

多環芳香族炭化水素クラスターと 荷電粒子(イオン)との衝突

日本大学理工学部一般教育 物理
中村正人

謝辞

市村淳 (宇宙科学研究所) 共同研究者

左近樹 (東京大学)

H.Cederquist (Stockholm University)

B. A. Huber (CIMAP, Caen, France)

P-A. Hervieux (Strasbourg, France)

銀河ダスト研究会
惑星科学研究センター

2012.11.30

日本大学 工学部について

所在地 駿河台校舎 御茶ノ水
船橋校舎 千葉県船橋市

大学に滑走路、風洞

天文台(60センチ反射)
新潟県八海山
セミナーハウスに併設



研究分野、研究歴

- 原子分子物理学、クラスター科学の理論的研究
 - イオン分子の衝突、化学反応素過程の理論的研究
 - クラスターのダイナミクス、特に多価に帯電したクラスターの分裂
 - 天文学との関係
 - 大学院生 のとき、宇宙科学研究所
 - 指導教授 高柳和夫先生 山本哲夫先生も同じ研究室
-
- 研究を始めたきっかけ 多価に帯電したクラスターの安定性
 - 実験グループとの共同研究
 - 共同研究者からの相談
 - フラーレンクラスター
 - 2011年7月

原子および分子のクラスター

原子または分子が数個ないし数千個集合したもの

A_n^{z+} n 原子の個数 z 価数

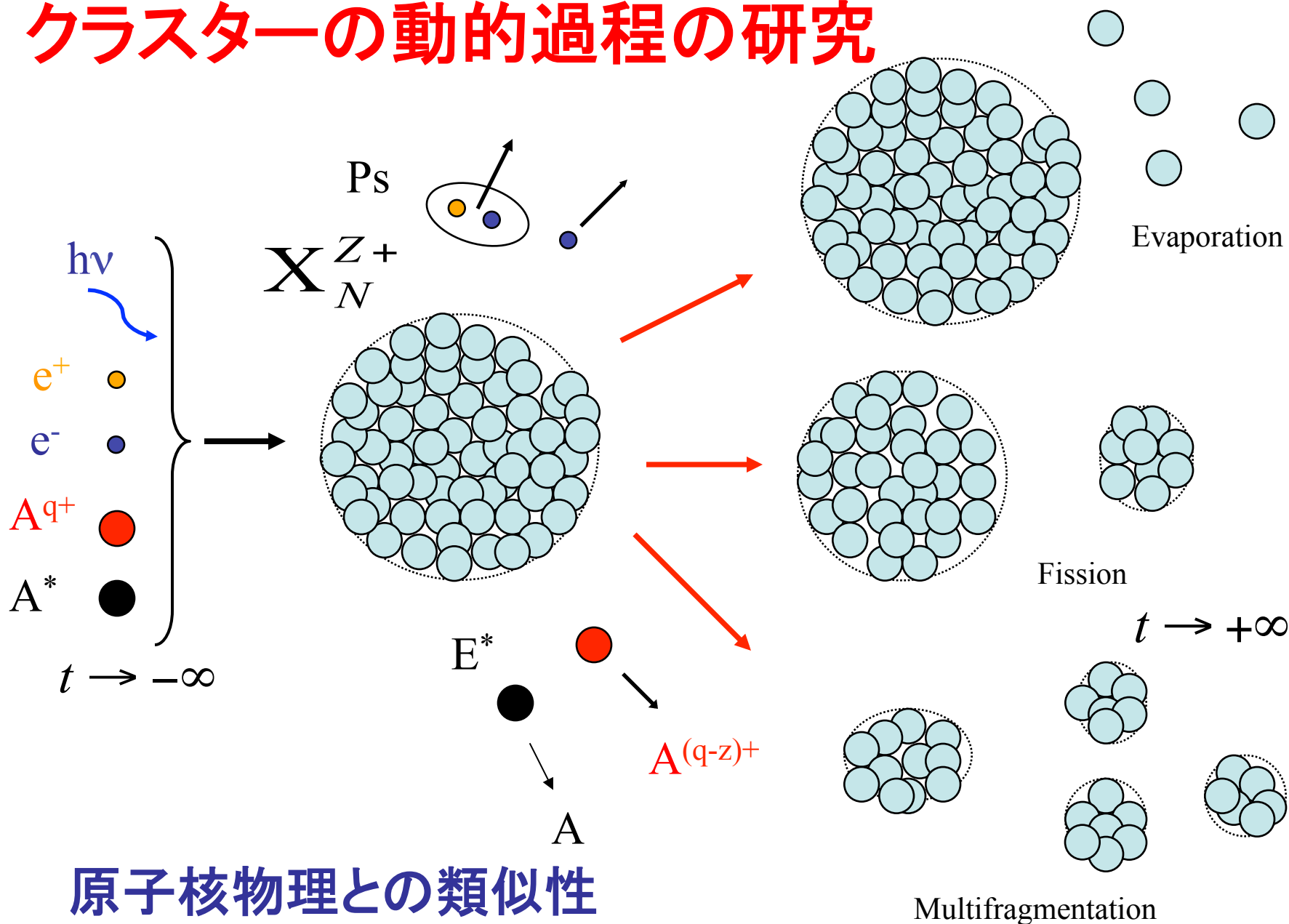
天文学との関連

星間ダスト 星間微粒子、星間超微粒子
クラスターの成長 核形成

代表例

フラーレンの発見
炭素クラスター

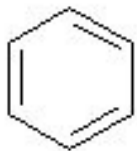
クラスターの動的過程の研究



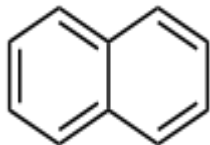
原子核物理との類似性

PAH (Polycyclic aromatic hydrocarbon)

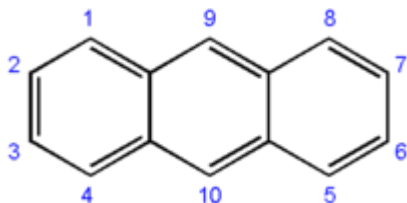
多環芳香族炭化水素



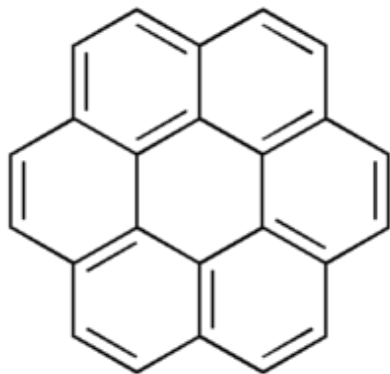
ベンゼン



ナフタレン



アントラセン

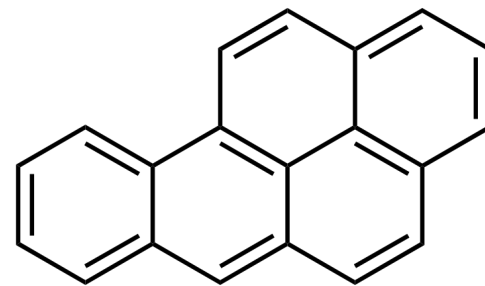


コロネン

ベンゼン環が平面状に結合した分子

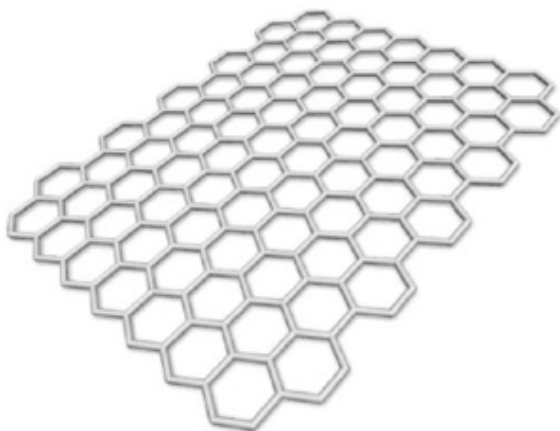
ベンゼン環の和が3以上

ベンゾビレン
(代表的な発がん物質)

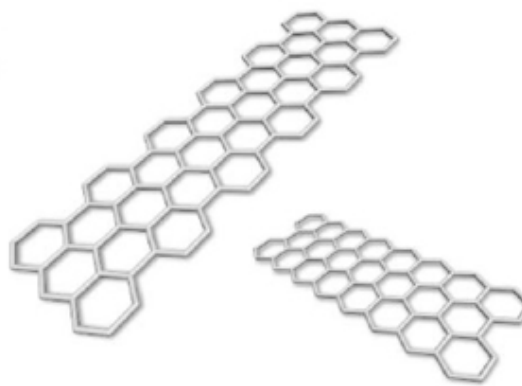


グラフェン (無限平面)
グラファイト (多層構造)

