

特集「地球外有機物」(2)

地球外有機分子の観測

平原 靖大¹川口 建太郎²

1. 星間空間にたまたま物質

我々の属する銀河系には、およそ2千億個の星が存在する。この莫大な数の星々全体の質量の約1割の物質が、漠たる星間空間にひっそりと漂っている。星間空間の大部分は極端に希薄な状態であり、そこでの密度は 1cm^3 あたり1粒子程度である。このように希薄な状態では星間紫外線に絶えずさらされているために、物質は原子やイオンでしか存在し得ない。恒星間を隔てる星間空間の大部分はまさにこのような状態にあるので、我々は何万光年も離れた星からの光（電磁波）を、途中の物質に妨げられることなく見ることができる。しかし星間空間において、物質の密度が局所的に高くなっている領域が存在すると、背景の星の光を吸収し、星空の中では黒く墨を流したように見える。これが暗黒星雲であり、我々の銀河系では銀河中心にある射手座分子雲(Sagittarius B2)をはじめ、オリオン座や、おうし座の方向にある暗黒星雲が有名である。一般にこのような暗黒星雲では星間ガスの収縮が進み、物質密度が 1cm^3 あたり100個～10万個程度まで上昇していて、温度は10～100K程度とごく低い。暗黒星雲の一部からは、重力収縮が更に進行した結果できたいわゆる原始星が赤外線などによって観測されている。

同じような物理条件を与える領域が宇宙空間にはもうひとつある。それは赤色巨星など晩期型星の周辺にはほぼ球対称に広がる恒星大気である。そ

こでは、中心星が長い間の核反応で自ら合成した様々な元素を、活発な質量放出過程によって、塵やガスの形で再び宇宙空間に還元している。それらはまた何千万年のタイムスケールで星間空間をたまたま、その一部は重力収縮によって次の世代の星を作る。

星雲ガスの密度が 1cm^3 あたり100個を超える領域では、星雲内に降り注ぐ星間紫外線は遮られ、星雲の中心近くでは原子は化学結合をして分子を形成する。このような暗黒星雲をとくに分子雲と呼ぶことがある。分子の圧倒的多数は原料となる原子が最も豊富な水素分子であり、総質量のおよそ1%は大きさ0.1ミクロン程度の固体微粒子、いわゆる星間塵である。

このような暗黒星雲中に、複雑な構造を持つ星間分子が数多く存在することがわかってきたのは、電波望遠鏡や赤外線望遠鏡による高感度の観測ができるようになってからである。星間分子は天文学や惑星科学において最も重要な、星の"誕生"と"死"という現象に伴って生まれ、宇宙での物質の壮大な循環の担い手となっている。

本稿では、天文学と化学との接点をなす星間分子について、これまでの研究成果と将来について述べたい。

2. 星間分子の観測

気相中で孤立した分子は、回転、振動状態の変化に応じて特有の電磁波を吸収、放出する。その

¹名古屋大学理学部地球惑星科学教室²国立天文台野辺山

電磁波の波長は分子の構造に依存し、量子力学によって7桁以上の精度で正確にきまる。この精密性のおかげで望遠鏡で何万光年もはなれた星間雲のスペクトルを観測し、実験室で得た分子のスペクトルの波長と比較することによって分子種の同定ができ、さらに強度から存在量を求めることができる。このようにして、現在表1に示す90種類を超える星間分子の存在が確認されている。

個々の分子の発見に至る経緯はさまざまであり、興味深いエピソードも数多いが、紙面の都合上次の事実を指摘するにとどめる。それは、分子種の同定は、必ずしも実験室での分子スペクトルの研究の後で行なわれているわけではないという点である。あとに述べるラジカル種のように、望遠鏡による観測でえられた正体不明のスペクトル線が先に検出されていて、数年の後に実験室での分光学的研究によって、化学者の想像もしなかった新しい分子種に帰属された例も数多い。これらの分子生成のメカニズムも完全には理解されていない。その意味で星間空間は、地上では決して実現できない環境を持った、壮大な化学の実験室といえる。日本では国立天文台野辺山宇宙電波観測所が1982

