

新星爆発で生まれる有機物の合成実験

遠藤 いずみ¹・左近 樹²

〈^{1,2} 東京大学 〒113-0033 東京都文京区本郷 7-3-1〉

e-mail: ¹endo@astron.s.u-tokyo.ac.jp, ²isakon@astron.s.u-tokyo.ac.jp



宇宙にどのような有機物がどこでどのように生まれ、我々の身近な有機物とどのように関連しているかを知ることは、アストロバイオロジーにおける重要な研究課題である。しかし、その物質同定や形成／進化過程の理解は依然として不十分である。我々は、新星周囲で有機物が作られる過程を定性的に模擬する手法で、新星周囲の有機物に由来する赤外スペクトルを極めてよく再現する有機物のダストの合成実験を行なった。本稿では得られた有機物のダストである急冷窒素含有炭素質物質 (QNCC) の合成実験および物性分析結果を解説する。さらに終焉期の恒星周囲で作られた有機物が、太陽系の始原的な有機物の起源になりうるかという問いの答えに迫るための今後の展望について紹介する。

1. 宇宙に存在する有機物

現在の宇宙は、恒星内部で合成された重元素が恒星の終焉とともに星間空間に放出されることを繰り返して、化学的に豊かなものになった。これらの重元素の一部は星間空間を漂うダストの中に含まれている。これまで大気吸収の影響を受けない宇宙からの赤外線観測の発展により、未同定赤外バンドと呼ばれる構造 (図1) が様々な星周・星間環境で普遍的に観測されることが明らかになった [4, 5]。未同定赤外バンドは主に芳香族／脂肪族の C-C あるいは C-H 結合に起因する [6] ことから、その担い手は有機物のダストであると考えられている。そのような宇宙に存在する有機物がどこでどのように生まれるのか、どのような性質のものなのか、また、我々の身近な有機物とどのように関連しているかを知ることはアストロバイオロジーにおける重要な研究課題である。

宇宙に存在し、容易には手に取ることでできない有機物の詳細な性質を理解するためには、物質の放つ電磁波のデータを取得する天文観測だけで

なく、実験室でその性質を再現する物質を合成し、手で詳細な物性解析を行う実験研究が重要である。しかしながら、これまで宇宙における存在が確認された C₆₀ [7] を除き、我々が実験室で手にすることができる物質で、実際に宇宙に存在するダストとの同一性が確認されたものはほとんどない。

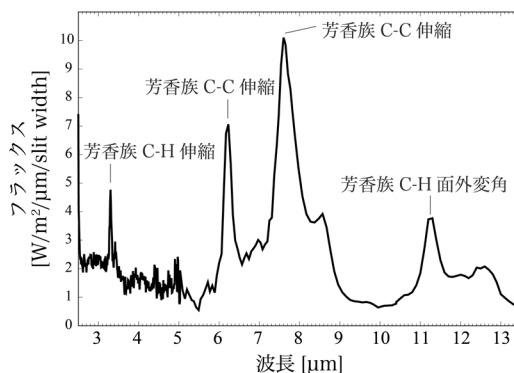


図1 赤外線天文衛星あかり [1] の Infrared Camera (IRC; [2, 3]) によって取得された天の川銀河の星間ダストの赤外線スペクトル。それぞれが芳香族の C-C あるいは C-H に起因すると考えられる特徴的なバンド構造は「未同定赤外バンド」と呼ばれる。

これまで未同定赤外バンドの担い手の候補物質の一つとして多環式芳香族炭化水素 (Polycyclic Aromatic Hydrocarbon: PAH) が提案され [8, 9], 現在でも担い手の性質の解釈のために広く用いられている。また, 分子である PAH に対し, 水素化アモルファスカーボン (Hydrogenated Amorphous Carbon: HAC) [10, 11] や, 電気通信大学の坂田朗氏らが実験室で合成した急冷炭素質物質 (Quenched Carbonaceous Composite: QCC) [12, 13] のような炭化水素粒子も担い手の候補物質として提案されてきた。近年ではそれら従来の炭化水素モデルに異原子を加えた Mixed aromatic-aliphatic organic nanoparticles [14] がより現実的な担い手として提唱されるなど, 現在もその担い手の解明への挑戦が続いている。

