

宇宙図を書き換える フラレーンイオン C_{60}^+ の発見

荒木 光 典

〈東京理科大学研究推進機構総合研究院 〒278-8510 千葉県野田市山崎 2641〉
e-mail: araki@rs.kagu.tus.ac.jp



Diffuse Interstellar Bands (DIBs, ぼやけた星間線) とは、可視から近赤外の領域に見られる星間の吸収線である。スイスのバーゼル大学を中心とする研究チームは、実験室でフラレーンイオン C_{60}^+ の近赤外領域の吸収線の波長を精密に測った。その波長が5本のDIBsと一致したことからこれらを C_{60}^+ に同定した。100年の謎とされていたDIBsの実体であるが、一部とはいえずいに初の同定が成し遂げられた。それ自体大きな意義をもつ。しかし、それが当初から予想されていた直線炭素鎖分子や多環芳香族化合物ではなく C_{60}^+ であったことは、さらに大きな意義をもつ。本稿では C_{60}^+ の同定に至る過程とそれが示す有機物の起源を紹介する。

Diffuse Interstellar Bands とは何か

Diffuse Interstellar Bands とは略して DIBs, 日本名は「ぼやけた星間線」である¹⁾。これらは可視から赤外の領域にかけての星間の吸収線である。希薄な分子雲である Diffuse Cloud 内の物質により背後の恒星を光源にして生ずる。恒星大気中で観測される原子の吸収線よりも波長領域に「Diffuse」すなわち“ぼやけている”ためこのように呼ばれている。空間的な“広がり”を示す Diffuse Cloud の「Diffuse」とは示す現象が異なる。現在までの総数は、集計作業が困難であるため正確にはわからないが、600本程度と言われている。2009年に報告された3,900-8,100 Åの波長領域にわたるサーベイ観測では、一つの視線方向に414本が観測されている²⁾。

DIBsの存在は1922年に最初に報告されたため³⁾、その歴史はまもなく100年になるとうとする。歴史的には小さい分子からその同定の試みが始まっている。近年では、その主な原因は気体の直線炭素鎖分子か多環芳香族化合物ではないかと言われて

いる。しかし、本稿で紹介する C_{60}^+ を除いてまだ同定されていない。 C_{60}^+ 以外の同定の試みについては筆者が天文月報の2013年7月号で紹介しているため、そちらも参考してほしい⁴⁾。

DIBsの同定の意義

それでは、DIBsの同定にはどのような意義があるのだろうか？

今のところ宇宙の化学組成の最も強力なプローブは分子の回転遷移（回転による電磁波の吸収や放出）を捕らえる電波観測である。このとき、直線分子や小さい分子が感度の点から有利になる。直線分子では、長いものは HC_9N まで発見されている⁵⁾。一方で、分子は大きくなるほど多くの回転遷移に信号強度が分散してしまうために1本の信号が非常に暗くなり、検出が困難になる。そのため、認識しうる宇宙の化学組成は直線分子と小さい分子（原子数6個まで）に非常に偏ったものとなる（天文月報2015年5月号「現在こそゴールドラッシュの星間分子発見」図3参照⁶⁾）。一分子あたりの原子数が多くなれば作られる分子の種

類は著しく増加するが、それに反して観測される分子の種類は著しく減少する。すなわち大きい分子（ここでは原子数7個以上とする）が電波観測の盲点となる。ただし、電波観測では6桁程度の周波数の一致により分子種が同定されるため、同定の正確さには疑問の余地がない。

赤外の観測からは分子の振動遷移（振動による電磁波の吸収や放出）を捕らえることができる。多くの研究者により多環芳香族化合物らしい物質が観測されているが⁷⁾、個々の分子種の同定は難しい。それは、赤外では分子が異なっても分子内に同様の部位（官能基）が存在すれば同じ波長域に遷移が現れるためである。そのため、赤外での同定には電波観測のような正確さはない。同定ではなく示唆にとどまることが多い。

一方で、可視から近赤外領域には分子の電子遷移（分子内の電子の移動による電磁波の吸収や放出）がDIBsとして観測される。DIBsは線幅が広いといっても中心波長は0.1 Åの精度で決められるため、5桁の精度で波長の一致を検証でき、正確な同定ができる。大きい分子でも回転遷移のような強度の分散が起こらず、それらの検出ができる。すなわち、DIBsの同定は宇宙の化学組成における大きい分子の実態解明の突破口である。

