

220nm吸収ピークを示す

炭素質物質の構造

木村誠二*、和田節子

(*電気通信大学研究設備センター)

「GFWS28・銀河のダスト」研究会
2010.9.2 神戸大学

星間減光曲線の220nm吸収ピーク

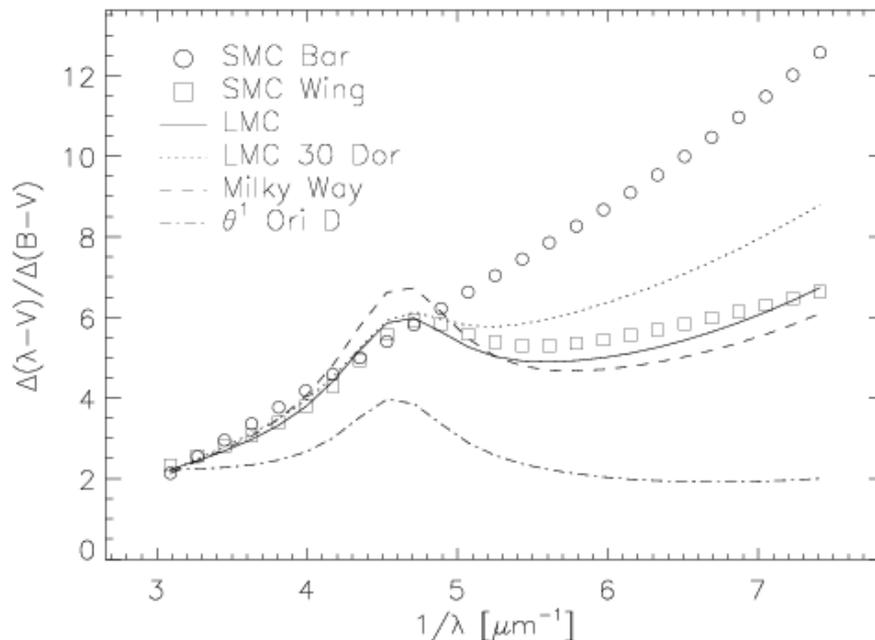


FIG. 7.—Extinction curves for the SMC, LMC, and Milky Way. The curves plotted are those calculated from the FM fits, except for the Milky Way, which was calculated from the CCM relationship for an $R_V = 3.1$. The extinction curve for the SMC bar is the $\Delta(B-V)$ weighted average of the curves for AzV 18, AzV 214, and AzV 398. The SMC wing and θ^1 Ori D extinction curves have been multiplied by 0.83 and 1.3, respectively, to allow easier comparison with the other four curves.

(K. D. Gordon and G. C. Clayton, ApJ, 1998, 500, 816.)

星間減光曲線

1. 217.5nm ($4.6\mu\text{m}^{-1}$) の吸収ピーク位置は極めて一定
2. 半値幅は観測方向で異なって36-60nmの多様性が存在
(Fitzpatrick and Massa, ApJ. (1986) 307, 286.)

- ・ バンプ強度 \Leftrightarrow 12 μm のIR emission



キャリアは小さなダスト成分
(Barbaro, et al., A&A, (2001) 365, 157.)

- ・ 候補とされている炭素質物質



PAH、HAC、QCC
(π - π^* 遷移による吸収)

キャリア (物質・構造) についてはよくわかっていない！！

実験的に220nm付近のピークを示した報告

・天然のサンプル

1. マーチソン隕石から抽出した有機物

(Sakata et al., Nature, 1977, 266, 241.)

2. 石炭（無煙炭）の反射スペクトルから得た光学定数から計算→炭の一部がキャリア
(Papoular et al., A&A, 1993, 270, L5.)

3. IDPsの電子エネルギー損失分光測定 → 有機質炭素質物質とシリケートが寄与
(Bradley et al., Science, 2005, 307, 244.)

・合成サンプル

1. QCC：急冷炭素質物質（メタンプラズマを真空中に放出して作製した物質）
(Sakata et al., Nature, 1983, 301, 493.)

2. ナフタレンガスをプラズマ処理して作製した炭素質物質
(Arnoult et al., ApJ, 2000, 535, 815.)

