

地球外有機物の起源解明を目指した
蛋白質骨格シアネートイオンの実験室生成と分光測定

Laboratory Production of Protein-Skeleton Cyanate Ion and its Spectroscopic
Measurement to Clarify Origin of Extraterrestrial Organic Materials

(日本天文学会推薦)

代表研究者 東京理科大学 荒木光典 Tokyo University of Science Mitsunori ARAKI
協同研究者 Rose-Hulman Institute of Technology Fumie SUNAHORI

We focused on the cyanogen halide radical cation, another candidate of the interstellar molecule, because of the unexpected difficulty of laboratory production of the isocyanate cation NCO^+ that was a sample in a planning phase. A rotationally resolved gas-phase absorption spectrum of the electronic transition of the cyanogen iodide radical cation ICN^+ was observed by cavity ring-down spectroscopy for the first time. This cation was produced in a supersonic planar discharge jet through a mixture of ICN in helium. Using the molecular-spectrum analysis and simulation program PGOPHER, the rotational constants and the band origin wavelength were accurately determined from the spectrum. The molecular structure variation β , which determines the rotational profile of the absorption band in space, was derived to be -2.8% . The β values for FCN^+ , ClCN^+ , BrCN^+ , and ICN^+ were also evaluated theoretically by using Gaussian 09W. The rotational profile for ClCN^+ , one of the important candidates for unidentified optical absorption bands, was simulated, aiding us in identifying this cation as in interstellar space.

研究目的

地球外生命の発見を目指すにあたり、地球の生命と地球外の生命の間の共通性は大きな関心事である。彗星により原始地球に有機物がもたらされたといわれる。そこで、もしその起源が分子雲進化の後期に相当する“分子雲”なら、有機物の歴史は例えば星形成の 10^6 - 10^7 年前と短い。有機物の化学進化は分子雲の個別現象となり、宇宙全体で“生命の多様性が高い”ことになる。逆に、起源が分子雲進化の起点である“晩期型星の星周雲”なら、有機物の歴史は例えば 10^7 - 10^9 年前と長い。有機物の化学進化はどの分子雲でも星周雲の有機物を共通原料とした現象となり、“生命の普遍性が高い”ことになる。従来の説では、星周雲の有機物は星間空間で分解され、原始地球には届かないとされてきた。ところが、近年、星周雲と Diffuse Cloud でフラレーン (C_{60} , C_{60}^+) が共通有機物として発見された。ここで Diffuse Cloud は、星周雲と分子雲の間の進化段階の雲である。そ

こで、星周雲の有機物が分子雲に運搬されている可能性が新説として急浮上した。その検証のためには、星周雲と Diffuse Cloud で共通の有機物を発見すればよい。星周雲に始まり Diffuse Cloud を経て彗星から地球に届けられる有機物の起源が解明される。

本研究では、宇宙におけるシアニ化物と含酸素有機物の豊富さから、蛋白質を構成する NCO 構造 (シアネート) に着目した。シアネートイオン NCO^+ は Diffuse Cloud の有機物のひとつとして予想される。そこで NCO^+ の実験室分光測定を行い、Diffuse Cloud に見られる未同定の可視吸収線の中からこの NCO^+ を見つけ出すことを、計画段階では目標としていた。しかし、 NCO^+ は実験室内における生成が難しく、我々の分光装置では検出できなかった。

そこで、O を除く、N と C の元素に注目した。すると、未同定の可視吸収線の候補としてハロゲン化シアニが浮上する。特に Cl は星間空間に最も多く存在しているハロゲン類の元素であるため、 ClCN^+ が

