

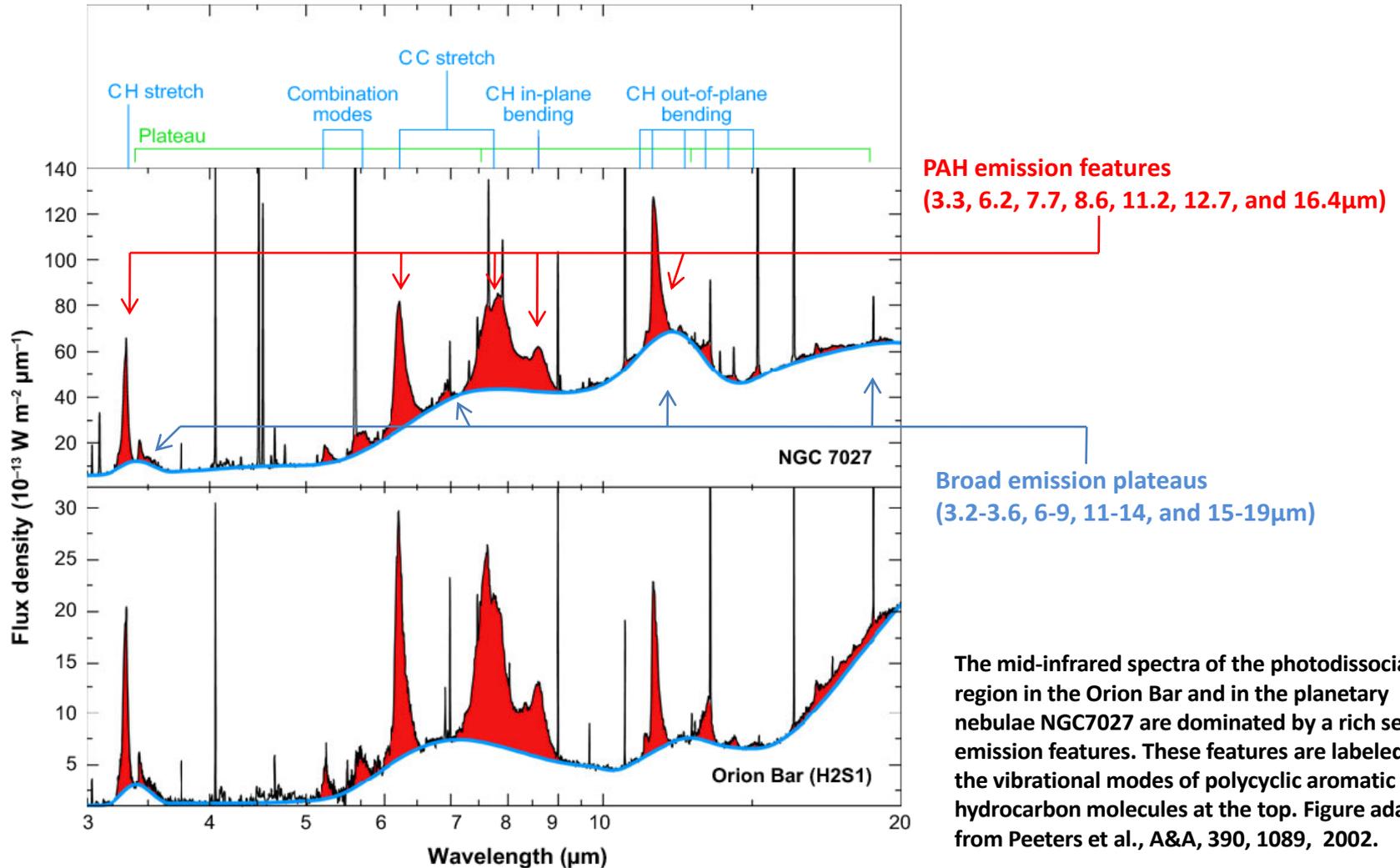
# 6-9 $\mu\text{m}$ 領域における炭素質ダストの 赤外スペクトル

-炭素骨格構造による吸収-

木村誠二、和田節子  
(電気通信大学)

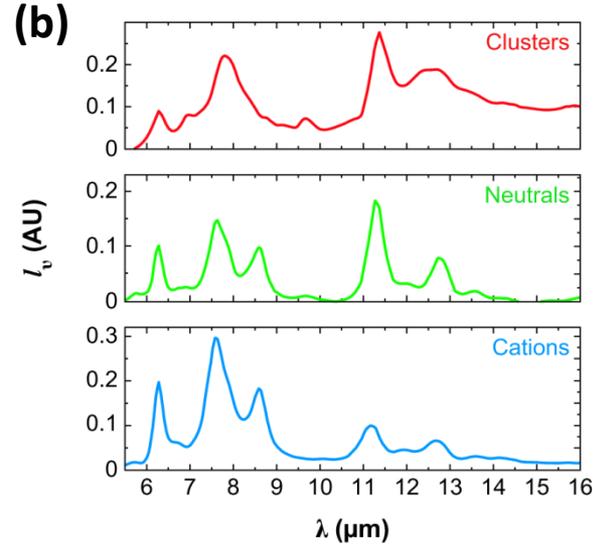
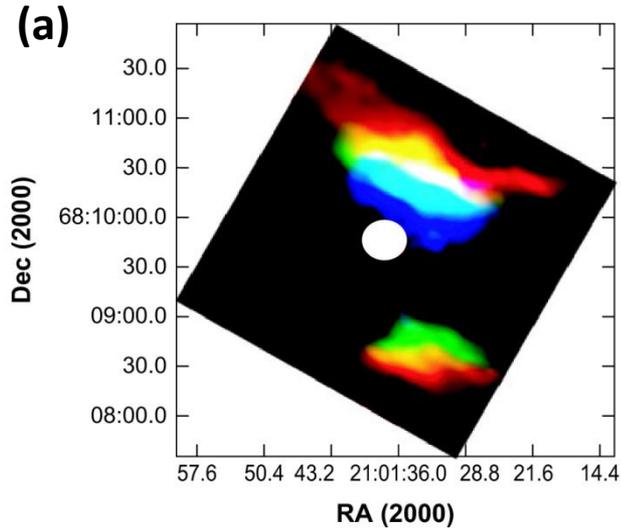
「GFWS・銀河のダスト」研究会  
2009.10.10 大阪産業大学

# Interstellar IR emission spectra



The mid-infrared spectra of the photodissociation region in the Orion Bar and in the planetary nebulae NGC7027 are dominated by a rich set of emission features. These features are labeled with the vibrational modes of polycyclic aromatic hydrocarbon molecules at the top. Figure adapted from Peeters et al., A&A, 390, 1089, 2002.

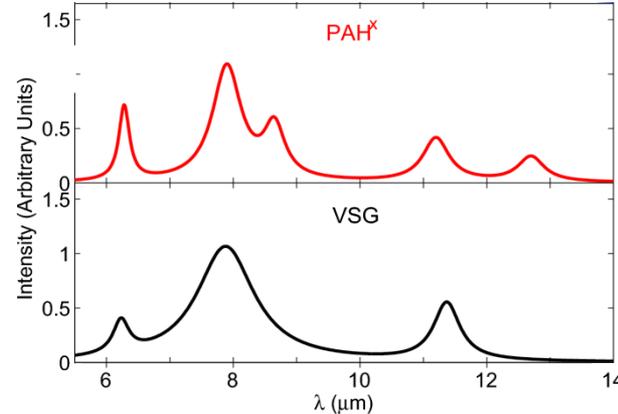
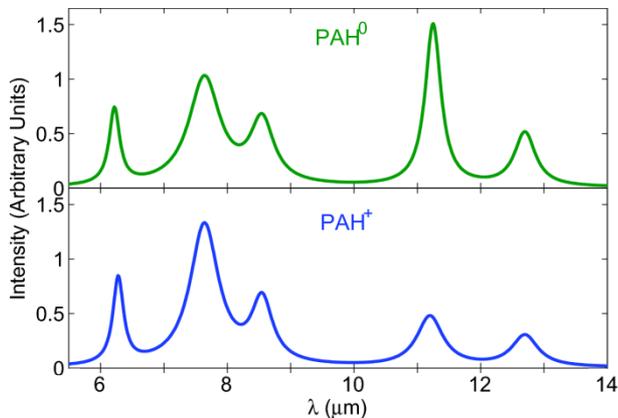
# Mid-IR emitters in NGC7023



Distribution maps of the three populations of mid-IR emitters in NGC7023 from ISOCAM observations.

(a) Berné et al., A&A, 2008, 479, L41-L44.

(b) Rapacioli et al., A&A, 2005, 429, 193-204



The PAH<sup>0</sup>, PAH<sup>+</sup>, and VSG spectra are PDR components. The PAH<sup>x</sup> component was introduced in order to decompose the mid-IR emission of PNe.

Berné et al., A&A, 2009, 495, 827-835.

# 研究目的

Carriers of IR emission components.

Carrier	IR emission component	$N_c$	$a$ (Å)
PAHs	IR emission features	20-100	4-10
PAH clusters	Plateaus	100-1000	10-20
Very small grains	25 $\mu$ m cirrus	$10^3$ - $10^4$	20-30

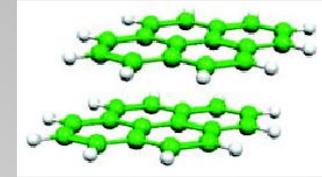
Tielens, Annu. Rev. Astron. Astrophys. 2008. 46: 289-337.