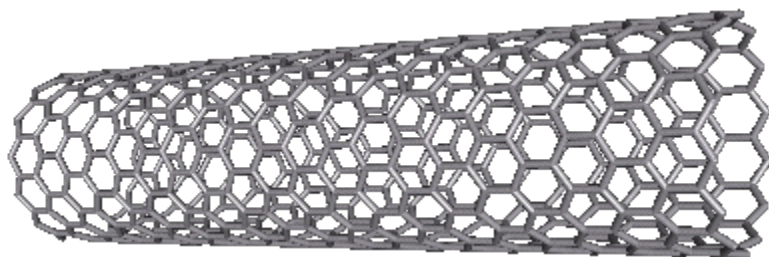
ベンゼン環の数を増やしていくと



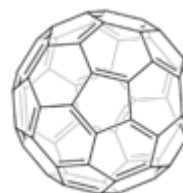
グラフェン
(無限2次元シート)



ナノグラフェン
グラファイト(上)とカーボンナノチューブ(下)
(ナノサイズの大きさ・幅)



ナノチューブ



フラーレン

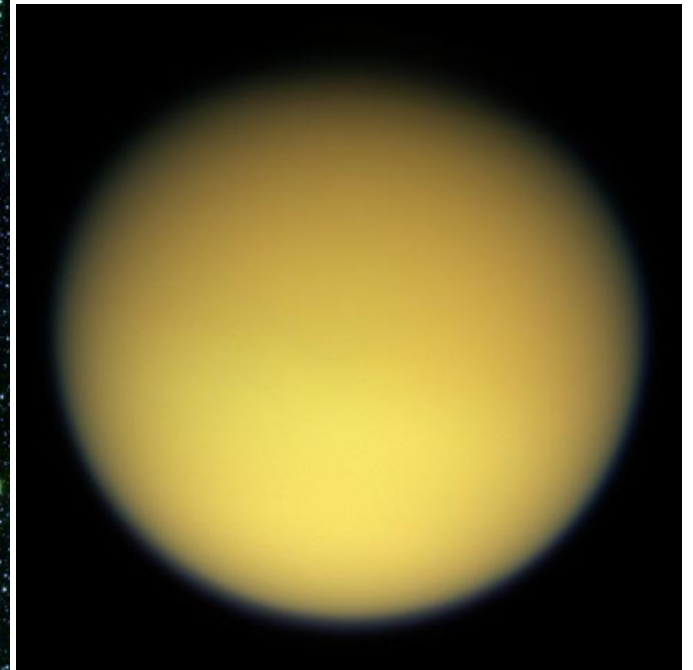
PAH研究の目的

- 健康科学（発がん性物質）
- 環境問題（不完全燃焼）
- ナノ機能性物質の合成
- 星間物理学、星間化学、惑星科学、生命の起源、火星起源隕石

PAH molecules in Universe



Nebulae



Titan

惑星状星雲でのPAH起因の赤外スペクトル

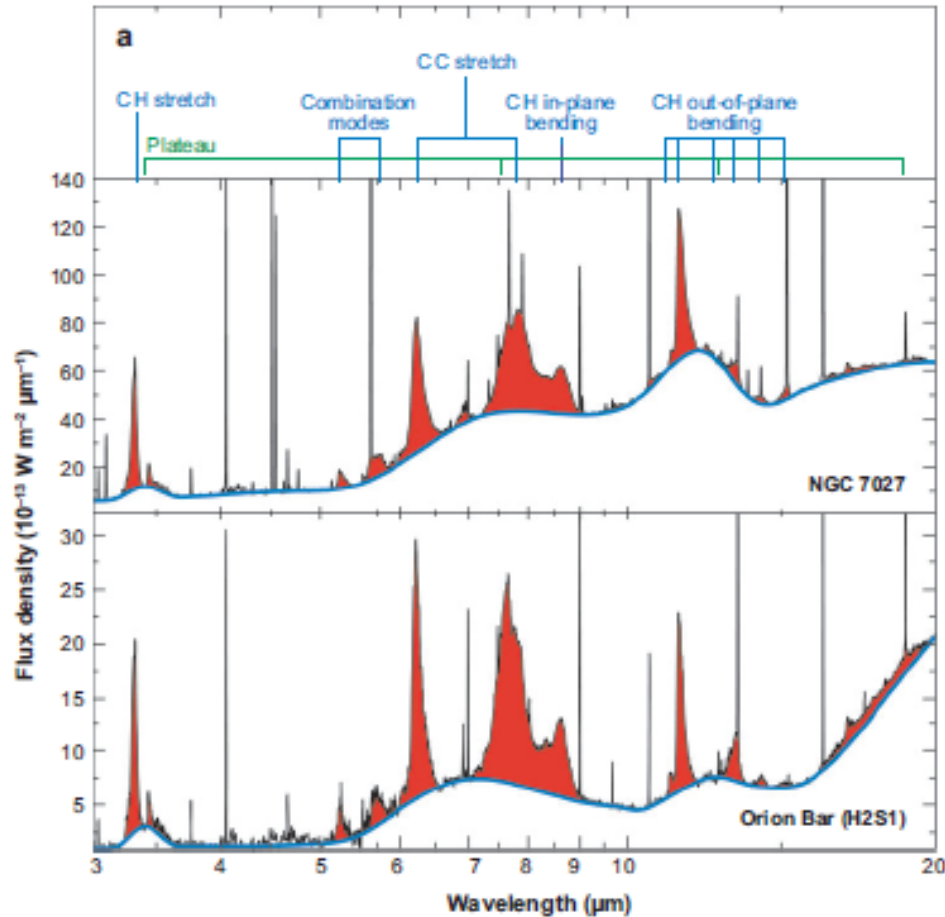


Figure 1

(a) The mid-infrared spectra of the photodissociation region in the Orion Bar and in the planetary nebulae NGC 7027 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. 2002.

(b) Three spectra selected from the SINGS sample of nuclei of nearby galaxies. The measured νI_{ν} in units of $10^{-6} \text{ W m}^{-2} \text{ sr}^{-1}$ is shown as a function of rest wavelength in micrometers. Figure taken from Smith et al. 2007. Note the relative intensity variations between the CC and CH modes and among the CH out-of-plane bending modes. The narrow features are atomic or ionic lines originating in the HII region or photodissociation region.

恒星の周囲でのPAH起因の赤外スペクトル

中心星からの距離が離れるとともに
イオン->中性分子->クラスター
と変化している。

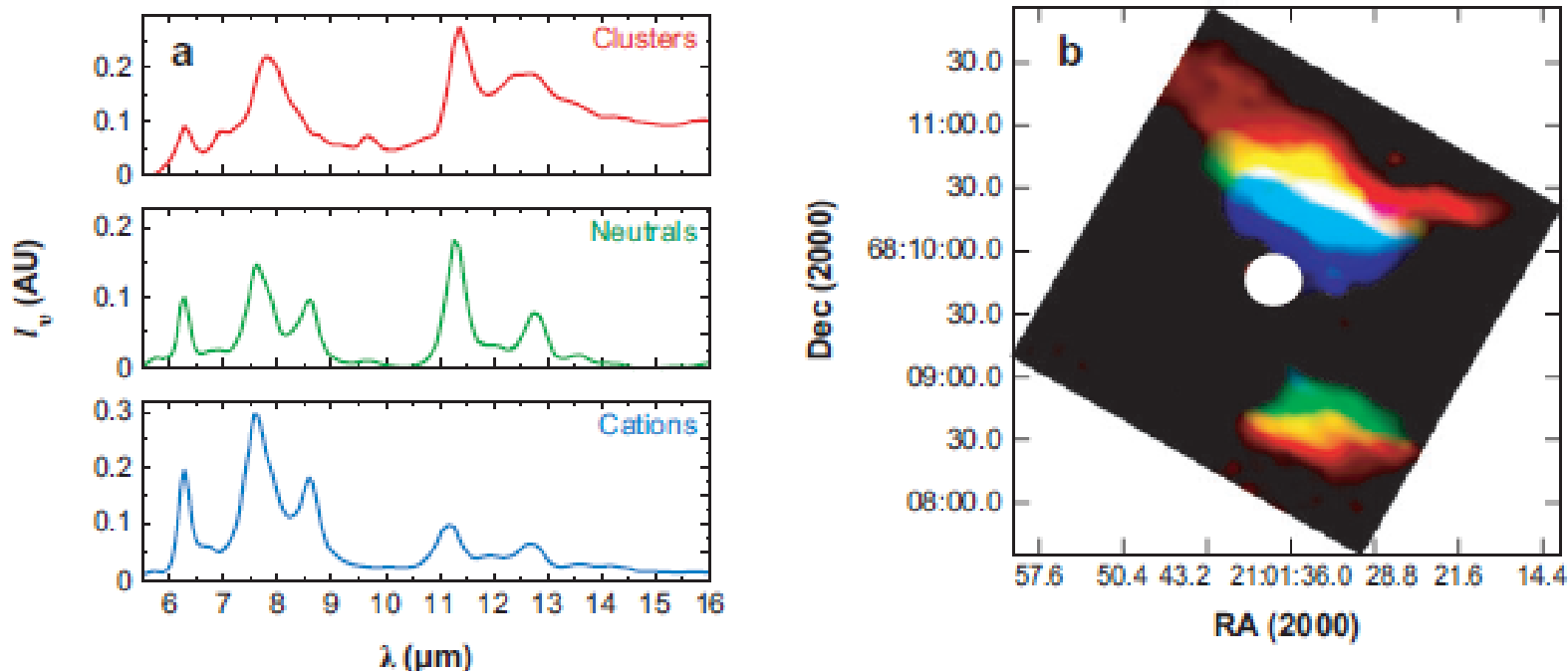


Figure 6

(a) Three identified components in the singular value decomposition analysis of ISOCAM spectral-spatial maps of NGC 7023. The components are normalized by their integrated intensity. (b) These components show different spatial distributions in this source and have been attributed to ionic (blue) and neutral (green) polycyclic aromatic hydrocarbon molecules and clusters (red), respectively. In the color scheme used, red and green combine to yellow. Figure taken from Rapacioli, Joblin & Boissel 2005 and Berné et al. 2008.