年の開所以来、直径45m電波望遠鏡をもちいて周波数9-115GHz(波長3cm~2.6mm)の星間分子スペクトル線サーベイをおこなっている。図1にスペクトルのごく一部を示す[1]。このプロジェクトによって、これまでに10種類以上の星間分子が発見され、星間化学に多大な貢献をしてきた。にもかかわらず、この長大なスペクトルチャートには、未だに数100本のスペクトルが帰属されずに残っていて、さながら未発掘の宝の山のごときである。

表1に見られるように、星間分子は宇宙元素存在度の高いH, C, N, Oからなるものが圧倒的に多い。中でも炭素をふくむものは70種類にも上っていて、星間空間のような極端な条件下でも炭素原子の化学結合の多様性が成り立っていることがわかる。実際、星間炭素化合物の多くは我々にとって馴染み深い、シアン化水素、ホルムアルデヒド、メタノールやエタノールなどの安定有機分子である。しかし一方で奇妙な構造をもった分子も数多く見つかっている。イオンやラジカルなど、通常温度、圧力条件では極めて短寿命の分子群である。重要な観測事実は、安定有機分子と、不安定な炭素化合物とは共存せず、分子雲によって

表1. 検出された星間分子

無機化合物	H ₂ , CO, C ₂ , C ₃ , C ₅ , PN, SiS, NaCl, AlCl, KCl, AlF, H ₂ O, H ₂ S, SO ₂ , NH ₃ , HNO, HCl, NaCN, SiH ₄
(ラジカル)	OH, SO, NS, NO, SiN, MgNC, NH ₂
(イオン)	HN ₂ ⁺ , SO ⁺
有機化合物	CH ₄ , CH ₃ CCH, CH ₃ C ₄ H, cyclic-C ₃ H ₂ , H ₂ CCC, H ₂ CCCC, HCN, HNC, HCCCN, HNCCC, HCCNC, HC ₅ N, HC ₇ N, HC ₉ N, HC ₁₁ N, CH ₃ CCCN, CH ₃ C ₅ N, NH ₂ CN, CH ₂ NH, CH ₃ CN, C ₂ H ₃ CN, C ₂ H ₅ CN, C ₃ O, H ₂ CO, CH ₂ CO, CH ₃ OH, C ₂ H ₅ OH, CH ₃ CHO, CH ₃ OCH ₃ , CH ₃ COCH ₃ , HCOOH, HCOOCH ₃ , HNCO, NH ₂ CHO, CS, CCCS, OCS, CH ₃ SH, HNCS, H ₂ CS, C ₄ Si, C ₂ Si
(ラジカル)	CH, HCO, CCH, C ₃ H, C ₄ H, C ₅ H, C ₆ H, cyclic-C ₃ H, CN, C ₃ N, H ₂ CN, HCCN, CH ₂ CN, CCO, CCS, CP, CSi
(イオン)	CH ⁺ , CO ⁺ , HCO ⁺ , HCS ⁺ , HOCO ⁺ , HCNH ⁺ , HC ₃ NH ⁺

