粒子であることを彼はドンといっしょに主張した。しかし、この後に続く研究で前述のように実際の炭素やグラファイト微粒子の減光スペクトルを測定してもなかなかピタッときました結果には到達しない。最近では星間塵の示す 220nm のこぶはグラファイト系の物質で説明することには悲観的な気分さえたまたよいはじめていた。そこへデュレイたちは格子欠陥をもった酸化マグネシウムによってこのこぶが説明できるという説を出した。星間塵の 220nm のこぶをめぐる説はいりみだれてきている。

この 20 年間、星間塵による星間減光スペクトルの観測が蓄積されてきた。その結果、一応いわれる星間空間といわれる領域での星間塵の減光スペクトルは銀河面とのどの方向でも同じような形を示すことが確定され、1979年にサバージとメーシスによってまとめられた(図1)。しかし、IUEの観測がすすむにつれ、この平均減光曲線とは異なる曲線を示す領域があることがわかってきた。たとえば θ Ori や σ Sco のような星の形成後、間もない領域の塵は 220nm のこぶが低く、遠紫外域の減光が弱いのである。要するに、規格化を $B-V$ でおこなった時、塵がつくられる質量放出を行う星のまわりや塵が大きく変質を受ける星の形成領域などでは、塵の示す減光スペクトルは可視部、220nm のこぶの領域、遠紫外部の三つの減光領域が独立に変化するのである。このことは塵が 220nm を示す構造をもちつつ、他の構造の塵でうすめられたり、塵どうしがくっつき粒径をましたりすることを示している。いづれにせよ、星間塵の 220nm のこぶの解明は、星間塵の組成・構造の解明の鍵である。

この鍵が炭素質の塵でとけるか。炭素質の塵をつくっ

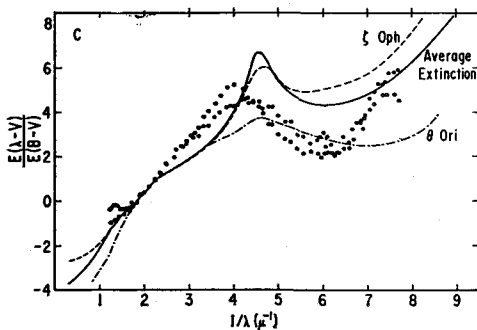


図1 ステフェンスが合成したカーボンスモークの減光曲線と、星間塵の示す減光曲線の比較。
(Ap. J., 237, 450-461, 1980)

* 電通大 Akira Sakata, Setsuko Wada: Synthesis of Carbonaceous Dusts

てまずは試してみよう。

3. 原料はメタンが最適

宇宙に存在する元素を H, He, O, C, N …… とらべて、塵のできるような温度 ($n \times 10^2 \sim 10^3$ K) で固体となり得る物質はと探してみると限られた物質群になる。それはCを骨格とする物質である。といってもOが多いとCOを作り、なかなか炭素質の固体をつくりにくいので、 $C > O$ の時に炭素質の塵がつくられると考えるのが適当だろう。この条件下では C, N, O を骨格としながらそのまわりをHの外被でおおった物質群がえられる。

一般的には、平衡条件下で物質がつけられると、つまり無限に衝突を繰り返したあとおたがいにエネルギーを持ち合った状態では、化合物は化学量論(Stoichiometry)に従った元素組成をもつ。いわゆる有機分子というのはこうした化合物である。この有機物をゆっくり加熱してHを追い出し結晶化させるとグラファイトができる。

しかし、平衡からずれると話はぐっと違ってくる。化学量論比のなりたたない、物性表に載っていない“へんな”化合物が登場するはずである。

塵は老化した星の表面のプラズマガスからの質量放出によってつくられると考えられている。この過程は大なり小なり非平衡的であろう。

C, N, O で骨格をつくるとすると、基本的にはCで結合をつくり、その間にNやOをさしはさんだり、はりつけたかっこうのものになるだろう。とすれば大まかな傾向はCだけの実験で知り得るはずである。CとHだけの系から非平衡的に塵をつくるには、 CH_4 を原料としてこれをプラズマ化することが最適である。 CH_4 は単結合 C-H 4 コからなる化合物であり、これ以外の二重

結合 $C=C$ 、三重結合 $C \equiv C$ などが生成物に見られれば、それは確実に反応によってつくられたと判定できる点で便利な原料である。さらに扱いやすく、低価格と申し分のないガスである。