PAHの凝縮形態

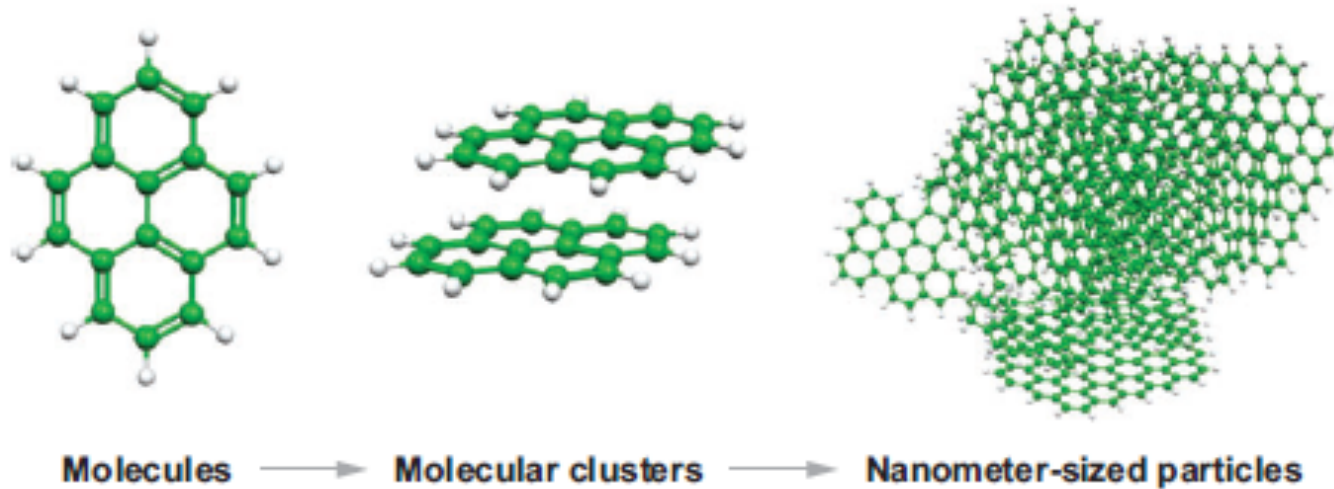


Figure 15

Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) clusters form the bridge between individual PAH molecules and amorphous carbon nanoparticles.

PAHクラスターの形成
Rapacioliによるモデル計算
非常に速い成長過程

PAH(コロネン)クラスターの構造と安定性

構造

J. Phys. Chem. A, Vol. 109, No. 11, 2005 2491

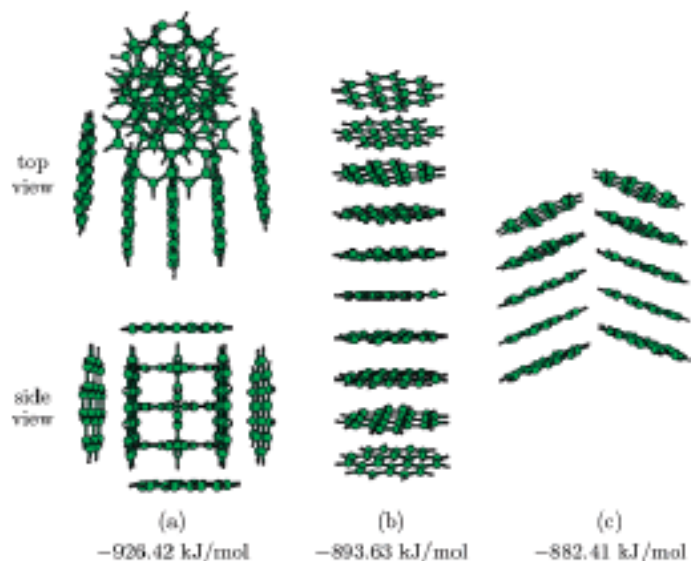


Figure 3. Lowest-energy structures of the (coronene)₁₀ cluster.

エネルギー

Kapaciov et al.

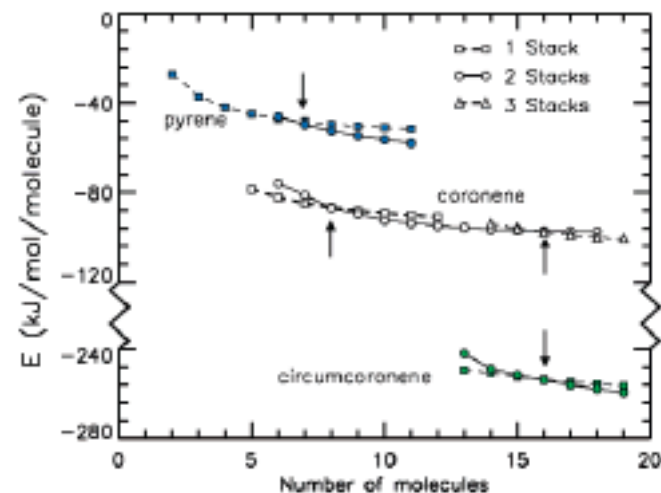


Figure 5. Binding energy of single- and multiple-stack structures of pyrene, coronene, and circumcoronene assemblies. Structural transitions are indicated by vertical arrows.

サイズの小さいクラスター: 層状構造
クラスターのサイズ(分子数)が大きくなるにつれて、より複雑な構造をとるようになる。

量子化学計算: 大変困難

PAH分子およびPAHクラスターと荷電粒子 (太陽風、恒星風)の衝突で何が起こるか？

陽子、アルファ粒子、多価イオン(炭素、窒素、酸素、鉄?)

実験的研究

日本 関西大学 荒川
オランダ Groningen
フランス Caen

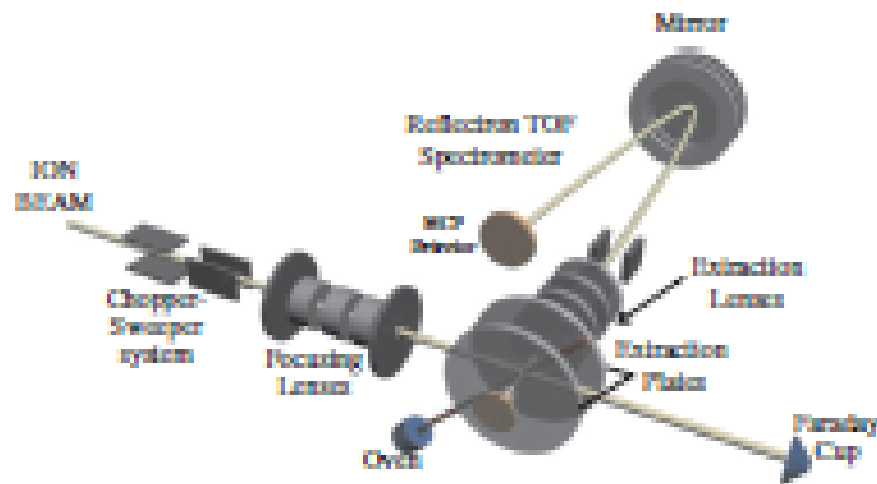


Figure 1. Sketch of the experimental setup.

(A color version of this figure is available in the online journal.)

