

炭素質の塵の観測とその合成実験

坂田 朗*・和田 節子*

1. 炭素質物質

ダイヤモンド、グラファイト、有機物などが炭素を含む物質群であることはよく知られている。これらは炭素質物質という言葉で総称される。ところが本質的にこれらの違いを説明せよと言われると、はたと考え込んでしまう。

ある種の炭素質物質が、炭素に富む星の大気から放出される。これがどんな物質であり、どんな構造、化学組成をもっているかが、最近にわかに興味を中心になった。昨年8月にカリフォルニアで IAU No. 135 Symposium "Interstellar Dust" が開催され、約250名の参加のもとに盛大に議論がこの課題に集中した。

炭素質物質は、炭素のみからなる物質群（ダイヤモンド、グラファイトなど）、それに水素が結合した、通常炭化水素とよばれる単純な有機物群（ガソリン、排気ガス中にあるベンツピレンなどの多環化合物など）、およびこれに加え酸素や窒素を含んだ、いわゆる有機物とよばれる複雑な物質群（糖類、アミノ酸類、核酸など）がある。

60年代の後半にはじまる炭素質の塵の正体捜しの初期には、Wickramashinghe や Donn などがグラファイトの微粒子の光学特性を追い求めた。しかし70年代の後半にはそれらが観測データの説明には不適切であることが、観測の発展および実験測定から明らかになった。80年代になると、正確には1984年に、2つの炭素質物質説（ひとつは多環化合物、いわゆる PAH 説、および急冷炭素質物質説、いわゆる QCC 説）が提唱され、それに続き水素を含んだアモルファスカーボン、いわゆる HAC 説が提出されにわかに炭素質の塵の探求が賑わしなくなった。

はじめは素朴な炭素からなる物質説でスタートし、やがてより複雑な炭素質物質を候補にあげるようになってきている。

2. 炭素質の塵の赤外スペクトル

観測の進歩につれ、紫外線輻射の強い領域における炭素質の塵のスペクトルピーク群（赤外未同定ライン、UIR）が確定された。しかし、これらのピークをもたらず物質が明らかにできなかった（unidentified）ので、こ

れらのピークは U-lines, もしくは UIR と呼ばれている。

はじめに、惑星状星雲の炭素質星周塵のスペクトルが、近赤領域全域にわたり、Russell らにより明らかにされた（図1）。やがてこれらは塵形成の領域ばかりでなく、塵としては年とった塵である反射星雲の塵にも、似たスペクトルが観測されることがわかった（図2）。これらは、3.3, 6.2, 7.7, 8.6, 11.3 μm に輻射の主ピークを示した。UIR の候補探しは、まずはこの5つのピークを説明することから始まるのである。これらに加え観測の進歩から、小さなピーク群（3.4, 3.5, 5.6, 6.9, 7.3 μm ）の存在も確認されている。

これらのピークを示す物質が、少なくとも炭素のみではなく、炭素などに水素が付加したいわゆる有機物質であることでは意見が一致していた。しかし、これ以上詳しく物質の構造、組成を議論しようとする、様々なスペクトルの解釈が可能であり、意見は収斂しなかった。個々のピークを個々の物質に割りふる考えから、全部のピークを個別の物質で説明する考えまで、たくさんの考え方があつた。これらを収斂させるには、とにかく観測データとおなじ特徴を示すスペクトルを持つ物質、あるいは物質の組合せを選定し、その中から最もよく一致するもの（候補）を選び出す作業が必要である。

80年代の高分解能観測の発達に伴い、それぞれのピーク波長が高精度で確定されるようになった。特に地上からの観測が可能である3 μm 領域の観測が進み、そのピーク波長が確定された（図3）。この結果、多くの ob-

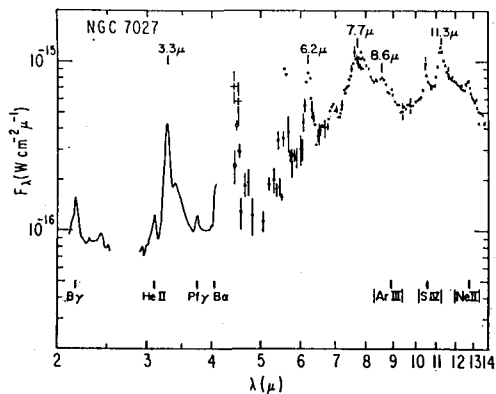


図1 惑星状星雲 NGC 7027 の2~14 μm の赤外スペクトル (Ap. J. (Letters), 217, L149, 1977 Russell, R. W. et al.)