4. Mass loss 装置の原理

塵の生成は星表面からの星周空間への質量放出なのである。従って、実験室ではプラズマガスを真空中へ放り出すという過程が対応しているのである。放りだされ急膨張したプラズマガス中で生成する塵をつかまえて光学特性をはじめいろいろな物性を測定すれば、非平衡的につくられる炭素質物質のあらましがわかるはずである。

原理はきめて簡単だが実際に実験装置を組むとこんなものになる(図3)。装置は、大きく4つの部分にわかれる。1) 原料供給システム 2) プラズマ加熱用マイクロ波発振器 3) プラズマ室(中空放電管) 4) 真空槽である。これに加え反応の進行をモニターするため、プラズマ室からの輻射を解析するための分光系および放出されたガス中に存在する分子を分析するための質量分析計を装置してある。

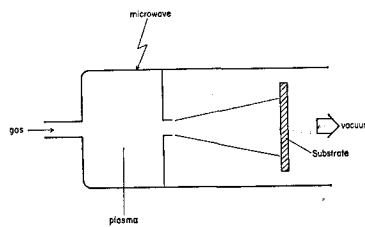


図2 プラズマガスを急冷して炭素質物質をつくるための装置(原理図)。

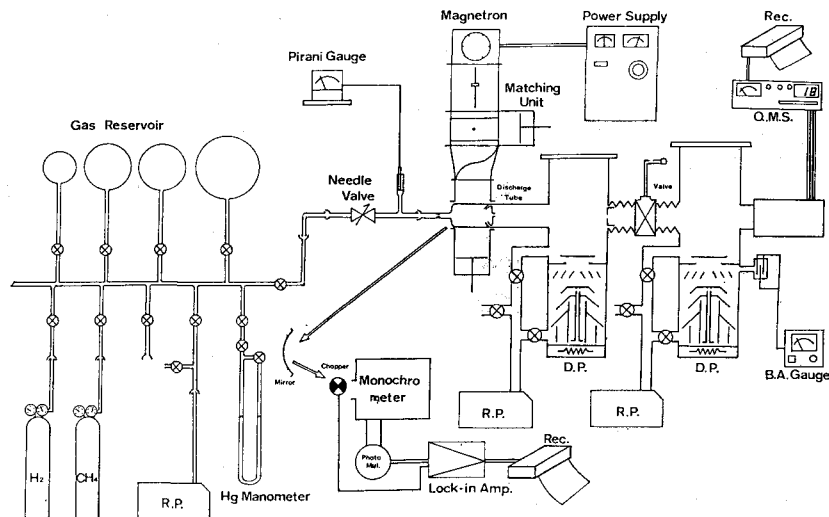


図3 装置の全体図。

いちばん気になるのはプラズマ室である。原料ガスをプラズマ化すると反応性に富む励起化学種がたくさんできる。それにおかされない壁材が必要である。またエネルギーを原料に加えてプラズマをつくる時、その注入口からの系の擾乱ができるだけ少ないことが望ましい。こうした観点から、マイクロ波電界中に石英管において、その中にメタンを通し無極放電によりプラズマをつくらせることにしたのである。

5. C と H のプラズマ

メタンを原料とし、1気圧換算で毎分数 cc を石英管におくりこむ。管の他端に直径 1mm の小孔があいていてそこからガスが吹き出すので、管内圧力は数 Torr (mmHg) になる。

プラズマ室をガスが通過するのに、平均 1~2 秒かかる。この間マイクロ波 (2.45 GHz) の強い電界にさらされるのである。トリガーとしてインダクションコイルでスパークさせ、管内に電子を追い出してやると、プラズマが瞬時にできる。

こまかく見ると、こうなる。まず電子が電界の交番電場で加速される。ラングミュアプローブで測定したところ平均 5~6 eV ほどの加速である。この電子が CH₄ 分子にぶつかる。CH₄ はこわれたり、イオン化したりして電子を出す。この電子も加速され、CH₄ やその分解物にぶつかり、それらをさらにこまかく分解させたり、イオン化させたりする。こうして電界から電子の加速としてどんどんエネルギーを受けとりつつ、プラズマがつくられる。

