

実験室でぼやけた星間線の起源を探る

荒木 光 典

〈Department Chemie, Universitaet BASEL, Klingelbergstrasse 80, 4056 Basel, Switzerland〉

e-mail: araki@bunshi.c.u-tokyo.ac.jp

ぼやけた星間線 (Diffuse Interstellar Bands; DIBs) は、可視光領域で希薄な分子雲の中に観測されている未同定の吸収線である。実験室でスリット型パルス放電超音速ジェットと吸収分光法を用いて、DIBsの再現を試みた。すると、偶然、非直線構造をもつ炭素鎖分子が検出された。われわれは、この分子あるいはこの分子種がDIBsの原因であると予想し、いくつかの非直線炭素鎖分子を実験室で観測した。それを、星間空間で観測されたDIBsと比べることによって、DIBsの帰属を試みた。帰属するには至らなかったが、希薄な分子雲での非直線炭素鎖分子の存在量の上限值を決めることができた。

1. ぼやけた星間線とは

「なにか?」と「なぜか?」は科学の研究における基本的な動機である。はじめは「なにか?」という疑問に取り組み、それがわかると今度は「なぜか?」に取り組み。今日では後者が圧倒的に多いように思えるが、本稿では、前者「なにか?」を探る研究を紹介する。

「ぼやけた星間線」は、専門用語では「Diffuse Interstellar Bands (DIBs)」と呼ばれている。背後にある恒星を光源にして、Diffuse Cloud*¹ と呼ばれる希薄な分子雲の可視から近赤外領域の吸収スペクトルを測定すると、恒星大気や地球大気による吸収線に混じって、Diffuse Cloudの構成物質による吸収線が観測される(図1)。1922年に最初に検出されて¹⁾、1934年に星間物質が起源であることが認識された²⁾。現在までに200本以上発見されている³⁾。

その起源についてはこれまでさまざまな候補が提唱されているが、現在に至るまで80年以上の間、謎とされている。論争の歴史は複雑であるが、大きく分けると星間塵起源説と分子起源説の二つである。星間塵起源説は、主に70年代はじめから活発に提唱された。例えば、星間塵中の金属イオン(Cr_3^+ , Fe_3^+)⁴⁾や金属酸化物(MgO , CaO)⁵⁾などが候補に上がった。しかし、DIBsとの正確な一致が得られないなか、星間塵の特徴とDIBsの強度の間に相関がないことが報告された⁶⁾⁷⁾。星間塵起源説は少しずつ劣勢になり、現在では分子起源説の方が優勢である。私見であるが、分子起源説は、70年代後半から80年代を境目とする、前期と後期に分けられる。前期は、主に小さな分子の時代である。原子(O^- , C^- など)⁸⁾も含めて、いくつかの分子(NH_4 , CH_4^+ など)⁸⁾⁹⁾が候補に上がった。いずれも吸収線(電子遷移)の波長や線幅や相対強度が合わないために、候補から外れ

*¹ Diffuse Interstellar BandsとDiffuse Cloudは、両方ともdiffuseという形容詞がつく。しかし、その意味は全く違う。DIBsの線幅は、狭いものでも0.1nm程度、太いものでは2nmを超えるため、前者はスペクトルが周波数領域で「ぼやけている」ことを示す。後者は雲の密度が「希薄である」ことを示している。分子の密度は 10^{-10^2}cm^{-3} 程度であり、暗黒星雲よりも希薄である。ちなみに、温度は50-100K程度と暗黒星雲(～10K)よりも高い。