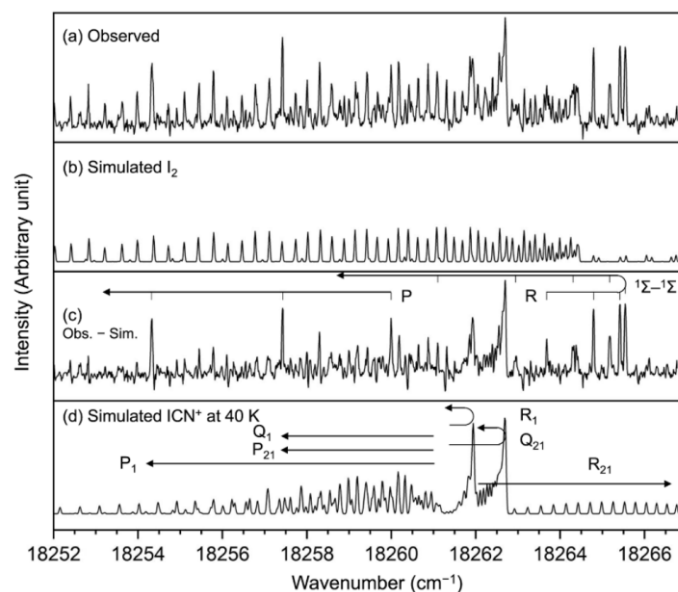


Fig. 1. The electronic spectrum of the $\tilde{A} \ ^2\Sigma^+ - \tilde{X} \ ^2\Pi_{3/2}$ transition of ICN^+ . (a) Uncorrected cavity ring-down spectrum observed in a pulsed supersonic slit jet expansion of ICN. (b) Simulated spectrum of the sub-product iodine molecules, I_2 , using the reported molecular constants and FC factors [21,22]. (c) Subtraction of (b) from (a) giving a spectrum free from iodine molecules. The 11 lines marked by P and R come from an unknown contaminated molecule. (d) Simulated spectrum of ICN^+ using the molecular parameters determined in the present experiment.

有力候補となる。この分子の電子遷移の波長はすでに正確にわかっている[1]。ところが、電子遷移により光を吸収する際の、分子構造の変化量がわかっていない。ゆえに、星間空間における吸収線の回転プロファイル（スペクトル形状）が予測できない。電子遷移の波長に加えてこの回転プロファイルが分かれば、未同定の可視吸収線とこの分子の遷移を比較し、同定できる可能性がある。この回転プロファイルの推定を本研究の新たな目的とした。

そのため、光を吸収する際に同様の分子構造変化を起こす ICN^+ に着目した。この分子のスペクトルは、これまでに研究代表者が、スイスのバーゼル大学において超音速ジェット中にてキャビティリングダウン分光装置により測定していた (Fig. 1a.)。しかし、不純物のシグナルが大量に混合し、解析できない状況にあった。

本研究では、 ICN^+ の分子構造変化量を実験から決定し、それを CICN^+ に応用することにした。すると、 CICN^+ の星間空間における吸収線の回転プロファイルが正確に推定できるようになる。そして、この分子による未同定の可視吸収線の同定が可能になる。

研究経過・考察

可視光領域の吸収スペクトルを高分解能かつ高感度に測定できる装置として、キャビティリングダウン分光装置を用いた。

分子の生成は、ホロカソード方式のスペースシミュレーターにより行った。このシミュレーターはこれまでは気体しか試料として用いることができなかった。そこで、今回の測定のために、固体であるヨウ化シアン ICN を導入できるよう、固体用の試料導入管を装備した。その管から気化した ICN とヘリウムと混合して、シミュレーターの放電部に導入した。放電部には、長さ 10 cm、内径 11 mm 円筒を陰極として設置した。この陰極中でホロカソード放電を行った。

この条件下で、測定すると、Fig. 1a に見られる鋭い吸収線のうち半数程度が再現された。それらはヨウ素分子 I_2 の吸収線と一致し、不純物がヨウ素分子であることが明らかになった。Fig. 1a の波数範囲のヨウ素分子のスペクトルを電子スペクトルのシミュレーションソフト PGOPHER を用いて再現した (Fig. 1b)。そのシミュレーションを用いて、Fig. 1a の混合スペクトルからヨウ素分子の寄与を差し引いた。その結果、ヨウ素分子を含まない ICN^+ のスペクトルが

現れた (Fig. 1c)。

そのスペクトルは7つの枝線 (P_1 、 Q_1 、 P_{21} 、 R_1 、 Q_{21} 、 R_{21}) に帰属することができた (Fig. 1d)。これらの遷移をもとに、回転定数、電子遷移波長などの分子定数を精密に決定した。その結果、この分子は分子構造変化量 β が -2.8% であることが判明した。回転プロファイルは温度に依存するが、この β を用いることによって、任意の温度において ICN^+ の回転プロファイルを予測できるようになった。

ICN^+ の β が明らかになったため、量子化学計算を用いて、一連のハロゲン化シアン FCN^+ 、 ClCN^+ 、 BrCN^+ 、 ICN^+ の β の計算を行った。この時、実測で求めた ICN^+ の β を計算で正しく再現できるように、計算方法の調整を行った。その結果、 ICN^+ 以外の未測定分子種 FCN^+ 、 ClCN^+ 、 BrCN^+ の β についても、適切な値と得ることができた。