このプラズマは石英管壁からの熱放散、電子とイオンの再結合による輻射、真空中への励起ガスの放出などによって冷える。電界からのエネルギー注入とこれらのエネルギー放出のつり合うところで、プラズマは定常状態となる。この状態のプラズマからの輻射スペクトルを分光測光してみると (図 4)、四種類の励起化学種が同定できる。H 原子、H₂ 分子、C₂ ラジカル、CH ラジカルである。このほか、CH₂、CH₃、CH₄ などが CH と同程度存在することが、プラズマガスを真空中へ放出させてその中に含まれるイオンを質量分析計で直接測定することによりわかる。輻射の解析からは一般に 2 原子分子以上の分子の存在はわかりにくい、放電初期のスペクトル解析から C₃ ラジカルの存在は検出できる。

これらの温度を、それぞれの励起化学種のエネルギーモードから測定してみるとおもしろいことがわかる。H 原子は H_α、H_β の比から電子励起温度、C₂ はスワンバンドの強度比から振動励起温度、CH は 4300 Å シリーズのスペクトルのコンピュータシミュレーションによる回転・振動温度を算出した (表 1)。電子衝撃として注入

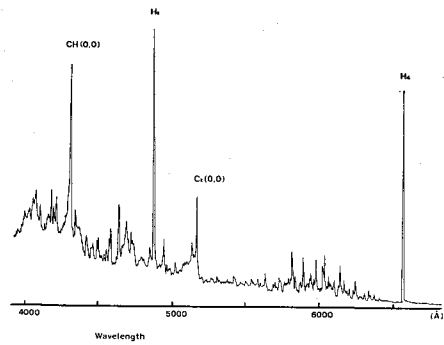


図 4 プラズマの輻射スペクトル。

表 1 プラズマ中の粒子の温度。

$$T_e > T_{\text{Hatom}} > T_{\text{Cvib}} > T_{\text{CHrot.}} > T_{\text{wall}}$$

| | | | | |
|-----------------|-----------------|-----------------|-------------------|--------------------------|
| 5×10^4 | 6×10^3 | 3×10^3 | 1.5×10^3 | $5 \times 10^2 \text{K}$ |
|-----------------|-----------------|-----------------|-------------------|--------------------------|

されたエネルギーが電子励起から振動、そして回転と緩和していく様子の概略が窺い知ることができる。


いづれにせよ、H、C₂、CH、CH₂ などの励起化学種がうようよしているプラズマができる。まさに mass loss star の光球表層といったところである。

6. 真空中へ放出すると

プラズマ室では、非平衡とはいっても、定常状態を保っていた。このプラズマガスを真空中へ放り出すとどうなるのか。

外界からエネルギーの注入が止むと、イオンと電子はすばやく再結合し、ラジカルはいっせいに分子をつくらうとする。この時、二つの条件をすばやく満たしたものが分子をつくれる。つまり、分子になった時、持っている余分のエネルギーを他のものに受けわたすこと、および結合の手数でお互いに過不足のない関係で組み合わせをつくることである。この条件をめぐって、ラジカルどうしがはげしくぶつかりあい分子をつくっていく。そのはげしい反応の中に分子どうしの反応も加わるだろう。

はげしい複雑な反応の結果、H₂ と CH₄ および不飽和な分子群と炭素質の固体ができる。

不飽和な分子群の代表は C₂H₂、それに C₄H₂、C₆H₂ などのいわゆる星周や分子雲で観測されるポリインと呼ばれる直線分子と、 などの環状分子である。

これに H₂C₄ などが加わる。脱水素反応でエネルギーをとり去りつつ分子生成をおこなうためであろうか。こうした過程では不飽和性の分子が多くつくられる。

炭素質の固体はいわば大きな分子と考えてよさそうで

ある。つぎつぎと結合の手の過不足のある組み合わせをくり返しているうちに、一つの大きな固体へと成長していく。この反応の主役は C_2 ラジカルである。 C_2 どうしはぶつかりあっても分子をつくれなくて、 C_4 というラジカルをつくる。これはまた C_2 とぶつかると C_6 ラジカルをつくるというようにつぎつぎに衝突をくり返しながら固体をつくっていく。この途中に CH や CH_2 などの水素をもったラジカルがとりこまれていく。こうして、少しの水素を含み炭素に富んだ大きな分子というべき固体ができる。この固体はとりこみやすいかたちの分子を吸着していたり、端に分子になりかかりのかたちの原子団をくっつけていたりする。