* 電通大 Akira Sakata・Setsuko Wada

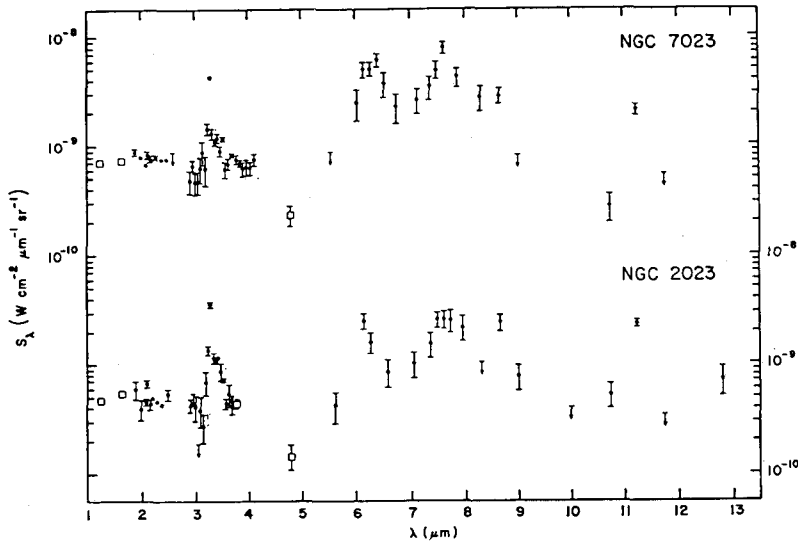


図 2 反射星雲 NGC 7023 と NGC 2023 の 2~14 μm の赤外スペクトル (Ap. J., 277, 623, 1984 Sellgren, K.)

ect で $3.3 \mu\text{m}$ ピークでは概ねピーク波長が $3.295 \pm 0.004 \mu\text{m}$ で一致し、そのピークは細かい副次的なピークをもたない単一ピークであった。

object の違いにもかかわらずピーク波長位置が一定であることは、炭素質の塵の物質構造およびその存在条件の同一性を示唆した。さらにその単一ピークの形は、炭素質の塵が通常の分子性のガスや固体物質ではないことを暗示した。というのは、簡単な構造を持つ分子のガスやその凝集固体の $3.3 \mu\text{m}$ 赤外スペクトルでは常にいくつかの副次的なピークをもつスペクトルが見られるのである。

3. 炭素質物質と赤外スペクトル

炭素質物質が振動するとき、その振動状態の変化に応じて、赤外線吸収したり、放出したりする。炭素質物質の全体は振動するがそのすべてが赤外線吸収、発光をするのではない。構造単位(原子団)がおおきな電気双極子モーメントをもち、その原子団が電気双極子モーメントの大きな変化をもたらす振動モードで振動するとき、最もシャープな赤外線吸収、発光を行うのである。

炭素質物質の最も基本的な骨格をつくっている構造単位は C-C, C=C, C≡C である。これらは電気双極子モーメントが小さく、赤外線吸収、発光は小さい。それ故、ダイヤモンド、グラファイト、アモルファスカーボンなどの赤外スペクトルでは、ほとんどピークが見られない。これらは炭素質物質の構造単位が大きく変わっているにもかかわらず、赤外的には識別できないのである。炭素質物質の骨格構造の解明は赤外スペクトルからは難しい。