ブロードなエミッション→ PAH clustersやVery Small Grains  
のようなダスト成分

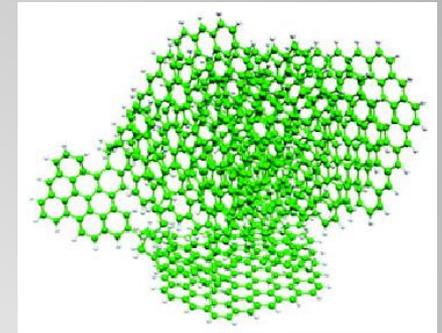
・ 6-9 $\mu$ mのブロードなピーク→どのような炭素構造によるのか？



PAHを含む炭素質粒子の真空中加熱による赤外スペクトルの変化



Molecular clusters



Nanometer-sized particles

# 実験方法

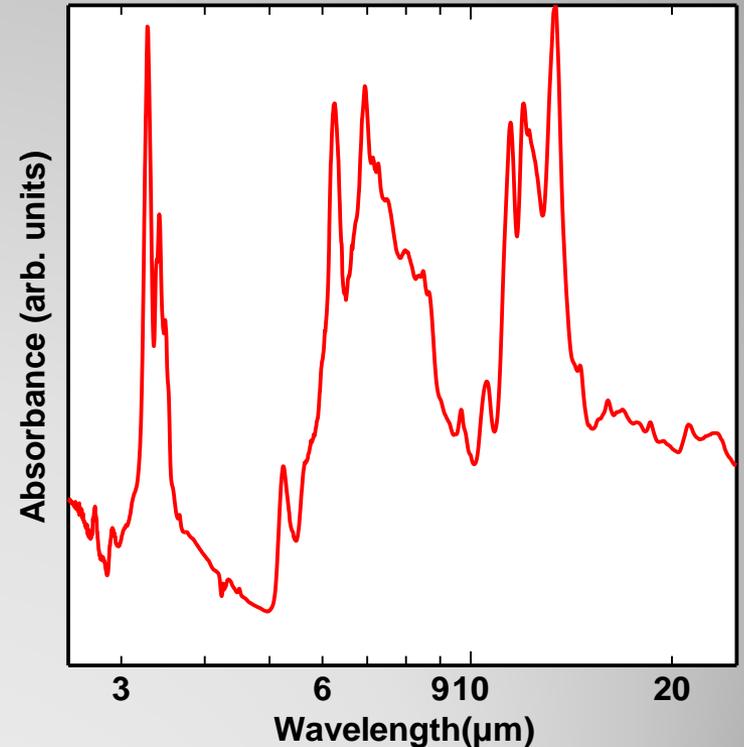
- PAHを含む液晶状の炭素質粒子  
(メソフェーズピッチ)

( PAHの炭素数 :  $<C_{120}$   
H/C=0.52、軟化点 :  $290^{\circ}\text{C}$  )

- 真空中加熱 ( $300^{\circ}\text{C} \sim 900^{\circ}\text{C}$ )
  - 赤外スペクトル測定  
(黒鉛化に伴ってピーク強度が減少するために散乱法による測定)
  - X線回折測定、TEM観察



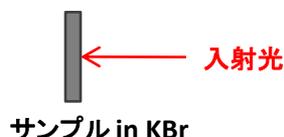
スペクトル変化とその構造の関係



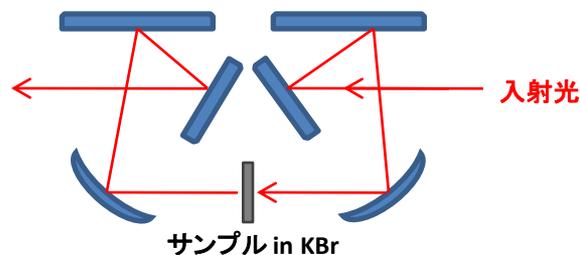
# 散乱法による赤外スペクトル測定

- ・スペクトル測定: 同いペレット、分光器  
ペレット→KBr; 200mg、サンプル; 1.8mg

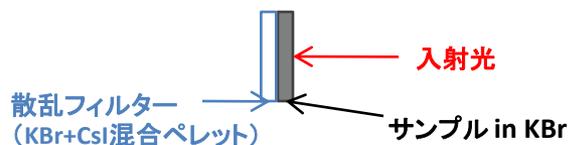
## ①通常の測定方法



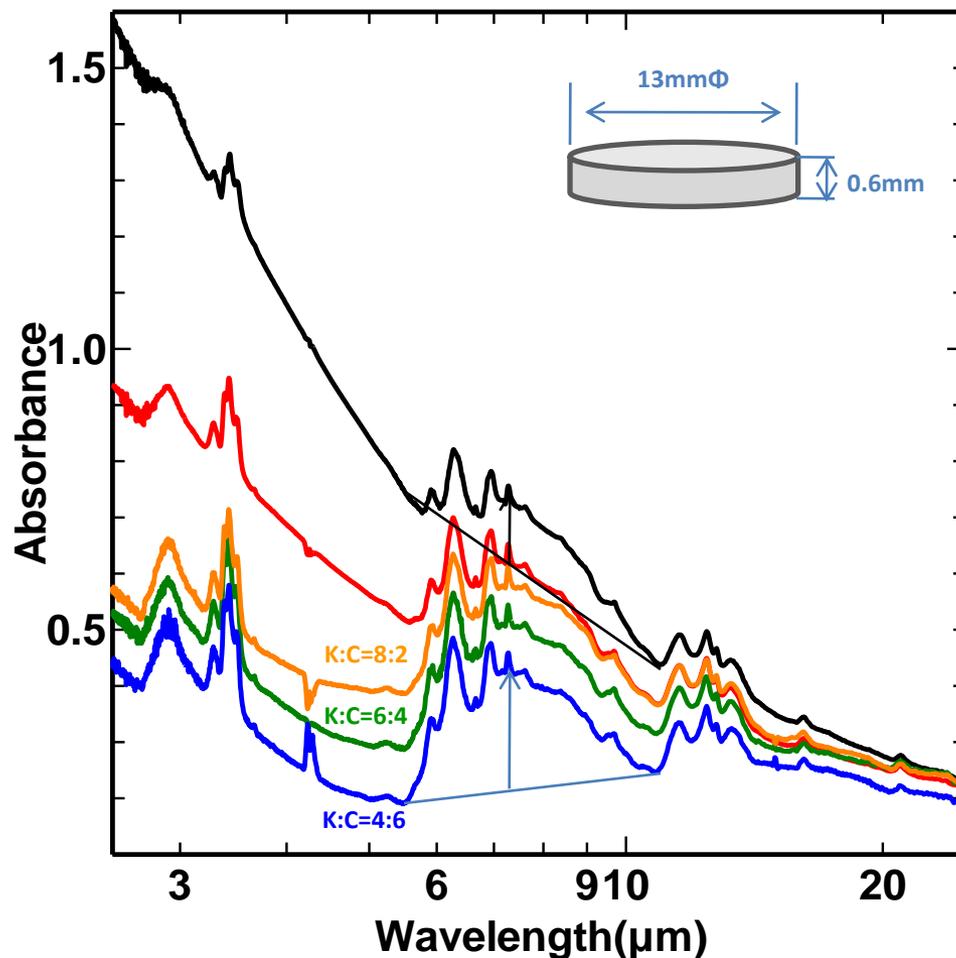
## ②ビームコンデンサーで集光して測定



## ③散乱フィルター法 (KBr+Csl混合ペレット)



IRスペクトル(メソフェーズ小球体)



# 半透明試料の吸収スペクトル測定法

## オパールグラス法

不透明な試料の紫外・可視スペクトルに隠された不明瞭な吸収ピークを検出する方法。生物試料や工業製品の検定に使用。

## スペクトルの測定方法

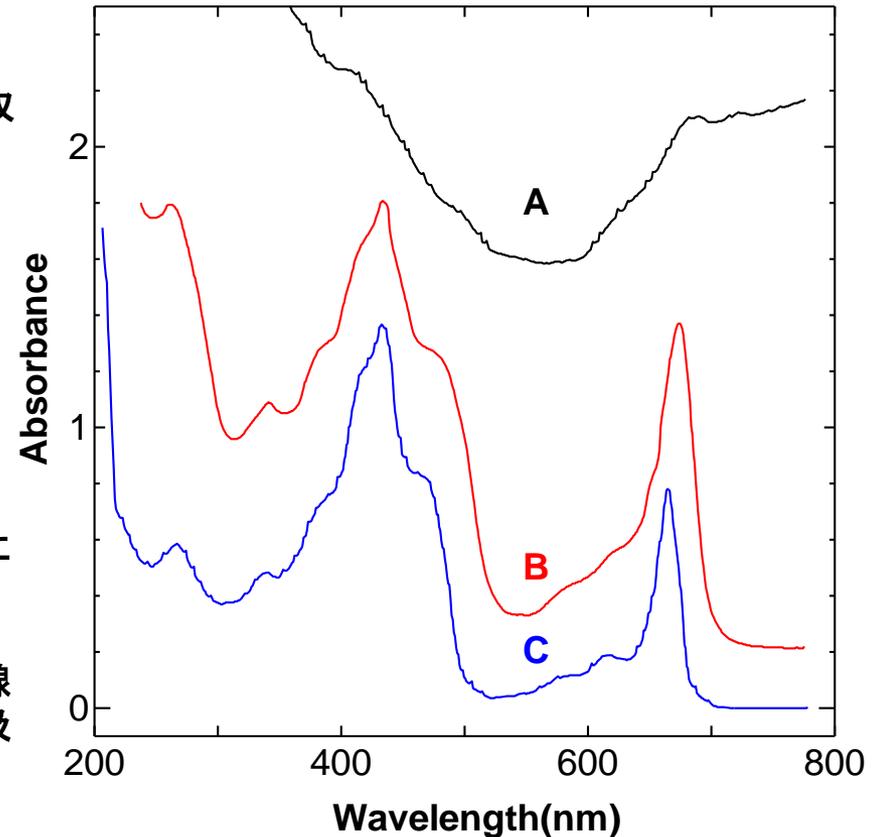
光を完全に散乱する散乱体を単に試料と対照に密着。

## スペクトルへの効果

① **基線の低下**: 曲線BはAよりも波長全域にわたって低い。本来のスペクトル(曲線C)が吸収を示さない波長(700nm以上)において、曲線Bは基線を示している。