電子顕微鏡で観察すると、この固体は粒径 45~55nm の微粒子のあつまりである。これの ESR (電子スピン共鳴) を測定すると自由電子の存在を示す鋭い共鳴が観測される。結合しきれないでとりのこされたラジカルの不対電子が残っているのである。X線回析の測定から、グラフィックな構造の存在が示される。基本的な骨格構造はグラファイト形成の方向をとっているようである。これを詳細に調べるとグラファイトの六方層間の間隔が通常の結晶性のグラファイトで観測される 3.35 Å より拡がって 3.62 Å と測定された。間に何が入っているのか、乱れた構造を示している。この物質を急冷炭素質物質 (Quenched Carbonaceous Composite 略して QCC) と名づけた。

7. 急冷炭素質物質の紫外可視・赤外スペクトル

QCC は二つの構成部分からなり立っていると考えてよさそうである。つまり、外界からの熱や放射などにより容易に変質しやすい吸着分子や外縁部に付着している原子団、および変質しにくい骨格構造である。QCC を化学処理や熱処理しながら紫外から赤外までのスペクトルをとってみるとおもしろいことがわかる。

QCC を真空中で加熱しながらその赤外スペクトルの変化を追ってみる (図 5)。室温では吸着分子や QCC のまわりの原子団の示すシグナルが見られる。これを整理してそれらの吸収ピークの帰属を示した (表 2)。すると、いわゆる赤外未同定ラインとよばれる惑星状星雲や H II 領域のまわりなどのできたての塵の示す赤外スペクトルによく対応したピークを示していることがわかる。これを加熱するとまず 3.28 μm のピークが消える。これは 3.28 μm のピークを示す物質は蒸発しやすいという観測結果と一致している。やがて温度が上がると各種のピークは消えてゆき 11.3 μm のピークだけが最後に残る。これは多環化合物のまわりにくっついた水素を示している。いわば、グラファイトの前駆体である。未同定ラインはいずれ QCC にくっついているような有機分子

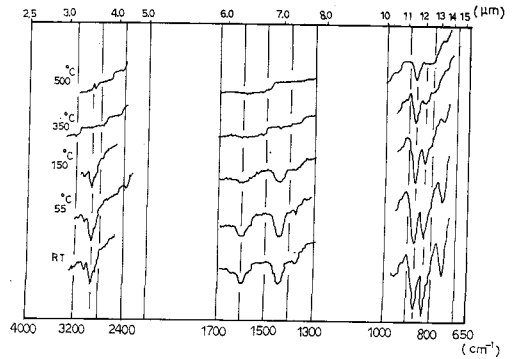

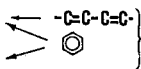
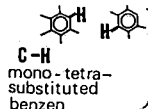


図 5 QCC の赤外吸収スペクトル。NaCl 基板に捕集した試料を図中に示した温度で 1 時間真空加熱したのち測定した。

表 2 QCC にみられたすべての赤外吸収ピークの帰属。比較のために惑星状星雲などにみられる赤外未同定ラインをのせた。

| unidentified line | QCC untreated | identification |
|-------------------|---------------|---|
| 3.3 μ | 3.29 μ |  stretching |
| 3.4 | 3.42 | $\equiv C-H$ stretching |
| 3.5 | 3.50 | |
| 6.2 | 6.25 |  stretching |
| | 6.7 | |
| | 6.92 | $\equiv C-H$ bending |
| | 7.3 | |
| 7.7 | | |
| 8.6 | | |
| 11.3 | 11.4 |  out of plane bending |
| | 11.9 | |
| | 13.2 | |

や原子団で説明されるだろう。

加熱すると数多く見られた赤外の吸収ピークが徐々に減ってゆくことは低分子量の振動しやすい構造のものがとりのぞかれて骨格となる振動しにくい構造のものが残されることを示している。低分子量の有機物は一般に有機溶媒によくとける。そこで QCC をメタノールで洗ってみる。すると加熱の時の赤外スペクトルの変化と同様のスペクトル変化が見られる。

QCC をメタノールで洗って骨格構造をとり出して、紫外・可視領域の減光スペクトルを測定して、それを B 440nm, V 550nm で規格化して平均星間減光曲線とく