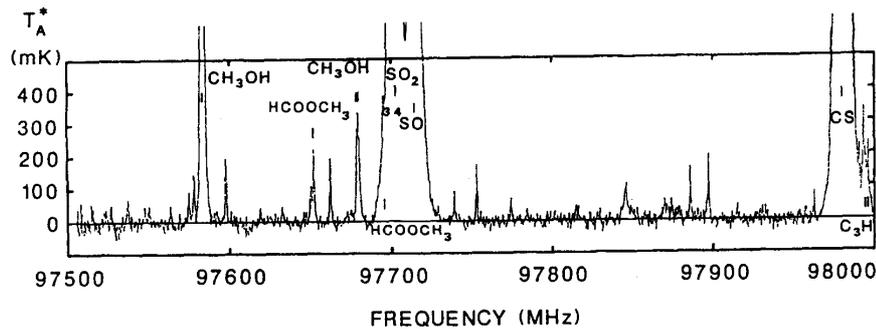


図1. 国立天文台野辺山宇宙電波観測所の45m電波望遠鏡によるオリオン分子雲のスペクトル。

ほぼどちらか一方のタイプの炭素化合物に片寄って見いだされることである。有機分子が多く見いだされる代表的な星雲はオリオン分子雲であり、星雲の水素分子密度は 1cm^3 あたり10万個で、温度は $40\sim 300\text{K}$ と比較的高い。表1に示す安定有機分子のほとんどはこの星雲で見つかった。一方、不安定炭素化合物が多く見いだされる星雲の代表として、おうし座領域の分子雲TMC-1(Taurus Molecular Cloud-1)があげられる。この星雲の水素分子密度は 1cm^3 あたり1万個程度であるが、内部に原始星を伴わないため温度は 10K とごく低い。このように、星雲によって分子の組成が大きく異なっていることは、星雲によって炭素化合物の生成のメカニズムが根本的に違っていることを示している。

3. 星間有機分子と生成機構

これまでに星間空間で見つかった、化学的に不安定な炭素化合物は殆どが直鎖状の炭素骨格をもち、端に様々な原子が結合している。代表的なものはシアノポリイン(HC_{2n+1}N)で、炭素数が最大11個まで伸びたものが見つかっている。そのほかには C_n ($n=1,2,3$), C_nH ($n=1,2,3,4,5,6$), C_nH_2 ($n=3,4$), C_nO ($n=1,2,3$), C_nN ($n=1,3$), C_nSi ($n=1,4$), C_nS ($n=1,2,3$)があり、そのいくつかは不対電子をもつラジカルである。図2に、おうし座分子雲TMC-1における各直鎖炭素鎖分子の存在度の炭素数依存性を示す[2]。このほか、炭素骨格が環状になった分子も少数ながら見いだされている。それらは C_3H と C_3H_2 であって、同じ化学式で現わされる直鎖状の星間分子とは互いに構造異性体の関

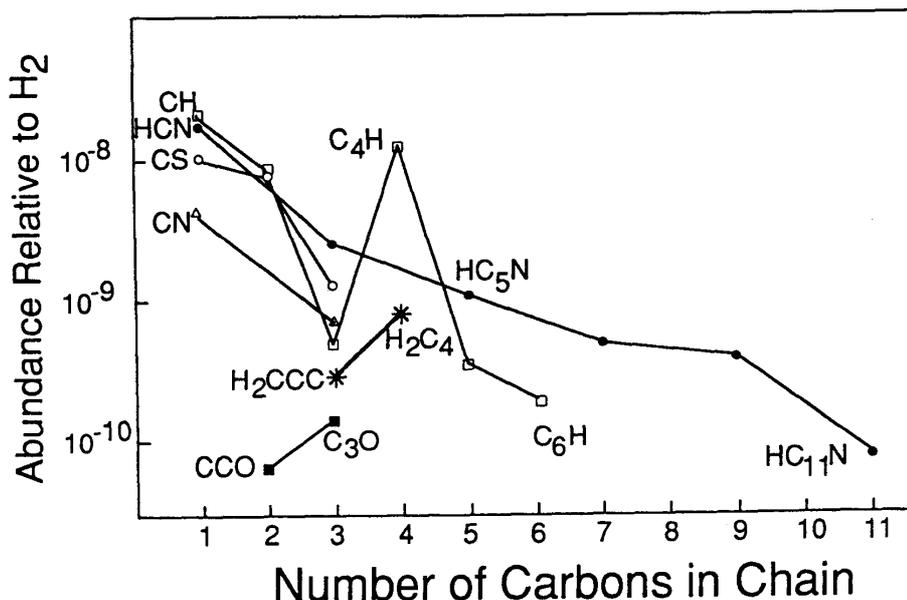


図2. 暗黒星雲TMC-1における直鎖炭素鎖分子の存在量の炭素数依存性。縦軸は水素分子に対する分子の存在量の比を示す。

係にある。星間分子における構造異性体としてはこのほか、HCN/HNC, HCCCN/HCCNC/HNCCCがある。図3に示すように、これらの異性体の存在量比は分子の構造安定性にたいするエネルギー差とは大きく異なっている。これはもともと分子雲自体が化学平衡状態に達していないことを意味し、不安定炭素化合物の生成のメカニズムを考える上で重要な情報となっている。