計算で求められた β を用いて、Diffuse Cloud に ClCN^+ が存在した時の回転プロファイルを推定することができた。Diffuse Cloud で予想される 25 K、14.5 K、2.73 K の3種の温度の場合を Fig. 2 に示した。

これらの結果、今後の天文観測で ClCN^+ の電子遷移が出現する波長帯が探査され、この分子の吸収が検出されれば、回転プロファイルの一致により、正確に同定することが可能になった。今後の天文観測が期待される。

(本研究は下記誌上発表の2に該当する。)

キャビティーリングダウン分光ユーザーズミーティング 2021・2022 の開催

<http://molecules-in.space/umcs/>

2021年12月17日と2022年12月16日にそれぞれ、第3回と第4回のキャビティーリングダウン分光ユーザーズミーティング (2022年度よりキャビティー分光ユーザーズミーティングに改称) を zoom にて開催した。招待講演は、各年度それぞれ、中国科学技術大学の Shui-Ming Hu 教授と Louisville 大学の Jinjun Liu 教授からいただいた。講演数はそれぞれ5件と4件で、参加者はそれぞれ56人と52人であった。2021年からの新しい試みとして、前半を英語のセッション、後半を日本語のセッションとし、国際研究集会として開催した。両年度とも活発な議論と情報交換が行われた。

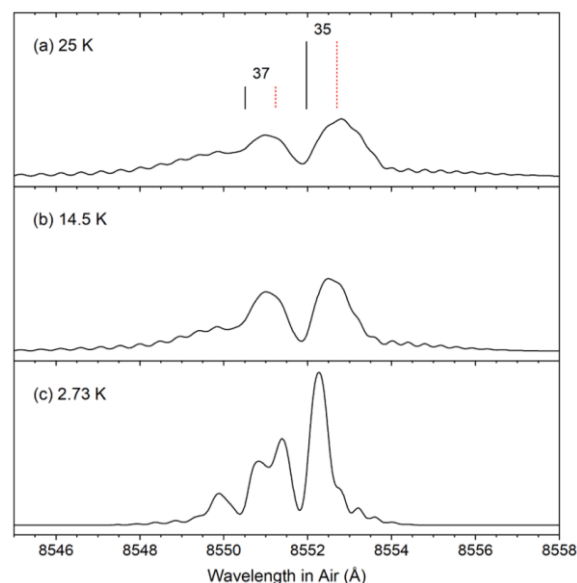


Fig. 2. The estimated profiles of the $\tilde{A}^2\Sigma^+ - \tilde{X}^2\Pi_{3/2}$ transition of ClCN^+ at three different ambient temperatures. Red dotted lines; reported peak positions of the two isotopologues in the emission spectra [1]. Black solid lines; band-origin positions assumed for reproducing that the simulated peak maxima meet with red dotted lines. The abundance ratio; $^{35}\text{Cl}:^{37}\text{Cl} = 3:1$, and the molecular structure variation; $\beta = 1.6$. Due to the experimental error, an uncertainty of $\pm 0.3 \text{ \AA}$ needs to be considered.

参考文献

1. J. Fulara et al., J. Phys. Chem. 89, 4213 (1985)

研究の発表

口頭発表

1. “Laboratory Spectroscopy of $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi_{3/2}$ Electronic Transition of ICN^+ to Estimate Profiles of Interstellar Absorption Lines by Halogen Cyanide Cations,” Takumi Ito, Mitsunori Araki, Shoma Hoshino, Koichi Tsukiyama, International Symposium on Molecular Spectroscopy, Champaign-Urbana, Illinois (US), (2022, 6, 20-24)
2. “Gas-Phase CH-Overtone Band Spectra of Methyl Acetate and Ethyl Acetate via Incoherent Broad-Band Cavity-Enhanced Absorption Spectroscopy,” Takeru Sato, Mitsunori Araki, Takahiro Oyama, Shoma Hoshino, Koichi Tsukiyama, International

Symposium on Molecular Spectroscopy, Champaign-Urbana, Illinois (US), (2022. 6. 20-24)