2. 急冷窒素含有炭素質物質 (QNCC) の合成実験

我々は, マイクロ波加熱により窒素ガスと炭化水素固体から生成したプラズマを急冷凝縮させることで, 古典新星周囲に観測される未同定赤外バンドの特徴を極めてよく再現する実験室有機物, 「急冷窒素含有炭素質物質 (Quenched Nitrogen-included Carbonaceous Composite: QNCC)」の合成に成功した。

古典新星 (以下, 単に「新星」) は白色矮星と主に主系列星の伴星からなる連星系で, 伴星から白色矮星への質量流入の結果, 表面爆発を起こす。その爆発によって星周空間に放出された重元素の一部はダストとして凝縮することが知られている。新星は超新星と比較するとその発生頻度ははるかに高いため, ダストの形成過程を調べるうえで極めて重要な天体現象である。

急冷窒素含有炭素質物質 (QNCC) の合成には, 電気通信大学の坂田朗氏らによって1980年頃に組み上げられた2.45 GHzマイクロ波電源プラズマ発生装置 (図2) を用いる。本実験装置は坂田朗氏が急冷炭素質物質 (QCC) の合成に用



図2 2.45 GHzマイクロ波電源プラズマ発生装置を用いて, 急冷窒素含有炭素質物質 (QNCC) の合成を行う様子。

いていたものである。メタンガスから発生させたプラズマを急冷凝縮させることで合成される急冷炭素質物質 (QCC) と, 今回合成に成功した急冷窒素含有炭素質物質 (QNCC) の大きな違いは, 後者は炭素と水素に加え新たに窒素を含んでいる点である。

図3に急冷窒素含有炭素質物質 (QNCC) の合成手法の模式図を示す。まずプラズマ反応室内に炭化水素固体と試料採取用のシリコン基板を設置する。その後反応室内の圧力が 10^{-4} Torr以下になるまでロータリーポンプと拡散ポンプを用いて真空引きしたのち, 窒素ガスを反応室に導入する。ロータリーポンプを作動させ続けた状態で, 反応室内の圧力が4 Torrになるように窒素ガスの流量を制御する。最後に2.45 GHzマイクロ波電源を用いて, 窒素ガスと炭化水素固体からプラズマを生成させる。そのプラズマを急冷凝縮させることで合成された急冷窒素含有炭素質物質 (QNCC) は, プラズマ反応室内に設置されたシリコン基板上で回収される。

急冷窒素含有炭素質物質 (QNCC) の合成に用いられる炭化水素固体には, 例えば膜状急冷炭素質物質 (Filmy QCC) [15] や各種多環式芳香族炭化水素 (PAH) など, 様々な物質を用いることができる。どの物質を原材料としても急冷窒素含有

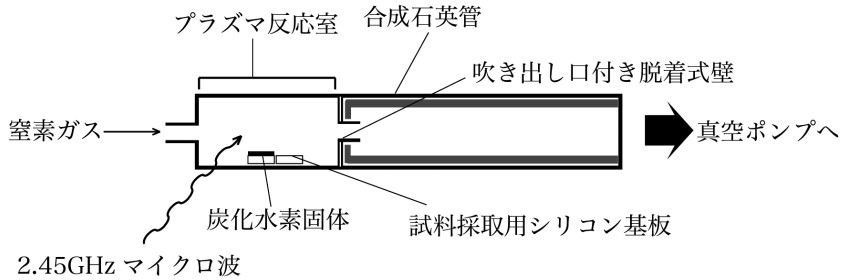


図3 急冷窒素含有炭素質物質 (QNCC) の合成手法の模式図。

炭素質物質 (QNCC) の合成手法は同じである。Filmy QCCは質量分析の結果から、数十以上の炭素原子からなる芳香族/脂肪族の構造を持つ物質であることがわかっており、以下では特定の多環式芳香族炭化水素 (PAH) を選択する恣意性を排除するため、Filmy QCCを原材料として合成した急冷窒素含有炭素質物質 (QNCC) を代表として扱う。