3. HACへのイオン照射・紫外線照射したもの

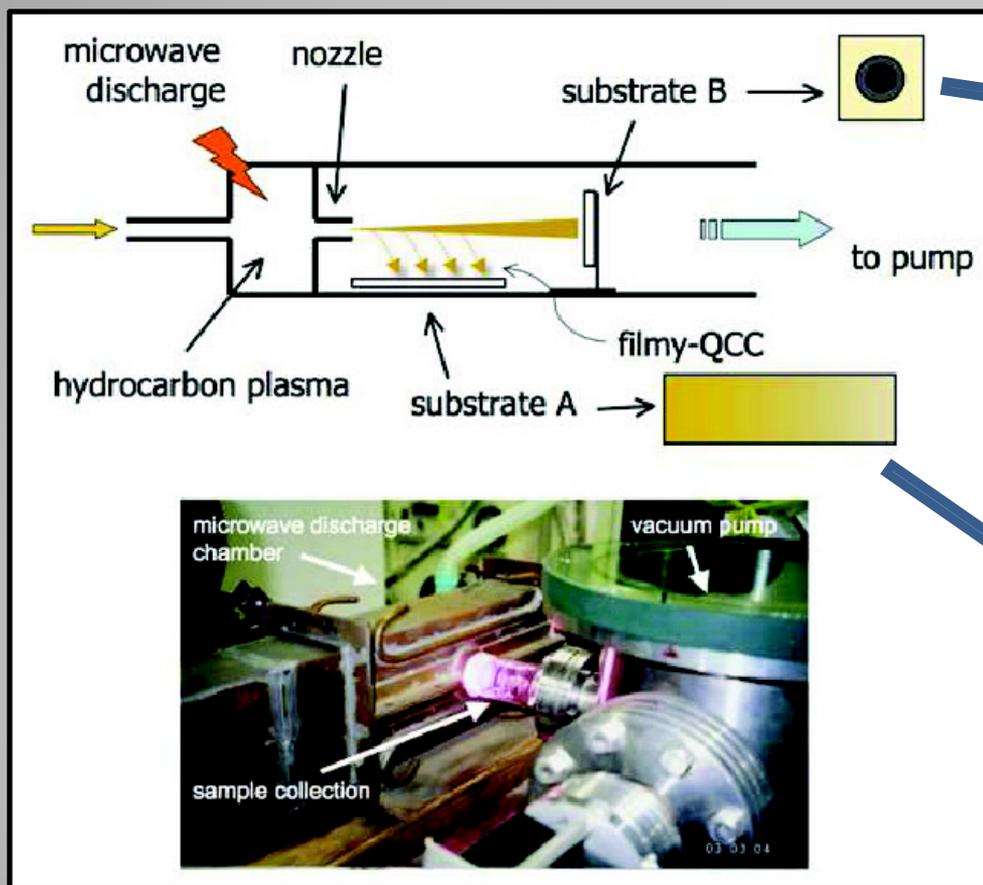
(Mennella et al., ApJL, 1996, 464, L191; Mennella et al., ApJ, 1997, 481, 545.)

4. 雰囲気ガスを変化させて作製したHACの一部

(Rotundi et al., A&A, 1998, 329, 1087; Schnaiter et al., ApJ, 1998, 498, 486.)

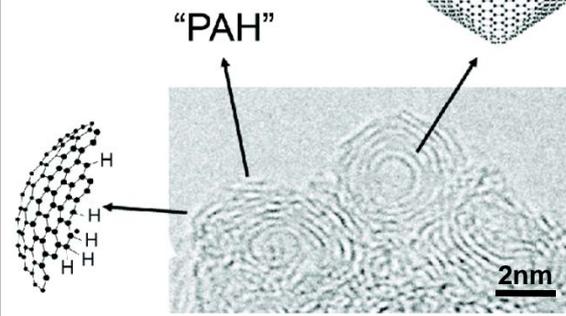
オニオンライクカーボンのサイズや欠陥の効果を導入して計算でピーク位置がシフトするという報告については、考え方が異なるために含んでいない。

QCCの作製方法と炭素構造



(Wada and Onaka, Bull. UEC, (2009) 21, pp.45-51.)

dark-QCC
(~220nm)



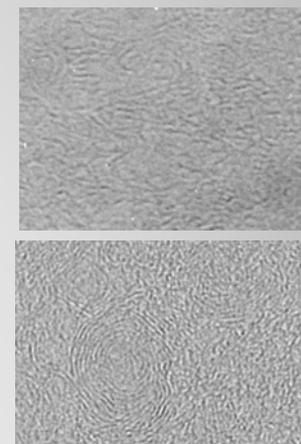
filmy-QCC
(~200nm)

〔小さなPAHと低分子量の有機物〕

↓ 500°C加熱

TAF-QCC
(~220nm)

〔有機物が重合・炭化した物質〕

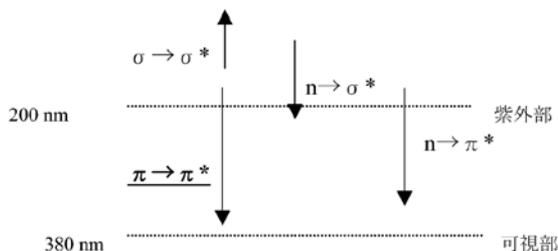


QCCはいろいろな炭素骨格構造や有機分子などから構成。そこに短い共役二重結合（2-3個）があり、それが220nm吸収の原因とされているが、実験的に確かめられていない。