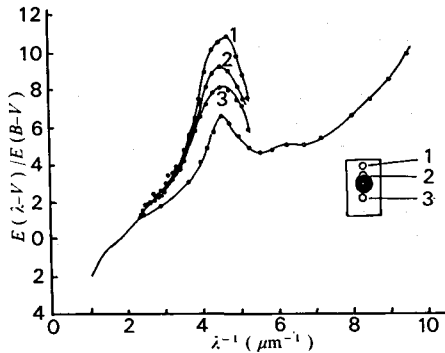


図6 筆者らが合成した急冷炭素質物質(QCC)の減光曲線と平均星間減光曲線。1, 2, 3は基板上的位置を示す。(Nature, 301, 493-494, 1983)

らべてみる(図6)。QCCはいわゆる“220nmのこぶ”とよく一致する吸収ピークを示している。

8. まとめ

この炭素質の塵の生成実験を銀河の塵生成の条件と対応させて見ると不思議なことに気がつく。ラジカルの種類や温度から見るとプラズマ室は炭素星の光球表層によく似ている。しかし、生成されたQCCの赤外スペクトルは惑星状星雲やH II領域のできたての塵に対応し、しかもQCCの骨格の紫外・可視スペクトルは星間塵の220nmのこぶに似ているのである。どういう脈絡で考

えれば良いのだろうか。

わたしたちは次のように考えている。この実験の個々の過程がどこかの天体に対応したと考えるべきではないのではないか。つまり大局的に炭素質の塵をつくる条件で何かの対応があったと考えるべきであると。

急冷過程による塵生成という条件が再現実験としての意味をもったのであろう。

塵の原料となるプラズマガスを仮定し、それを真空中で急冷し、固体をつくらせる。するとその固体形成には、骨格形成とそれともなう付随物質の析出という点で法則性があるらしい。この実験ではプラズマ室中でC₂やC₂Hなどのラジカル濃度がCHやCH₂などの濃度にくらべかなり高くなっていったようである。それで・C≡C・や:C=C:などの結合をもったラジカルの水素雰囲気中での急冷過程がある種の炭素質の塵の物性に対応する構造をつくらせたのではないかと推定している。

銀河の塵生成を考える時、何から冷やすか、つまりどんなガスから固体を析出させるかがきわめて重要である。出発となるガスの状態は三つに大別される。励起分子、ラジカルとイオン、および原子である。今回の実験では炭素を含むラジカルを出発点として急冷物質をつくってみた。次には原子を出発点として微粒の塵をつくってみたいものである。東大天文教室の田辺・尾中・中田さんたちを中心にプラズマジェットを用いた微粒子の生成実験が進んでいる。結果が待ち遠しい。

新刊紹介

地球観測百年

永田 武・福島 直編

(東京大学出版会 1983年12月5日刊, 2,000円)

地球観測の最初の国際共同事業であった第一回国際極年(1882-83年)から百年、その後の第二回国際極年から50年、国際地球観測年から25年という節目を記念して出版された本である。前半(第I部)では、天文・気象・海洋・地震・磁気圏など各々の分野での百年間の研究の歩みが、特に国際協力という点に重点を置いて述べられている。この部分は、現在各分野で指導的立場にある、50代の研究者によって執筆されている。内容は研究史が主で、一つ一つのテーマについてはあまり深く解説されていない。後半(第II部)は25年前の国際地球観測年においてリーダーシップをとった人々(現在70代)が語る思い出話から成る。

樺太・豊原の地磁気観測所の顛末、潜水艦による日本海溝の重力測定など、科学の歴史も戦争と無縁ではあり得なかったことがよくわかる。戦中・戦後の苦難をくぐ

りぬけてきた人々の熱気が随所に感じられる。

(編集部・桜井)

流星と火球と隕石と

H. R. ポベンマイヤー著、河越彰彦・渡部潤一他訳

(地人書館 1984年2月20日刊, 1,800円)

アマチュア天体観測家のために書かれた、流星、火球、隕石、彗星、小惑星等々の観測解説書である。大変易しく書かれており、また流星・火球の写真も多数載っている、楽しく読める。反面、あとがきで監修者の長沢工氏が述べているように、系統立てて書かれた教科書ではなく、観測法の解説と、著者自身の体験記風のものが入り混って、やや脈絡を欠くところがある。また、流星・火球の部分はかなり詳しく書かれているが、後半の彗星や小惑星に関する部分はほんの概説だけである。

アメリカで出版された本の訳書とはいえ、観測結果の連絡先などがアメリカのものだけでは不便なので、訳者がいくらか補足している。写真材料の説明なども、日本の読者向けにもっと解説をつけ加えた方が親切ではなかったかと思う。

(編集部・桜井)