合成実験には3-5 mgのFilmy QCCを原材料として用いる。反応室内のプラズマの色はマイクロ波によるプラズマ生成の開始から10秒後に紫色から水色に代わり、30秒後には元に戻る。水色はプラズマ中に含まれる炭素の色であり、材料の炭化水素が蒸発し、プラズマ中に炭素を供給していることに対応すると考えられる。急冷窒素含有炭素質物質 (QNCC) は開始から約30秒後にマイクロ波の照射を止めることで、シリコン基板上に回収される。また、反応の過程を調べるために開始から約10秒後に回収した物質を中間生成物 (I-QNCCと呼ぶ) として、急冷窒素含有炭素質物質 (QNCC) と合わせて分析を行った。

3. 急冷窒素含有炭素質物質 (QNCC) の赤外性質

図4は原材料物質であるFilmy QCCと中間生成物 (I-QNCC)、および急冷窒素含有炭素質物質 (QNCC) の赤外吸光度スペクトルである。中間生成物 (I-QNCC) の赤外吸光度スペクトルには、Filmy QCCのスペクトルに見られる芳香族/脂肪族のC-C結合やC-H結合に起因する特徴が

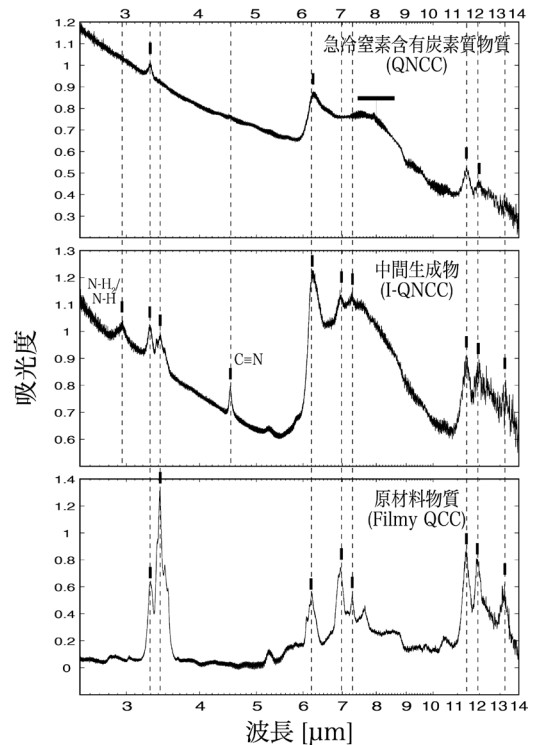


図4 原材料物質であるFilmy QCC, 窒素を導入し、マイクロ波電源を入れてから10秒後に回収した中間生成物 (I-QNCC), および30秒後に回収した急冷窒素含有炭素質物質 (QNCC) の赤外吸光度スペクトル。破線はFilmy QCCに見られる特徴と、I-QNCCで新たに出現した特徴のおおよそのピーク位置を示す。一番上のパネルの太い横線はQNCCのスペクトルに新たに現れた幅の広い「8 μmバンド」を示す。

ほとんど残っているが、その強度は弱くなっている。また、Filmy QCCのスペクトルには見られない、7.50-7.65 μmの幅の広いバンドや、それぞ

れN-H₂/N-Hとニトリル (C≡N) 結合に起因する [16]と考えられる 2.95 μmと 4.5 μm のバンドが新たに現れている。一方、急冷窒素含有炭素質物質 (QNCC) の赤外吸光度スペクトルは、原材料物質である Filmy QCC のそれとは格好が大きく異なっている。最も特徴的なのは、新たに現れた 8 μm 付近の非常に幅の広いバンド構造 (以後「8 μm バンド」と呼ぶ) である。さらに、中間生成物 (I-QNCC) のスペクトルに見られた 2.95 μm と 4.5 μm のバンドが見られなくなったほか、Filmy QCC のスペクトルにも見られた 6.20 μm (芳香族 C-C 伸縮 [12]) と 11.90 μm (芳香族 C-H 面外変角 [12]) のバンドが長波長側の 6.25 μm と 11.96 μm にシフトしていることが確認された。

急冷窒素含有炭素質物質 (QNCC) の特徴の一つは、コロネン (C₂₄H₁₂) やアントラセン (C₁₄H₁₀) など多環式芳香族炭化水素 (PAH) を含む、異なる炭化水素固体を原材料として合成したとしても、一貫して特徴的な「8 μm バンド」やその他の 3.3 μm, 6.3 μm, 11.4 μm に見られる主要なバンド構造を示すことである。さらに、「8 μm バンド」の詳細なピーク位置は反応時間や反応室内の試料採取位置などの実験条件によって

