

フラーレンは星の彼方に

彼末 一則¹・交久瀬 五雄²・池谷 元伺²

1. 宇宙空間のフラーレン

フラーレン(fullerenes)は、原子がカゴ型の構造をとる炭素クラスターであり、サッカーボール(切頭正二十面体)構造を持つ C_{60} (図1)がよく知られている[1]。実験室においては、フラーレンは炭素の高温蒸発によって合成される[2,3]。水素や酸素があるとうまく合成されないため、フラーレンが生成するためには炭素が高密度に存在することが必要である。このような環境は宇宙空間にも存在しているであろう。

星間分子雲や炭素星において、フラーレンの前駆物質である直鎖状炭素クラスターが発見されている[4]。その安定性故に、フラーレンは宇宙に広く分布し、星間空間における重要な役割を担っていると考えられている[4,5]。そして、星間分子スペクトルや[3,6]、始源的物質である隕石から[7]、フラーレンの探索が試みられてきた。しかし、その探索の努力はほとんど報われていないのが現状である[3,6,7]。

フラーレンが見つからない理由として、次の三つが考えられる。

- (a) 存在はするが、まだ検出ができない。
- (b) 宇宙空間ではフラーレンは生成しない。
- (c) フラーレンは安定ではなく、短時間で壊れる。

この報告では、筆者らの研究したフラーレンの光化学反応について紹介し、宇宙での光や放射線によりフラーレンが分解するために観測できなくなる事を述べる。

2. 実験

フラーレンの光に対する安定性を評価するために、フラーレンへの光照射を行い、その光吸収と電子スピン共鳴(ESR)を測定して、変化の様子を調べた。

実験室において作成したフラーレン(その9割は C_{60} である)のベンゼン溶液をESR用の石英試料管に入れ、Xeランプによる光照射を行った。10分毎に照射光を止め、サンプルの光吸収とESRを測定した。

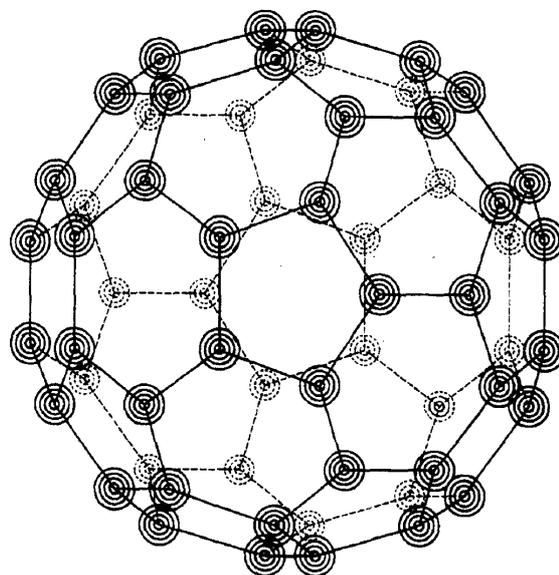


図1. C_{60} の構造。サッカーボールの各頂点に炭素原子が存在する。

¹大阪大学大学院理学研究科物理学専攻

²大阪大学理学部宇宙地球科学科地球物性学講座

3. 実験結果

図2に光照射前後の光吸収スペクトルを示す。照射したベンゼンによる光吸収の影響は差し引いており、フラーレンそのものによるスペクトルであると考えられる。

図3に照射前後のESRスペクトルを示す。光照射前には信号は存在しなかった(a)が、照射を行うと、 g 値2.0028、線幅0.15mTのESR信号が生じた(b)。信号は、照射後安定に存在し、照射試料の水洗後でも存在する。フラーレン粉末の光・ γ 線照射及び Li^+ イオン衝撃によっても、同じ信号が生じる。

照射時間を増すにしたがって、光吸収スペクトルの335nm付近のピーク値(半値幅0.36eV)は単調に減少し、ESR信号強度は急激に増加した後、減少していった。図4に、その変化の様子を示す。また、照射が長時間に及んでくると、溶液の色はワインレッドから黄色に変化し、沈澱物が生じた。これらの変化は、紫外線を遮断するガラス瓶に入れて照射したフラーレンのベンゼン溶液には認められなかった。