中性フラレーンC₆₀の発見

1985年にKrotoらにより晩期型星の星周雲の模擬実験において中性のフラレーンC₆₀が発見されたことはここで新たに説明する必要はない⁸⁾。そして、2010年には赤外領域の観測により星周雲においてC₆₀とC₇₀が発見された⁹⁾（図1）。これらは赤外領域に見られるピークの波長が実験室で得られた振動遷移と一致していたことから発見に至った。先に、赤外の同定には正確さがないと述べたが、C₆₀の場合、赤外スペクトルが単純であるため、その同定は他の分子よりも比較的信頼できる。

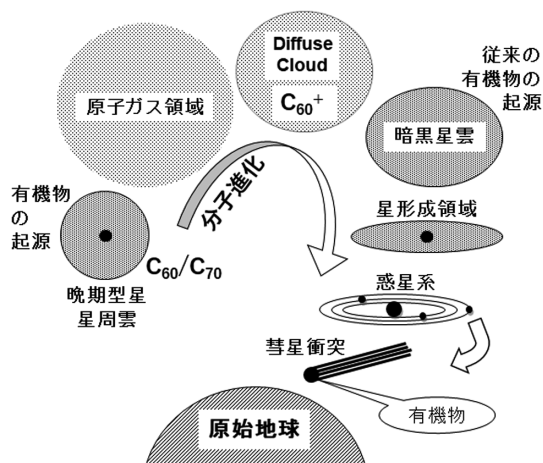


図1 星間雲の進化と有機物の起源。Diffuse Cloudから星形成領域までが一般に分子雲と呼ばれる。

固相中のフラレーンイオンC₆₀⁺

DIBsの何本かをC₆₀⁺で同定できる可能性を最初に示した発表は、C₆₀の星周雲での発見より前の1987年にワークショップにおけるJuraの発表であるとされている¹⁰⁾。論文による最初の指摘は翌年1988年のLegerらによる¹¹⁾。この論文では、フラレーンの安定性やその電子状態の考察からその吸収線の一つが11,800 Åに現れると理論計算から予測している（表1）。ただし、その誤差は20%程度あるとしている。実際にDIBsの同定を行うためには、理論からの予想ではなく、実験でC₆₀⁺の吸収波長を測る必要がある。その突破口を開いた最初の実験は1991年に京都大学の加藤らによって報告された¹²⁾。彼らは77 Kのフロン固体中においてその電子遷移を測定し、9,800 Åに1本の吸収線を観測している。しかしここで、本当に必要な実験データは宇宙空間と同様に真空中における吸収波長である。そこで、より真空に近い条件が求められ、研究はより温度が低くより相互作用の少ない固体中にC₆₀⁺を閉じ込めて測定する方向に進展する。1992年にアメリカのGasynaらは、11 Kのアルゴン固体中においてその吸収線が2本に分裂していて9,700と9,730 Åであることを報

表1 C₆₀⁺の電子遷移波長の研究の歴史.

年	波長	Å	波長	Å	方法	文献
1988			11,800	±2,400	理論計算	11
1991			9,800	±100 ^a	フロン固体・実験	12
1992	9,700	±10	9,730	±10 ^a	アルゴン固体・実験	13
1993	9,580	±4	9,642	±3	ネオン固体・実験	14
1994	9,577		9,632		天文観測	16
2015	9,577.5	±0.1	9,632.7	±0.1	C ₆₀ ⁺ -He・真空・実験	19
2016	9,577.0	±0.2	9,632.1	±0.2	真空・実験	22

^a 誤差は筆者の推定.

告した¹³⁾. 翌年の1993年にスイスのFularaらは、さらに温度の低い4 Kのネオン固体中においてはそれらが9,580と9,642 Åに現れることを報告した¹⁴⁾.

バーゼル大学の貢献

4 Kのネオン固体中の実験はスイス・バーゼル大学のJ. P. Maierのグループによって行われたものである(筆者は研究員として同グループに2002-2005年の間滞在した). ここで第一著者になっているJan Fularaはポーランドから共同研究で毎年赴いて、技術的に難度の高い測定を数多くこなしてきた. 同グループの分光研究の多くは、最初にFularaによりネオン固体中で新しい分子が発見され、次にその分子を真空中で測るというスタイルをとっていた.

ちなみに、同グループの主な研究の対象はC₆₀⁺ではなく直線炭素鎖分子であった. しかし、直線炭素鎖分子によるDIBsの同定は数多く試みられてきたが、ことごとく不一致に終わった¹⁵⁾. C₆₀⁺はバーゼル大学の研究の中ではいわば例外的な分子である.