7.5-8.2 μm まで変化する。

また、元素分析/同位体比質量分析計 [17]を用いた窒素-炭素比 (N/C比) の測定により、Filmy QCC を原材料として合成された急冷窒素含有炭素質物質 (QNCC) の N/C 比はモル比で 0.041 ± 0.005 であることがわかった。

4. 新星で観測される未同定赤外バンドとの比較

図5は Filmy QCC を原材料として合成した急冷窒素含有炭素質物質 (QNCC) の赤外吸光度スペクトルと、爆発後 116 日に新星 V2361 Cyg で観測された未同定赤外バンド [18]の比較である。急冷窒素含有炭素質物質 (QNCC) の全体的なスペクトルの特徴、特に幅の広い「8 μm バンド」の格好が、新星 V2361 Cyg で観測された未同定赤外バンドに非常によく似ていることがわかる。新星で観測される未同定赤外バンドは、異なる天体間や、同じ天体でも爆発後の時間経過により、その形やピーク位置がわずかに変化する。しかし、それらは異なる実験条件で合成された急冷窒素含有炭素質物質 (QNCC) によって再現することが可能である。

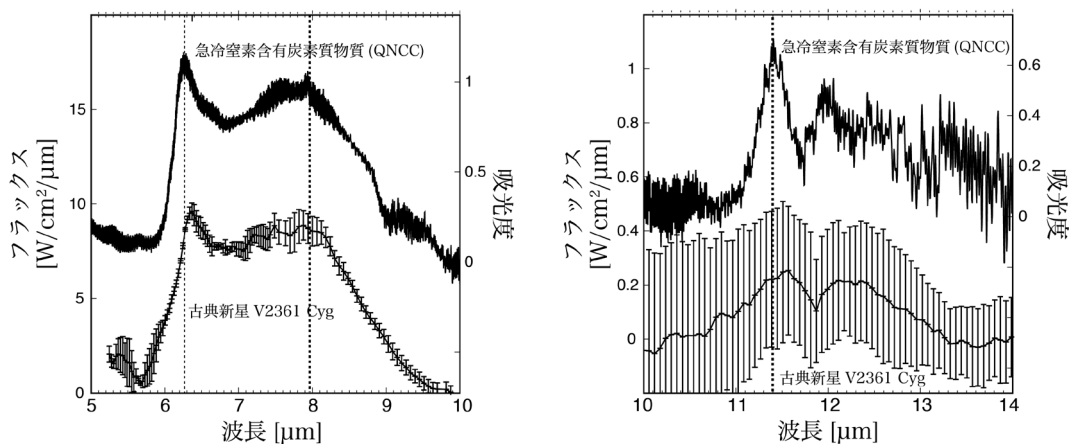


図5 急冷窒素含有炭素質物質 (QNCC) の赤外吸光度スペクトルと、新星 V2361 Cyg の爆発後 116 日に観測された未同定赤外バンドの比較。新星の未同定赤外バンドに特徴的な幅の広い「8 μm バンド」が極めてよく再現されている。破線は QNCC のスペクトルに見られる特徴のおおよそのピーク位置を示す。

新星からの放出ガスには窒素が豊富に含まれていることがわかっており [19, 20], 2章で述べた急冷窒素含有炭素質物質 (QNCC) の合成手法は, 窒素に富む新星風が星周物質内に元々存在していた炭化水素ダストと反応するという, 新星周囲で起こりうる有機物の形成過程を定性的に模擬している. そのシンプルな合成手法や原材料物質の普遍性から, 急冷窒素含有炭素質物質 (QNCC) は新星周囲で形成される有機物を, 現時点で最も良く模擬した実験室有機物であると考えられる.