Cf. 光との相互作用
レーザー光、放射光+PAH分子

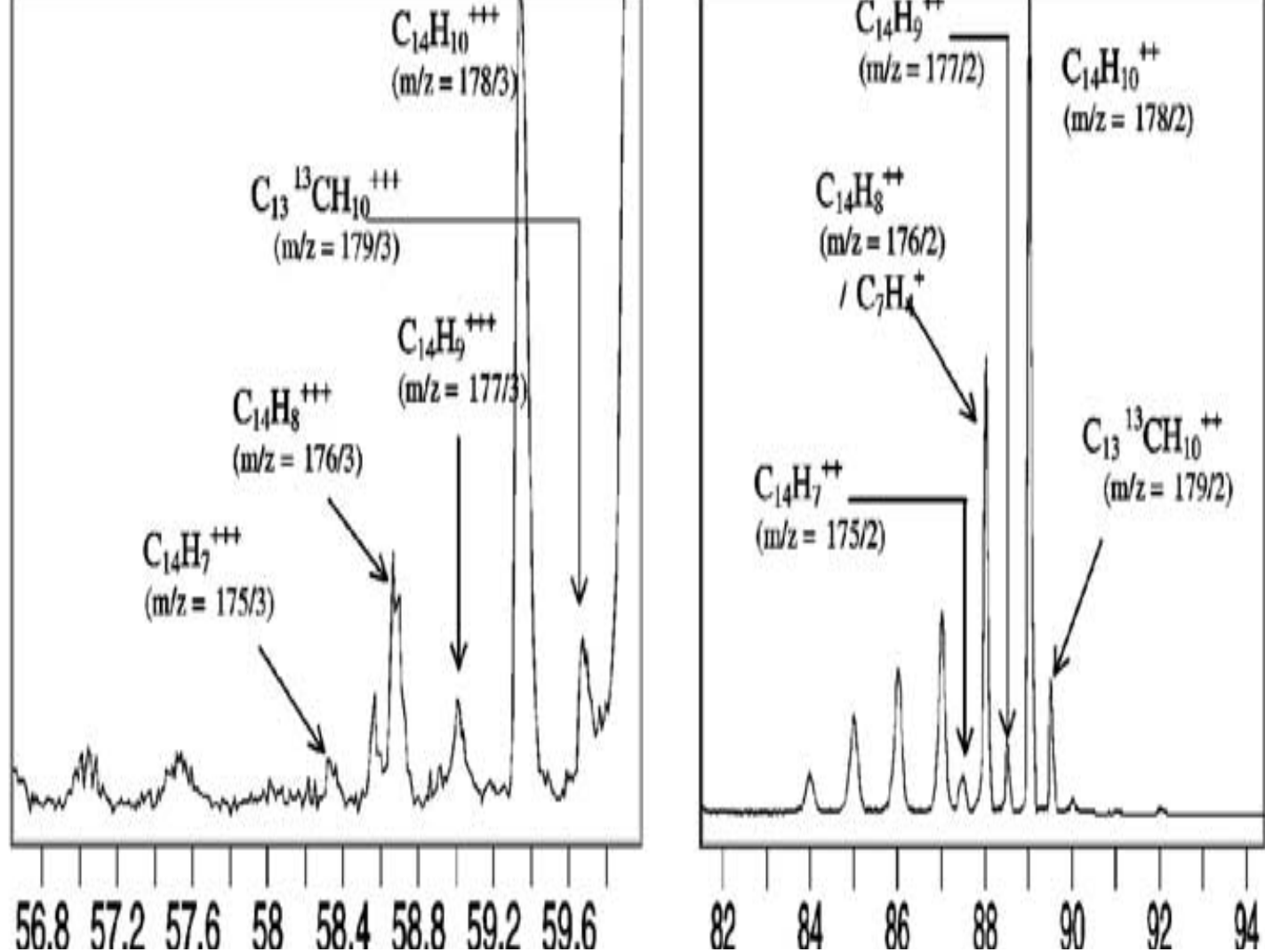


Fig. 2. A mass spectrum of anthracene ($C_{14}H_{10}$, $m = 178$) post-ionized with 800 nm, 80 fs laser light at an intensity of $2 \times 10^{15} \text{ W cm}^{-2}$. The parent mass is the base peak and doubly and triply ionized entities are clearly seen. The cation absorption spectrum is shown indicating the wavelength is resonant to some degree.

PAH分子(アントラセン)と α 粒子の衝突による分解の様子(質量分析)

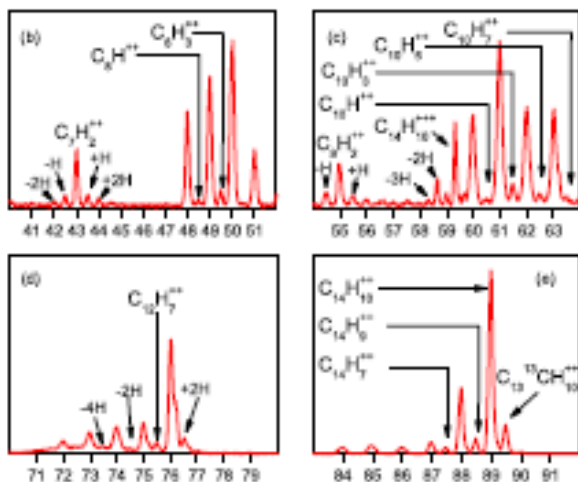
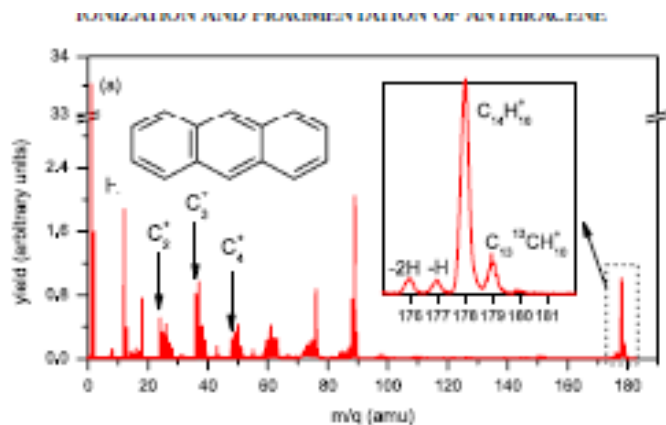


Figure 3. Same as Figure 2 but with emphasis laid on the formation of dications and trications.
(A color version of this figure is available in the online journal.)

Postma et al. *Astrophys. J.*
708 (2010) 435

衝突による生成物の質量分析
イオンでないと見えない
中性のもの \rightarrow イオン化して検知

GANIL (Grand Accélérateur National d'Ions Lourds)

- 重イオン加速器
- 多価イオンのイオン源 + 加速器



フランス
ノルマンディー地方

Collisions of PAH molecules and PAH cluster with ions

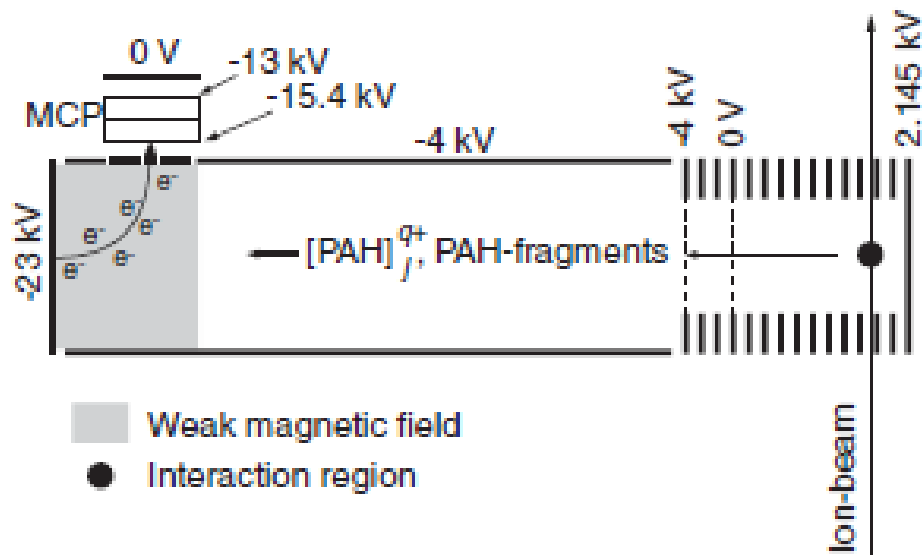


FIG. 1. Schematic of the time-of-flight mass spectrometer used in the experiment. The ion beams, 22.5-keV He^{2+} and 360-keV Xe^{20+} , were pulsed in 1- μs -long pulses. The extraction field was switched on 0.1 μs after the passage of the beam pulse (see text).

衝突速度 $v = 10^6$ (m/s)