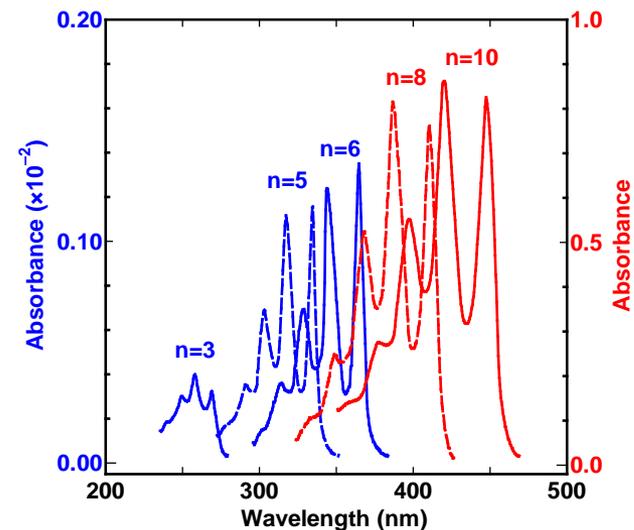
紫外・可視吸収スペクトルと電子遷移

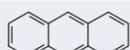
電子の遷移と吸収波長

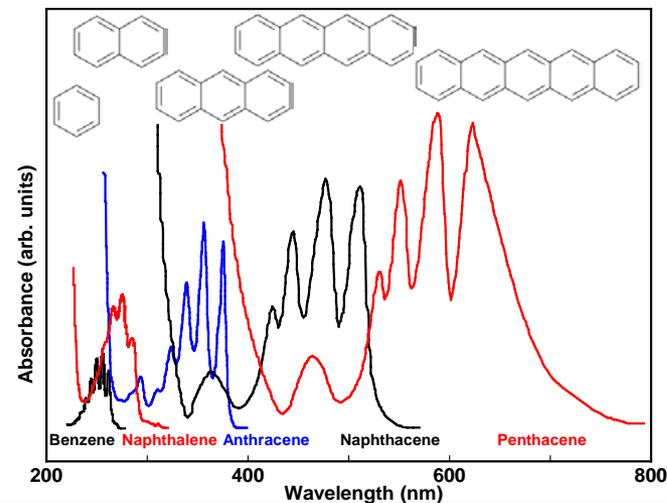
220nm付近は $\pi\text{-}\pi^*$ 遷移



π 共役系によって紫外から可視領域の光が吸収されるが、共役系の数が2個、3個と増えるにつれて吸収帯は長波長側に移動する。



物質	構造	吸収位置 (nm)	分子吸光係数
1,3-ブタジエン	C=C-C=C	217	21000
1,3,5-ヘキサトリエン	C=C-C=C-C=C	258	43000
1,3,5,7-オクタテトラエン	C=C-C=C-C=C-C=C	290	64000
ベンゼン		261	220
ナフタレン		312	280
アントラセン		375	9000



ジエン系 (C=C-C=C) の吸収帯の位置に関する置換基および環状分子効果の経験則

ウッドワード則

「ジエン系の吸収帯の位置はブタジエンの吸収位置 (217nm) にアルキル基1個について+5nm、六員環に対してエキソの構造をもつエチレン結合1個について+5nmを加えることにより算出できると提案。」



環内ジエン (シクロヘキサジエンなど) では成立しない



フィーザー則

「ブタジエン骨格では214nmの値をとるが、環内ジエン系では214nmではなく253nmの値を用いて、それに対してウッドワード則の効果を用いて計算する方法を提案。」

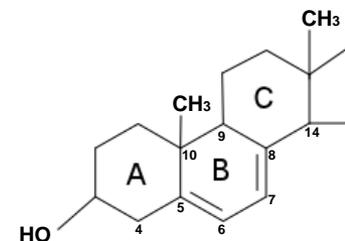
これらの規則は共役ジエン系の吸収帯の位置をよく予想可能

表. ウッドワード則による共役ジエンの紫外スペクトルの比較

化合物	吸収帯の実測値 (nm)	計算値 (nm)
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	217	217
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	223.5	222
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$	220	222
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	227	227
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	226	227