5. 急冷窒素含有炭素質物質 (QNCC) のX線特性

急冷窒素含有炭素質物質 (QNCC) の詳細な化学的性質を調べるために, X線吸収端近傍構造 (X-ray Absorption Near Edge Structure: XANES) 分析を行った. 赤外分光分析は試料中に存在する特徴的な化学結合を同定するために有効な手法であるが, 測定されたバンドが複数の化学結合に起因する場合などには正確な同定が難しい. 一方, X線吸収端近傍構造分析は試料中の元素の電子配置に敏感であり [21], 試料中の化学結合を正確に同定するために有効な手法である. 分析は兵庫県立大学のニュースバル放射光施設のビームライン BL10 [22] を利用して実施した.

図6は, 急冷窒素含有炭素質物質 (QNCC) と中間生成物 (I-QNCC) の, 窒素に注目したエネルギー範囲で取得したX線吸収端近傍構造 (N-XANES) スペクトルである. 398.9 eV と 400.1 eV のピークはそれぞれイミン (C=N) と, イミン (C=N) および/またはニトリル (C≡N) に起因する [23–26]. ニトリル (C≡N) に起因するバンドは赤外領域では $4.5 \mu\text{m}$ に現れ, 図4に示したように, 中間生成物 (I-QNCC) のスペクトルには見られたが, 急冷窒素含有炭素質物質 (QNCC) のスペクトルには見られなかった. これは 400.1 eV のピークが, 急冷窒素含有炭素質物質 (QNCC) の N-XANES スペクトルでは弱く

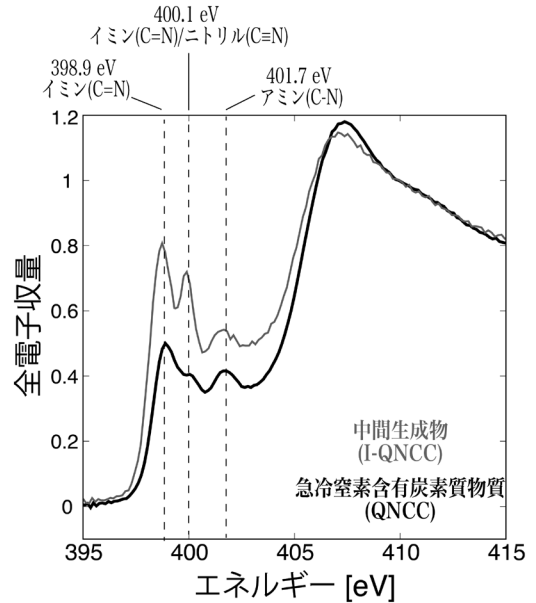


図6 急冷窒素含有炭素質物質 (QNCC) と中間生成物 (I-QNCC) の, 窒素に注目したエネルギー範囲で取得したX線吸収端近傍構造 (N-XANES) スペクトル.

なっていることと一致する.

イミン (C=N) に起因するバンドは赤外領域では $6.0\text{--}6.8 \mu\text{m}$ に現れるが [27], 急冷窒素含有炭素質物質 (QNCC) の赤外スペクトル (図4) にははっきりと現れてはならず, 芳香族C-C伸縮に起因する $6.25 \mu\text{m}$ バンドに埋もれていると考えられる.

401.7 eV のピークはアミン (C-N) に起因する [23, 24, 28, 29]. 赤外領域において, 芳香族アミンと脂肪族アミンに起因するバンドはそれぞれ, $7.4\text{--}8.2 \mu\text{m}$ と $8.2\text{--}9.8 \mu\text{m}$ に現れることが知られている [27]. このことから, 急冷窒素含有炭素質物質 (QNCC) がアミン (C-N) の構造を含むことが, 新星周囲で観測される未同定赤外バンドに特徴的な「 $8 \mu\text{m}$ バンド」を再現する上で鍵となることが明らかとなった.