② **隠れたピークの検出**: 曲線Bのそれぞれの吸収ピークは曲線Aの吸収ピークに比べてはっきりと現れている。曲線Cが示す吸収ピークに対応するものがすべて曲線B上の現れている。

③ **測定装置に依存しない**: 通常法によるスペクトルは距離の違いによって変化するが、オパールグラス法により得られるスペクトルは試料と光電管との距離を変えることにより影響を受けない。



・クロレラ細胞懸濁とその色素抽出液の吸収スペクトル  
A: 通常法による懸濁液、 B: オパールグラス法による懸濁液、  
C: 透明色素抽出液(溶媒、エタノール)

K. Shibata, A.A. Benson, and M. Calvin, Biochim. Biophys. Acta, 15, 461-470 (1954).

# オパールガラス法の原理

## 通常のスเปクトル測定

- ・透明物質 : 平行光線のために透過光全体が光電管 (PM) で測定
- ・不透明物質 : 透過光中の平行光線はPMに入射するが、**散乱透過光は一部のみ入射**、スペクトルに寄与



散乱透過光中のf倍がPMに入射したとすれば、試料側における測光量は $I_p + fI_d$ で、対照側の測光量は $I_0$ であるから、測定されるスペクトル(減光度) ${}_pE_f$ は次式で表される。

$${}_pE_f = \log \frac{I_0}{I_p + fI_d}; 0 < f < 1$$

積分反射球を使って透過光のすべてを測定する場合は、 $f=1$ になるので、その透過積分減光度 ${}_pE_t$ は以下ようになる。

$${}_pE_t = \log \frac{I_0}{I_p + I_d} = \log \frac{I_0}{I_t}$$

## オパールガラス法

- ・平行透過光が散乱体によって完全に散乱され、その $\alpha$ 倍がPMに入射するとすれば、**散乱透過光もその $\alpha$ 倍が入射**するので、

試料側の測光量:  $\alpha(I_p + I_d)$ 、対照側の測光量:  $\alpha I_0$ 、

$$\log \frac{\alpha I_0}{\alpha(I_p + I_d)} = \log \frac{I_0}{I_t} = {}_pE_t$$

となり、**透過光すべてのスペクトル(透過積分減光度) ${}_pE_t$ が測定できたことに相当**する。

- ・オパールガラス法による測定が全透過光の減光度の測定に対応していることは実験的に実証されている(D. Keilin and E.F. Hartree, Biochim. Biophys. Acta, 27, 173-184 (1958).)。

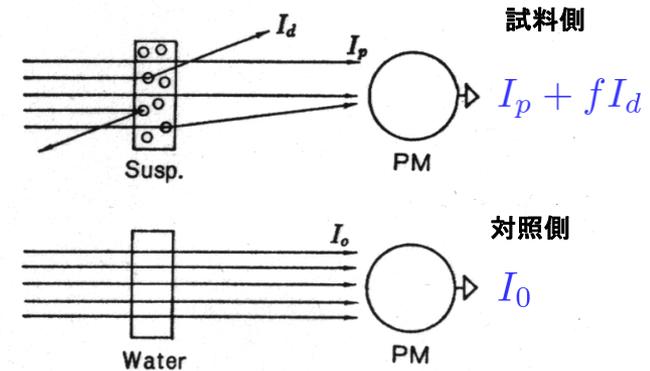


図. 通常法による希薄な懸濁液のスペクトル(減光度)の測定

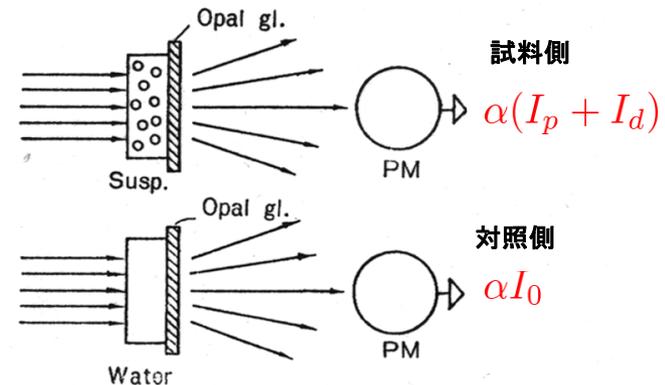
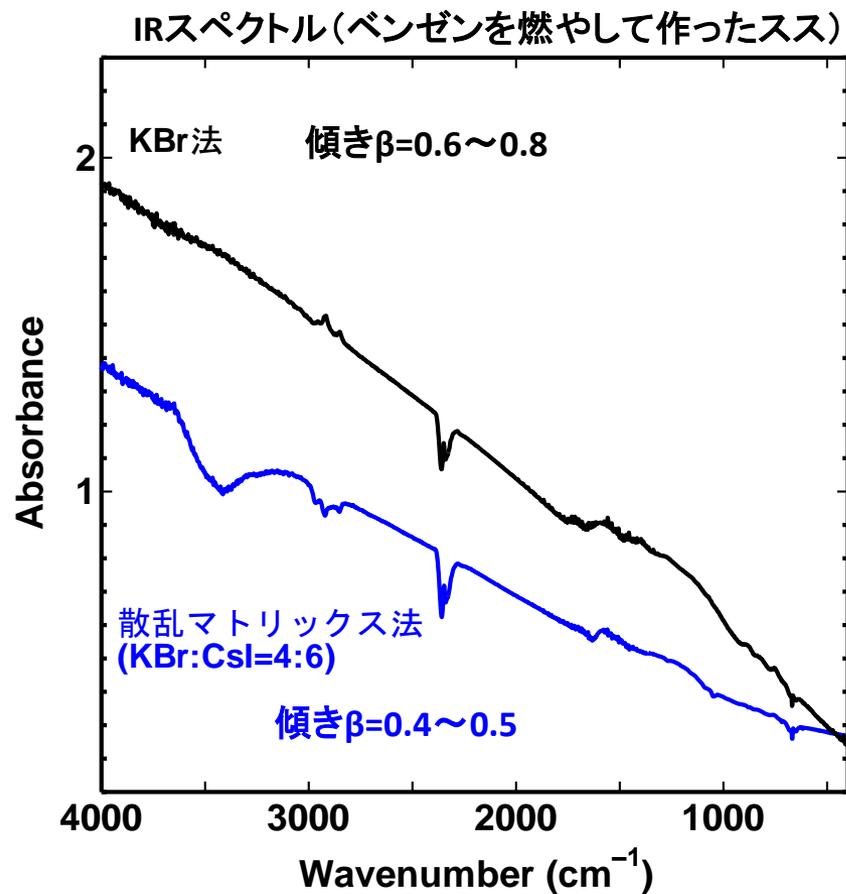
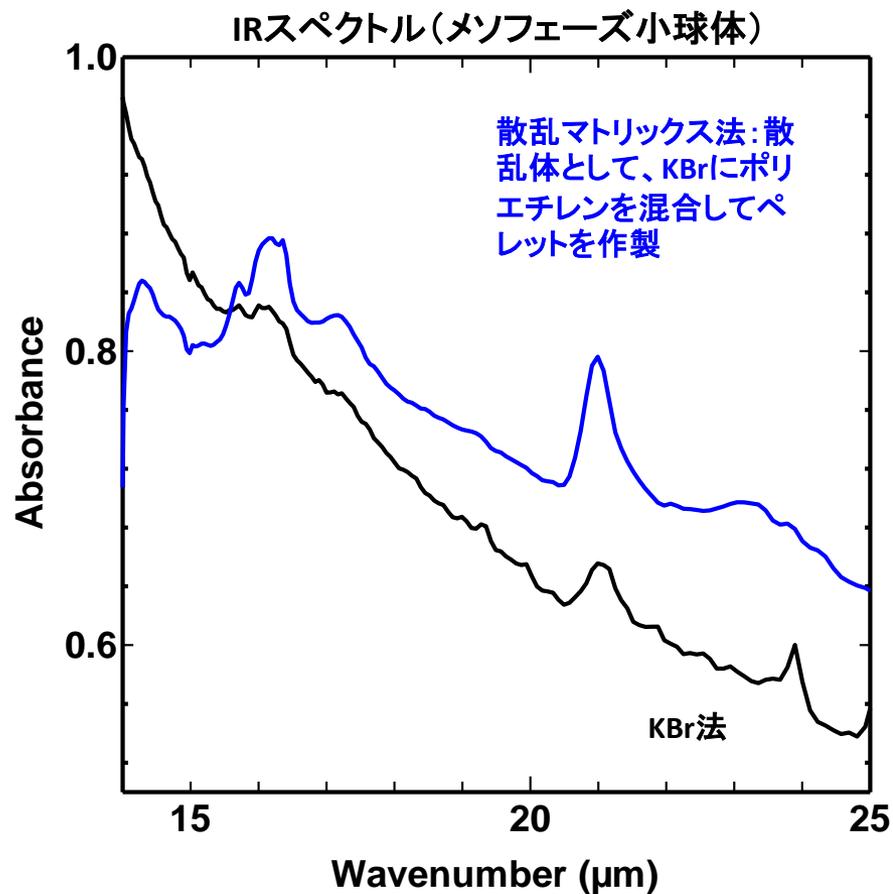
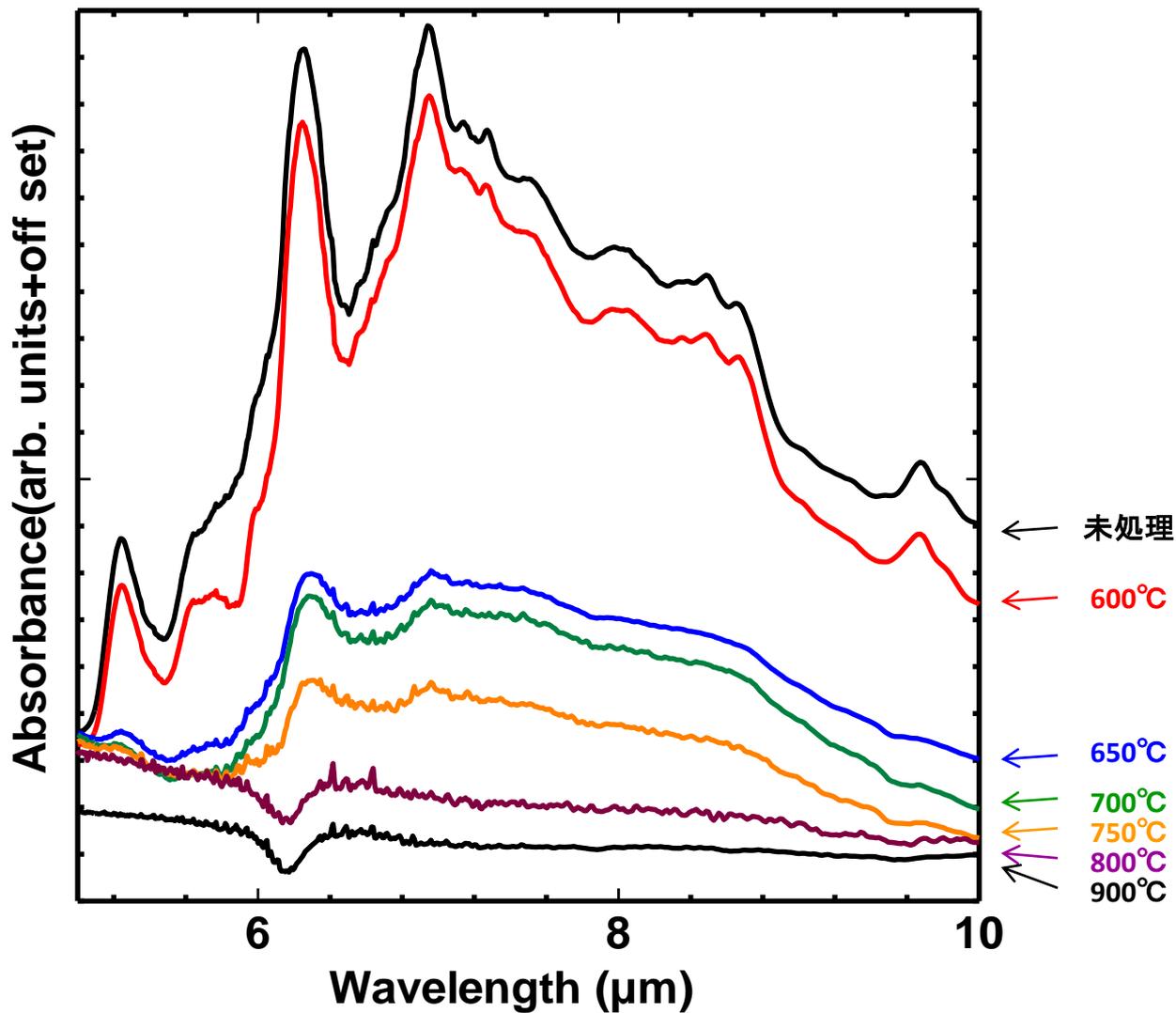


