

彗星氷中に含まれる分子の核スピン異性体存在比

京都産業大学理学部物理科学科 河北 秀世

Abundance ratios of nuclear spin isomers are considered as a powerful tool to investigate physical environments where molecules formed and have experienced in space. In this article, the author would introduce the study on the molecules of cometary ices in our Solar system which was formed 4.6 G years ago, and also introduce other studies related to the nuclear spin isomers of some molecules in the universe.

Key words: nuclear spin isomer, infrared spectroscopy, astronomy

1. はじめに

今から 100 年以上前に、宇宙にこれほどまでにさまざまな分子が存在することを、誰が予想しただろうか。1940 年に初めて星間空間に CN ラジカルの存在が明らかになり、それ以降、実にさまざまな分子が発見されてきた。そして 2006 年現在、100 種類以上もの分子が宇宙空間に、あるいは恒星の周囲に存在することが明らかになっている。しかも、それらの中には宇宙空間という極低温・高真空の環境において生成される、極めて反応性の高いラジカル分子が多く見られる。生命とのかかわりが深いアミノ酸の存在までもが議論され、観測によってその存在を確認しようと、多大な努力が払われている。一方、この宇宙に最も多量に存在する分子は水素分子であると言ってよい。これは、そもそも宇宙に存在する水素原子の元素存在比が、質量比にして 71% と最も高いことによる（次いでヘリウム原子が 27% を占め、残りが他の元素である）。

水素分子は二つの水素原子核からなる。水素原子核は

核スピン ($I=1/2$) をもつフェルミ粒子であるため、その波動関数の対称性によって（あるいは核スピンの方向がそろっているか、反対方向かによって）「オルト」と「パラ」の二つの異性体が存在する¹⁾。以下、こうした核スピンに基づく異性体を表すために「核スピン異性体 (nuclear spin isomer)」という言葉を使う (nuclear spin modification という言い方が昔からあるが、日本語に適訳が見つからないので、本稿では他の例にならって前者のように呼ぶことにする²⁾)。こうした核スピン異性体は、水素分子に限らず、分子が対称位置に水素原子（一般的には、ゼロでない核スピンをもつ原子）をもつ場合に存在する。本稿は、こうした核スピン異性体が天文学の世界においてどのように扱われているかを、彗星と呼ばれる天体を中心にして紹介することが目的である。

2. 彗星と太陽系形成論

私たちの住む地球を含む太陽系は、今から約 46 億年前に、分子雲と呼ばれる 10 K 程度のガス（と固体微粒子）から誕生したと考えられている。その際、分子雲に含まれていたさまざまな物質の多くは、中心に誕生した原始太陽に取り込まれる。一方、原始太陽の周りには「原始惑星系円盤」と呼ばれるガス+固体微粒子の円盤が形成される。この原始惑星系円盤の中で惑星や彗星といった天体が形成されたと考えられている。彗星は、突如、夜空に長い尾をひいた姿を現し、しばらくすると消えていくということから、吉兆の兆しとして古来より人々の関心をひいてきた（現在でも、「彗星のように現れる」というように、良い意味で使われることも多いが、悪い兆しととられることもあったようだ）。その正体は、太陽の周囲をめぐる直径数十 km 程度の塵混じりの水の塊であり、「汚れた雪玉」と評される。この汚れた雪玉を、とくに「彗星核」と言い、尾などの構造とは区別している。彗星核は普段は太陽から遠く離れた軌道上を運動しているが、さまざまな摂動によって太陽に近づく

Nuclear Spin Isomers of Cometary Molecules
Hideyo KAWAKITA (Department of Physics, Faculty of Science, Kyoto Sangyo University)
〒603-8555 京都市北区上賀茂本山
京都産業大学理学部物理科学科
TEL: 075-705-1612, FAX: 075-705-1640

表1 宇宙における核スピン異性体存在比の例*

分子	核スピン統計による 平衡値	低温 (10 K) の 分子雲とその周辺	比較的暖かい分子雲 (数十~100 K)	彗星	系外銀河
H ₂	3	~1.2			1.7~3.0
H ₂ O	3		~3	~2.5	
H ₂ CO	3	1.6-2.6	3.2±0.8		
H ₂ CCO	3	3.5±0.6			
H ₂ CS	3	1.8±0.3	1.8±0.5		
H ₂ CCC	3	5.9±2.0			
c-C ₃ H ₂	3	2.4±0.1			
H ₂ CCCC	3	4.2±1.5			
NH ₃	1	1.3-1.7	~1	~1.2	2.6
CH ₃ CCH	1	~1	~1		
CH ₃ CN	1	0.75±0.10			