CAENでの多価イオン衝突の実験の 対象物質

1 希ガス

2 PAH

3 フラーレン

4 生体高分子

およびこれらのクラスター

原子物理学としての興味

天体物理

放射線と生体に対する影響

環境科学

ナノ機能性物質

多価イオンの特徴

クーロン場が強い

比較的遠い衝突でも

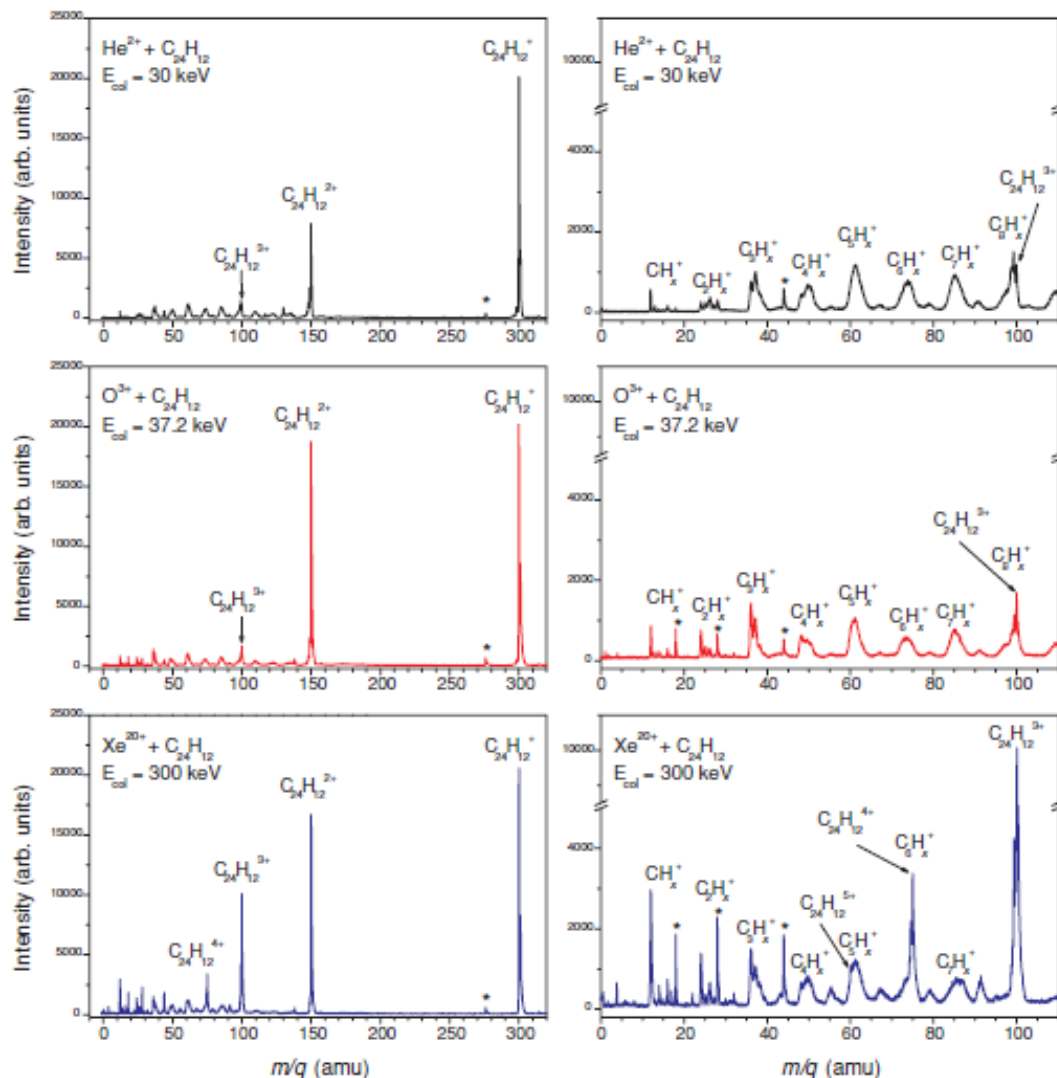
電子移行→

多価に帯電した分子

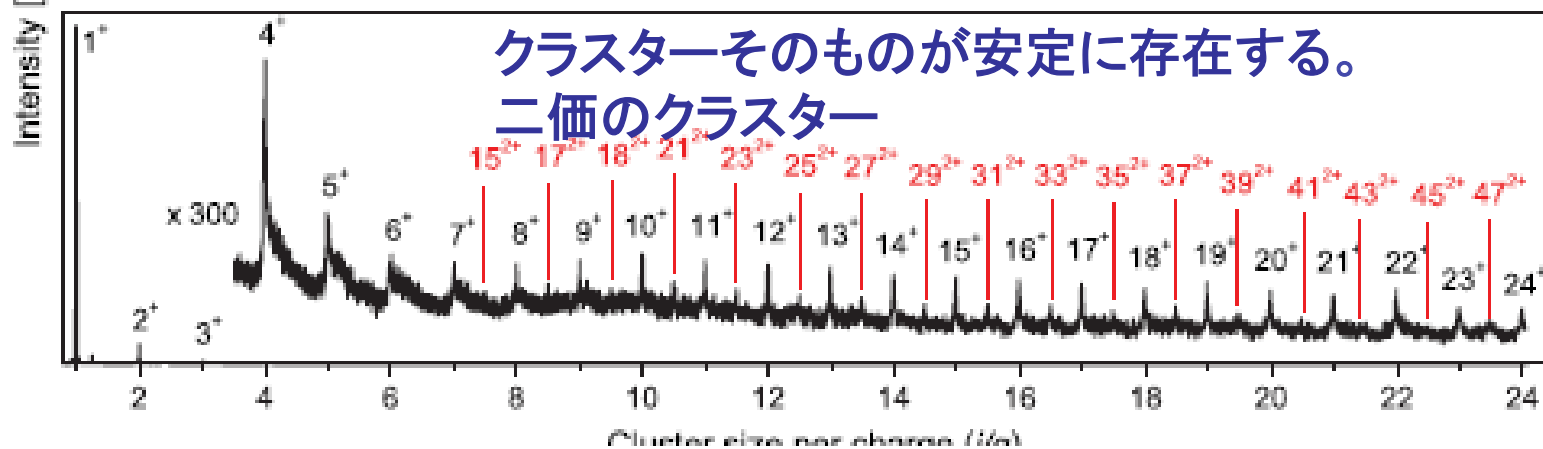
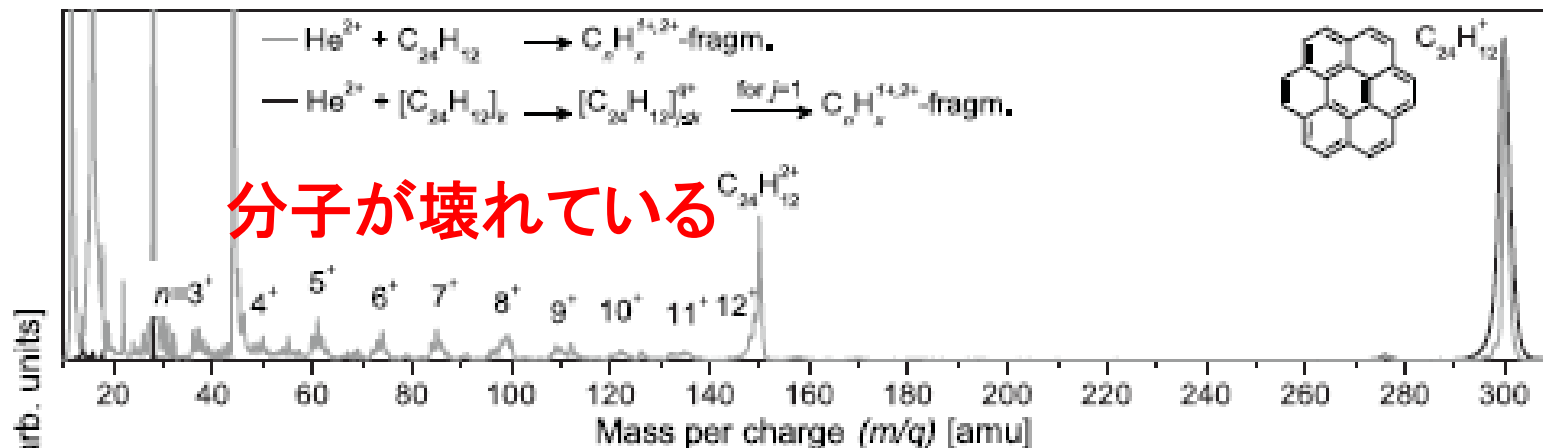
クラスター