図. オパールガラス法によるスペクトル(透過積分減光度)の測定

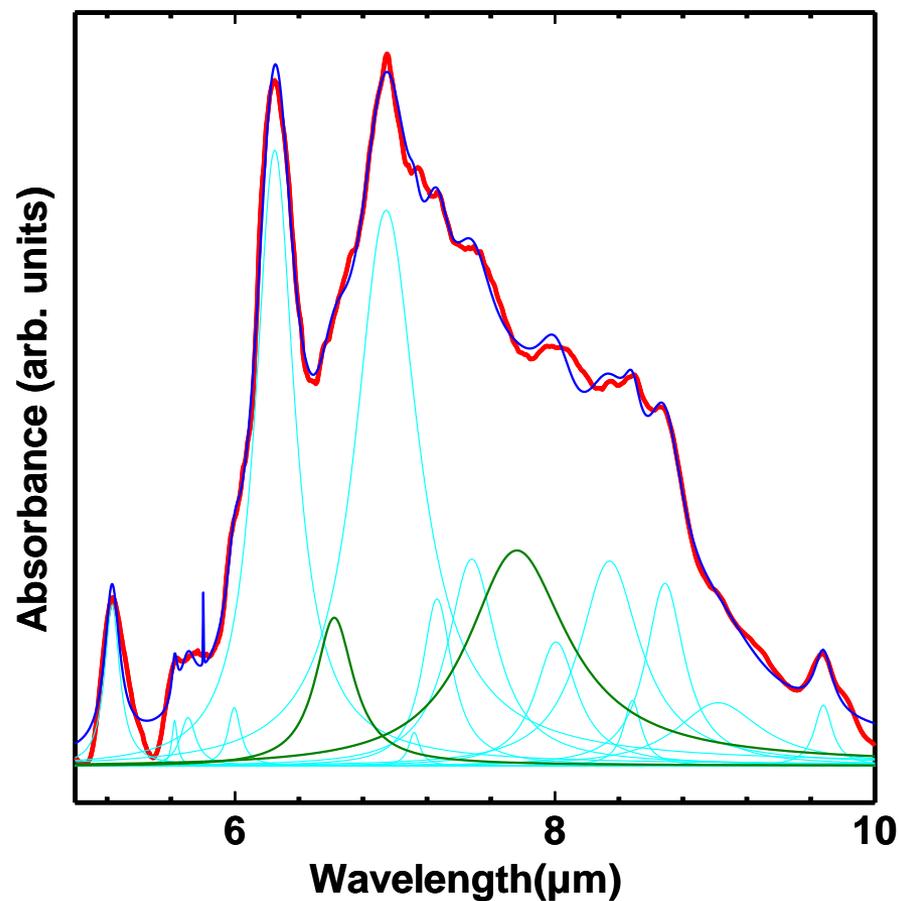
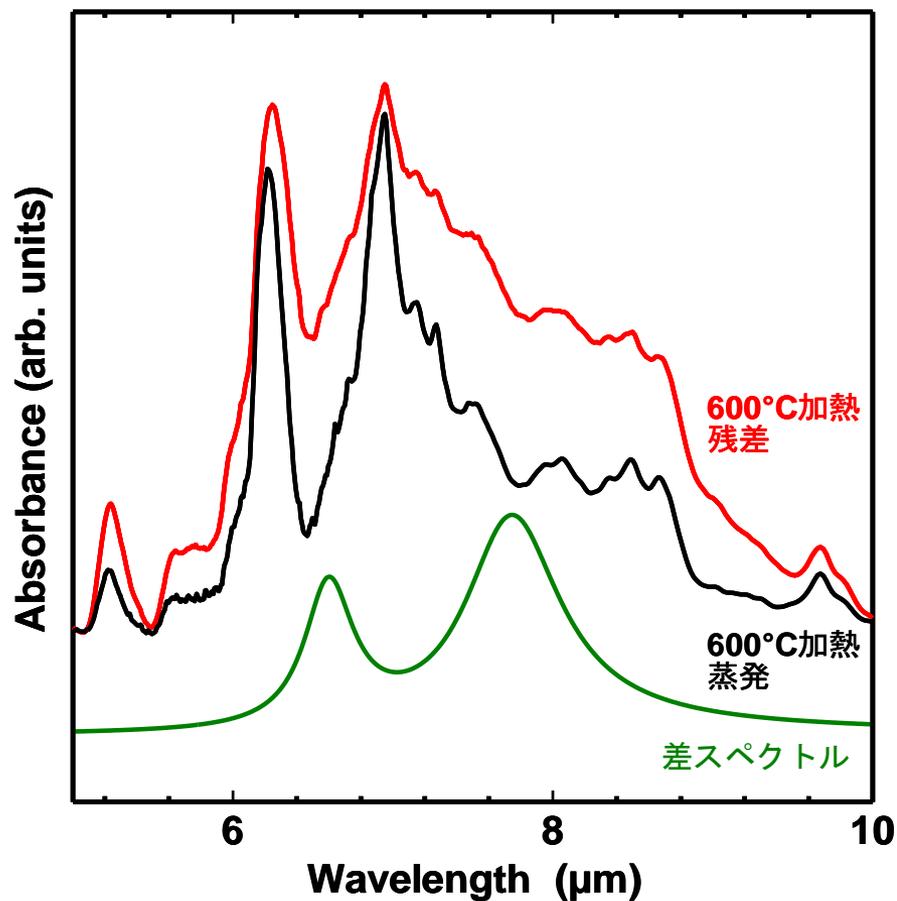
# 炭素・炭素質粒子の赤外スペクトル