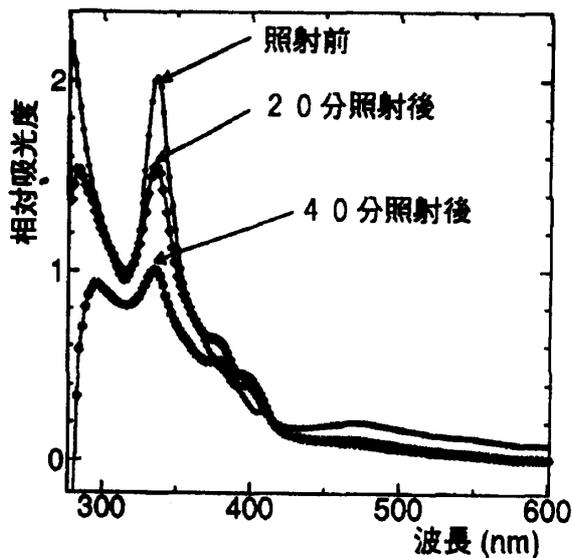


図2. フラーレンベンゼン溶液の光照射前後の光吸収スペクトル

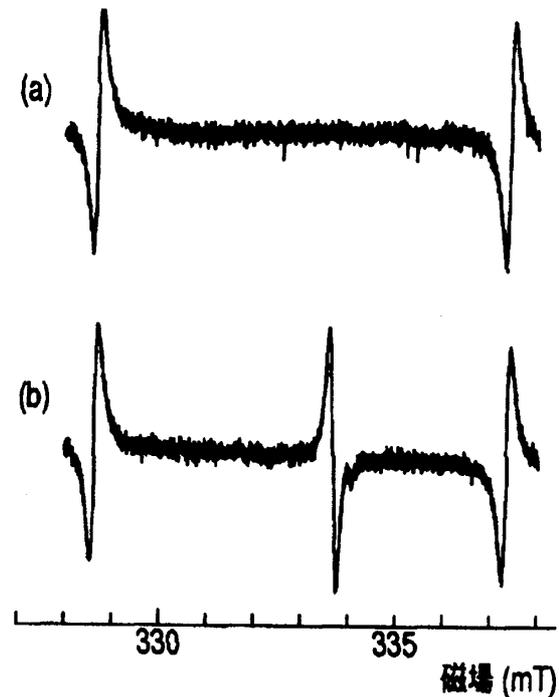


図3. フラーレンベンゼン溶液の光照射結果. (a)照射前. (b)照射後のESRスペクトル. 両側の信号は、標準試料の Mn^{2+} による超微細構造の3本目と4本目の吸収線。

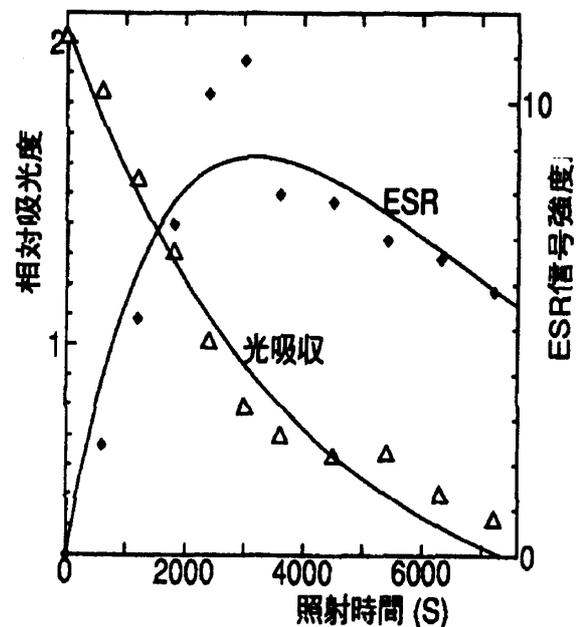


図4. フラーレンベンゼン溶液のESR信号強度と光吸収スペクトルの光照射時間に対する変化. 実線は、最小二乗法で描いた理論式(3)・(4).

4. 考察

4.1 フラーレンの分解

図2に示した光吸収スペクトルの335nm付近のピークは、C₆₀の典型的な特徴である[1,3]。図2, 4に示したように、照射によってC₆₀の数は減っている。ESR信号は、光照射によって溶液内に不対電子を持つラジカルが生じた事を示している。このラジカルは、C₆₀が酸素と反応して生じるとされている[8]が、我々の実験では、フラーレン粉末に真空中でLi⁺イオン衝撃を行っても同じESR信号が生じるので、ラジカルの生成には、酸素の存在は基本的には重要でない。

ESR信号強度の変化(図4)から、最初ラジカルが生成し、照射を続けるとそれもやがて壊れていく事がわかる。この時に沈澱物が生じる事は、フラーレンがベンゼンに溶けない別の物質になった事を示している。また、紫外線を遮断すると変化が現れないため、フラーレンの変化に関与しているのは紫外線であると思われる。

以上の考察により、この反応は次のように結論づけられる。フラーレンは紫外線照射によってラジカルに変化し、さらに照射を続けた場合、そのラジカルも破壊されフラーレンとは別の物質になってしまう。

4.2 フラーレンの寿命

照射中のフラーレンの分解とラジカルの生成消滅の様子は、次の微分方程式で表せる。

$$dN/dt = -\lambda N \quad (1)$$

$$dn/dt = \lambda N - n/\tau \quad (2)$$

N: フラーレンの量

n: ラジカルの量

λ : フラーレンの壊変定数

τ : 照射中のラジカルの寿命

($t=0$ で $N=N_0$)として方程式を解くと、

$$N = N_0 \exp(-\lambda t) \quad (3)$$

$$n = \{\lambda \tau N_0 / (\lambda \tau - 1)\} \{\exp(-t/\tau) - \exp(-\lambda t)\} \quad (4)$$