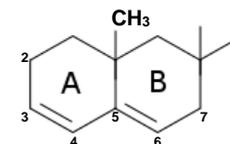
①同一環内ジエンの例
エルゴステリンの吸収極大

〔実測：282nm
計算：283nm
吸光係数：11,900〕



②異環内ジエンの例
 $\Delta^{3,5}$ -コレスタジエンの吸収極大

〔実測：234nm
計算：234nm
吸光係数：20,000〕



発表内容について

220nmの吸収ピークを担う炭素構造の評価

↓
QCCなどの炭素質物質のRaman測定

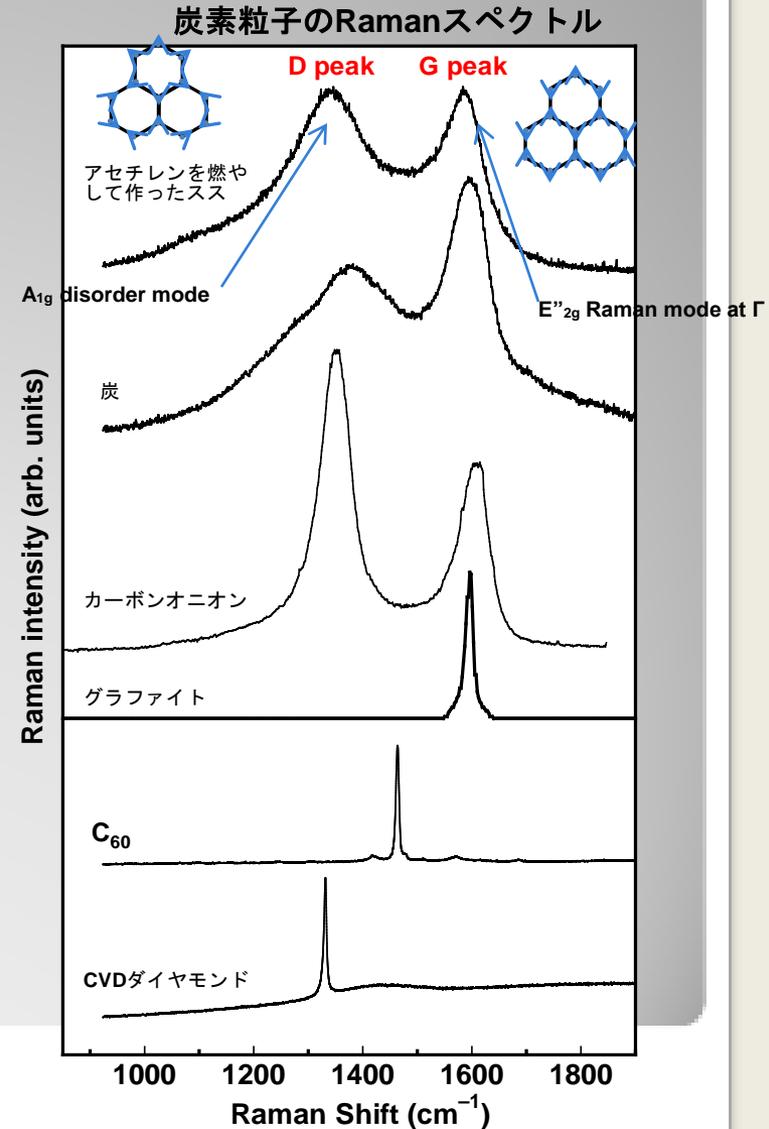
【Raman効果】

物質に光を入射したとき、散乱光の中に**入射光の波長と異なる波長の光が含まれる現象**。ラマン効果により散乱された光と入射光のエネルギー差は物質内の分子や結晶の**振動準位や回転準位、電子準位**のエネルギーに対応している。炭素系では炭素六員環構造やC-C結合も測定できるために有効な手法。



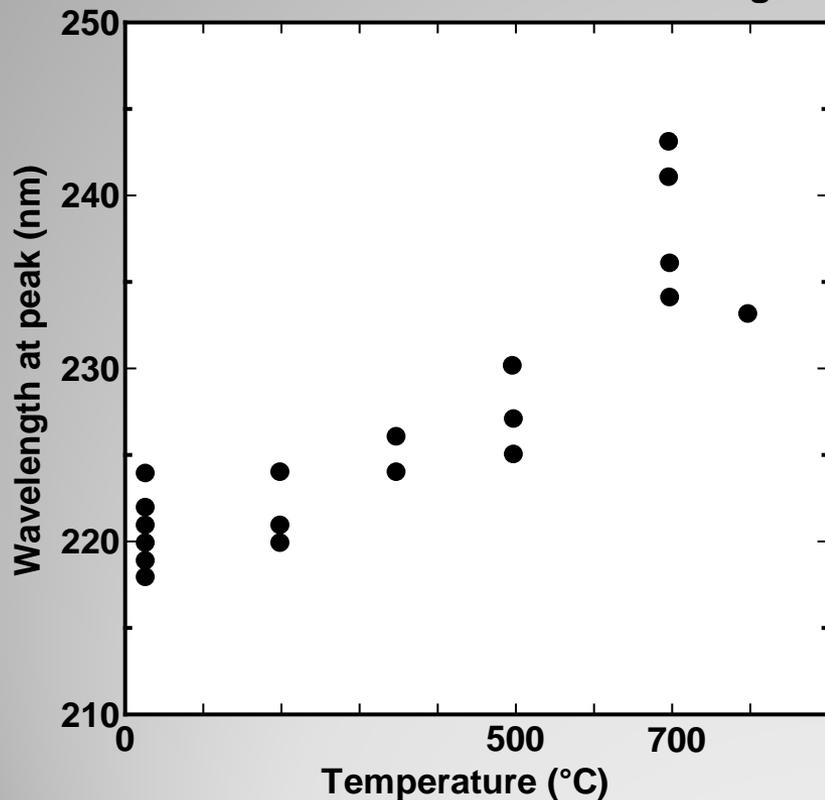
220nm付近に吸収ピークを持つ炭素質物質ではよく似たRamanスペクトルを示す