6. まとめと今後の展望

本研究では, 新星周囲で有機物が作られる過程を定性的に模擬した手法で実験室有機物の合成実

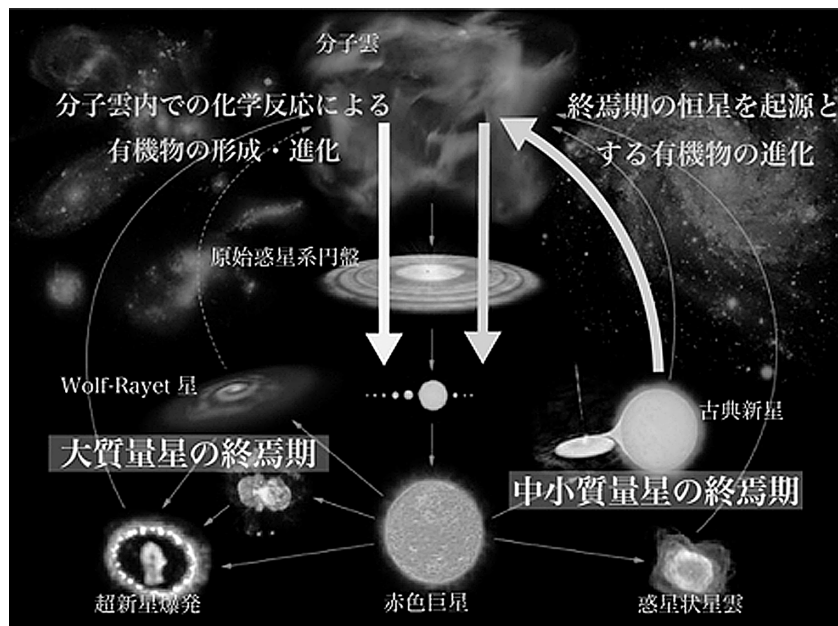


図7 宇宙における有機物の一生と太陽系の始原的有機物の起源の描像。上から下に向かう矢印のうち左側は、従来考えられてきた、太陽系が誕生する過程での化学反応による始原的な有機物の形成・進化を示す。一方、右側の矢印2つは、終焉期の恒星周囲で生まれた有機物が星間空間を生き残り、太陽系の始原的な有機物の材料となる道筋を示す。

験を行い、分析の結果、新星に観測される未同定赤外バンドが、アミン(C-N)の構造を含む有機物である急冷窒素含有炭素質物質(QNCC)によって再現されることを示した。

この結果は宇宙における有機物の一生の理解において、その誕生の過程に焦点を当てたものである。さらにその後の進化過程、特に太陽系の始原的な有機物と関連しうるかどうかを考えるにはさらなる研究が必要である。これまで太陽系の始原的な有機物は主に、分子雲中に恒星が生まれる過程で、化学反応により形成されると考えられてきた。一方で別の道筋として、終焉期の恒星周囲で生まれた有機物が、過酷な星間空間を長い間生き残った結果、太陽系誕生の現場に取り込まれた可能性も考えられる(図7) [14]。

この可能性を調査するために、我々は国際宇宙ステーション日本実験棟「きぼう」の簡易暴露実験装置ExHAMを利用して、実験室で合成した有

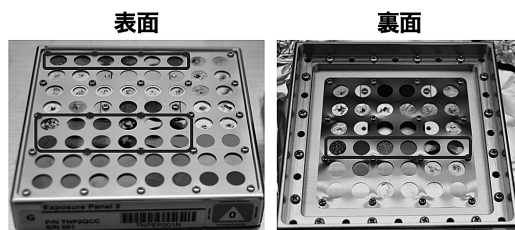


図8 たんぼぼ2計画の枠組みの中で実施された急冷窒素含有炭素質物質(QNCC)の宇宙環境曝露実験サンプルの、曝露後帰還した時の写真。一つのパネルを横浜国立大学のチームと共有しており、四角で囲った表面18、裏面6試料が我々の実験試料である。

機物のダストの宇宙環境曝露実験に着手した。これまで、2015年度より実施したきぼう利用研究テーマ「炭素質ナノ粒子の宇宙風化と星間有機物進化の実証研究(研究代表者:左近 樹)」において、また2019年度以降は「たんぼぼ2計画(研究代表者:矢野 創)」[30]の一研究テーマとして、国際宇宙ステーションを利用した急冷窒素含

有炭素質物質 (QNCC) の宇宙環境曝露実験を実施した (図8参照)。

今後、新星周囲の有機物を模擬する急冷窒素含有炭素質物質 (QNCC) の宇宙環境曝露後の物性と、隕石中の有機物やサンプルリターンミッションによって得られる太陽系の始原的な有機物の物性に類似性を見いだすことができれば、終焉期の恒星を起源とする有機物が太陽系初期の有機物の起源になりうるかという問いの答えに近づくことができるだろう。