となる。

吸光度はフラーレンの量 N に比例し、ESR信号強度はラジカルの量 n に比例するから、図4のデータから最小二乗法を用いて(3)式・(4)式のパラメータが計算できて、

$$\lambda \sim 2 \times 10^{-4} \text{ (1/s)}, \tau \sim 2 \times 10^3 \text{ (s)}$$

となる。図4に描いた曲線は、この計算により描いた曲線である。

元あったフラーレンの内の1/2がラジカルを経由して最終生成物に変化するまでの時間 T を、フラーレンの寿命としよう。この T は λ と τ より計算できて、

$$T \sim 5600 \text{ (s)} \sim 1.5 \text{ 時間}$$

となる。

4.3 宇宙空間での寿命

Xeランプの紫外線範囲(波長 < 390nm)の出力は、25 W である。この実験における紫外線のエネルギー密度を a とすると、これは 160 W/m^2 と計算できる。またエネルギー密度 a' の場合での寿命 T' は $T' = aT/a'$ である。

太陽紫外線のエネルギー密度は地球軌道付近ではほぼ 75 W/m^2 であるから、次の表1のようにフラーレンの寿命が計算できる。

表1. 太陽系内でのフラーレンの寿命

太陽からの距離	寿命
1AU(地球軌道上)	3時間
5AU(木星軌道上)	80時間
100AU(オールト雲)	1300日
1光年	150万年

同様の化学変化は、ガンマ線、電子線、陽子線、などの宇宙放射線によっても起こるため、この寿命は更に著しく短くなると考えられる。

5. 結論～フラーレンの行方～

星間空間では、フラーレンが単独で存在する事は考えにくく、水、CO₂、メタン等と混ざり合った微粒子として存在すると思われる。したがって、ベンゼン溶液中のフラーレンについて考察した結果は、星間空間中のフラーレンについてもほぼ当てはまるであろう。また、フラーレンが生成しているような環境では、微粒子の大きさはクラスター程度のサイズであるので、紫外線の透過度が問題になることはない。しかし、生き延びてアISMANTルが存在できるような星間空間に達したフラーレンは、充分長い時間安定に存在できるかもしれない。

フラーレンは、直鎖状炭素クラスターの成長の果てに、最も安定な分子として生成する[4,5]。しかし、誕生したのも束の間、光や宇宙放射線によって再び分解されてしまう。わずかに生き延びたものも、他の物質と混ざり合っているので、電波観測も難しいであろう。故に、宇宙空間でのフラーレンの検出は困難を極める。

フラーレンは、しゃぼん玉のように、生まれてすぐに消えてしまうのである。

参考文献

- [1] 「化学」編集部編, 1993: "C₆₀・フラーレンの化学, サッカーボール分子のすべてがわかる本", (化学同人)
- [2] Kroto, H.W., Heath, J.R., O'Brien, S.C., Curl, R.F., and Smally, R.E., 1985: C₆₀: Buckminsterfullerene. *Nature*, 318, 162-163.
- [3] Kärshmer, W., Lamb, L.D., Fostiropoulos, K., and Huffman, D.R., 1990: Solid C₆₀: a new form of carbon. *Nature*, 347, 354-358.
- [4] Hare, J.P., and Kroto, H.W., 1992: A Postbuckminsterfullerene View of Carbon in the Galaxy. *Acc.Chem.Res.* 25, 106-112.
- [5] Kroto, H., 1988: Space, Stars, C₆₀, and Soot. *Science*, 242, 1139-1145.
- [6] Frum, C.I., Engleman Jr., R., Hedderich, H.G., Bernath, P.F., Lamb, L.D., and Huffman, D.R., 1991: The infrared emission spectrum of gas-phase C₆₀ (buckminsterfullerene). *Chem.Phys.Lett.* 176, 504-508.
- [7] de Veries, M.S., Reihs, K., Wendt, H.R., Golden, W.G., Hunziker, H.E., Fleming, R., Peterson, E., and Chang, S., 1993: A search for C₆₀ in carbonaceous chondrites. *Geochim.Cosmochim Acta.* 57, 933-938.
- [8] Kawata, S., Yamauchi, K., Suzuki, S., Kikuchi, K., Siromaru, H., Katada, M., Saito, K., Ikemoto, I., and Achiba, Y., 1992: The Origin of the ESR Signal of C₆₀ seen in the Powder and in Benzene Solution. The Indication of the Reaction of C₆₀ with Oxygen Induced by Photoexcitation. *Chem.Lett.*, 1659-1662