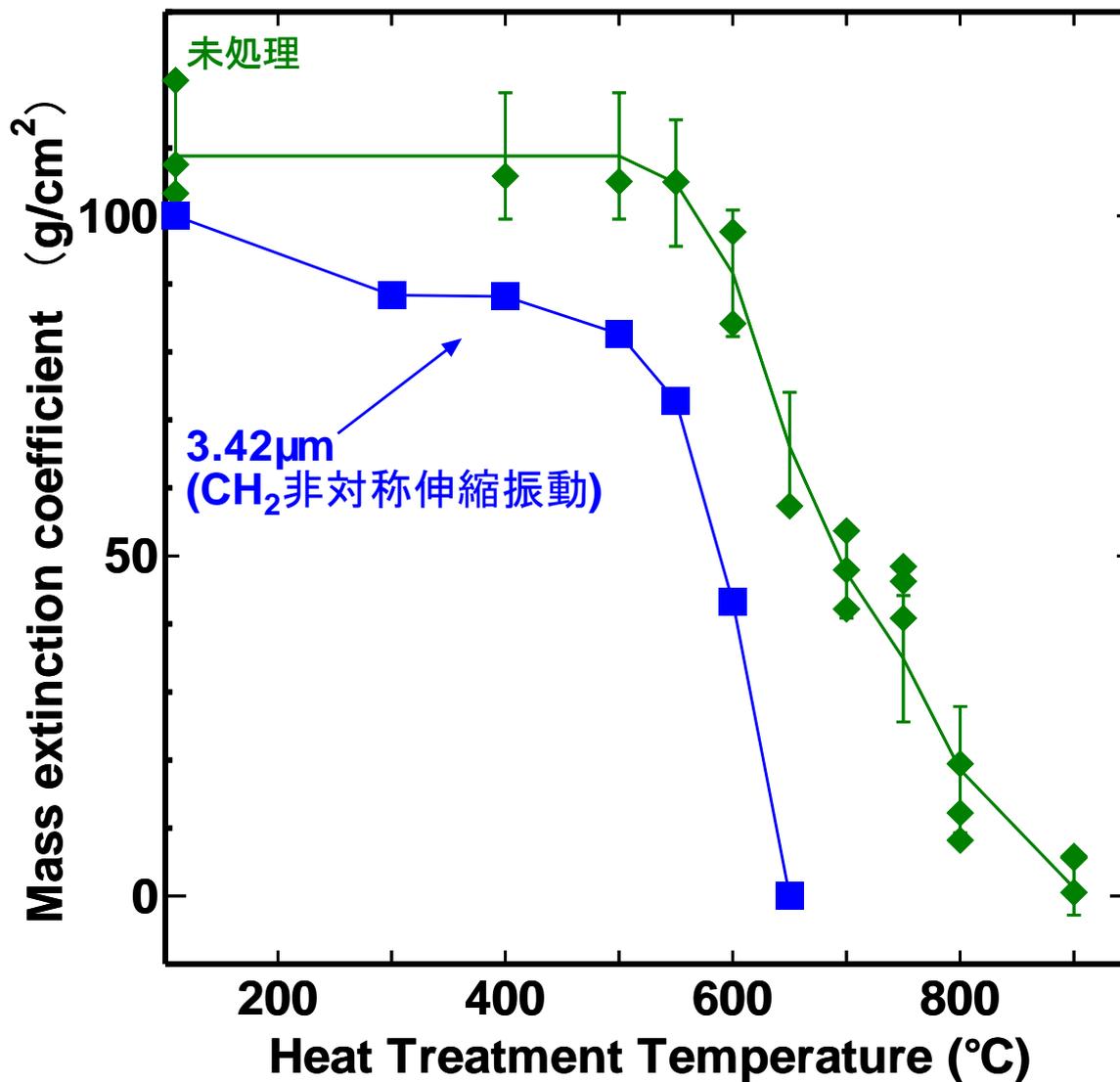
# FTIRスペクトル(メソフェーズ加熱結果)



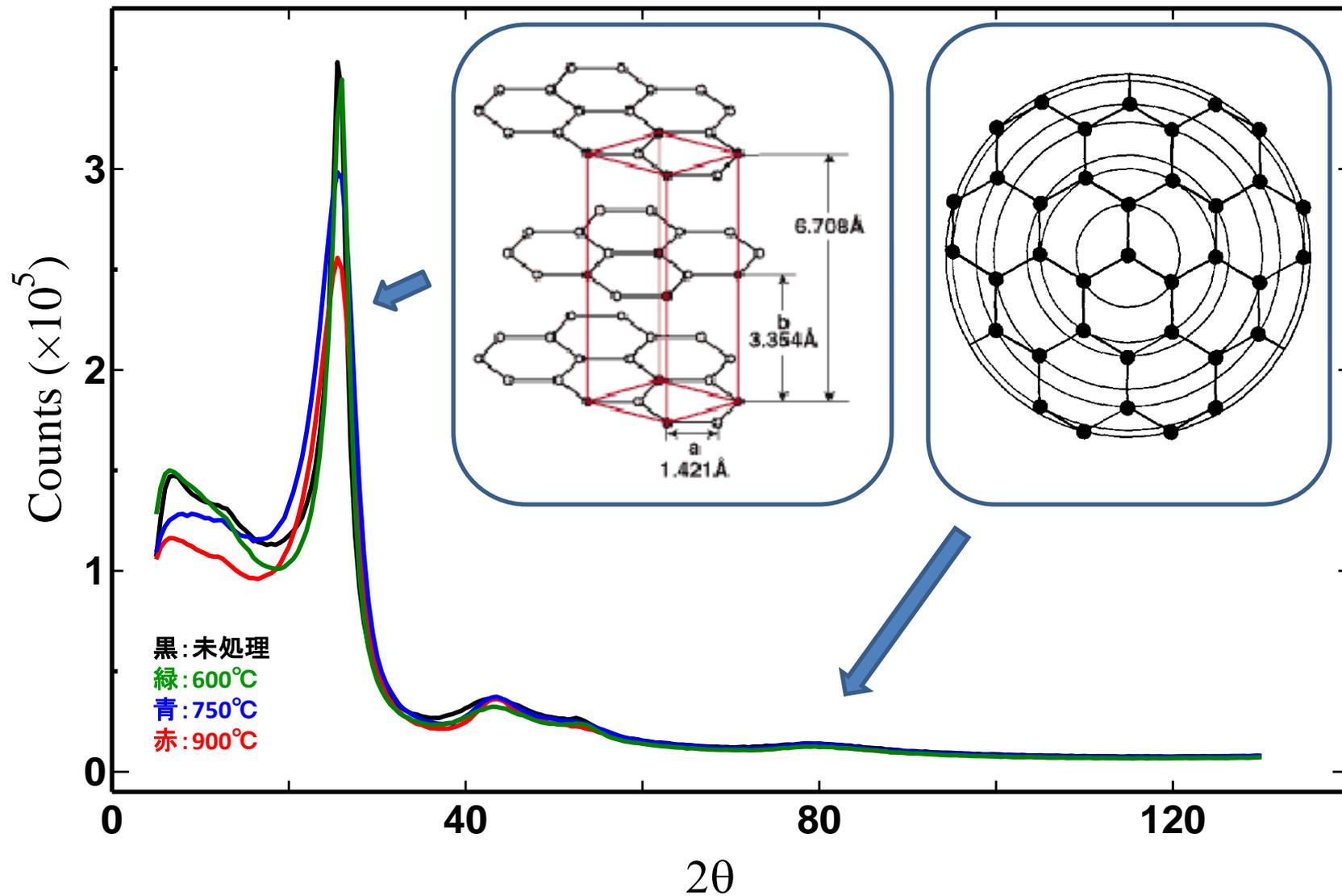
# ピーク成分の波形分離 (600°C加熱)