↓
ピークの特徴からキャリアの構造を検討



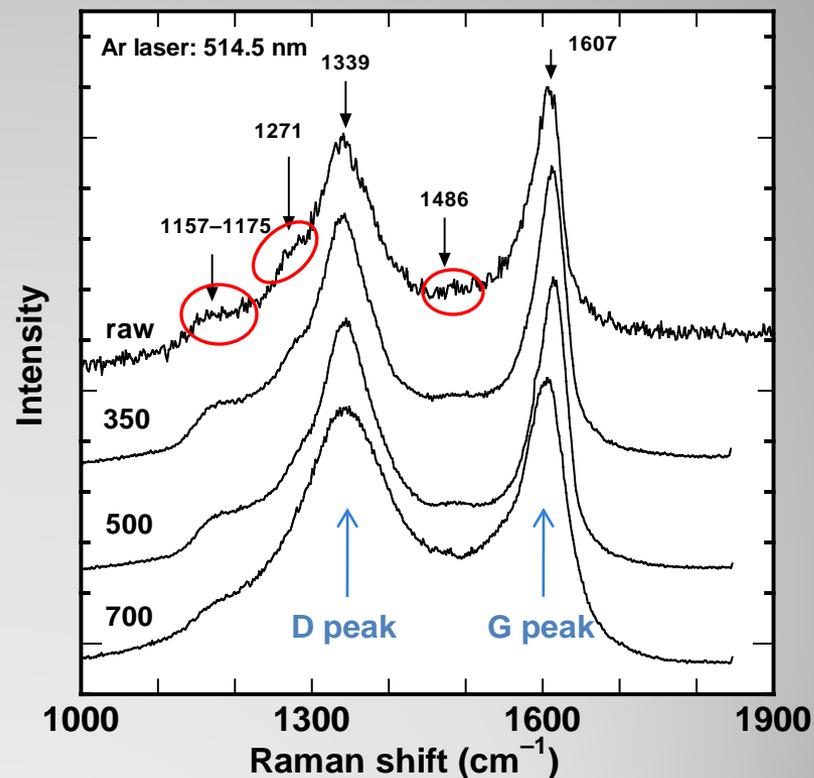
加熱処理したdark-QCCの結果

Peak shift of d-QCC after heating



- ・ 500°Cまでは大きな変化なし
- ・ 700°C加熱では明らかに変化

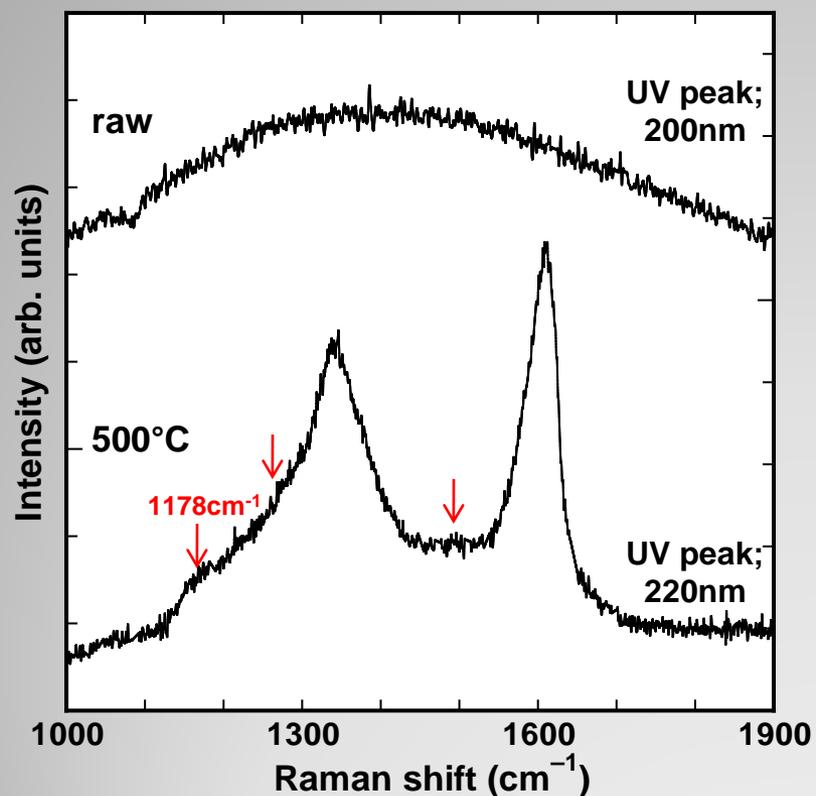
Ramanスペクトル



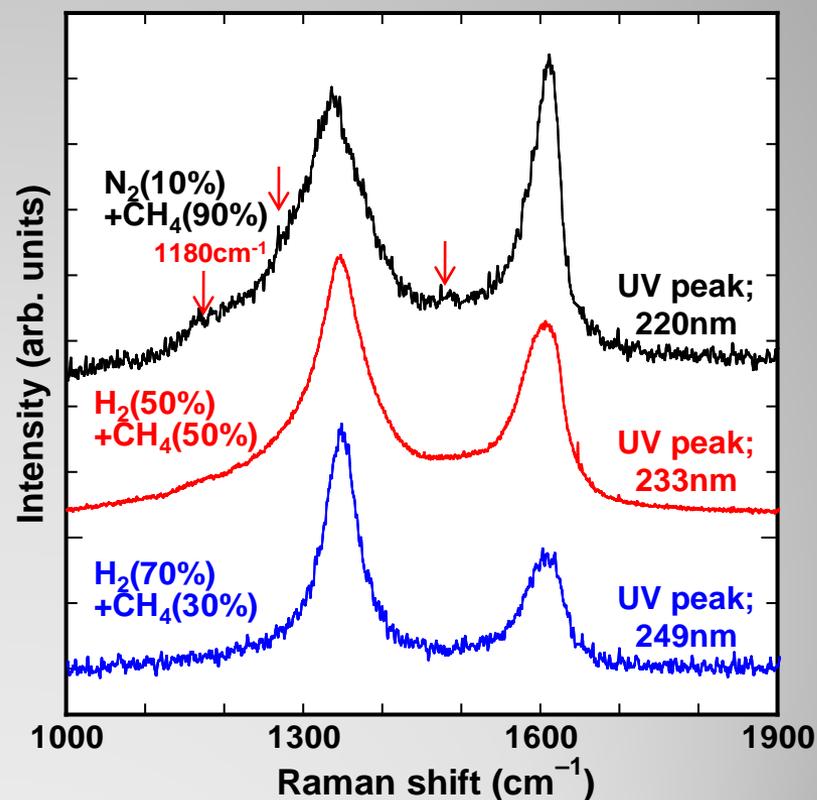
- ・ D、Gピーク以外の3つのピークが存在
- ・ 700°Cで3つのピークは見られない

いろいろなQCCのRamanスペクトル

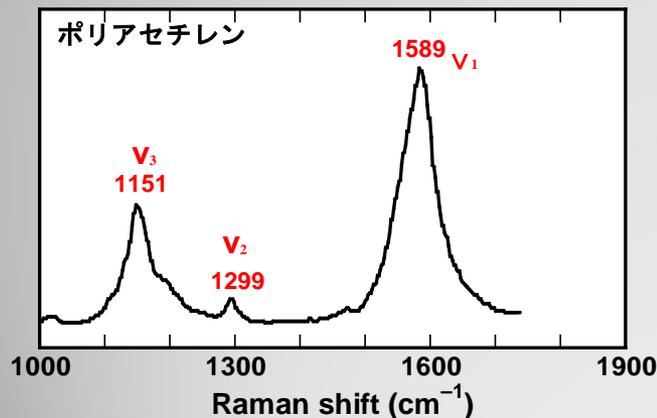
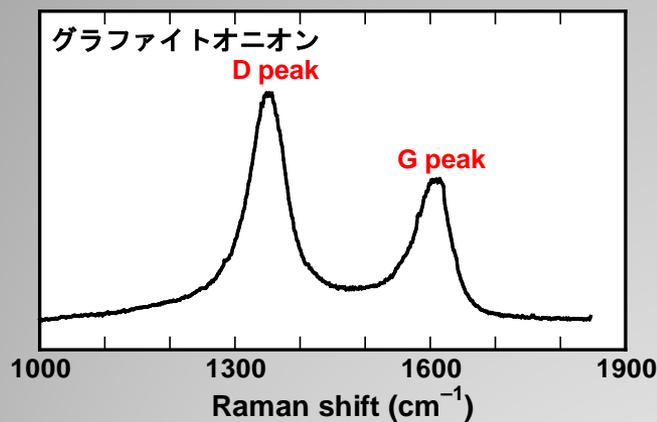
Filmy-QCC



混合ガスから作製したDark-QCC



sp²炭素質物質のRamanスペクトル



1. Electron-phonon coupling in **graphite, polycyclic aromatic hydrocarbons and related carbon materials** is responsible for:
 - long-range CC stretching interactions and softening of **A modes with π electron delocalisation**
 - bond “alternation” (e.g., appearance of benzenoid-like relaxed structures) in the presence of confinement
 - selective enhancement of the Raman intensity of the D line in the presence of confinement (A modes).



A_{1g} disorder mode

2. Electron-phonon coupling in polyenes and **polyacetylene (PA)** gives rise to:
 - long-range CC stretching interactions and softening of **R⁻ modes (bond alternation oscillation) with conjugation length**
 - bond alternation in the equilibrium structure of PA
 - selective enhancement of the Raman intensity of the R⁻ modes.