*Irvine によるまとめ⁵⁾を改訂・追加

軌道に遷移する。彗星核が太陽に近づくと彗星核表面の温度が上昇し、H₂Oを主成分とする水が昇華、ガスと塵とが彗星核から放出される。こうして、コマと呼ばれる「ぼーっ」と広がった構造や、尾と呼ばれる構造が形成される。このような小天体が太陽系内には多数存在し、ごくまれに太陽に近づいてはわれわれの眼を楽しませてくれるというわけである³⁾。

この彗星核は、約46億年前に原始惑星系円盤（とくに太陽の場合には原始太陽系星雲と呼ぶ）の中で、原始太陽から比較的遠方で形成されたものであると考えられている。その後、太陽からは遠く離れた軌道をめぐっていたため、太陽系の形成母体となった分子雲中の物質をそのまま保持している可能性が高い。そのため、われわれの太陽系の起源を探るといふ観点から、彗星に含まれているさまざまな物質の探査・研究が、地球上の望遠鏡によって、そして宇宙空間へ探査機を送り出すことによって行われている。

彗星核の主成分は、先にも述べたようにH₂Oの水である。約80%程度がH₂O、そしてCO₂やCOなどが残りの多くを占める。さらに、HCN、NH₃、CH₄、H₂CO、CH₃OHといった比較的簡単な分子が含まれている。核スピン異性体という観点からは、H₂O、NH₃、CH₄、H₂CO、CH₃OHなどが対象となる。こうした彗星水に含まれる分子の核スピン異性体について述べる前に、天文学において核スピン異性体がどのように利用されているかを紹介したい。

3. 天文学における核スピン異性体

この宇宙に最も大量に存在するH₂分子の核スピン異性体存在比（オルト/パラ比）が、核スピン統計重率から決まる平衡値をもっているとする、その値は3と

なる。しかし、1980年代後半に光解離領域と呼ばれる、分子雲中で紫外線によって分子が光解離されている領域などの赤外線分光観測から、この平衡値よりも小さな値をもったH₂分子ガスの存在が明らかになってきた。一方、電波領域（おもにマイクロ波からテラヘルツ帯）の観測から、分子雲中のH₂COやH₂CSなどのさまざまな分子においても、平衡値からずれた値が得られるようになってきたのである。

天文学においては、核スピン異性体の相互変換は極めて遅く、それらは互いに独立な分子として振舞うと考えられてきた。そのため、分子雲中の分子の回転励起温度などは、現在のガスの力学的温度に関係するが、核スピン異性体の存在比は、それらの分子が形成された時点での値（およびその後の相互変換の歴史）を反映していると考えられている。気相中で分子の核スピン異性体を変換するには、他の分子と水素原子を交換するなどの化学反応が必要である。あるいは、偶然にオルトとパラに属するエネルギー状態の項値が一致した場合に生じる状態の混合を通じて、オルトとパラが遷移するなどの機構が考えられる²⁾。固相中での核スピン異性体変換についてはいまだ十分な理解が得られていないが、固体水素中のオルト・パラ変換など、特定の場合についてはしだいにその様子が明らかになりつつある⁴⁾。

いずれにせよ、核スピン異性体の存在比は天体の（特に過去における）物理状態を探る手がかりとして注目されているものの、その観測結果の解釈のためには、まだまだ実験室における核スピン異性体変換の素過程解明が必須であると言えよう。それでも、過去の情報を引き出すことができるという点で大いに注目され、その観測は徐々に増えつつある（表1）。