現在、冷たい暗黒星雲における炭素化合物はおもに気相反応によってできると考えられている[3]。10K程度の低温の分子雲では、星間塵の表面での反応生成物は気相に離脱することが困難なためである。一方、気相における反応も、低密度条件のために通常の3体衝突 $A + B + M \rightarrow AB + M$ による反応は確率的に起こりえないので、反応としては2体衝突反応で、かつ活性化エネルギーを持たない発熱反応に厳しく限定される。その上で温度10Kで速度のはやい反応として、イオン-分子反応 $A^+ + B \rightarrow C^+ + D$ が考えられている。この反応の特徴を要約すると次のようになる。イオン A^+ と分子 B との間に働く電気的引力は、 A^+ と B の距離を r とすると、電荷と誘起電気双極子との相互作用が $1/r^4$ に比例するため、 $k=2\pi e(\alpha/\mu)^{1/2}$ で

与えられる非常に大きい反応定数を持つ。ここで α は B の分極率で、 μ は反応系の換算質量を表わす。この反応定数は一般の中性分子同士の反応に比べて数桁も大きい。そして式に分子とイオンとの相対速度 v が含まれないため、反応速度は温度に依存しない。

この反応では生成物が必ずイオンになるので、引き続き他の中性分子とのイオン分子反応を起こすことができる。冷たい暗黒星雲において分子イオンが見い出されることはこのタイプの反応を考えることでうまく説明できる。さらに、不飽和の炭素鎖ラジカルも、 $C^+/C_2H_2^+/C_2H_2$ の関与するイオン分子反応で炭素の骨格が順に伸び、途中の各段階で炭素以外の各原子との反応をしたあと、最終的に周囲の電子との解離性イオン電子再結合反応 $AB^+ + e \rightarrow A + B$ によって順次生成する。図2に示したように、ほとんどの炭素鎖分子族において炭素数が増えるにしたがって存在量が直線的に減少することも、このような連鎖的反応モデルによってうまく説明することが可能である。現在ではこのような考えにしたがって、多くの反応速度定数が理論や実験によってかなり正確に見積られている。最近では中性-ラジカル反応の一部もこ

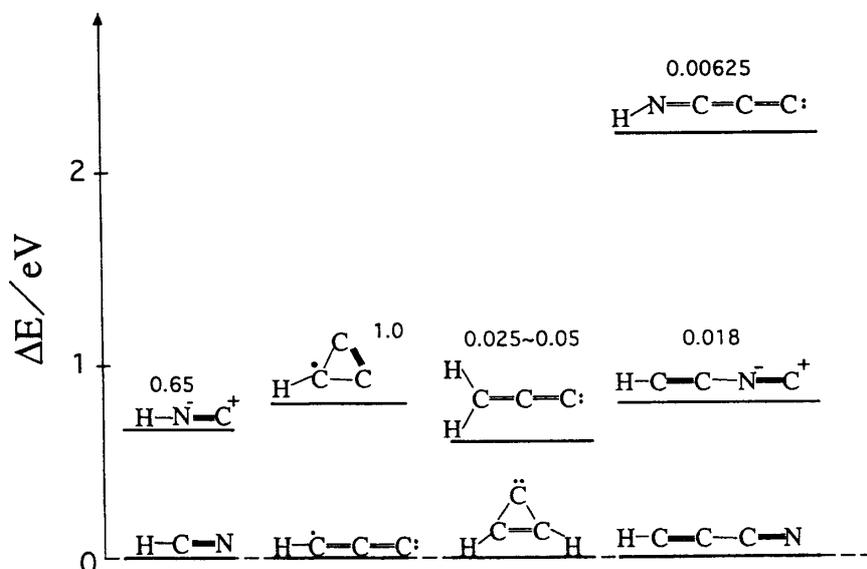


図3. 暗黒星雲 TMC-1 における構造異性体間のエネルギー差と存在度比。縦軸の単位は eV (1eV = 11600K)。各構造異性体の上の数字は最も安定な構造に対する存在量比の観測値を示す。