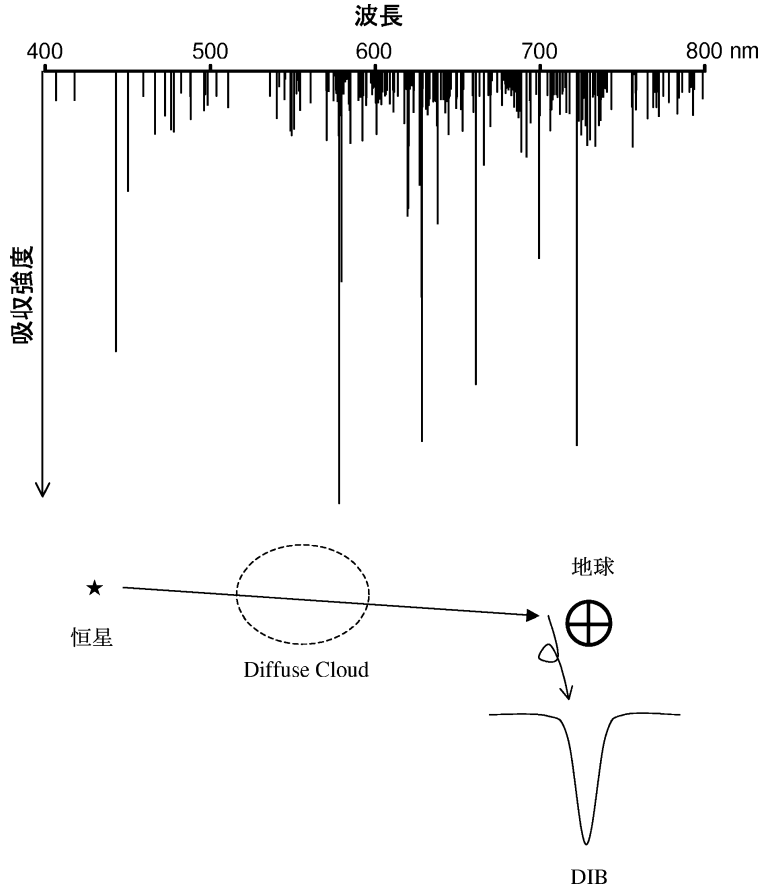


図1 観測された Diffuse Interstellar Bands (DIBs) (文献3のデータより作成) と模式図.

ることになった。そして、1977年には直線炭素鎖分子が候補として提唱され¹⁰⁾、つづいて1985年には多環芳香族炭化水素 (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons; PAH) が提唱され¹¹⁾⁻¹³⁾、時代は後期へと突入する。後期では、分子起源説は、小さな分子から大きな分子へ移行し、PAH起源説と直線炭素鎖分子起源説の二つの大きな流れを作ることになった。PAHは赤外領域で星周雲に、直線炭素鎖分子は電波領域で星周雲にも暗黒星雲にもすでに発見されている。そのようななか、星周雲のスペクトル中に、DIBsと同じ波長の吸収線 (Diffuse Circumstellar Bands) が観測された^{14), 15)}。しかも、短い直線炭素鎖分子であるC₃は可視領域で Diffuse Clouds 中で検出された。これらの観

測事実が両説を後押ししている。

DIBsを帰属するには、基本的には次のようなステップを踏む。まず実験室で分子を作る。その分子の電子遷移の周波数(波長)を測定し、スペクトルの解析からどのような分子なのか解明する。すると、その分子のDIBsとしてのスペクトルが予想でき、それをもとに Diffuse Cloud で観測されたDIBsスペクトルとの比較を行う。一つの分子が作る2-3本の遷移で、周波数やスペクトルの形や相対強度が一致すれば、DIBsをその分子に帰属できる。

このような作業で帰属が試みられるわけだが、しかし、いまだに確信のもてる帰属はされていない。例えば、直線炭素鎖分子についてみると、

C₃は発見されたが、それに続く炭素原子を4個以上もつC_nシリーズは検出できていない。また、実験室で簡単に生成できるポリアセチレン陽イオン(H-(C≡C)_n-H⁺)でも、暗黒星雲で検出されているC_{2n}Hでも、DIBsの帰属はできていない。直線炭素鎖分子での説明は難航している。

われわれバーゼル大学のグループは、実験室での分子探査を行っているとき、たまたま、曲がった構造をもつ炭素鎖分子である非直線炭素鎖分子を見いだした。これは、PAHと直線炭素鎖分子の中間物である。本稿で紹介する話は、そのことがきっかけとなり、この非直線炭素鎖分子をDIBsの候補と考えその帰属に挑戦した過程である。