4. 彗星分子の核スピン異性体比

ここで再び彗星と太陽系に話を戻したい。先に述べたように彗星氷に含まれる分子は太陽系の母体となった分子雲中に含まれていた水であったと考えられる。太陽のような比較的小質量な恒星は、およそ 10 K 程度の分子雲から誕生したと長い間、考えられてきた。事実、そのような極低温の環境で太陽程度の恒星が単独で誕生している現場が、多数、発見されている。しかし近年の大型望遠鏡による観測に伴い、比較的温度の高い数十 K 程度の分子雲においても、太陽程度の質量の恒星が誕生していることが明らかになりつつある。特に、多くの恒星は集団（星団）として誕生する可能性が高いことが分かってきた⁷⁾。恒星が集団で誕生すると、先に誕生した恒星によって周囲のガスが加熱され、比較的温暖な環境が達成される。では、私たちの太陽系はどうだったのだろうか？

彗星核中に氷として含まれていた分子は、太陽に近づいた時点で昇華し、コマと呼ばれる散逸大気を形成する。この大気中でガスとして存在する間に、分子の回転温度は力学的温度と同程度、およそ数十から 100 K 程度となる。しかし、例えば彗星氷の主成分である H₂O 分子のオルト/パラ比は、核スピン統計重率から決まる平衡値 (3.0) よりも有意に小さい値がいくつかの彗星における観測から得られている (およそ 2.5 程度)。そのような低い値が、過去に (分子形成時に) 熱平衡状態において達成されたオルト/パラ比を表しているとする、その平衡温度は約 30 K であったと言える。このようにして得られる温度を、天文の世界では核スピン温度と呼ぶことがある。このことから、H₂O のオルト/パラ比が氷中で変換されていないとすると、彗星氷が形成された環境、すなわち太陽系の母体となった分子雲の温度は 30 K 程度だったのではないかと予想される。

図 1 には、そのような観測の一例を示した。彗星コマ中の H₂O は、太陽からの放射を受けて蛍光散乱 (fluorescence scattering) によって光っている。H₂O の輝線の観測は一般に赤外線領域で振動遷移を対象として行われるが、基本振動は地球大気中の H₂O によって吸収されてしまい、地上からは観測困難である。そこで最近では、振動のホットバンドを用いる手法が主流である。図 1 は、波長 2.9 ミクロン付近の彗星のスペクトルである。観測は、日本の国立天文台が世界に誇る口径 8 m の鏡を有する「すばる望遠鏡」(所在地: ハワイ島・マウナケア山、標高 4,200 m) を用いて行った⁸⁾。彗星のスペクトルは、コマ中の塵が散乱した太陽のスペクトル

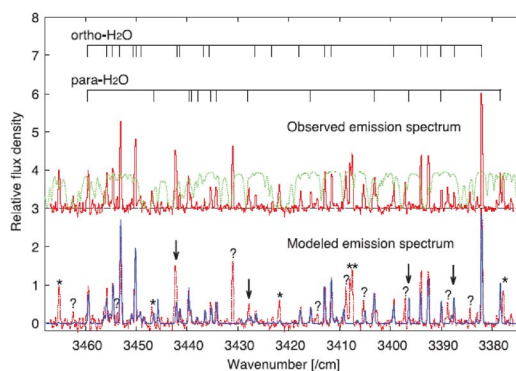


図 1 彗星における H₂O ホットバンドのスペクトル

上段のスペクトルは、すばる望遠鏡によって 2004 年 5 月に観測した C/2001 Q4 (ニート) 彗星の近赤外線スペクトルである。実線が彗星ガスからの輝線、点線は地球大気の透過率を表している。主な H₂O ホットバンド輝線はオルトとパラを区別して記した。また、*印は OH による輝線、?印は未同定の輝線である (彗星スペクトル中にはこのような未同定輝線が多く存在している)。下段の実線で示したスペクトルが、モデル計算に基づくものである (下段の点線のスペクトルは、観測データを重ねたもの)。モデル化に使った遷移確率データに誤差が大きいと考えられるラインには、矢印がついている (Kawakita *et al.* (2006) in *Astrophysical Journal* より転載)。

とガスの発光輝線の和であるが、図 1 では塵による太陽散乱光は除外してある。また、大気からの放射成分についてもすでに取り除いてあり、図中の輝線はすべて彗星起源のものである。