のイオン分子反応に近い反応定数を持つことがわかってきており、HC₃Nの構造異性体の存在量比を説明するにはこの中性ラジカル反応の役割が重要視されている[4]。これらの気相反応の速度定数をもとに、300以上の化学種についての3000近い素反応をとりいれた大規模な星間分子生成の反応ネットワーク計算もおこなわれている[5]。このような計算結果を観測と比較することによって、反応モデル自体の精密化とともに、探査が可能な星間分子の候補の検討が行なわれている。

炭素鎖分子に比較して、飽和化合物はイオン分子反応では生成しにくい。その理由は、分子イオンは不飽和の段階で水素とは反応しなくなるからである。従って、検出されている多くの飽和化合物、CH₃OH、(CH₃)₂O、C₂H₅CNなどは星間塵上の反応によって生成している可能性が高い。その反応機構については不明な点が多いが、次のような観測事実も、星間塵での反応を示唆する。(1) 気相では水素原子から水素分子を効率よく生成する機構がない。(2) H₂CO、H₂CS等のオルソ・パラ状態の存在量比は、低温ダストの相互作用を仮定するとよく説明できる。(3) 重水素化物NH₂D、

CH₂DOH等における重水素の割合が宇宙存在度以上に濃縮されている。

4. アミノ酸の探査

最初に見つかった星間有機分子はホルムアルデヒドで1969年当時、宇宙での化学進化に関して大変話題になった。その後見つかった星間有機分子が現在の地球上の生命体と如何なる関係があるか大変面白い問題であるが、真相は謎につつまれている。地球形成の初期の段階で高温になったために、星間分子の多くは壊れてしまっており、現在の生命体の中にはその痕跡は残っていないと言う説が多数であろうが、星間空間での大きな有機分子の合成が進んでいる証拠はロマンを感じさせずにはおかない。

現在、最も検出が期待されている有機分子はアミノ酸であろう。生命体の特徴づける基本的な化学物質としてタンパク質とヌクレオチドがあり、前者は骨格をかたちづくり、後者は遺伝情報の伝達をつかさどる。これらを形成する元素は99%がH、C、O、Nである。タンパク質を構成するのがアミノ酸で生命体には20種のアミノ酸が含まれている。アミノ酸とは、酸性のカルボキシル基(-

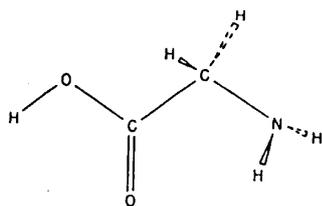
COOH)と塩基性のアミノ基(-NH₂)をもつ化学物質である。そのような基を持つ星間分子を表2に示す。ここで示した存在量は飽和有機化合物が多い分子雲での大まかな値である。オリオン大星雲や、銀河中心方向の分子雲がその例である。

最も簡単なアミノ酸、グリシンには図4に示す2つの構造異性体がエネルギー的に安定な状態にあり、電波領域では図5に示すような純回転スペクトルが期待される。ここで分子の励起温度は100Kと仮定した。グリシンIはIIより安定だが(エネルギー差 = 490 ± 150 cm⁻¹;

表2. 有機分子の星生成領域における存在量

分子		存在量(個数/cm ³)
水素分子	H ₂	10 ⁴ ~ 10 ⁵
一酸化炭素	CO	10 ⁻¹ ~ 10 ⁻²
シアン化水素	HCN	2.5 x 10 ⁻⁵ ~ 2.5 x 10 ⁻⁴
アンモニア	NH ₃	2.5 x 10 ⁻⁴ ~ 2.5 x 10 ⁻³
ホルムアルデヒド	H ₂ CO	3 x 10 ⁻⁵ ~ 3 x 10 ⁻⁴
蟻酸	HCOOH	5 x 10 ⁻⁶ ~ 5 x 10 ⁻⁵
蟻酸メチル	HCOOCH ₃	3 x 10 ⁻⁵ ~ 3 x 10 ⁻⁴
メチルアミン	CH ₃ NH ₂	3 x 10 ⁻⁶ ~ 3 x 10 ⁻⁵
シアナミド	NH ₂ CH	2 x 10 ⁻⁷ ~ 2 x 10 ⁻⁶
ホルムアミド	NH ₂ CHO	10 ⁻⁶ ~ 10 ⁻⁵