クーロン爆発

多価イオンとPAH分子の衝突



コロナンクラスターと ${}^3\text{He}^{2+}$ の衝突による 分解生成物



アントラセンクラスターと荷電粒子の衝突

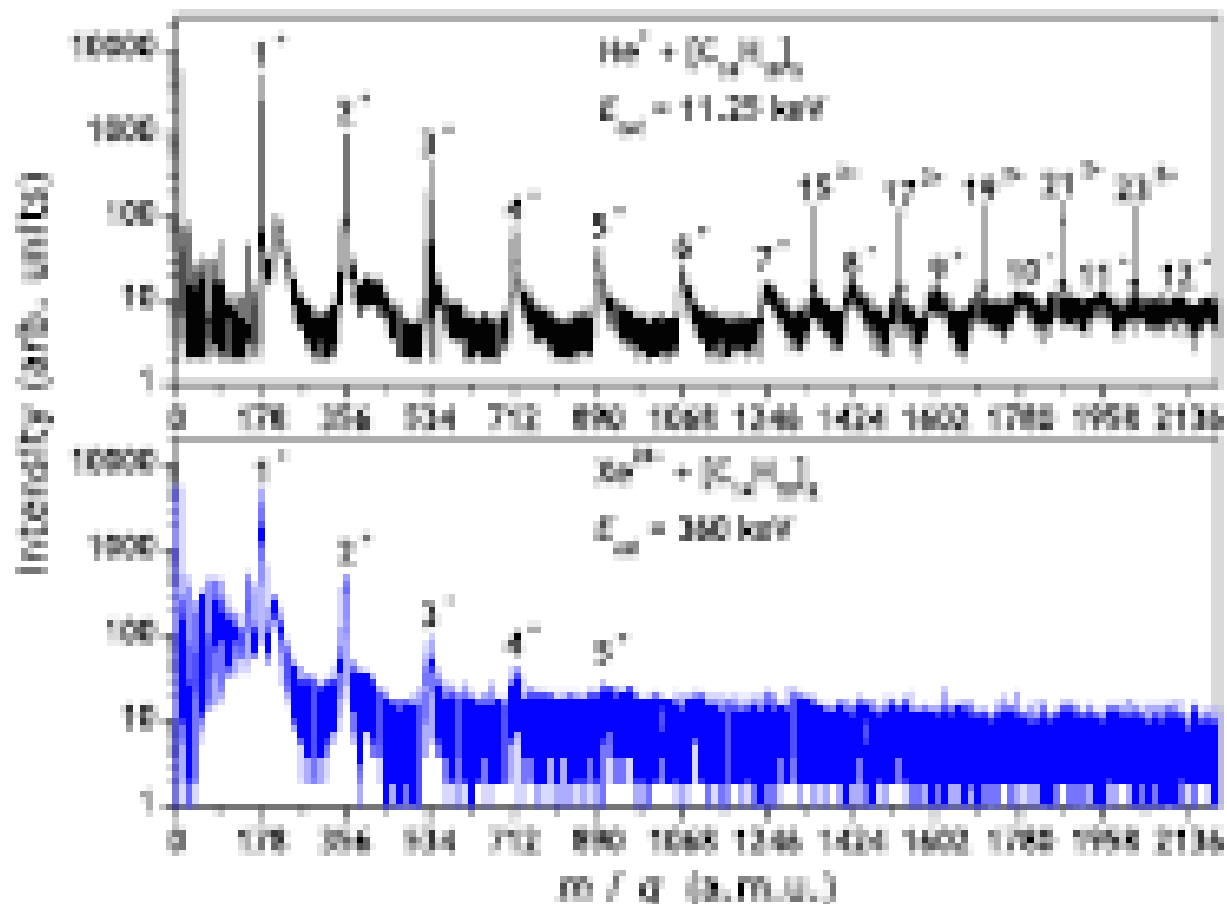


Fig. 3. Mass-to-charge spectra of cationic clusters $[C_{18}H_{12}]_n^{q+}$ produced by collisions of He⁺ (top panel) and Xe²⁰⁰⁺ (bottom panel) with neutral anthracene clusters $[C_{18}H_{12}]_n$ at the same velocity ($v \approx 0.4$ a.u.), with collision energies of 11.25 and 360 keV, respectively.

実験の解析 衝突に2種類

1 近い衝突 (イオンと分子が直接接触れる)

電子移動+エネルギー(運動量)移動

イオンが直接原子をはじく

PAHクラスター、PAH分子ともに壊れる。

C₂H単位

2 遠い衝突 (イオンと分子が直接は触れない)

電子移動のみ起こる。Soft detachment

(1)分子が壊れる

(2)分子は壊れず、クラスターが壊れる

(3)クラスターは壊れない。

多価に帯電したクラスターの生成

多価に帯電したクラスターの安定性と分解過程



多価に帯電したクラスターの安定性:
安定に存在できる最小のサイズ(原子数)が存在する。

臨界サイズ (critical size)

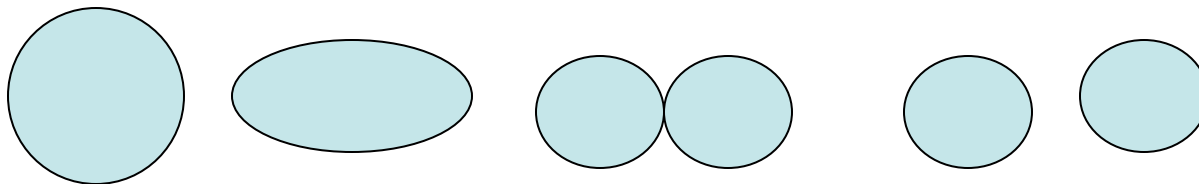
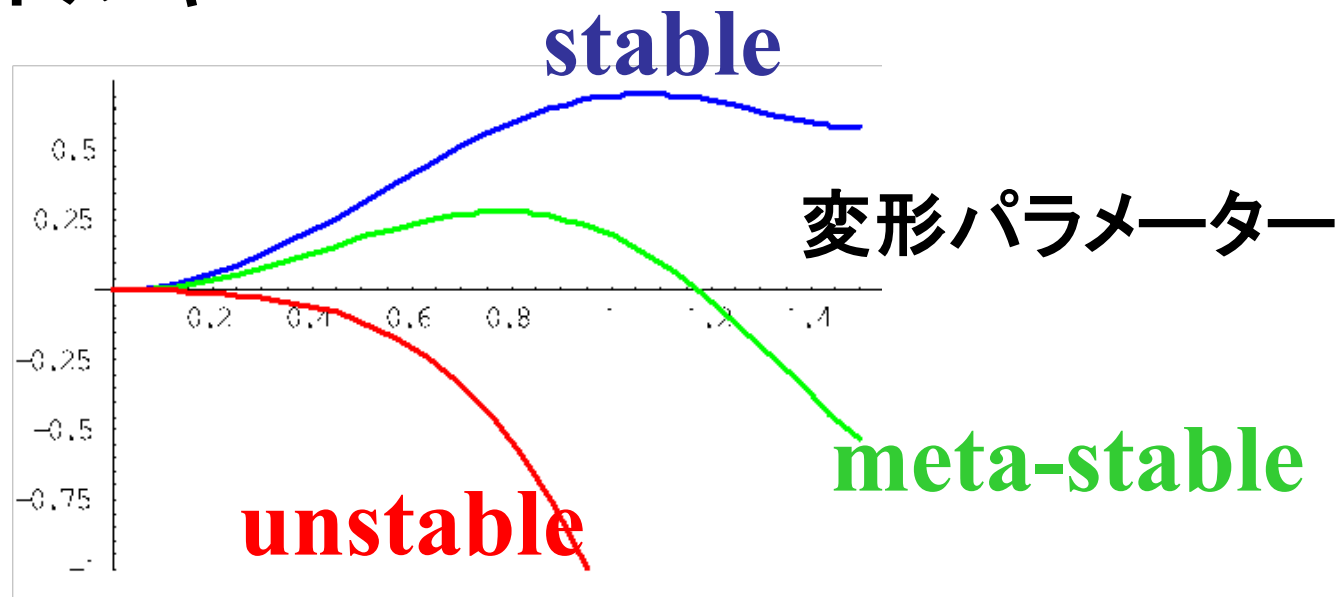
出現サイズ (appearance size)

$n < n_c(z)$ 自動的に分解 (クーロン分解)

$n > n_c(z)$ クラスターの内部エネルギーが高ければ分解する。

クラスターの変形と分裂

エネルギー



Appearance size の計算法 (液滴模型)原子核分裂で用いられる手法

- クラスタ A_n^{z+} が安定であるための必要条件
- すべての崩壊チャンネルについてエネルギー障壁が存在する。

- $E_b > 0$ すべての k, m



最低の n for given z

鞍点のエネルギーを評価

全エネルギー = 表面エネルギー + クーロンエネルギー

フラーレンの多価イオンクラスターの出現サイズ

- ‘クラスター’のクラスター
- $(C_{60})_n^{z+}$
- フラーレンクラスターの生成
- +原子多価イオンとの衝突 (Xe^{20+})
(soft attachment)
- small critical size $n_c(z)$
(安定な最小のサイズを計算し実験と比較した)