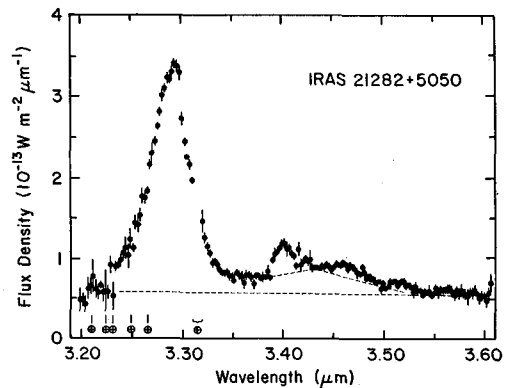
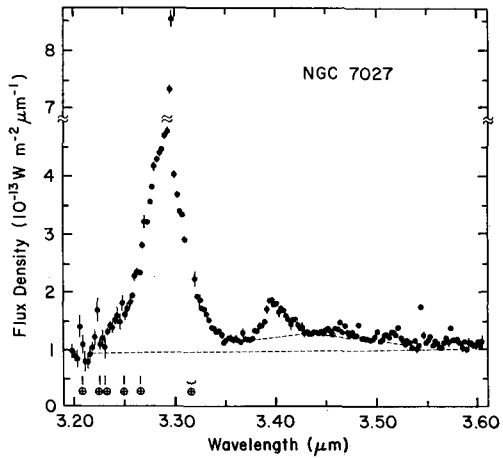


図 3 惑星状星雲 NGC 7027 と IRAS 21282+5050 の $3 \mu\text{m}$ 高分解能観測 (Ap. J., 326, 157, 1988 Nagata, T. et al.)

赤外線吸収、発光を大きく示す代表的な構造単位がいくつかある。C-H, C=C, O-H などが知られている。

C-H は、C と H の結合方向の伸び縮み（伸縮振動）に起因するスペクトルは $3\mu\text{m}$ 領域にみられる。C と H のもうひとつの赤外活性な振動モードとして、いわゆるベンゼン環についた H がベンゼン環面に対して角度を変える振動（面外振動）がある。これは $10\sim 14\mu\text{m}$ にピークを示す。特に、1個のベンゼン環に単独の H がついた時（solo と呼ばれる形）、その C-H の面外振動のピークは $11.3\mu\text{m}$ に存在する。

C=O はケトンと呼ばれ、その伸縮振動に伴い $6.0\sim 6.3\mu\text{m}$ に強いピークを示す。これにともない、 $7\sim 10\mu\text{m}$ にかけて分子の形により位置は異なるがいくつかのピークを示すことが知られている。ケトンは H, C, O, N からなるいわゆる有機物と呼ばれる物質を構成する官能基（原子団）のひとつである。これはその中で、単位質量あたり最も大きな吸収ピークを示すことが知られている。

4. 塵がつくられる環境

塵はガスから、つまり高温の星の大気から吹き出されたものが固体として固まった微粒子である。星の大気からすぐ冷えて塵になれば、老化した星の星周塵である。大気からなかなか固体にならず、原子、ラジカル、分子などのガスで星間空間を漂い、やがて暗黒星雲時代に既存の塵を核としてその表面に凝縮するものもある。

塵の最初の形は、老化した星のまわりでつくられる。したがって、ガスから固体微粒子ができる過程は、年老いた星の星間で見られるのである。

どんな塵がそこで存在できるかを考えてみると、極端な条件に対応してつくられる物質が2種類考えられる。第一は星周の高温、強い紫外線輻射などの有機物の結合を破壊するような条件下でも存在できる、いわば生き残り競争で残れる極めて安定な構造を持った物質（リフラクトリ炭素質の塵）、第二は星の大気に存在した分子やラジカルなどの活性な化学種が急冷され固化した物質（急冷物質の塵）である。どちらが存在するか？

リフラクトリ炭素質の塵として、はじめはグラファイトが考えられたが、最近では分子で最も安定な物（コロネン、クリセンなどの PAH）が考えられている。急冷物質の塵として、筆者らが主張する QCC や、水素雰囲気下で炭素蒸気からの凝縮物であるアモルファスカーボン（HAC）が提出されている。いずれのものが観測スペクトルのピークを説明するかが問われている。

5. fitting の原理

観測されたスペクトルと地上で測定した物質のスペクトルと対比させるための原則がある。

対比の原則の第一は、候補が単一物質あるいは混合物

質であるかを問わず、そのスペクトルが観測スペクトルとすべてのピーク位置で合致することである（overall fitting）。候補は観測にない余分なピークを示してはならない。第二は、個々のピークに関して、そのピーク波長および半値幅で一致することである（specific feature fitting）。

これらの両面から候補の信憑性を吟味する。

HAC, QCC, PAH の overall fitting の結果を表1に示した。このうち overall fitting に合致する要素を多く示した候補は QCC と PAH である。