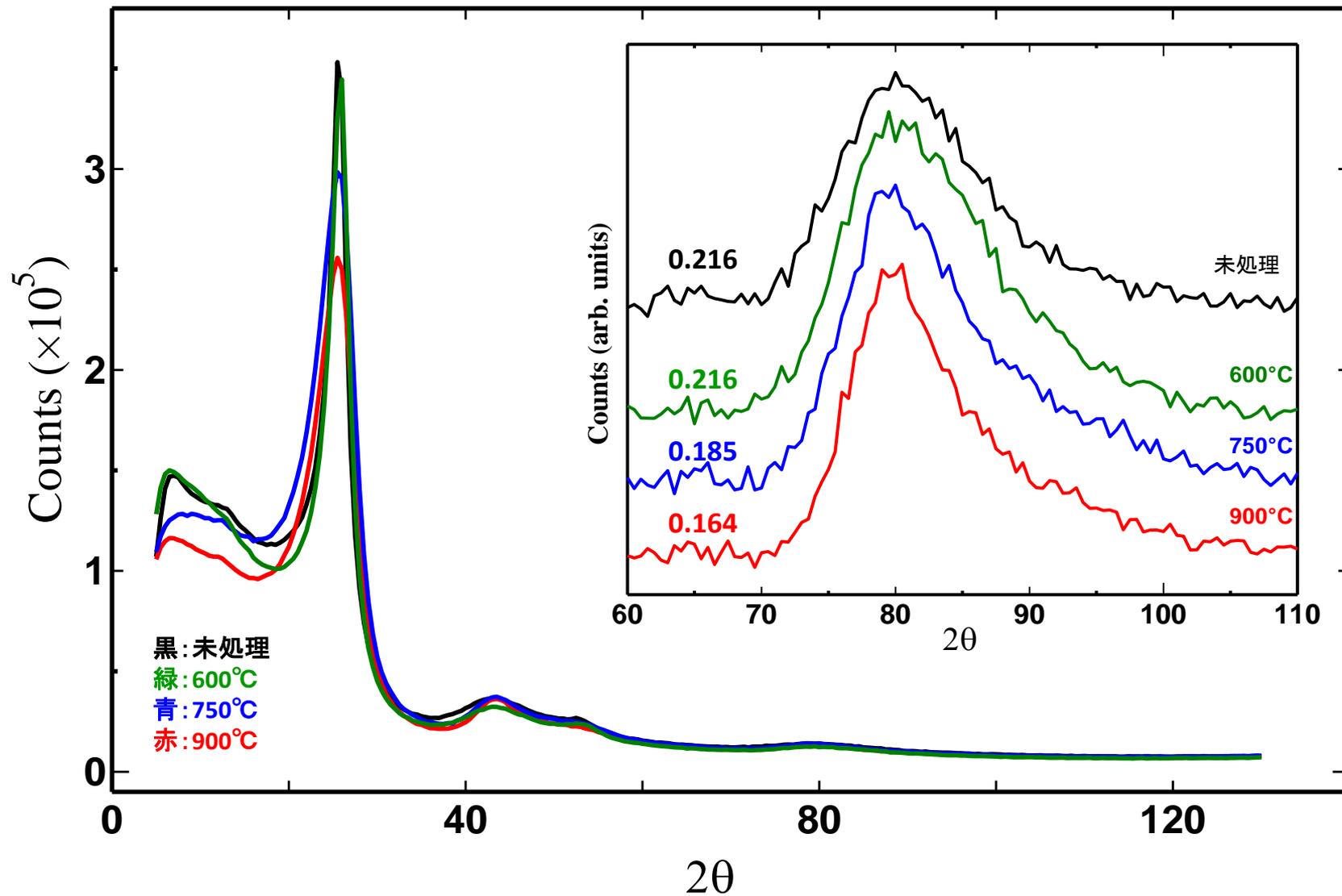
# 加熱処理による6.6 $\mu\text{m}$ の変化



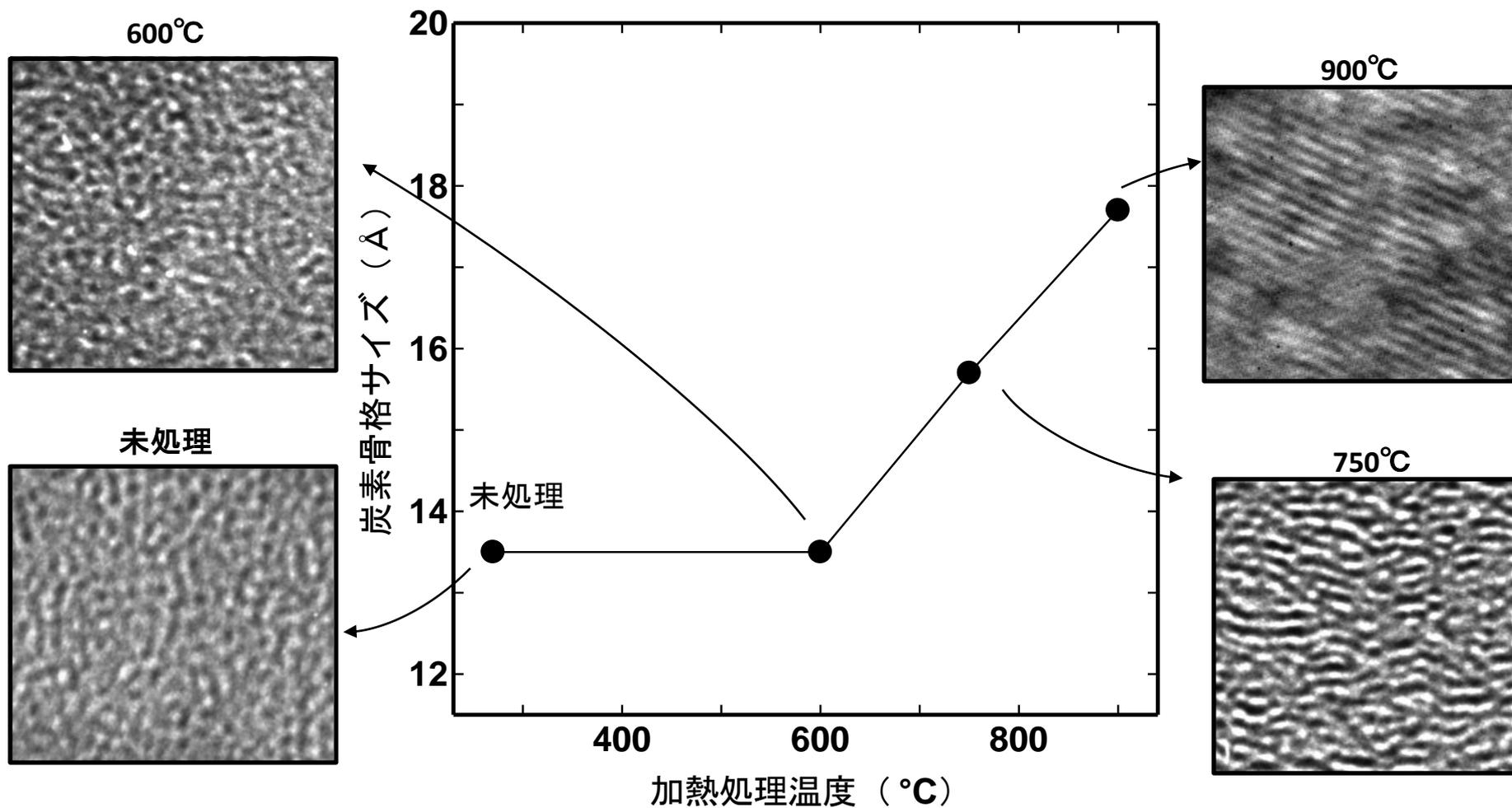
# X線回折パターン



# X線回折パターン

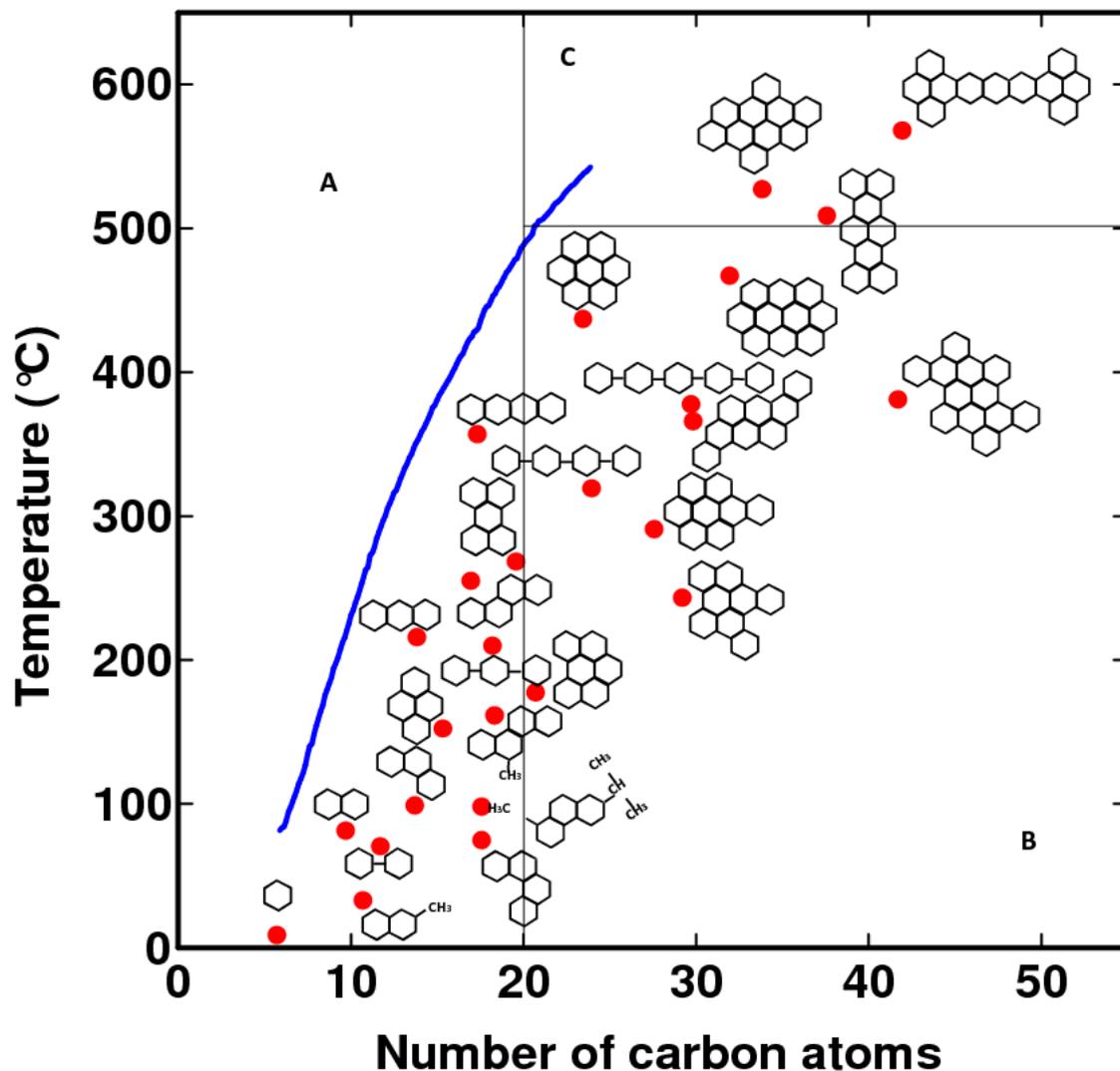


# $60^\circ \leq 2\theta \leq 110^\circ$ から求めた炭素骨格サイズ



TEM観察とXRDの変化は相関関係が存在

# 縮合多環芳香族化合物の融点と沸点



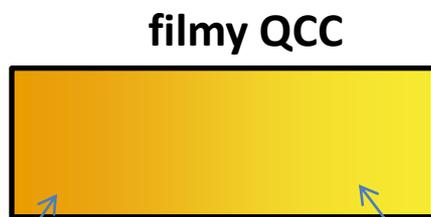
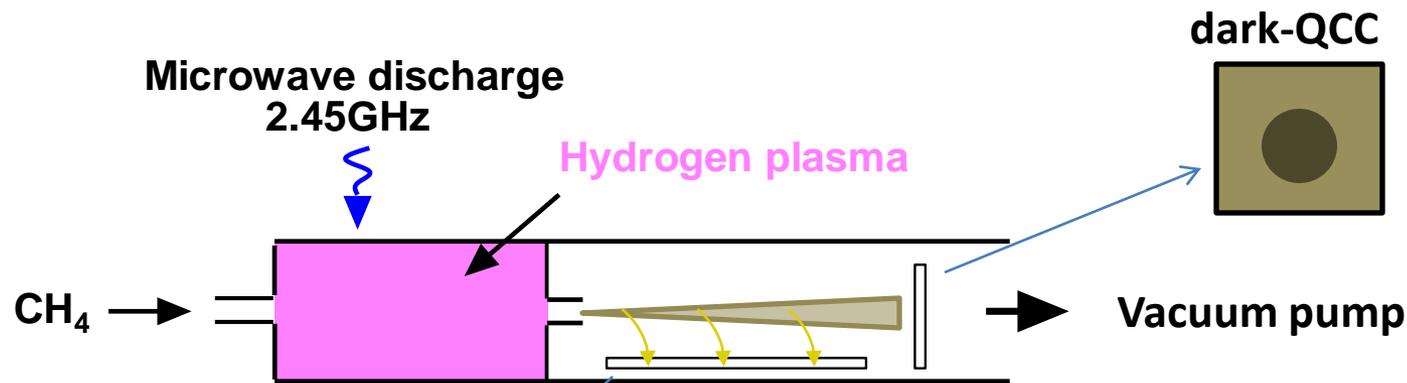
メソフェーズ粒子中の炭素数:<120個

↑  
ブロードなピークの担い手  
↓

実験結果:>50個の炭素数

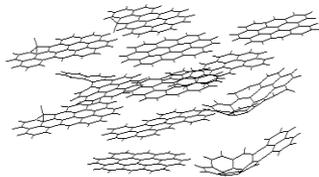
・青線は沸点、赤点は融点を示す。A:液化後に蒸発、B:液状を経て炭素前駆体、C:ほぼ固体で炭素化。