謝 辞

本稿の内容は筆者らが投稿した論文[31]に基づいています。共著者の尾中敬氏、木村勇氣氏、木村誠二氏、和田節子氏、L. Andrew Helton氏、Ryan M. Lau氏、癸生川陽子氏、村松康司氏、小川奈々子氏、大河内直彦氏、中村正人氏、Sun Kwok氏に深く感謝いたします。また、実験のサポートや議論をしていただいた藪田ひかる氏、野口高明氏、大東琢治氏にも感謝申し上げます。

参 考 文 献

- [1] Murakami, H., et al., 2007, PASJ, 59, S369
 [2] Onaka, T., et al., 2007, PASJ, 59, S401
 [3] Ohyama, Y., et al., 2007, PASJ, 59, S411
 [4] Tokunaga, A. T., 1997, in Diffuse Infrared Radiation and the IRTS, ASP Conference Series, ed. H. Okuda, et al., 124, 149
 [5] Onaka, T., et al., 1996, PASJ, 48, L59
 [6] Allamandola, L. J., et al., 1989, ApJS, 71, 733
 [7] Cami, J., et al., 2010, Science, 329, 1180
 [8] Leger, A., & Puget, J. L., 1984, A&A, 137, L5
 [9] Allamandola, L. J., et al., 1985, ApJ, 290, L25
 [10] Jones, A. P., et al., 1990, QJRAS, 31, 567
 [11] Scott, A., & Duley, W. W., 1996, ApJ, 472, L123
 [12] Sakata, A., et al., 1984, ApJ, 287, L51
 [13] Sakata, A., et al., 1987, ApJ, 320, L63
 [14] Kwok, S., & Zhang, Y., 2011, Nature, 479, 80
 [15] Sakata, A., et al., 1990, ApJ, 353, 543
 [16] Larkin, P. J., 2018, Infrared and Raman Spectroscopy, 2nd ed., (Elsevier, Amsterdam)
 [17] Ogawa, N. O., et al., 2010, in Earth, Life and Isotopes, eds. Tayasu, N., et al., (Kyoto University Press, Kyoto)
 [18] Helton, L. A., et al., 2011, EAS Publications Series, 46, 407
 [19] Gehrz, R. D., et al., 1998, PASP, 110, 3
 [20] Munari, U., et al., 2008, A&A, 492, 145
 [21] Sayers, D. E., et al., 1971, PhRvL, 27, 1204
 [22] Kuki, M., et al., 2015, J. Photopolym. Sci. Technol., 28, 531
 [23] Apen, E., et al., 1993, JPhCh, 97, 6859
 [24] Leinweber, P., et al., 2007, J. Synchro. Radiat., 14, 500
 [25] Amano, T., et al., 2013, JaJAP, 52, 0413404
 [26] de Gregorio, B. T., et al., 2011, M&PS, 46, 1376
 [27] William, W. S., 1978, The Sadtler Handbook of Infrared Spectra (Sadtler Research Laboratories, Philadelphia)
 [28] Shard, A. G., et al., 2004, JPhCB, 108, 12472
 [29] Koike, M., et al., 2020, Nature Com., 11, 1988
 [30] Kebukawa, Y., et al., 2019, in LPI Contributions, Vol. 82, 82nd Annual Meeting of The Meteoritical Society, 6160
 [31] Endo, I., et al., 2021, ApJ, 917, 103

Laboratory Synthesis of Organics Formed around Classical Novae

Izumi ENDO¹ and Itsuki SAKON²

^{1,2}University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-0033, Japan

Abstract: It is an important issue in astrobiology to understand the properties of organics in space and how they are potentially related to organics in our solar system. However, the identification of organics in space and the understanding of their formation/evolution process are still insufficient. We have succeeded in synthesizing laboratory organics whose infrared properties well reproduce the infrared spectra arising from organics around novae with a synthesis method that qualitatively simulates a possible formation process of organics around novae. In this article, we report the laboratory synthesis of Quenched Nitrogen-included Carbonaceous Composite (QNCC) and the results of laboratory analyses. We also describe the space exposure experiment of QNCC using the International Space Station (ISS) as one of the prospects to get closer to the answers to whether organics formed around evolved stars can contribute to the primitive organics in our solar system.