3. “Development of cavity enhanced absorption spectrometer and detection of CH overtones of methyl acetate and ethyl acetate,” Mitsunori Araki, Takeru Sato, Takahiro Oyama, Shoma Hoshino and Koichi Tsukiyama, The Users Meeting of Cavity Ringdown Spectroscopy, (2021.11.17-19)
4. “Testing Dust-Surface Formation Model of Prebiotic Molecule CH₃NCO in Star-Forming Cores Sagittarius B2 (M) and (N),” M. Araki, Y. Ohno, K. Izuoka, T. Oyama, S. Takano, N. Kuze, Y. Sumiyoshi, K. Tsukiyama, Workshop on Interstellar Matter 2021, (2021.11.17-19)
5. “Development of Cavity Enhanced Absorption Spectrometer Aiming to Measure Optical Absorption Bands of Interstellar Molecules,” I. Fukuda, T. Sato, M. Araki, T. Oyama, S. Hoshino, K. Tsukiyama, Workshop on Interstellar Matter 2021, (2021. 11. 17-19)
6. “Detection of CH₃NCO in the Galactic Center Star-Forming Region Sagittarius B2(M) by Radio Astronomical Observations,” Yuki Ohno, Mitsunori Araki, Yoshiaki Minami, Takahiro Oyama, Shuro Takano, Nobuhiko Kuze, Yoshihiro Sumiyoshi, and Koichi Tsukiyama, International Symposium on Molecular Spectroscopy, Champaign-Urbana, Illinois (US), (2021.6.21-25)
7. “Testing Dust-Surface Formation Model of Prebiotic Molecule CH₃NCO in Star-Forming Core Sagittarius B2(N1) by ALMA,” K. Izuoka, M. Araki, Y. Ohno, S. Takano, T. Oyama, N. Kuze, and K. Tsukiyama, International Symposium on Molecular Spectroscopy, Champaign-Urbana, Illinois (US), (2021.6.21-25)
8. “Reevaluation of the C₄H Abundance Based on the Revised Dipole Moment,” T. Oyama, Y. Sumiyoshi, M. Araki, S. Takano, N. Kuze, K. Tsukiyama, International Symposium on Molecular Spectroscopy, Champaign-Urbana, Illinois (US), (2021.6.21-25)
9. 「ICN⁺分子実験室分光測定によるハロゲン化シアンカチオンの星間吸収線プロファイルの推定」、荒木光典、伊藤拓海、星野翔麻、築山光一、日本地球惑星科学連合 2022 年大会、(2022.5.29)

10. 「星形成領域 Sagittarius B2(N) における前生物学的分子 CH₃NCO の塵表面生成の調査」、荒木光典、出岡恭一、大野有紀、小山貴裕、高野秀路、久世信彦、築山光一、日本地球惑星科学連合 2021 年大会、web 発表、(2021.6.3-6)

ポスター発表

1. 「いて座星形成領域における前生物学的星間分子 CH₃NCO のミリ波帯回転線の解析」、荒木光典、出岡 恭一、大野有紀、小山貴裕、高野秀路、久世信彦、築山光一、第 15 回分子科学討論会、北海道大学、(2021.9.18-21)

誌上発表

1. “Gas-phase CH-Overtone band spectra of methyl acetate and ethyl acetate via incoherent broad-band cavity-enhanced absorption spectroscopy,” Mitsunori Araki, Takeru Sato, Takahiro Oyama, Shoma Hoshino, Koichi Tsukiyama, Chemical Physics Letters, **796**, 139568 (2022)
2. “Rotationally resolved gas-phase spectrum of the A–X electronic transition for the cyanogen halide radical cation ICN⁺,” Mitsunori Araki, Takumi Ito, Shoma Hoshino, Koichi Tsukiyama, Journal of Molecular Spectroscopy, **388**, 111675-111675 (2022)
3. “Rapid measurements of hydrogen cyanide concentration in combustion gas via terahertz spectroscopy,” Mitsunori Araki, Ken Matsuyama, Current Applied Physics, **36**, 83-87 (2022)
4. “Spectroscopic identification and characterization of the aluminum methylene (AlCH₂) free radical,” F. X. Sunahori, T. C. Smith, D. J. Clouthier, J. Chem. Phys., **157**, 044301 (2022).

他の業績

1. 「星間分子の探査と深淵なるその実態」、日本光学会機関誌「光学」、光学ハイライト、荒木光典、**25**, 36-40, (2023)
2. 著書：日本分光学会 監修、紫外可視・蛍光分光法、講談社、築山光一、星野翔麻、担当：第 5 章 可視・紫外域におけるレーザー分光計測法 5.1 キャビティーリングダウン分光法：微量成分検出への応用（10 頁）、2021 年 8 月 27 日、ISBN: 978-4-06-523805-9