# 急冷炭素質物質 (QCC) の結果

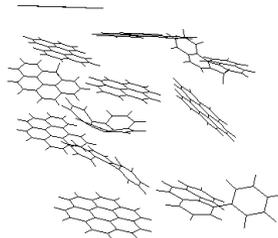


a: ノズルの近くで採取

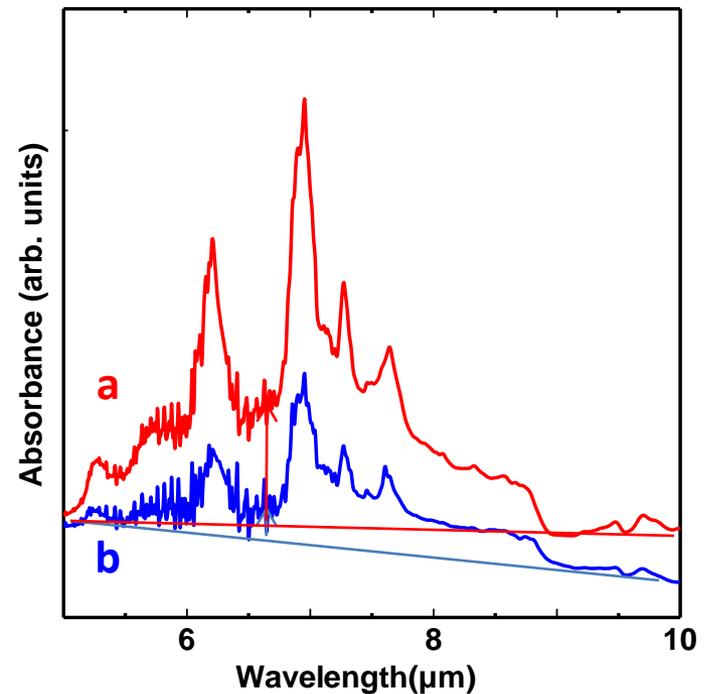
b: ノズルから離れた場所で採取



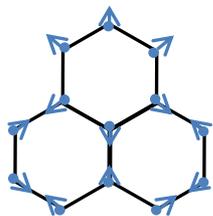
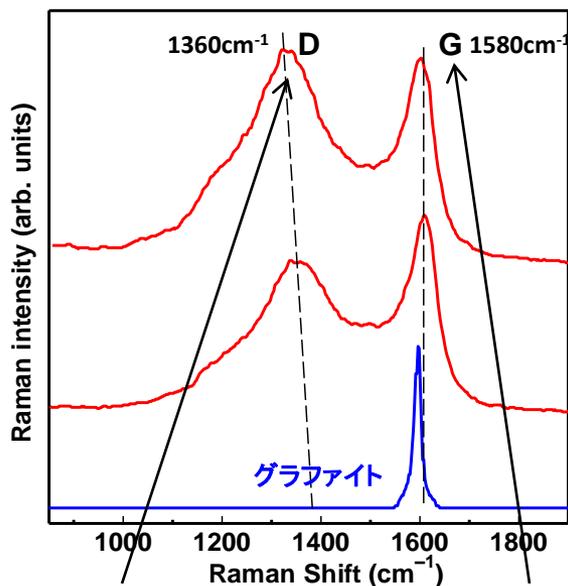
ovalene (C<sub>32</sub>H<sub>14</sub>)



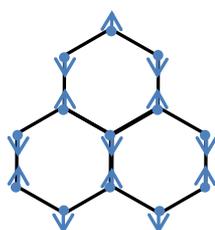
coronene (C<sub>24</sub>H<sub>12</sub>)



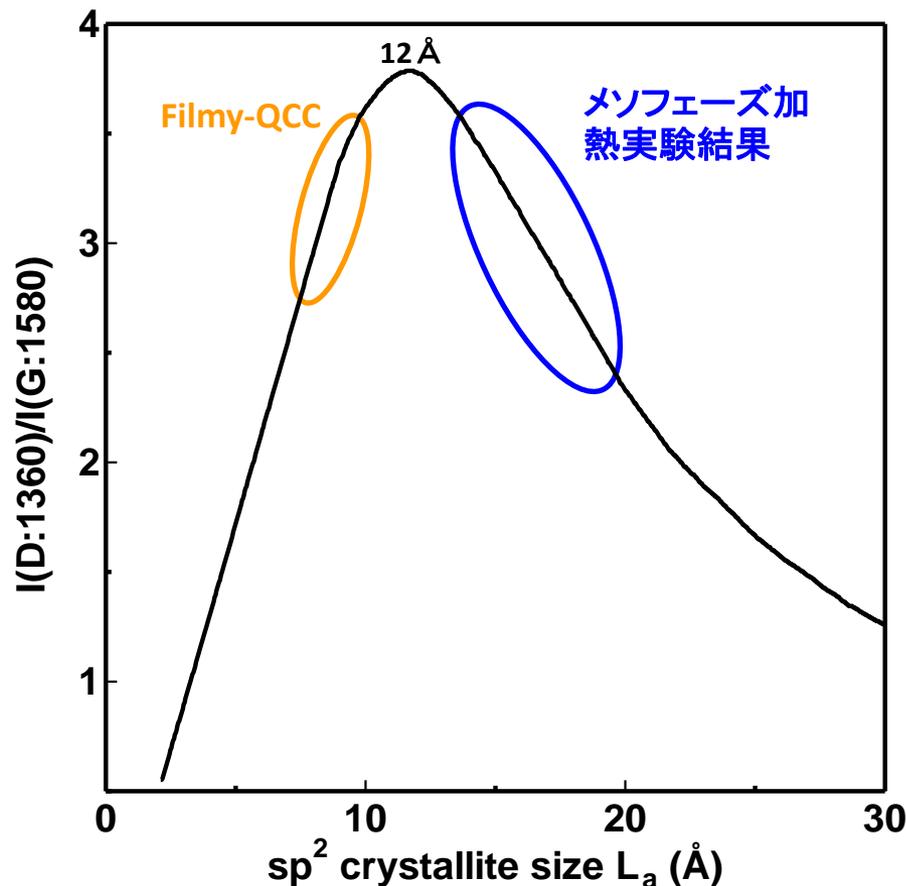
# 炭素質物質のラマンスペクトル



A<sub>1g</sub> disorder mode  
(六方対称性の消失・低い対称性への移行による乱れ)



E'₂g Raman mode at  $\Gamma$   
(面内結合の伸縮振動)



—: Tamor et al., App. Phys. Lett. 54, 123-125, 1989.