フラーレンイオンC₆₀⁺の天文観測

1993年のネオン固体中の実験を受け、1994年にオランダのFoingとEhrenfreundがフランスの1.52 m OHP望遠鏡を用いて天文観測を行い、9577と9632 ÅにC₆₀⁺に対応するとみられるDIBs

を2本発見した¹⁶⁾. さらにこれは、1997年にも追観測が報告されている¹⁷⁾. 日本からは2009年に三澤らによるすばる望遠鏡での報告もある¹⁸⁾. FoingとEhrenfreundの発表をもって、C₆₀⁺が宇宙に存在すると受け入れた研究者もある程度いた. しかし、この観測の元になっている実験データはネオン固体中のものであり、その波長は真空中のそれに比べると周囲のネオンの影響による僅かなシフト(分子にもよるが10-50 Å)をしている. これでは正確に同定することができない. しかし、これらの研究によって、C₆₀⁺によるDIBsの同定への期待が高まったことは確かである.

真空中での測定に向けた装置開発

天文観測での成功¹⁶⁾⁻¹⁸⁾を受けて、バーゼル大学のグループは真空中でのC₆₀⁺の測定を行いたいと考えた. しかし、当時同グループにあった真空中の分子を測る装置は、小さい分子をジェットで真空中に吹き出し、それに放電を加えることで目的の大きい分子へと成長生成させる方法を使っていた. この方法は、固体中にC₆₀⁺をトラップする方法と異なり、目的の分子を蓄積することができない. また、ジェットノズルの耐熱限界により、C₆₀のような大きい分子を加熱気化することもできない.

そこで、同グループは新しい分光装置の開発を2002年に開始した. この装置の仕組みは複雑である. C₆₀を加熱気化し、電子を衝突させてイオ

ン化し、質量選別し、電場を用いたトラップ装置の中に気体のまま蓄積し、そこにレーザー光をあて吸収波長を測定する。この方法は、厳密には C_{60}^+ 自体を測ることはできず、それにヘリウムが付いた C_{60}^+-He を測っている。しかし、このヘリウムの影響は極めて小さいために、 C_{60}^+ の測定とみなしてもよい。以上の装置の仕組みの説明は厳密ではないが、ここではおおよそのイメージをつかんでほしい。

真空中での C_{60}^+ 測定と DIBs 同定

2015年に、ついにこの装置で C_{60}^+ が測定された¹⁹⁾ (図2)。上記の強い2本の吸収線を含む4本の吸収線である。DIBsの同定には、一つの分子が生ずる複数本の吸収線において、DIBsとの一致が必要である。このときは、その4本のうち強い2本がDIBsと一致したと報告していた。筆者はこの論文の発表を、都内で開かれた研究会のロビーで耳にした。このとき何人かの会場にいた研究者と議論したが、2本の一致だけでは正確ではないという意見が多かった。しかし、その後天文観測の発表があり、残りの2本の吸収線も一致したことが報告された²⁰⁾。それに続いて、5本目の吸収線も実験室で測定され、それもDIBと一致した²¹⁾。また、ヘリウムによる極めて小さい影響を補正した精度の高い C_{60}^+ の吸収波長も報告されている²²⁾。この実験値の改良を受け、複数の天体でDIBsとの比較を行った同定の検証も報告されている²³⁾。本件に関して、パーゼル大学を中心とするチームから合計5報の論文が出されていて、2017年にはそれらを包括する総説も出されている²⁴⁾。このようにしてDIBsのうち最初の5本が C_{60}^+ に同定された。

しかし一方で、2017年に C_{60}^+ の同定は間違いである可能性も指摘された²⁵⁾。分子の吸収線の相対強度はその分子の構造で決まるため、波長と同様に同定の根拠となる。そこで、Galazutdinovら国際研究チームは、複数の天体で強い2本の吸

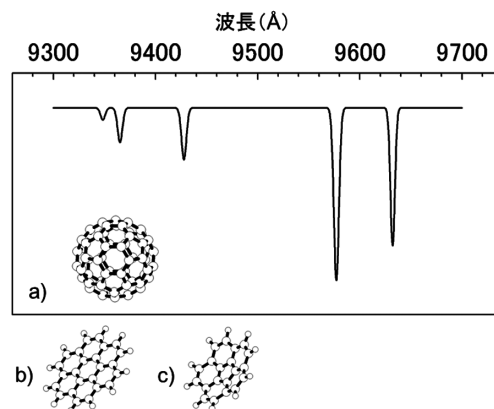


図2 フラーレンイオン C_{60}^+ の電子遷移の吸収線と各分子の構造。線幅は誇張してある。波長と相対強度は文献19より。a) C_{60}^+ 、b) コロネン、c) コランニユレン。