炭素質の塵の候補として PAH 説がある。筆者らはこれに対抗する QCC 説を提出しているの、その立場上我田引水になりやすいが、PAH 説の根本的な欠陥についてまとめてみる。

PAH 説ではコロネンやクリセン（図4）を赤外未同定ラインの候補としてあげている。PAH 説は説の出し方にすでに問題をはらんでいる。というのは、PAH はその名のごとく多環式炭化水素（polyaromatic hydrocarbon）の総称である。コロネンやクリセンはその中に含まれる個別の分子の名前である。この PAH の中で UIR と似ているスペクトルを示すのはコロネンとクリセンだけである。しかも、これらとほんの少し変わった環状炭化水素分子がまったく異なった赤外スペクトルを示すことが知られている。本来この説は、コロネン説やクリセン説と言うべきところを、拡張して PAH 説としたのである。化学の常識から考えて、あまりに個別の分子のみが生成する条件を考えることが難しいからであろう。

一般に地球上では、PAH と呼ばれる物質は様々な似通った構造の物質の混合物として得られる。しかも、自動車排気ガスや石炭タール中に見られるように、炭素濃度が濃く高温の条件下でつくられる。コロネンやクリセンなどはその一種であり、そのものだけを多量に製造する方法を考案することは至難である。

似たスペクトルを示すというコロネンやクリセンのスペクトルを詳細に見ると、overall fitting でも、specific feature fitting でも、赤外未同定ラインとは異なったピークを示すことがわかる。overall fitting で見ると、コ

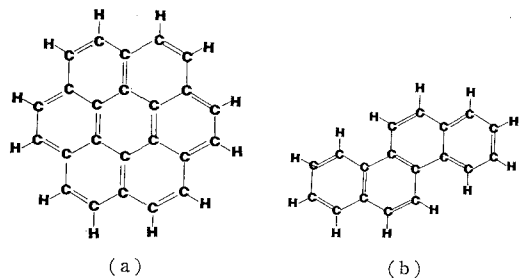


図4 コロネン (a) とクリセン (b) の化学構造

表 1 赤外未同定ラインの波長と HAC, QCC, PAH のスペクトルの対比 (単位は μm) (Ap. J., 314, 422, 1987 Borghesi, et al. から引用. 酸化した QCC を加えた.)

| UIR | | amorphous carbon (HAC) | | quenched carbonaceous composite (QCC) | | | polyaromatic hydrocarbon (PAH) | |
|--------|------|------------------------|-------|---------------------------------------|-------------------|----------|--------------------------------|----------|
| strong | weak | T_{amb} | 400°C | juvenile | thermally altered | oxidized | coronene | chrysene |
| 3.28 | | | | 3.29 | | 3.29 | 3.3 | 3.3 |
| | | 3.39 | | 3.39 | | 3.39 | | |
| | 3.4 | 3.42 | | 3.42 | | 3.42 | | |
| | 3.51 | 3.51 | | 3.48 | | 3.48 | | |
| | | | | | | | 5.2 | |
| | 5.62 | 5.78 | 5.78 | | | | | |
| 6.29 | | 6.29 | 6.29 | 6.25 | 6.25 | 6.25 | 6.2 | 6.2 |
| | | | | | | | | 6.5 |
| | 6.9 | 6.85 | | 6.94 | | 6.94 | | 6.9 |
| | 7.27 | 7.3 | 7.3 | 7.27 | | 7.27 | | |
| 7.7 | | | | | | 7.7 | 7.6 | 7.8 |
| | | | | | | | | 8.2 |
| 8.6 | | | | | | 8.6 | 8.85 | 8.75 |
| | | | | | | | | 10.6 |
| 11.3 | | 11.3 | 11.3 | 11.4 | 11.4 | 11.4 | | 11.4 |
| | | | | 11.96 | | 11.96 | 11.9 | 12.2 |
| | | | | 13.24 | | 13.24 | | |

HAC の T_{amb} はつくりたてのアモルファスカーボン

ロネン, クリセンとも 7.7, 8.6 μm ピークに関しピーク波長は 0.1~0.2 μm ずれ, コロネンでは 11.3 μm ピークがみられず, クリセンでは 11.4 μm ピークはより強い 12.2 μm ピークを伴っている. 上記のピーク波長のずれに加え, 個々のピークの形の違いは歴然としている. 後述するように, 3 μm の specific feature fitting でもコロネンやクリセンは問題を抱えている.