2. 実験室で分子を作り測る

実験装置は、分子を作る部分と、測る部分からなる。まず、分子を作る部分は、スリット型パルス放電超音速ジェットを用いた(図2, 3)。原料ガスを希ガスで希釈したものを、10気圧の背圧で電磁バルブからパルスで出す。パルス一発の長さは1msである。ガスは幅0.2mmのスリットを通して、平行ジェットとして真空中に噴出される。この際、スリットに取り付けられた2枚の電極の間で400-1,000Vで放電し、プラズマ中で新しい分子が作られる。平行な分子流であるため、分子はレーザーの入射方向に対してほとんど静止していることになり、スペクトルのドップラー幅を抑え、レーザーの線幅に近い分解能のスペクトルを得ることができる。レーザーはスリットから2-10mmのところを通過するが、そこでの分子の温度は30-40Kくらいになる。原料ガスには、炭素鎖分子を作る場合、アセチレンを用いる。アセチレンは、ヘリウムかアルゴン中に0.5%程度混ぜられ、プラズマ中で、炭素鎖分子となる。

測る部分であるが、Cavity Ring Down (CRD) 分光法を用いた。この方法は、可視から近赤外光領域での吸収スペクトルを得る分光法である。光源には、エキシマーレーザー(308nmのパルス

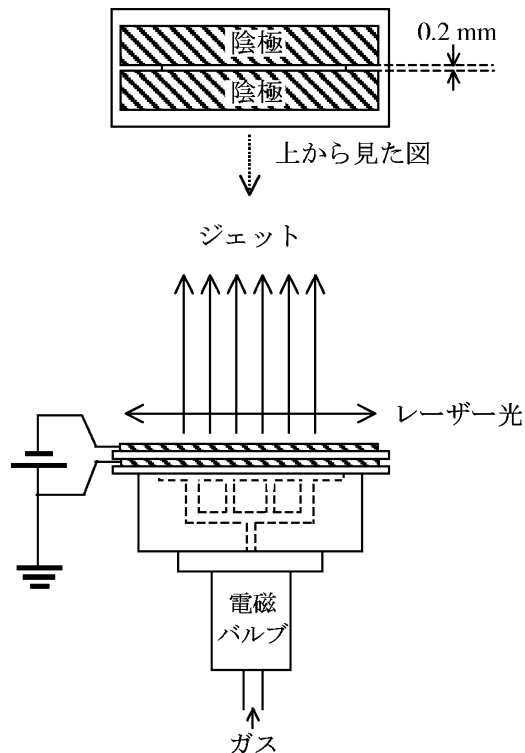


図2 スリット型パルス放電超音速ジェット発生装置。

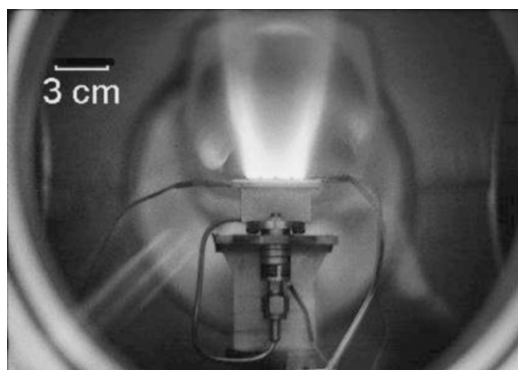


図3 作動中のスリット型パルス放電超音速ジェット発生装置。

光)で励起した色素レーザー(可視光)を用いる。光源から得られる可視光レーザーパルスをもつ2枚の鏡の間に入射して、多重往復させる(図4上)。鏡の反射率は99.99%程度なので、0.01%程度が少しずつ鏡の外に漏れる。これを光電子増倍管

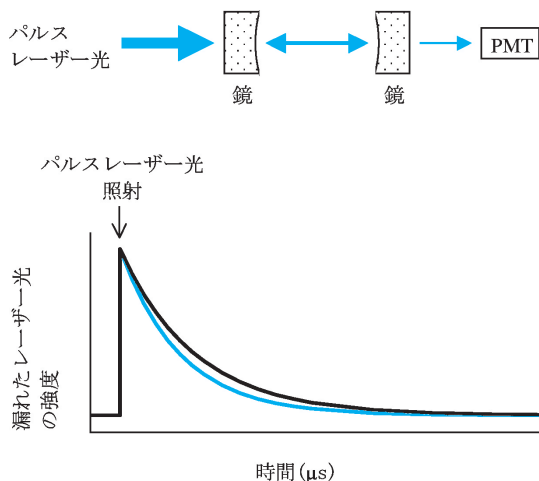


図4 CRD 分光法の原理, (上) 2 枚の鏡とそこに入射するパルスレーザー光. (下) PMT で観測される減衰曲線. 黒線は吸収がないとき, 青線は分子による吸収があるとき. 分子によるレーザー光の吸収により減衰時間が短くなる.