収線の相対強度を測定した。その結果、相対強度にはばらつきがあり、一つの分子からの吸収線であることには疑いがあると主張した。また、2本の吸収線の波長間隔は一定でないといけませんが、これも僅かに天体ごとにぶれると主張した。

この論文では、天文観測の生データから、地球大気の水の吸収線と光源となっている恒星大気の吸収線の影響を差し引いている。それに対して筆者は、その作業の結果は作業者の取り扱い方に依存すると考えた。国内の複数の研究者にも電子メールで意見を求めたが、同じような意見が多かった。しかも、これまでの筆者個人の経験では実験室で捕らえた分子でDIBsの同定を試みた際は、一番強度の強い最初の1本で波長が一致せず、即不一致が確定していた¹⁵⁾。今回のように5本の一致が確認された例が偶然とは考えられなかった。

この指摘に対して、パーゼル大学を含む国際研究チームは僅か半年のうちに反駁を行った²⁶⁾。相対強度や波長間隔は温度によって微妙に揺らぐことを示した。かつ、独自に天文観測の再解析を行い、相対強度はGalazutdinovらの主張よりもずっと適切であることを示した。

なお、パーゼル大学のグループは当然予想されていた C_{70}^+ についても実験により検証した²¹⁾。そして、この分子はかなり多くの吸収線を出すために吸収線1本あたりの強度が著しく低下して、宇宙では検出されにくいことを報告した。さらに、コロンやコランニュレンのイオン(図2)といった関連分子の実験も行い、それらではDIBsが同定できないことも示した²⁷⁾。

ちなみに、2018年3月現在、Web of Scienceにおいて2015年の論文¹⁹⁾の被引用数は130件である。今後も順調に伸びると予想される。

C_{60}^+ が示す Top-Down Chemistry

もしDIBsの最初の同定が直線炭素鎖分子であったなら、これほど大きなインパクトはなかったのだろうと筆者は考える。暗黒星雲に多数観測されている直線炭素鎖分子が希薄な分子雲であるDiffuse Cloudにもあったという、今回より相対的にインパクトの小さい“大発見”になっていたであろう。

これまで、分子雲(図1のDiffuse Cloud, 暗黒星雲, 星形成領域)の化学では、分子が原子から成長生成するモデルが考えられてきた。これをBottom-Up Chemistry (BUC) と呼ぶことができる。しかし、Diffuse Cloudは希薄であるため、 C_{60}^+ が原子から成長生成する(BUC)とは考えにくい。その一方で、星周雲ではフラーレン C_{60} が発見されている⁹⁾。そこで、 C_{60}^+ は星周雲で生成され、星間空間に散逸する際に分解をされず生存し、Diffuse Cloudに届けられていると考える研究者が多い。これは、分子雲の化学反応には、BUCだけでなくTop-Down Chemistry (TDC)が存在することを意味する。すなわち、分子雲を構成する分子の生成機構には、初めから大きな分子が供給され、それらが壊れること(C_{60}^+ の場合はイオン化)によって新たな分子が生成される機構も存在するのである。このTDCの考え方は、星間分子の生成機構を考えるうえで、おそらくBUCと同

時に出てきた。たとえば、筆者の調べた範囲で最も古い論文は、1971年に両方の生成機構の可能性を記載している²⁸⁾。1995年には、化学反応モデル計算から、大きい分子の供給がなければDiffuse Cloudの分子組成は成り立たないことが示されている²⁹⁾。直線炭素鎖分子CCCHの濃度異常からの推定もされている³⁰⁾。 C_{60}^+ の同定以後はアメリカの岡やフランスのJonesが C_{60}^+ の発表を受けてそれを論じている^{31), 32)}。パーゼル大学のグループも先ほど示した総説²⁴⁾の中でその可能性を示している。このTDCが行われるためには星周雲からDiffuse Cloudへの分子の運搬がないといけないが、両天体における化学組成の共通性からその運搬の可能性も指摘されている^{33), 34)}。