PAH 説の根拠は, 特定の分子のスペクトルが赤外未同定ラインと似ているという点にある. 宇宙の炭素質の塵の生成条件下で, これらの分子だけがとりわけ生成されやすいという事実を実際に (理論的に, とくに実験的に) 示す必要がある. 1984 年に PAH 説が発表されて以来, 未だにこの報告はない.

6. QCC の赤外スペクトルと振動構造

QCC はメタンをプラズマ化し, 真空中へ放出した時生成される急冷固体である (天文月報 1984 年 6 月号). このいわばできたての QCC (褐色の膜状物質, family QCC) の赤外スペクトルは, 赤外未同定ライン以外のピークを 3 μm や 10 μm 領域に示す. これはより水素に富む構造単位の振動モードによる. にもかかわらず, 概略では, 3.3, 3.4, 6.2, 11.3 μm ピークを示し, 1984 年当時は overall fitting ではこのものでも候補としてまじなものであった. しかし, 7.7, 8.6 μm ピークをまったく示さない欠点があった.

QCC は極めて反応性に富む物質である. 空気中に放

置すると, 褐色から黒色へと変化する. 自動的に酸化されるのである. 図 5 に生成したばかりの QCC の赤外スペクトルと酸化された QCC の赤外スペクトルを示した. 通常の有機物質の激しい酸化反応 (燃焼) では, 炭素骨格を二酸化炭素としてガス化しその炭素質物質は減少していく. この激しい反応では, 酸化前と酸化後の試料の赤外スペクトルを比較するとそのピークは減少するはずである. QCC の酸化ではこれと異なり, 酸化した試料の赤外スペクトルのピークは, 逆に強くなっている. このことは酸化により, 炭素骨格中に新たに赤外活性な構造単位が生成されたことを示している. 酸素が骨格中の炭素を酸化分離せず, 逆に酸素が炭素骨格の特定部分に付加するのである. その酸素の付加した構造の振動が, 7.7, 8.6 μm ピークを示すことがわかった. 赤外未同定ラインとの対比を図 6 にしめた.

この 7.7, 8.6 μm を示す構造に関して, 種々の酸素を含む有機物質の赤外スペクトルを調べた. その結果, 不飽和炭素鎖に酸素が付加した特定の構造 (交差共役ケトン, cross-conjugated ketone, CCK と略称する) がこの振動ピーク群を示すことが判明した (図 7). 化学の赤外スペクトルスコピーの発展の歴史は古く膨大なデータブックが存在する. にもかかわらず, CCK 構造が共通の赤外スペクトルを示す指摘はこれまでになかった. この CCK 構造は分子スペクトルでは 5~9 μm にかけて, ~5.9, ~6.3, ~7.7, ~8.6 μm に 4 本のピークを示す. QCC の実験では ~5.9, ~6.3 μm の 2 つのピー

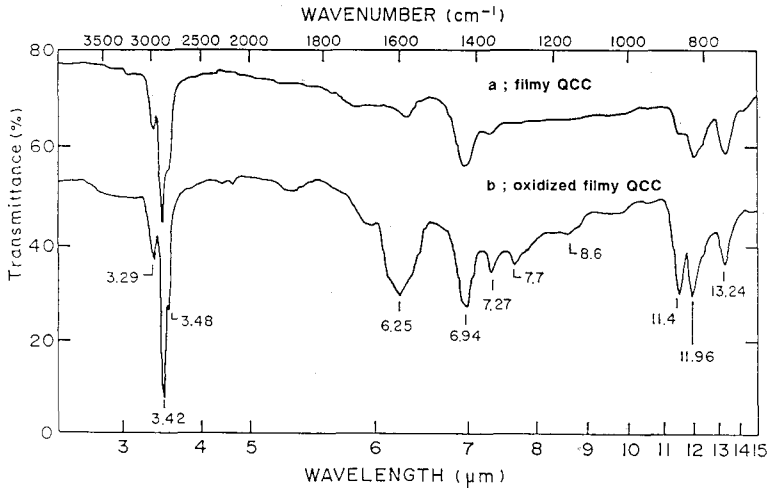


図5]未酸化のQCCと酸化したQCCの2.5~25μm赤外スペクトル (Ap. J. (Letters), 320, L63, 1983 Sakata, A. et al.)