1360cm<sup>-1</sup>ピークの相対強度比の変化→炭素の六方網面構造の乱れを反映

# Hydrogenated Amorphous Carbon(HAC)

## HAC films

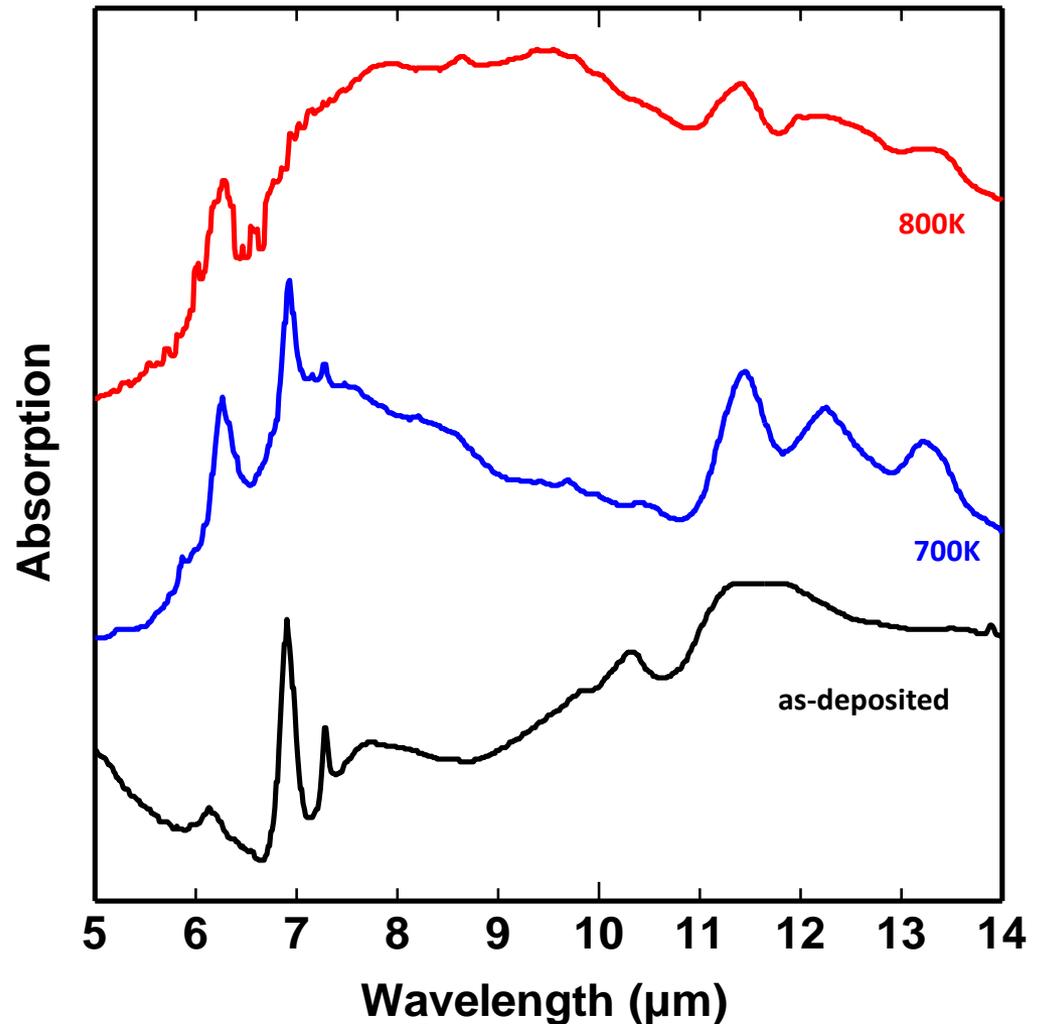
→水素雰囲気中 (<1Torr) で、  
グラファイトへの308nmの  
レーザーアブレーションで  
作製。KCl基板の上に堆積。



真空中 (700K, 800K) で加熱  
処理



加熱処理によって黒鉛化が  
起こり、ピークがブロード化



# Computational study for large PAHs

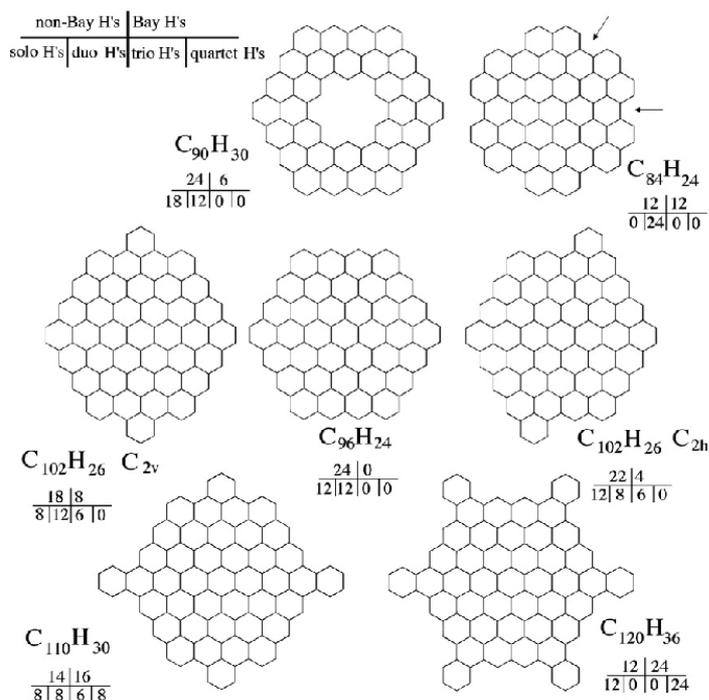


Figure 1. Structures of the large irregular PAHs studied in this paper and the structure of the parent PAH,  $C_{96}H_{24}$ , from which these structures are derived.

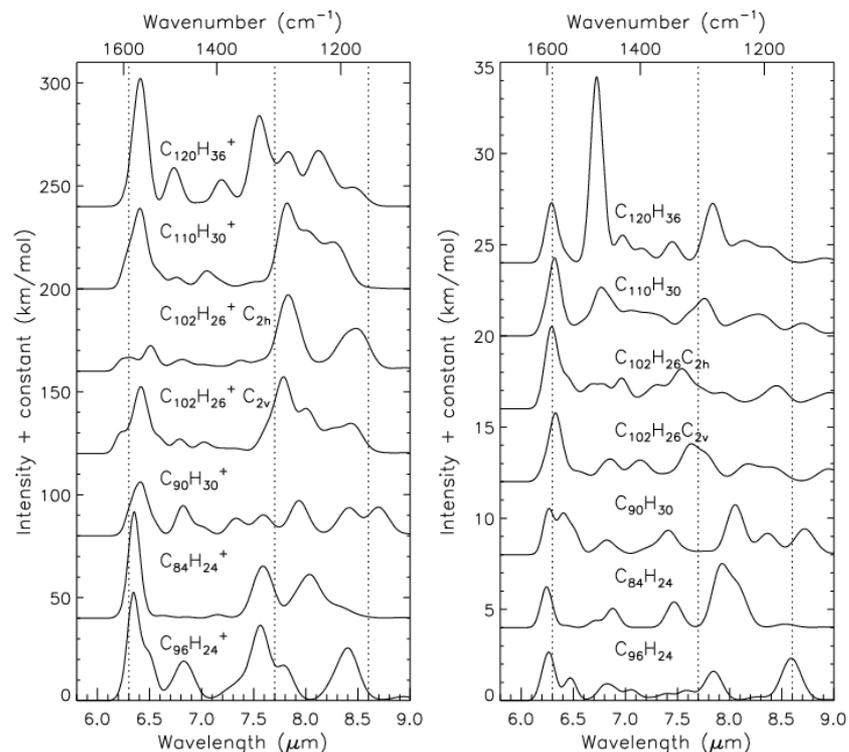


Figure 5. Synthetic absorption spectra in the 6-9 $\mu$ m region for the cation, neutral forms of the PAHs shown in Figure 1.

5-9 $\mu$ m features  $\rightarrow$  The emission originates in PAHs containing some 40-200 carbon atoms.

# まとめ

・6-9 $\mu\text{m}$ のブロードなピークを担う炭素構造の評価

→PAHを含む炭素質粒子を真空中で加熱変成させて、以下の評価を実施

1. 赤外スペクトル: 6.6 $\mu\text{m}$ と7.8 $\mu\text{m}$ に2つのブロードなピーク

650 $^{\circ}\text{C}$ 以上の加熱でピーク強度が減少

2. X線回折測定: 未処理から600 $^{\circ}\text{C}$ までは約14  $\text{\AA}$ で炭素構造に変化なし

750 $^{\circ}\text{C}$ 、900 $^{\circ}\text{C}$ はサイズがそれぞれ数  $\text{\AA}$  増加

3. TEM像: 750 $^{\circ}\text{C}$ 、900 $^{\circ}\text{C}$ の加熱処理によって(002)の格子像が発達

ブロードなピークは炭素の骨格構造(サイズ)が関係