(Harada et al., J. Chem. Phys., 73(10), 15, (1980) 4746.)

加熱処理によるRamanピークの変化

QCCサンプルの加熱処理による変化傾向

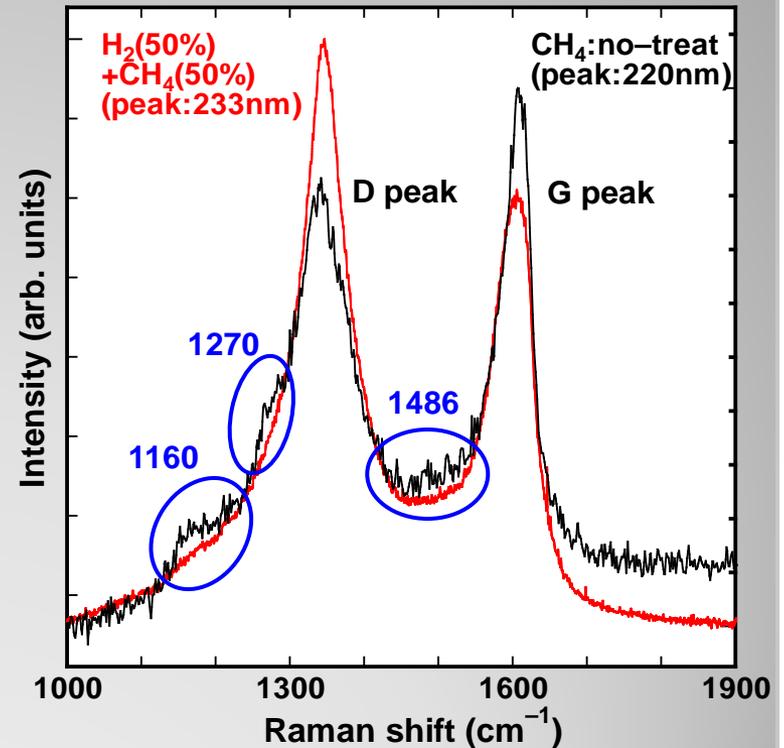
UV peak	サンプル&処理温度	Raman peak
200nm	Filmy-QCC (as-deposited)	ブロードなピーク
↓		
220nm	TAF-QCC (500°C加熱)	1160,1270,1486cm ⁻¹
	dark-QCC (raw→500°C加熱)	G and D-peaks
↓		
240nm	Dark-QCC (700°C加熱)	G and D-peaks

- 共役二重結合のピークを担う構造
→ 500°C程度の温度まで安定
小さなPAHsや有機物の加熱による炭化で形成
700°C加熱では見られなくなる

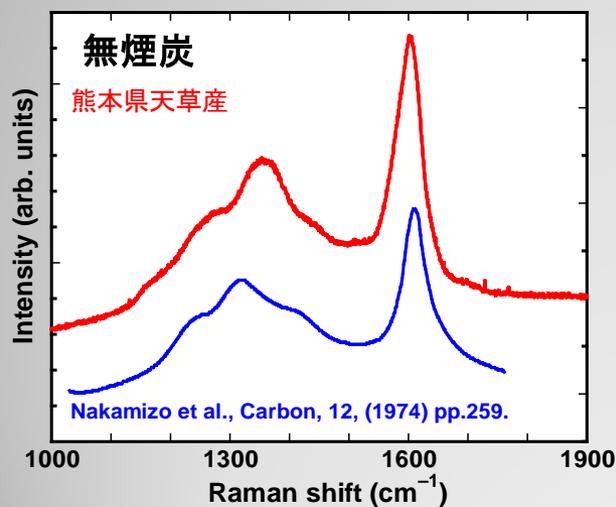
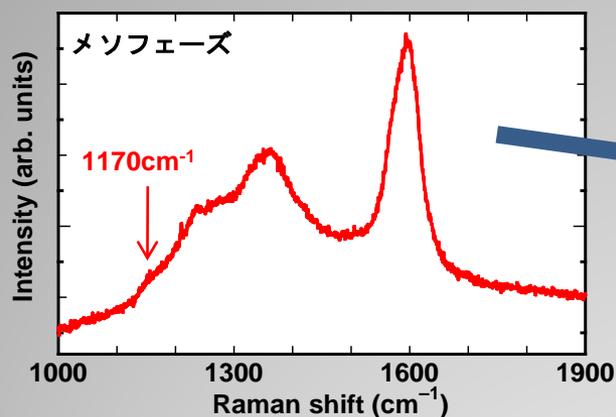


炭素六員環構造に形成した構造 (一次元的)