グリシン I



グリシン II

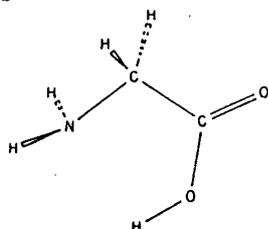


図4.グリシンの構造異性体と分子構造

710 ± 217 K に相当), 永久双極子モーメントが小さいため電波を出しにくい[6]. 電波強度は双極子モーメントの2乗に比例し, 異性体Iでは1.0 Debye, IIでは4.5 Debye と実験的に定められている. 温度が低い星間空間ではエネルギーが高いIIの方の存在量は少ない(温度100Kで熱平衡になっているとすると異性体IIの存在量はIの約1200分の1になる). 最近, 米国イリノイ大学の研究者が銀河中

心方向でグリシンの遷移に相当する周波数にスペクトル線を検出したニュースが届いたが, その検出は確定的でない. 他いくつかの分子雲で両方の構造に対して探査されたがいずれでも検出されていない. グリシンはホルムアルデヒド H_2CO , アンモニア NH_3 , シアン化水素 HCN を材料にして生成する. その中間体としてアミノアセトニトリル $\text{CH}_2\text{-CN-NH}_2$ が存在するはずであるので, それを検出する試みもなされたが, まだ見つかっていない. グリシンは常温で固体であり, 実験室でのスペクトルは固体試料を加熱する事により観測されているので, 星間分子雲でも大部分は固体の状態で存在している事も考えられる. 一方, 分子に含まれる原子数から言えば最大13原子の分子まで見ついているので, 検出感度を上げていけば十分検出の可能性はあると思われる, これからの課題である.