(図4, PMT) で観測すると, 減衰曲線が得られる. 2 枚のミラーの間に光を吸収する物質が存在すると, 減衰時間の減少として, 吸収が観測できる. 光は多重往復しているため, たとえサンプルの厚さが, 3 cm としても, 有効光路長は最大 1 km に達する. そのため吸収係数にして 10^{-7} – 10^{-8} cm^{-1} まで検出することができる. バーゼル大学の装置では, 今のところ 300–800 nm の領域が観測でき, 波長分解能は 600 nm 付近では 0.002 nm に達する.

3. 非直線炭素鎖分子を偶然に見

600 nm 近辺は数本の強い DIBs が密集した領域である. DIBs が炭素と水素からなることを仮定して, アセチレンを原料にさまざまな条件で放電し, この周波数帯に現れる未知の分子を探索していた. そのとき, 604 nm に新しいスペクトルが

偶然観測された (図5上). R-枝^{*2}に K-構造と呼ばれるのこぎり歯状の構造をもつため, 非対称コマ分子であることがわかった. 観測されたスペクトルの R-枝と Q-枝の帰属によって, 分子の回転定数を誤差 1% 程度で決定できた. 回転定数から, この分子は 6–7 個の炭素原子をもつことが推定された. また, 重水素置換体のスペクトルからは, 4 個の水素原子をもつ分子であることがわかった. 放電条件から, イオンである可能性が高いことも示された.

これらの条件をもとに, 分子種の特定を行った. 半経験的分子軌道法を用いて, 予想される数十種類の分子に対して, 分子構造と回転定数を求めた. その結果, 非直線構造をもつ炭素鎖分子 C_6H_4^+ (図6a, C_s 平面構造, 以下 $\text{C}_s\text{-C}_6\text{H}_4^+$ とする) が, CRD 分光法から得られた回転定数と一致する回転定数をもつことがわかった. そこで, 質量選別機能を備えた Ne-Matrix 分光器^{*3}を用いて, 炭素 6 個水素 4 個分の分子量をもつ陽イオン放電生成物のスペクトルを測定した. その結果, 親分子と重水素置換体の両方で, 相当する周波数帯に吸収線が現れ, このスペクトルを $\text{C}_s\text{-C}_6\text{H}_4^+$ に帰属することができた. 精密な分子構造を非経験的分子軌道法により求め, その分子構造から見積もった回転定数と他の分子定数により, 観測されたスペクトルはよく再現された¹⁶⁾ (図5下).

CRD 分光法で得られるスペクトルも, DIBs も, ともに吸収スペクトルである. しかし, 分子の温度が異なれば, スペクトルは異なる. 測定したスペクトルは 40 K 程度であるが, 一般に Diffuse Cloud はもう少し高温なので, 直接比較するだけでは不十分である. そこで, 得られた分子定数が威力を発揮することになる. 分子定数を用いれば, ボルツマン分布を仮定したうえで, さま

*2 振動遷移および電子遷移のスペクトルに現れる回転線には, P-, Q-, R-枝の 3 種類がある. Q-枝を挟んで高エネルギー側 (青側) に R-枝, 低エネルギー側 (赤側) に P-枝が現れる. 本稿のスペクトルでは, Q-枝は埋もれている.

*3 特定の分子量をもつ分子だけを集めて, 5 K の固体ネオンの中に閉じ込めて, 吸収スペクトルを測定する分光器. 低分解能だが, 可視から近赤外までの全領域のスペクトルを一度に測定できる.