液滴模型と原子配置の補正を入れた計算を行った。

フラーレンクラスターの構造

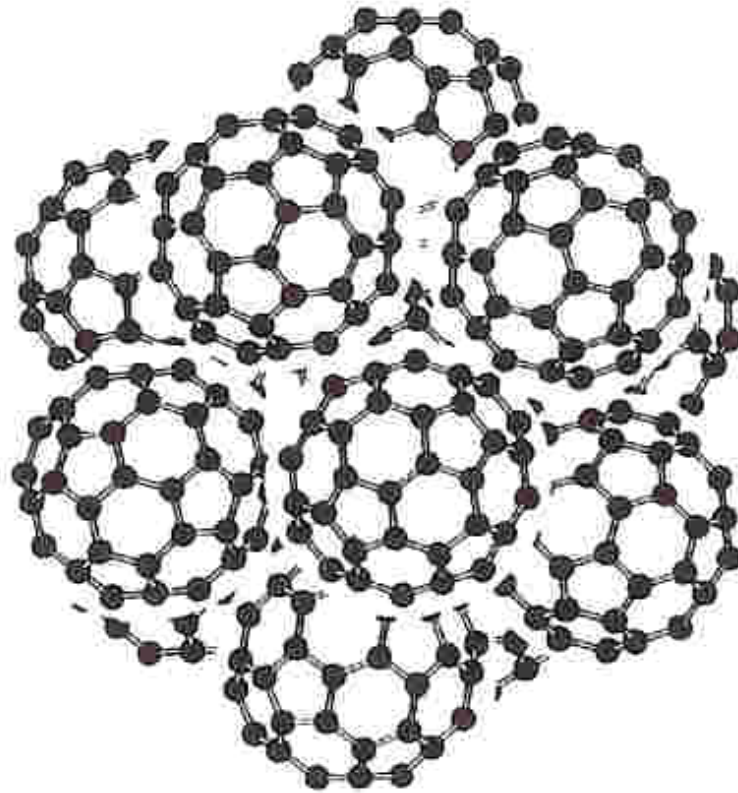
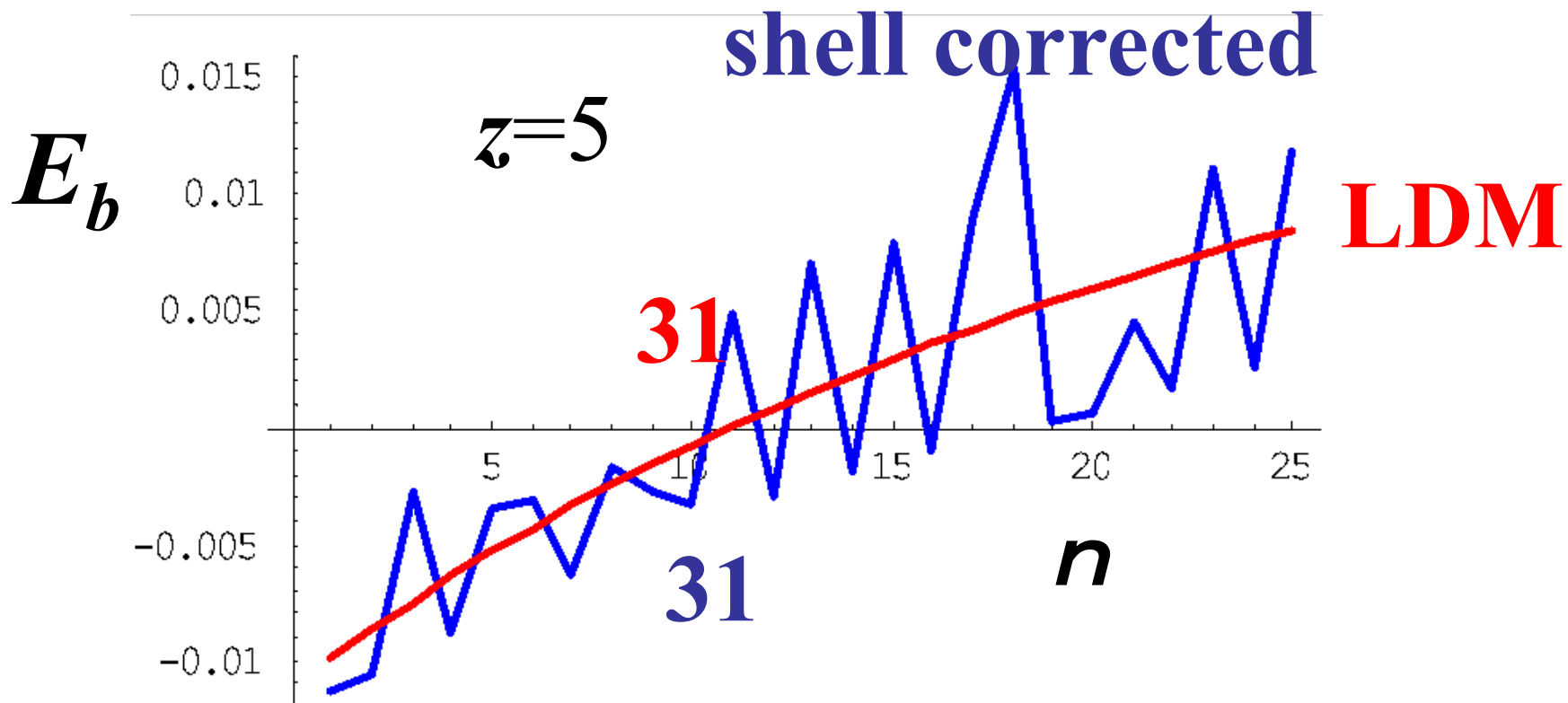


FIG. 1. The icosahedral cluster $(C_{60})_{13}$.

$(C_{60})_n^{5+} \rightarrow C_{60}^+$ のエネルギーバリア

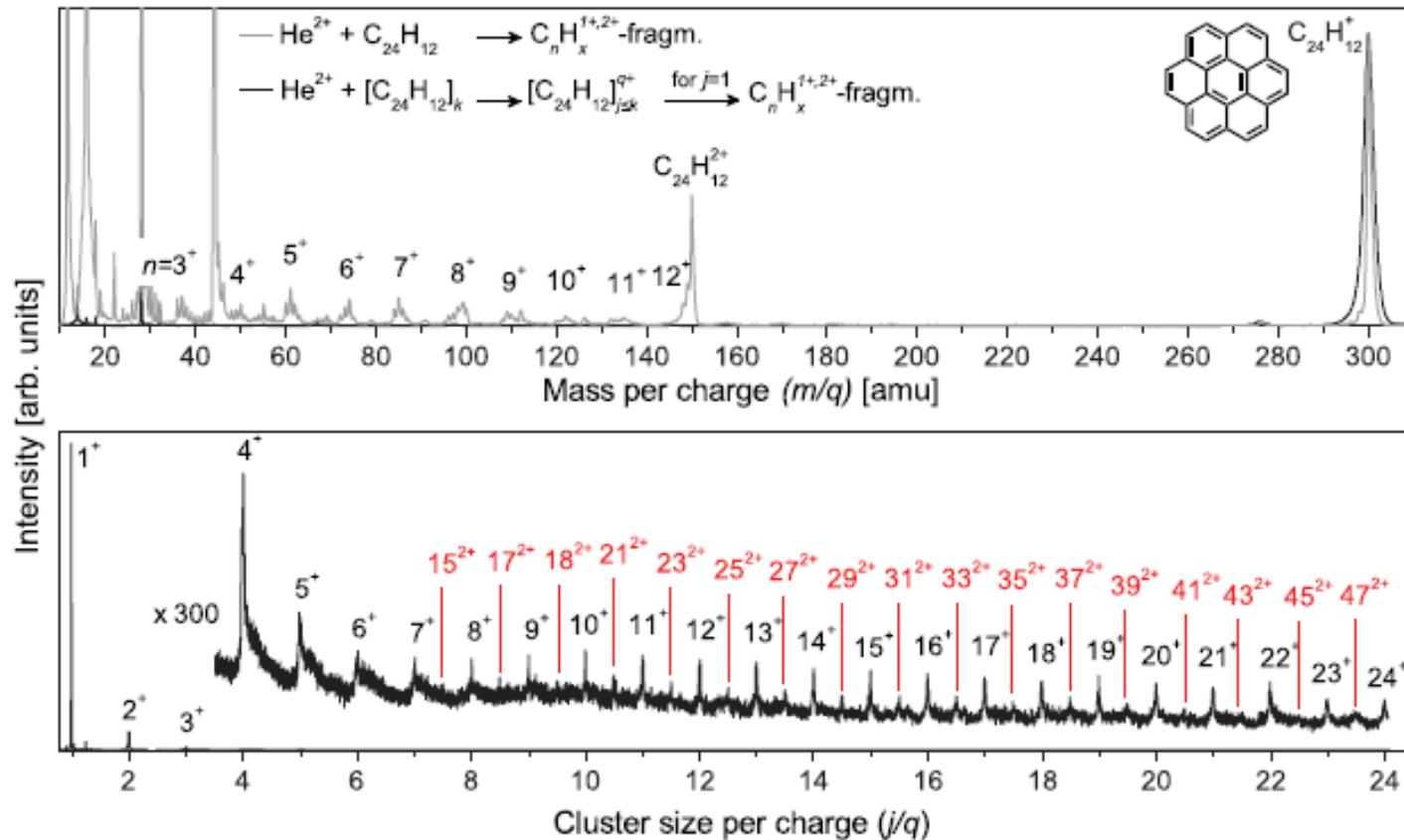


Shell effects; weak but exists!

Critical Sizes for $(C_{60})_n^{z+}$

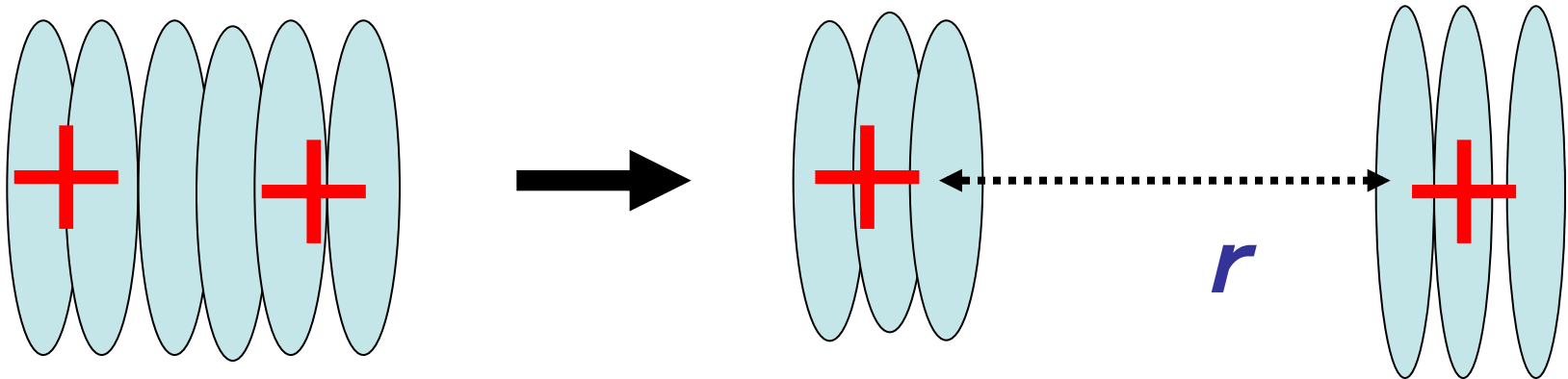
z	Present		Exp
	S.C.	(LDM)	
2	7	(9)	5
3	13	(15)	11
4	23	(23)	22
5	31	(31)	33
6	38	(42)	---

(coronene)_n²⁺
exists for n ≥ 15 !