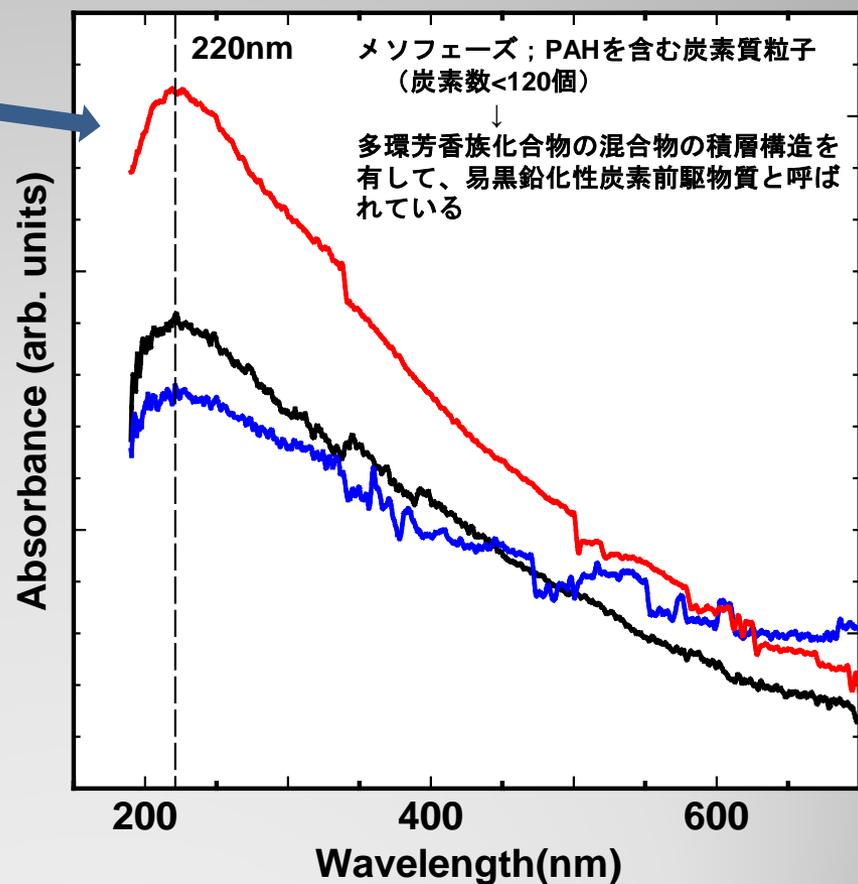
dark-QCCのRamanスペクトル



他の炭素質物質の実験結果



メソフェーズの紫外・可視吸収スペクトル



QCCはPAH説とどのように異なるのか

PAH説による217.5nm吸収ピークの解釈

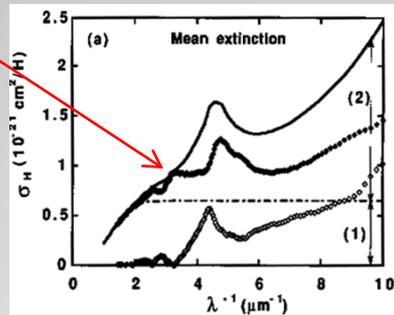
- ①ある個数以上の炭素骨格からなるいくつかのPAHsがfree-flyingしている状態



320nm ($3.1\mu\text{m}^{-1}$)

付近に吸収ピークが見られ観測ピークとは似ていない。

(e.g. Joblin et al., ApJ, 393 (1992) L79.)



- ②PAHsが凝集している状態



ブロードな吸収ピークを形成

PAHsの状態（集まり）を考慮した説明ではうまくいっていない

QCCで見られる217.5nmの吸収ピークとは

QCCの特徴

→炭素骨格構造と有機物の成分から構成
(光学測定、質量分析、TEM観察)



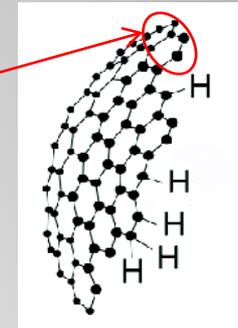
220nm付近にひとつのブロードなピーク

【キャリア】

炭素骨格構造に短い共役二重結合 (-C=C-C=C-) が形成、その π - π^* 遷移による吸収



吸収効率が高いために、その吸収ピークがはっきりと測定



QCCではその中の特徴的な構造のピークが現れている

まとめ

- ・炭素質物質のRamanスペクトルから、星間減光の217.5nm吸収ピークを担っているキャリアについて検討をおこなった。
- ①220nm付近に吸収ピークを示したQCC (dark-QCC, N-QCC, TAF-QCC) のRamanスペクトルには、1160、1270、1486 cm^{-1} に特徴的なピークが見られた。そのピークは加熱処理によって見られなくなり、UVの吸収ピークも同様の変化傾向を示した。
 - ②3つのRamanピークはポリアセチレンに類似した共役二重結合 (-C=C-C=C-) に起因しており、実験的に220nm吸収を示す構造であることを確かめた。
 - ③dark-QCCに似たRamanスペクトルを示したメソフェーズ粒子のUVスペクトルにおいても、220nm付近に吸収ピークを示すことを見いだした。