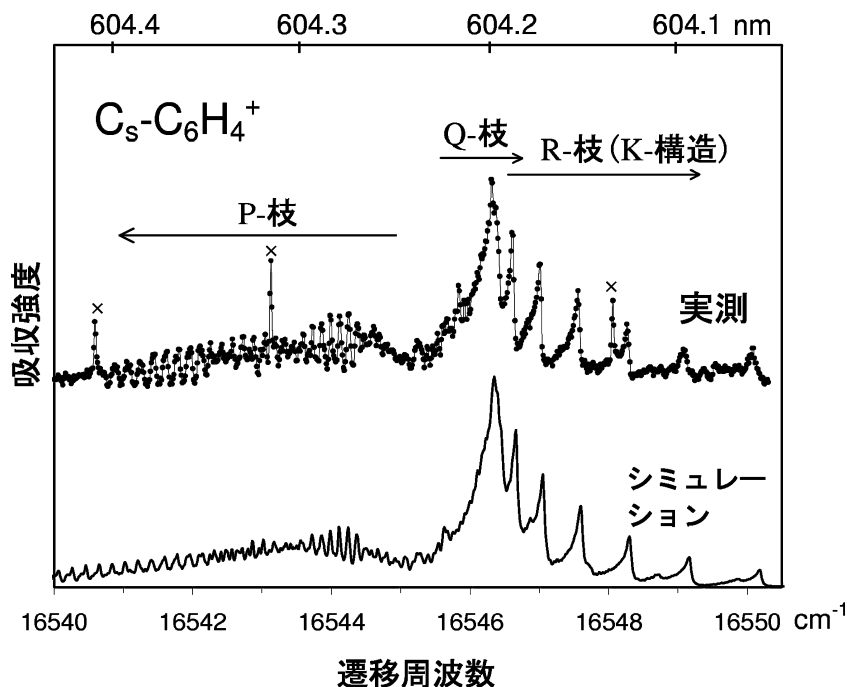


図5 CRD分光法による $C_5-C_6H_4^+$ の吸収スペクトル (上) とそのシミュレーションしたスペクトル (下). ×印は不純物による妨害線.

ざまな温度におけるその分子のスペクトルを予想することができる。われわれは、さまざまな温度を仮定して、DIBs と比較した (150 K の場合を図7に示す)。残念ながら DIBs と予想スペクトルは一致しなかったが、存在量 (柱密度) の上限値は決定できた (表1)。

$C_5-C_6H_4^+$ で DIBs を帰属できなかったといえども、非直線炭素鎖分子には見逃してはならないいろいろな特徴がある。(1) 非直線炭素鎖分子はジェット中でたくさん生成される。今回検出した $C_5-C_6H_4^+$ のジェット中での生成量は、星間空間にも検出されている直線種 C_6H の生成量とほぼ同程度であった。(2) 長鎖の非直線種は、回転遷移1本当たりの強度が弱くなるために電波では検出しにくい、星間空間に相当量存在していると考えられる。暗黒星雲では、水素分子が付加して非直線となった炭素鎖分子が、直線種と同程度存在している場合もある (例, C_2O , H_2CCO , CH_3CHO

の存在量はおおよそ等しい)¹⁷⁾, (3) 星間空間では、紫外線により分子の一部が折れたり千切れたりして分子が破壊される。しかし、非直線種は、直線種よりも原子数が増えるため、分子のある部分を破壊しようとするエネルギーを分子全体に分散することで、自らの破壊を防ぎやすい。(4) 星周雲の化学反応モデル計算では、アセチレンから非直線炭素鎖分子を経て PAH が生成することが予想されている¹⁸⁾。(5) ベンゼンの光解離による非直線炭素鎖分子の生成も実験的に示されているため、高温の星間ガス領域に存在する PAH から、同分子が生成することもありうる。以上五つの状況は、決して確信を与えるわけではないが、DIBs の候補として非直線炭素鎖分子を考慮する必要があることを示している。そこで、 $C_5-C_6H_4^+$ が検出できたことから、偶数の炭素と4個の水素をもつ非直線炭素鎖分子である $C_{2n}H_4^+$ ($n = 2, 3, 4, \dots$) シリーズをさらに探してみることにした。