クは合わさって6.2μmのブロード単一ピークとなっている。

一般に有機物を真空中で加熱すると、ガス成分は蒸発し、残った部分では結合の組替えが起こる。結合の組替えは、まず水素の脱離反応が低温(150~250°C)で起こり、それに続き炭素鎖の環化反応(~300°C)が進行する。いわば有機物を加熱変質させる環境下でどんな結合、構造が生成され生き残るかを調べる実験とってよい。UIRを示す炭素質の塵は紫外線放射にさらされながら赤外線を放射している。炭素質の塵はこの点できびしい環境下での生き残り物質といえる。

生成したばかりのQCCを真空下で加熱すると、QCCの構造が変化し、その赤外スペクトルのピーク群に変化が見られる。その特徴は2つある。すなわち、3μm領域で3.4, 3.5μmピークが消失し、3.3μmピークのみが生き残る変化、および10μm領域で11.4μmピークのみが生き残る変化である。この2つのピークは、前述の芳香族環に1つの水素が付加した、いわゆる“solo”構造で説明される(図7)。

赤外未同定ラインの3μm領域の高分解能観測からそのピークは図3のように、objectを問わず3.295μmに収斂し、副次的なピークを持たない単一のブロードピー

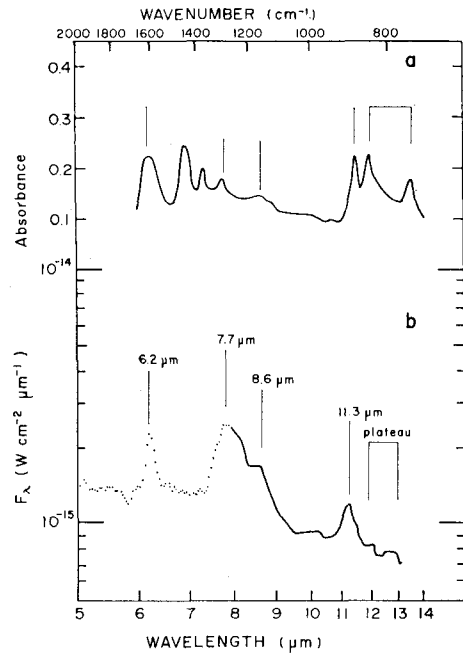


図6 5~14μm赤外スペクトルにおける、QCCと惑星状星雲HD 44179の対比。aは酸化したQCC, bはHD 44179のスペクトル (Ap. J. (Letters), 320, L63, 1983 Sakata, A. et al.)

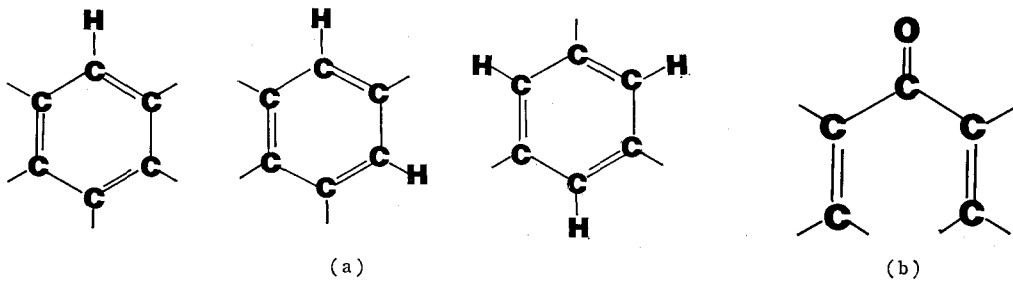


図7 “solo”構造(a)と“CCK”構造(b)の模式図

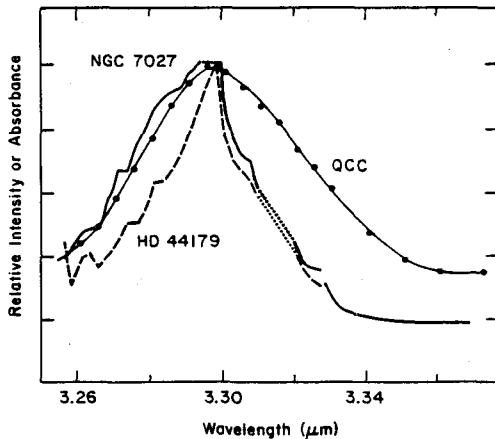


図 8 赤外 3 μm 領域における、熱変成した QCC と NGC 7027 および HD 44179 のスペクトルの対比

クであった。QCC の熱変成により生き残る 3 μm ピークは半値幅は観測値よりややひろいが、ピーク波長は 3.295 μm でよく観測値と一致した (図 8)。PAH では分子により主ピーク波長がことなり、常に副次的なピークをもつ。コロロンでは 3.313 μm 、クリセンでは 3.279 μm に主ピークをもち、しかも副次的なピークを示した。