ではなぜ、これまで分子雲の化学反応モデルとしてBUCが一方向的に発展したのだろうか？ それは、電波望遠鏡では小さい分子が優先的に観測されるためであると考えられる。さらに、理論モデルも組みやすいと考えられる。出発物質を原子に限定すれば、そこから起きる反応を推定することは可能である。一方、出発物質が大きい分子であるためにその種類が無数に考えられるTDCは、その理論モデルの構築すらきわめて厳しい。このように考えると、BUCが一方向的に発展したことは容易に納得できる。その結果、これまでもTDCは論じられてきたが、推定に過ぎなかった。しかし、今回の C_{60}^+ の同定によって、TDCの根拠が出てきたのである。

直線炭素鎖分子はTDCでも作られるのか？

では、星間分子の種類4割を占め、長いものは11原子にもなる直線炭素鎖分子はTDCで作られるのだろうか？ 筆者は2009年から東京理科大学において、DIBsを再現するために放電を使ったスペースシミュレーターを用い、その中の分子を可視光領域で測ってきた³⁵⁾。近年、芳香族化合物の一つであるベンゾニトリル(C_6H_5CN)をそ

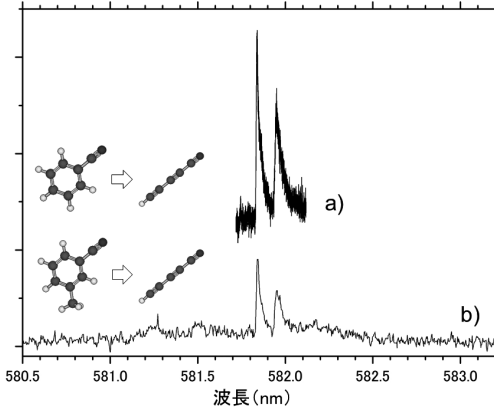


図3 ベンゾニトリルから作られたシアノジアセチレンのイオン HC_5N^+ の電子遷移の吸収線。a) ベンゾニトリルから生じた HC_5N^+ のスペクトル、b) そのメチル置換体から生じた同分子のスペクトル。

のスペースシミュレーターに導入し、TDCでの生成物を探査したところ、直線炭素鎖分子であるシアノジアセチレンのイオン HC_5N^+ を検出した(図3)。この分子自体はすでに分光測定がなされ、既存のDIBsと一致しないこともわかっているが、ここで重要なことは、直線炭素鎖分子がTDCで生成した可能性があることである(確認の実験はさらに必要)。意外だったため、直線炭素鎖分子の実験室におけるこれまでの生成方法を確認すると、どの論文でも、より短い分子からのBUCで生成されていた(ハロゲン置換体を使用した場合と低温固体中に長時間蓄積した場合を除く)。今回のTDCが本当なら、おそらく初のケースである。実験室のスペースシミュレーターが星間空間の環境を正確に再現できるわけではないが、多環芳香族化合物の最小単位であるベンゼン誘導体から直線炭素鎖分子が生成する可能性が実験から示された。

TDCが示す有機物の起源

近年、——地球上の生命は、彗星衝突によって運ばれた地球外有機物をもとに誕生した——とす

表2 星間雲の変遷と分子の起源。従来の一般的な考え方とフラレン C_{60} と C_{60}^+ 発見後に注目され始めた考え方における、7原子以上の大きい分子の存在する場所を○で示す。TDCの可能性が示されたことを受けた、有機物の起源の解釈を示す。

天体	物質進化時間軸					惑星系
	晩期型星 星周雲	原子ガス 領域	Diffuse Cloud	暗黒 星雲	星形成 領域	
従来	○ 分解 ⇌	×	×	○ 起源	○	○
フラレン 発見後	○ C_{60}	○	○ C_{60}^+	○	○	○

る考えが有力になっている(図1)。この有機物の起源は分子雲で、しかも分子雲のうちDiffuse Cloudから密度が上昇して進化した暗黒星雲が起源であるとこれまで考えられてきた(図1, 表2)。実際にここでは多くの有機物が発見されている。そして従来、星周雲の分子は分解され残らないと考えられてきた。しかし、 C_{60} や C_{60}^+ の発見が示すTDCの存在は星周雲の分子は残ることを示し、有機物の起源をこれまでの暗黒星雲から星周雲にまで遡らせる。これは、有機物が宇宙に普遍的に存在することも示す。暗黒星雲や星形成領域は分子雲の局所構造に過ぎないが、Diffuse Cloudは両者を合わせたよりも1~2桁多い物質質量を持っている。もしDiffuse Cloudが有機物の宝庫なら、銀河系は現在考えられているよりもさらに有機物が豊富であることになる。