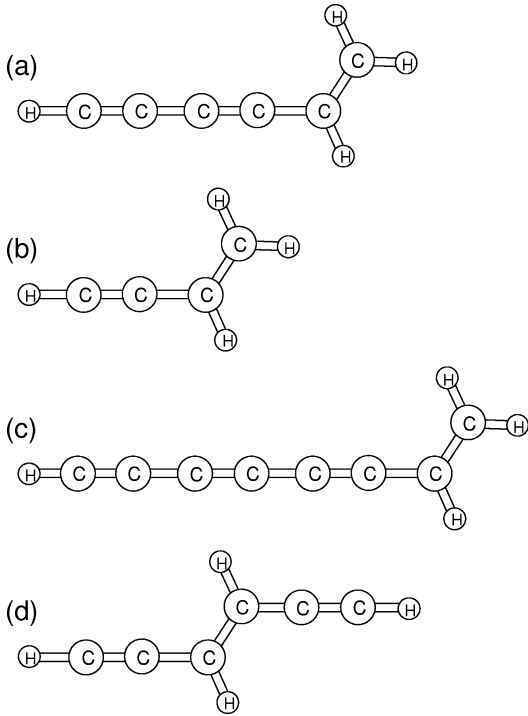


図6 非直線炭素鎖分子の分子構造. (a) $C_5-C_6H_4^+$, (b) $C_5-C_4H_4^+$, (c) $C_5-C_8H_4^+$, (d) $trans-C_6H_4^+$.

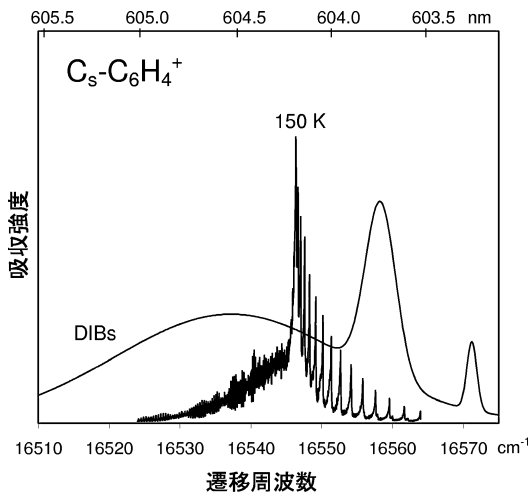


図7 150 K でシミュレーションした $C_5-C_6H_4^+$ のスペクトルとDIBs (文献3のデータより作成).

4. 関連分子をもっと探してみる

まず着目した分子は、 $C_5-C_6H_4^+$ よりも $-C\equiv C-$

表1 非直線炭素鎖分子の柱密度の上限值

分子	電子遷移	振動子強度	柱密度 $\times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$
$C_5-C_4H_4^+$	${}^2A''-X^2A''$	0.04	>2
$C_5-C_6H_4^+$	${}^2A''-X^2A''$	0.06	>1
$C_5-C_8H_4^+$	${}^2A''-X^2A''$	0.08	>0.6
$trans-C_6H_4^+$	${}^2B_g-X^2A_u$	0.14	>0.5

柱密度の計算における取り扱いの詳細は、文献22と統一した。観測データは文献3を用いた。 $C_5-C_{2n}H_4^+$ シリーズの振動子強度は、炭素数の等しいポリアセチレンカチオンの値を仮定した。各分子のスペクトルの線幅は0.2 nm と仮定した。

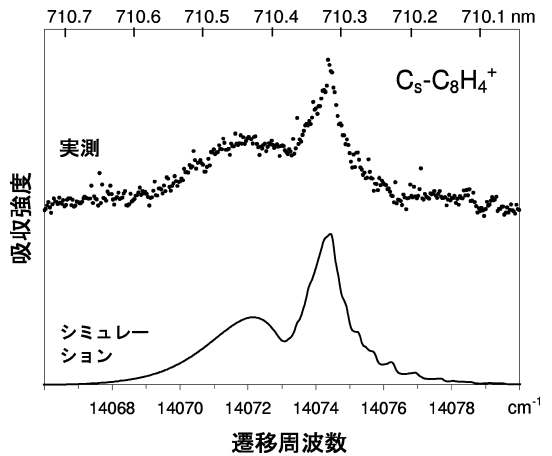


図8 CRD分光法による $C_5-C_8H_4^+$ の吸収スペクトル (上) とそのシミュレーション (下).