H. A. B. Johansson et al. Phys. Rev. A **84**, 043201 (2011)

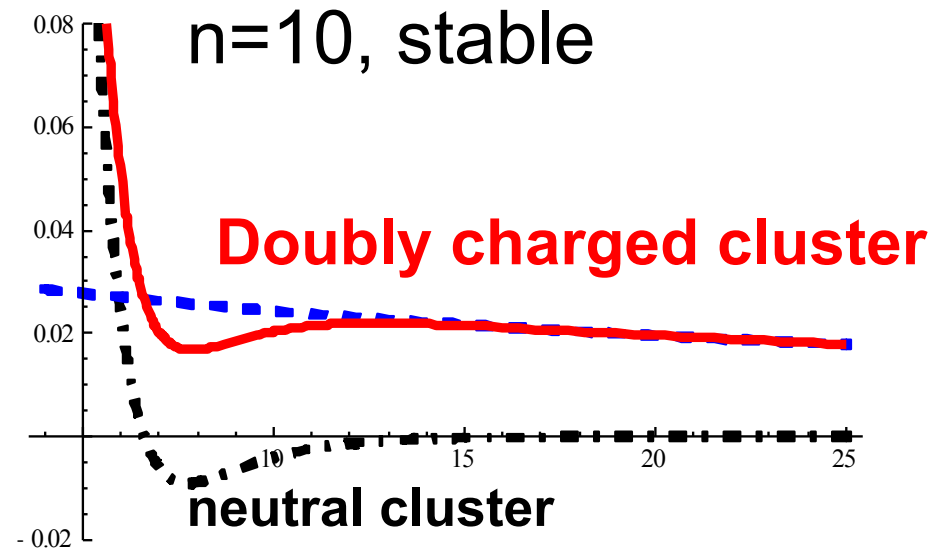
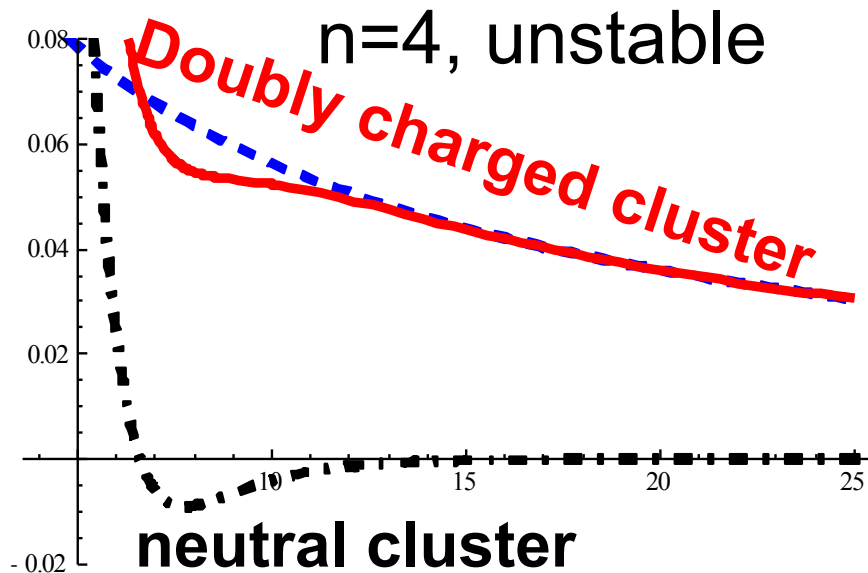
層状構造をなす PAH Clustersの分裂モデル



Potential for fragmentation

$$V_{\text{tot}}(r) = V_{\text{Morse}}(r) + V_{\text{coulomb}}(r)$$

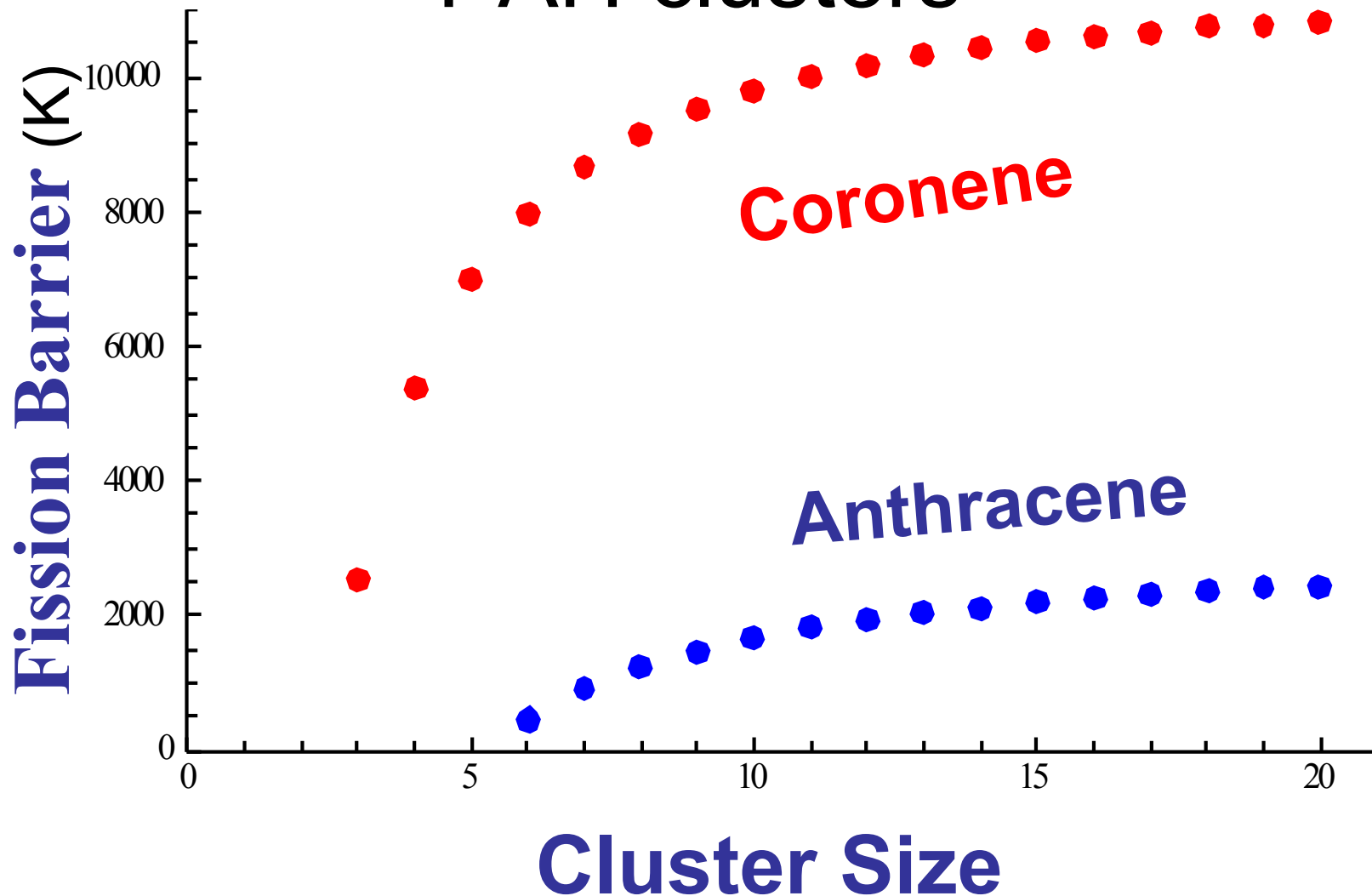
全体のポテンシャル = 引力部分 + 斥力部分



r (interlayer distance)

r (interlayer distance)

Temperature dependence of appearance size for doubly charged PAH clusters



計算と実験との比較

Appearance sizes for $(\text{PAH})_n^{2+}$

PAH	実験	層状 モデル	液滴模型
Benzene	23	9	13 (11)
Anthracene	15	6	6 (6)
Coronene	15	3	3 (3)

現状

- $(\text{PAH})_n^{2+}$ クラスターが安定に存在しうる最小のサイズ(n)を求めた。PAH=アントラセン、コロネン
- 計算と実験の間に大きな差
- 食い違い ベンゼン環の個数が多いほど顕著
- ベンゼン < アントラセン < コロネン
- 食い違いの原因 不明
- 実験の精度？ 温度効果？

高橋康先生のお言葉

理論と実験が合わなくてもがっかりしない。

あったからといって安心しない。

今後の目標

- PAH分子、PAHクラスターとイオンの衝突分解機構の解明(近い衝突を含めて)
- 宇宙空間でのPAH分子およびPAHクラスターの生成および分解機構
- 何を研究したら有意義か？
- 天文学研究者からのご要望、ご助言をいただければ幸いです。

Thank you for your attention !