5. 星間化学の将来—赤外観測

本稿では, この四半世紀における電波領域の観

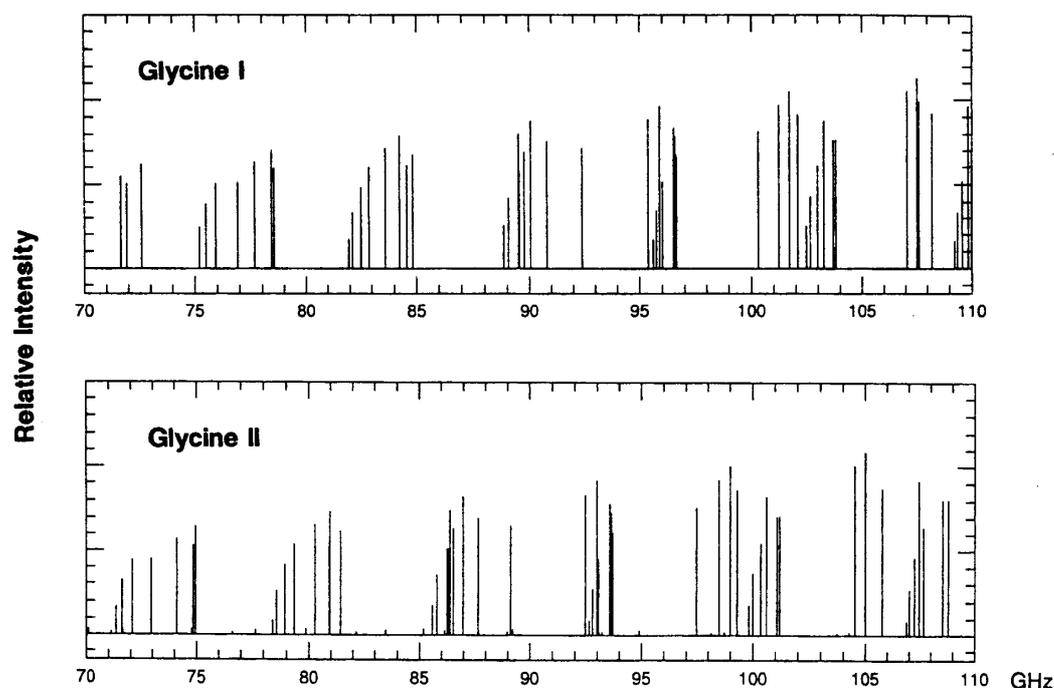


図5. グリシンIおよびIIの純回転スペクトルの計算値, スペクトル線の周波数および強度は実験室で求められた回転定数をもとに計算した. 分子の励起温度は100Kとした.

測が、宇宙炭素化合物についてのより精密な理解にむけて多大な貢献をしたことを述べてきた。現在では、炭素化合物をはじめとする星間分子のスペクトルのいくつかは、星形成に向かう分子雲の進化の指標として多くの観測的研究に積極的に用いられはじめていて、電波天文学の将来の一つの方向を担っているが、詳細は省略する。一方で、星間分子の多様性をさらに追及し、宇宙における炭素化合物生成のメカニズムの理解を一層深めるためには、電波以外の波長領域での観測が本質的に重要である。基本的に、永久双極子モーメント μ が小さい分子のばあい、星間空間にたとえどんなに多量に存在していてもその回転スペクトルは検出が困難になる。たとえばアセチレンや二酸化炭素は星間雲の化学反応モデル上では大変多く生成するが $\mu = 0$ なので電波では見えない。また、直線状の構造を持つ分子は、環状の異性体にくらべ μ が大きい場合が多く、かつ回転準位の数が少なくなるのでそのスペクトルは圧倒的に検出されやすい。したがって電波観測だけでみた星間雲の化学組成はバイアスがかかっている虫食い穴だらけといえる。この点で赤外領域の分子振動のスペクトルは $\mu = 0$ でも観測が可能であり、電波観測と相補的に用いることができる。これまでに H_2 , C_3 , C_5 , C_2H_2 , C_2H_4 , CH_4 , SiH_4 等の高分解能振動回転スペクトルが連続的な赤外源を背景にした星雲で吸収線として同定されている。このような領域での高分解能かつ高感度の赤外観測を押し進めることによって、先に述べた塵表面反応起源の有機分子の存在量を、固相と気相の双方で調べることが可能になり、星間物質に関する知見を飛躍的に増やすことができる。その意味で赤外領域は星間有機分子の研究のフロンティアであると考えられる。

参考文献

- [1] Ohishi, M. et al., 1988: The laboratory spectrum of the PS radical and related astronomical search, *Astrophys. J.* **329**, 511 -
- [2] Kawaguchi, K. et al., 1991: Observations of cumulene carbenes H_2CCCC and H_2CCC in TMC-1, *Publ. Astron. Soc. Japan* **43**, 607-619.
- [3] Herbst, E. and Klemperer, W., 1973: The formation and depletion of molecules in dense interstellar clouds, *Astrophys. J.* **185**, 505-533.
- [4] Kawaguchi, K., Kasai, Y., Ishikawa, S., Ohishi, M., Kaifu, N., and Amano, T., 1994: Detection of a new molecular ion HC_3NH^+ in TMC-1, *Astrophys. J.* **420** L95-97.
- [5] Millar, T. J., Rawlings, J. M. C., Bennett, A., Brown, P. D., and Charnley, S. B., 1991: Gas phase reactions and rate coefficients for use in Astrochemistry. The UMIST ratefile, *Astron. Astrophys. Suppl.* **87**, 585-619.
- [6] Snyder, L. E., Hollos, J. M., Suenram, R. D., Lovas, F. J., Brown, L. W., and Buhl, D., 1983: An extensive galactic search for conformer II glycine, *Astrophys. J.* **268**, 123-128.