分の長さの違う非直線炭素鎖分子 $C_5-C_4H_4^+$ と $C_5-C_8H_4^+$ である (図6b, 6c). 可視光の全領域にわたって探査することは、われわれのCRD分光器ではあまりにもたいへんで、もしスペクトルが出てきたとしても、他の分子のスペクトルも混ざっているため、それを目的の分子と認識することは難しい。見つけ出すためには、あらかじめ出現する周波数帯を予想できる必要がある。幸いこの分子種の場合は、ポリアセチレン陽イオン $(H-(C\equiv C)_n-H^+, n=2, 3, 4)$ の電子遷移との比較から、 $C_5-C_4H_4^+$ と $C_5-C_8H_4^+$ がそれぞれ510と712 nmの領域に観測できることが予想できた。また、Ne-Matrix分光器での $C_5-C_4H_4^+$ の測定

では、515 nm に遷移が現れた。これらの予想をもとに CRD 分光器で探査した結果、513 nm に $C_5-C_4H_4^+$ のスペクトルが検出できた。さらに、 $C_5-C_8H_4^+$ は 712 nm に検出できた (図 8 上)。回転構造のシミュレーションを、非経験的分子軌道計算から得られた基底状態の回転定数と、分子構造の変化から推定された励起状態の回転定数をもとに行い、実測とよく一致する結果が得られ (図 8 下)、分子の帰属が確認できた¹⁹⁾。

$C_5-C_6H_4^+$ の構造異性体である *trans*- $C_6H_4^+$ (図 6d) のスペクトルは、Ne-Matrix 分光と HeI 光電子分光²⁰⁾ から、580 nm 帯に存在すると予想された。測定の結果、回転構造の分解できない P-枝と R-枝からなるスペクトルが予想位置に現れた。ここで、問題が生じた。この分子は最初に紹介した $C_5-C_6H_4^+$ よりも生成量が少なく、そのスペクトルはあまりにもはっきりしない。そこで、分光器のノイズ要因を除去すべく減衰曲線の測定方法を改め、ノイズを多く含んだ減衰曲線のデータを積算しないようにノイズフィルターも装備した。この結果、感度は 3 倍程度よくなった。これで得られたスペクトルが図 9 上である。しかし、R-, P-枝ともに回転構造がはっきりせず、これでは回転定数の見積もりが難しい。一般にスペクトルの回転構造は、励起状態と基底状態の各三つの回転定数と温度、遷移周波数の合計八つのパラメータでほぼ決められる。ここまでに示したスペクトル (図 5, 8) は手動で適当な値を入力して、出てきたシミュレーション結果を肉眼で確認して、少しずつ値を変えていく方法で分子定数を求めていた。しかし、この回転構造がはっきりしないスペクトルに対しては、実測とシミュレーションのスペクトルを最小 2 乗法で比較する方法で、分子定数を求めることにした。ジェットやレーザーなどの機器が普及する以前はしばしば行われていた方法らしいが、今となってはあまり聞かない方法であ

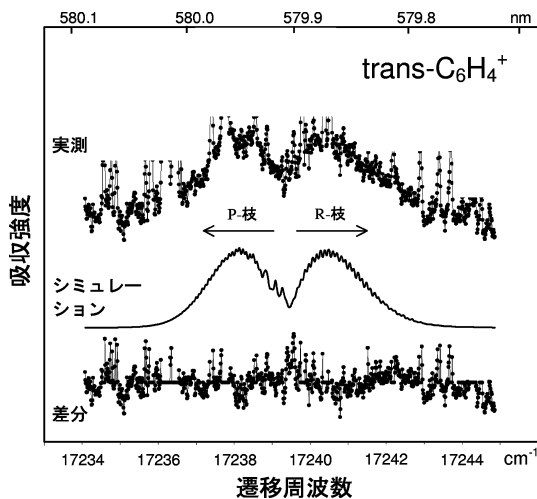


図 9 CRD 分光法による *trans*- $C_6H_4^+$ の吸収スペクトル (上) とスペクトルの形に対する最小 2 乗法で得られたシミュレーション (中)。両者の差分を下に示す。上のスペクトルで切れている部分は、最小 2 乗法において考慮しなかった鋭い妨害線である。P-枝と R-枝の中間付近 ($17,239.5 \text{ cm}^{-1}$ 付近) で差分が大きくなっている。ジェット中の分子がボルツマン分布に正確に従っていないためと思われる。

る^{*4}。今回、このスペクトルの分析のためにこの方法を復活させた。結果として、スペクトルの形から情報を得て、分子定数を決めた (図 9 中)。遷移周波数や重水素置換の効果などを総合的に評価した結果、CRD 分光法で得られたスペクトルを *trans*- $C_6H_4^+$ に帰属することができた²¹⁾。