このようなホットバンドは分子分光学的にも非常に興味あるものであるが、残念ながら実験室におけるこれらの遷移の強度測定は非常にまれである。そこで天文学者の多くは *ab initio* 計算された遷移の波長や強度を利用して天体からの輻射をモデル化している⁹⁾。図 1 の下段に示したモデルスペクトルもそのようにして得られたものであり、観測から H₂O 分子のオルト/パラ比を求め、核スピン温度が約 30 K であることを突き止めた⁸⁾。同様に、同じ彗星において NH₃ や CH₄ などの分子についても核スピン温度を調べたところ、やはりほぼ同じ 30 K という値が得られている。

5. 観測結果の解釈と太陽系の起源

しかし、本当に 46 億年もの間、固体中で核スピン異性体比が保存されたのであろうか？ この問題に実験的



図2 すばる望遠鏡 (NAOJ のホームページより) 日本が誇る、口径 8.2 m の世界最大級の可視光赤外線望遠鏡である。ハワイ島マウナケア山頂 (標高 4,200 m) に設置されており、さまざまな観測装置を用いた天体観測が行われている。

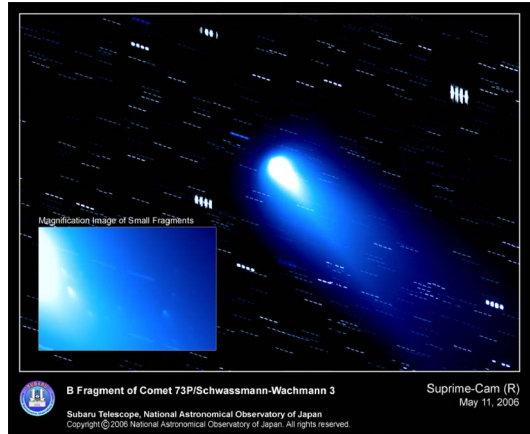


図3 シュバッスマン・バハマン第3彗星 (すばる望遠鏡ホームページより)

2006年5月に地球に接近して明るくなった彗星で、何度も分裂を繰り返した特異な彗星である。画像は、すばる望遠鏡によって撮影されたもの。左下の画像は分裂破片部分を拡大したものである。彗星は恒星に対して移動してゆくため、彗星の画像を得るには、望遠鏡を彗星の動きに合わせて合わせる必要がある (そのため、背景の星が動いて写っている)。後日、筆者らのグループで詳細な分光観測を行い、現在、解析中。

なアプローチで答えを出したものはいない。彗星氷は主に H_2O のアモルファス氷であり、それにさまざまな分子が混在している。そのような彗星氷の模倣物における核スピン異性体の変換時間の測定を、ぜひともどなたか挑戦していただきたいと思う。残念ながら私は天文学者であるので、そのようなアプローチはできない。そのかわり、我々は多くの彗星ごとに得られたオルト/パラ比の比較を行うことができる。現在、 H_2O などの分子について核スピン温度が決定されている彗星は 10 個程度である。それらの中には、太陽をめぐる周期が 3 年と短いものから、数万年以上というものまでさまざまである。周期の短いものほど太陽から離れる最大距離が短く、平均的に太陽から受取るエネルギーが多い。そのため、彗星核内部の温度は短周期の彗星ほど高いと考えられる。もしも彗星核内部で核スピン異性体の変換が起こるならば、彗星核内部の温度を反映していることが予想され、周期と核スピン温度に相関が見られるだろう。しかし、この問題に対する所期の指摘⁹⁾にもあるように、これまでの観測データには、そのような傾向は全く見られていない。周期 3 年から周期数万年に及ぶすべての彗星がほぼ 30 K という核スピン温度を示している。これは、核スピン異性体の存在比が、これらの彗星すべての共通する何かに起因していると考えのほか、仕方がない。

実際、彗星氷に含まれている分子の組成比 (特に揮発温度の低い希ガスと H_2O の比) や、特定分子に対する水素/重水素の存在比 (宇宙における元素存在比よりも 10 倍以上濃集している) からも、彗星に含まれる分

表2 太陽系形成母体について、彗星氷の組成から推定されている温度範囲

温度範囲	推定手段
23~36 K	核スピン温度 (H_2O , NH_3 , CH_4)
20~30 K	D/H 比 (H_2O , HCN) ^{10), 11)}
25~40 K	D/H 比 (H_2O), $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ ¹²⁾
25~40 K	Ne/ H_2O , Ar/ H_2O ^{13), 14)}
22~27 K	$\text{CO}/\text{H}_2\text{O}$ ¹⁵⁾