古代より現代まで人間はその文明やその時代の宇宙観を表す絵“宇宙図”を描いてきた。古くは天動説に基づいた絵であった。現代では長い天文学の蓄積ゆえ、かなり複雑で緻密な絵にならざるを得ない。とはいえ、1枚の絵にまとめる以上、かなり重要な発見だけが反映されることになる。今回 C_{60}^+ の同定が示すTDCの存在と有機物の起源は、その宇宙図を更新するに値する大きな発見であると筆者は考える。

参考文献

- 1) 荒木光典, 2006, 天文月報, 99, 18
- 2) Hobbs, L. M., et al., 2009, ApJ, 705, 32
- 3) Heger, M. L., 1922, Lick Obs. Bull., 10, 141
- 4) 荒木光典, 2013, 天文月報, 106, 497
- 5) Broten, N. W., et al., 1978, ApJ, 223, L105
- 6) 荒木光典, 2015, 天文月報, 108, 283
- 7) 例えば Tielens, A. G. G. M., 2008, ARA&A, 46, 289
- 8) Kroto, H. W., et al., 1985, Nature, 318, 162
- 9) Cami, J., et al., 2010, Science, 329, 1180
- 10) Jura, M., in Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Astrophysics, eds. Léger, A, et al., NATO Workshop (D. Reidel, Dordrecht), 367
- 11) Leger, A., et al., 1988, A&A, 203, 145
- 12) Kato, T., et al., 1991, Chem. Phys. Lett., 180, 446
- 13) Gasyana, Z., et al., 1992, J. Chem. Phys., 96, 1525
- 14) Fulara, J., et al., 1993, Chem. Phys. Lett., 211, 227
- 15) 例えば Araki, M., et al., 2003, J. Chem. Phys., 118, 10561
- 16) Foing, B. H., & Ehrenfreund, P., 1994, Nature, 369, 296
- 17) Foing, B. H., & Ehrenfreund, P., 1997, A&A, 317, L59
- 18) Misawa, T., et al., 2009, ApJ, 700, 1988
- 19) Campbell, E. K., et al., 2015, Nature, 523, 322
- 20) Walker, G. A. H., et al., 2015, ApJ, 812, L8
- 21) Campbell, E. K., et al., 2016, ApJ, 822, 17
- 22) Campbell, E. K., et al., 2016, ApJ, 826, L4
- 23) Walker, G. A. H., et al., 2016, ApJ, 831, 130
- 24) Campbell, E. K., & Maier, J. P., 2017, J. Chem. Phys., 146, 160901
- 25) Galazutdinov, G. A., et al., 2017, MNRAS, 465, 3956
- 26) Walker, G. A. H., et al., 2017, ApJ, 843, 56
- 27) Hardy, F.-X., et al., 2017, ApJ, 836, 37
- 28) Rank, D. M., et al., 1971, Science, 174, 1083
- 29) Hall, P., & Williams, D. A., 1995, Ap&SS, 229, 49
- 30) Guzmán, V. V., et al., 2015, ApJ, 800, L33
- 31) Oka, T., & Witt, A. N., 2016, 71st International Symposium on Molecular Spectroscopy, The University of Illinois at Urbana-Champaign, Talk RH15, DOI: 10.15278/isms.2016.RH15
- 32) Jones, A. P., 2016, Royal Society Open Science, 3, 160223
- 33) Ziurys, L. M. 2006, PNAS, 103, 12274
- 34) Ziurys, L. M., et al., 2016, AsBio, 16, 997
- 35) 例えば Araki, M., et al., 2014, AJ, 148, 87

**Rewriting of a Diagram of Our Universe
by Discovery of Fullerene Ion C₆₀⁺**
Mitsunori ARAKI

*Tokyo University of Science, 2641 Yamazaki,
Noda, Chiba 278-8510, Japan*

Abstract: Diffuse Interstellar Bands, DIBs, are optical absorption lines observed in interstellar space and identifications of their origins are an open issue for about 100 years in the field of astrochemistry. The first identification of DIBs was finally achieved by the precise laboratory measurements of fullerene ion C₆₀⁺ in 2015. While the identification itself is important, it is a miracle that the identified molecule is C₆₀⁺. This miracle suggests a new origin of organic molecules in interstellar space for molecular evolution. This article reviews the process of identification of C₆₀⁺ and discusses contribution of this discovery to astrochemistry.