5. 結果と今後の展望

最初の $C_5-C_6H_4^+$ だけでなく $C_5-C_4H_4^+$ と $C_5-C_8H_4^+$ と *trans*- $C_6H_4^+$ も、得られた分子定数を用いて、さまざまな回転温度のスペクトルを予想した。その結果、またしても、どの分子も既存の DIBs を帰属するには至らなかった。しかし、存在量の上限值を決めることはできた²²⁾ (表 1)。 $C_{2n}H_4^+$ シリーズの非直線炭素鎖分子四つが、い

*4 この方法には、統一された名称はない。私は文献 21 の中で Total Spectral Fitting の名称を用いた。

ずれも DIBs を帰属するには至らなかったで、おそらくこのシリーズでは帰属は難しいと言わざるをえない。だからといって、非直線炭素鎖分子すべてを否定することはできない。今後は CN, S, O を含む非直線炭素鎖分子や、中性ラジカルの非直線炭素鎖分子を検討していく予定である。

謝 辞

ここに紹介した仕事は、バーゼル大学の J. P. Maier グループでの共同研究です。Maier 先生には、すばらしい研究環境と日々のプレッシャーをいただきました。T. Motylewski さんには、装置の改良の際、多大な協力をいただきました。また、本研究初年度には天文学振興財団からの助成もいただきました。皆様に、心より感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) Heger M. L., 1922, Lick Obs. Bull. 10, 141
- 2) Merrill P. W., 1934, PASP 46, 206
- 3) Jenniskens P., Désert F.-X., 1994, A&AS 106, 39
- 4) Duley W. W., 1979, ApJ 227, 824
- 5) Duley W. W., 1976, Ap&SS 45, 253
- 6) Snow T. P. Jr., Cohen J. G., 1974, ApJ 194, 313
- 7) Adamson A. J., Whittet D. C. B., Duley W. W., 1991, MNRAS 252, 234
- 8) Herzberg G., 1955, in Les particules solides dans les asters, Mém. Soc. R. Sci. Liège, Ser. 4, 15, p. 291-331
- 9) Herzberg G., 1955, J. Opt. Soc. Am. 55, 229
- 10) Douglas A. E., 1977, Nature 269, 130
- 11) van der Zwet G. P., Allamandola L. J., 1985, A&A 146, 76
- 12) Léger A., d'Hendecourt L., 1985, A&A 146, 81
- 13) Crawford M. K., Tielens A. G. G. M., Allamandola L. J., 1985, ApJ 293, L45
- 14) Pritchett C. J., Grillmair C. J., 1984, PASP 96, 349
- 15) Le Bertre T., Lequeux J., 1992, A&A 255, 288
- 16) Araki M., et al., 2003, J. Chem. Phys. 118, 10561
- 17) Ohishi M., Irvine W. M., Kaifu N., 1992, in IAU Symp. 150, Astrochemistry of Cosmic Phenomena, ed. Singh P. D. (Kluwer, Dordrecht) p.171
- 18) Frenklach M., Feigelson E. D., 1989, ApJ 341, 372
- 19) Araki M., et al., 2004, Can. J. Chem. 82, 848
- 20) Brogli F., et al., 1975, Helv. Chim. Acta 58, 2620
- 21) Araki M., et al., 2005, Phys. Chem. Chem. Phys. 7, 2138
- 22) Motylewski T., et al., 2000, ApJ 531, 312

Laboratory Studies of Diffuse Interstellar Band Carriers

Mitsunori ARAKI

*Department Chemie, Universitaet BASEL,
Klingelbergstrasse 80, 4056 Basel, Switzerland*

Abstract: Diffuse interstellar bands (DIBs) are unidentified absorption bands detected in the optical region toward diffuse clouds. During a laboratory experiment to reproduce the DIBs using a slit-type pulsed-discharge supersonic-jet system, a non-linear carbon chain molecule was accidentally detected by absorption spectroscopy. This molecule and its related species can be expected as carriers of the DIBs. Thus additional three non-linear carbon chain molecules were measured by the same apparatus. We have made attempts to assign the DIBs by the molecules. Upper limits of abundance for the molecules in diffuse clouds were determined.