子の形成環境は、やはり 30 K 前後であったと推定されている。こうして、私たちの太陽系の形成環境が約 30 K の分子雲であったという結論が得られた。これは、従来考えられてきたような、10 K 程度の分子雲における単独での星形成ではなく、おそらく比較的温暖な分子雲における星団中での形成だったのではないだろうか。そのような集団には太陽の 10 倍以上重い恒星も含まれる。重い恒星は質量の -2.5 乗に比例した時間で一生を終え、超新星爆発と呼ばれる爆発を生じる。その際に非常に短寿命の核種が生成されるが、そうした名残が太陽系内の隕石中にも見つかっている。こうしたさまざまな観測から、太陽系は比較的温暖な分子雲中で、しかも星団中の一員として誕生したのではないかと考えている。

6. おわりに

今回、はなはだ門外漢である私が、これまた本誌のテーマとは微妙に異なる内容で核スピン異性体について、天文学における状況を紹介させていただいた。その紹介は、私の専門である彗星などにかたよっていることは深くお詫びしたい。対象に対して能動的に関与できない天文観測においては、常に天体からのシグナルを受けるだけの受動的な立場である。そのため、さまざまなシグナルを手がかりにして、その天体の現在そして過去の姿を浮き彫りにしようと、天文学者はやっきになっている。そうした手段の一つとして、核スピン異性体を用いる手法は注目に値する。

しかし、核スピン異性体変換時間に関して実験室における測定が極めて不足しており、観測結果の解釈のために、多くの天文学者が実験室の結果を待ち望んでいる。そうした状況を読者のみなさんにお伝えできていれば、本稿の目的は達せられたと思っている。また、天文学におけるこうした研究の面白さが伝わったならば、私としては望外の喜びである。

参考文献

- 1) E. Landau, E. M. Lifshitz, *Quantum Mechanics* (Elsevier Ltd., 1977).
- 2) 高木光司郎, *パリティ*, **21**, 45 (2006).
- 3) 彗星についての良いテキストとして、例えば, M. C. Festou, H. U. Keller, and H. A. Weaver (eds.), *Comets II* (University of Arizona Press, 2004).
- 4) M. Miki and T. Momose, *Low Temperature Physics*, **26**, 661 (2000).
- 5) W. Irvine, *Space Science Reviews*, **90**, 203 (1999).
- 6) W. M. Irvine, J. Crovisier, B. Fegley, Jr., M. J. Mumma, in *Protostars and Planets*, ed. by V. Mannings, A. P. Boss, and S. S. Russell (University of Arizona Press, 2000), p. 1159.
- 7) C. Lada and E. Lada, *Annual Review of Astronomy & Astrophysics*, **41**, 57 (2003).
- 8) H. Kawakita, N. Dello Russo, R. Furusho, T. Fuse, J. Watanabe, D. C. Boice, K. Sadakane, N. Arimoto, M. Ohkubo, and T. Ohnishi, *Astrophysical Journal*, **643**, 1337 (2006).
- 9) R. J. Barber, J. Tennyson, G. J. Harris, and R. N. Tolchenov, *Monthly Notice of the Royal Astronomical Society*, **368**, 1087 (2006).
- 10) G. A. Blake, C. Qi, M. R. Hogerheijde, M. A. Gurwell, and D. O. Muhleman, *Nature*, **398**, 213 (1999).
- 11) Y. Aikawa, and E. Herbst, *Astrophysical Journal*, **526**, 314 (1999).
- 12) E. A. Bergin, D. A. Neufeld, and G. J. Melnick, *Astrophysical Journal*, **510**, L145 (1999).
- 13) S. A. Stern, D. C. Slater, M. C. Festou, J. W. M. Parker, G. R. Gladstone, M. F. A'Hearn, and E. Wilkinson, *Astrophysical Journal*, **544**, L169 (2000).
- 14) V. A. Krasnopolsky, M. J. Mumma, M. Abbott, B. C. Flynn, K. J. Meech, D. K. Yoemans, P. D. Feldman, and C. B. Cosmovici, *Science*, **277**, 1488 (1997).
- 15) G. Notesco, A. Bar-nun, and T. Owen, *Icarus*, **162**, 183 (2003).