QCC は CH、C₂ などのラジカルを含む炭化水素プラズマからの急冷固体である。この QCC と赤外未同定ラインを示す塵との関連は、直接的ではない。この QCC に関連する実験から豊富な情報が得られ、炭素質の塵の構造を推定する手がかりを手にすることができる。

QCC の持っているいわゆる“juvenile” (処女性の) の構造は、赤外未同定ラインを示すような構造へと変化することができるのである。すなわち、熱変成で 3.3, 11.3 μm を示す構造単位を獲得し、酸化重合により 6.2, 7.7, 8.6 μm を示す構造単位を獲得する。QCC の実験により赤外未同定ラインはそれぞれ solo 構造, CCK 構造に由来する 2 群のピークに分類できた。

赤外未同定ラインを示す塵には、これらの構造単位が含まれていることが推定できるのである。

7. ま と め

炭素質星周塵・星間塵の構造解明は端緒についたばかりである。観測的には、そのスペクトルが鮮明に得られる惑星状星雲の塵にデータが集中している。いまそれらのスペクトルを示す構造単位が明らかにされつつある。

赤外活性な物質あるいは部分構造が、観測された赤外線ピークから推定できる。赤外不活性な物質は赤外線では見えない。赤外不活性な物質と活性な物質 (あるいは部分構造) との混合比はまったく不明である。

現段階では、まずは見えているはっきり確定できそうな観測ピークに着目し、主構成要素ではなくとも、その構造、化学組成を解明することから、炭素質の塵の解明がはじまるのである。

銀河の炭素質の塵の全貌の解明は壮大なテーマである。

惑星状星雲の塵、他の炭素に富む晩期型星からの塵などが炭素質の塵の出発点となる。星間空間でのそれらの変成、暗黒星雲・星形成領域の塵の変成がこれに続く。

当面する課題として、星形成の典型的な領域である牡牛座のスペクトル解析がある。ここには、星周・星間塵の赤外スペクトルを伴いながらも、特徴的な 3 μm スペクトルを示す Elias 1 がある。これを、銀河の塵の一生の視点から明らかにすることがいま求められている。

お 知 ら せ

第 19 回『彗星会議』開催案内

恒例になりました『彗星会議』は、今年第 19 回を数え、札幌で開催致します。『彗星会議』は、3 月に開催するというのが毎年の慣例でしたが、この時期の北海道は豪雪等により交通機関の確保に不安定な要素があり、『小惑星会議』(3 月東京開催)との重複を避ける意味からも、7 月開催とすることに致しました。

日 時: 1989 年 7 月 1 日 (土)~2 日 (日)

7 月 1 日……13 時受付開始 特別講演, 講演, 懇親会

7 月 2 日……10 時より 研究発表, 分科会

場 所: 札幌市教育文化会館

〒060 札幌市中央区北 1 条西 13 丁目

(札幌駅よりタクシー 5 分, 地下鉄東西線【西 11 丁目駅】1 番出口から徒歩 4 分)

講 演: 「太陽風による彗星プラズマ・テイルの乱れ」
(東北大理 齊藤尚生)

申し込み: 参加・発表・宿泊等の申し込みは所定の用紙があります。申し込み用紙の必要な方は下記事務局へ文書にてお問合わせ下さい。参加費は 2,000 円です (事前納入制)。

申込締切: 1989 年 5 月 10 日

申込先: 第 19 回『彗星会議』事務局

〒004 札幌市白石区厚別中央 3 条 4 丁目 13-23 渡辺和郎

電話 渡辺 011-892-2788 (自宅)

※渡辺が留守でしたら

金田 011-584-3896 (自宅)

平井 011-582-3848 (自宅)