分光実験と量子化学計算による星間分子の電子遷移波長の推定

東京理科大学
荒木光典

IQCE量子化学探索講演会2015
11月29日（日）

生命のものになった
最初の有機物は
何処から来たのか？

有機物の故郷を覗いてみたい

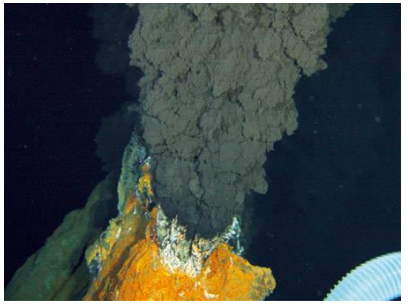
彗星による有機物の持ち込み
地球上における生成量の1000倍

Table 6. Major sources (in kg yr^{-1}) of prebiotic organic compounds in the early Earth.

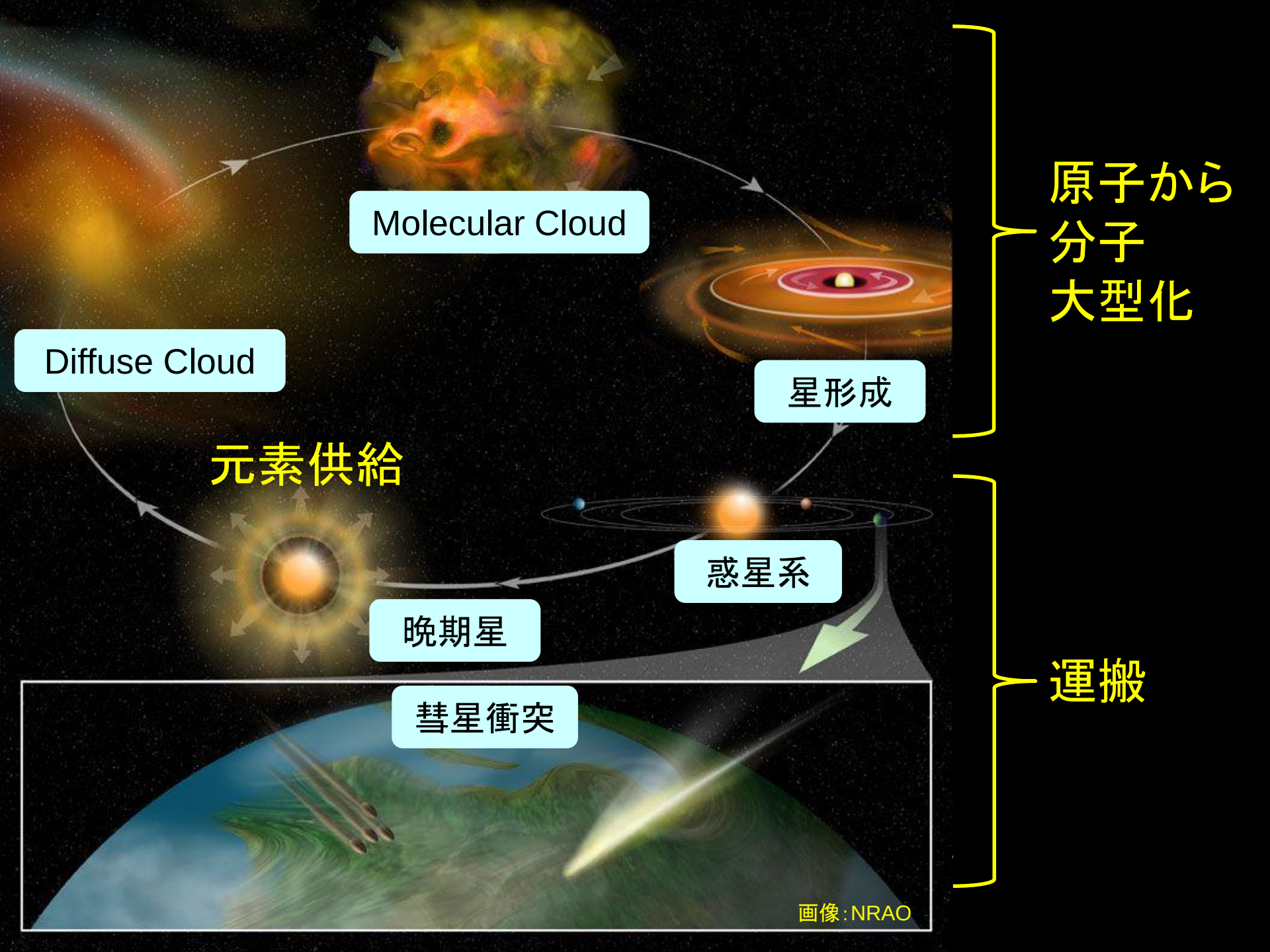
Terrestrial sources	(kg yr^{-1})[a]
UV photolysis[b]	3×10^8
Electric discharge [c]	3×10^7
Shocks from impacts[d]	4×10^2
Hydrotheraml Vents[e]	1×10^8
Extraterrestrial sources[f]	(kg yr^{-1})[a]
IDP's 惑星間塵微粒子	2×10^8
Comets	1×10^{11}
Total	10^{11}

雷

熱水噴出孔

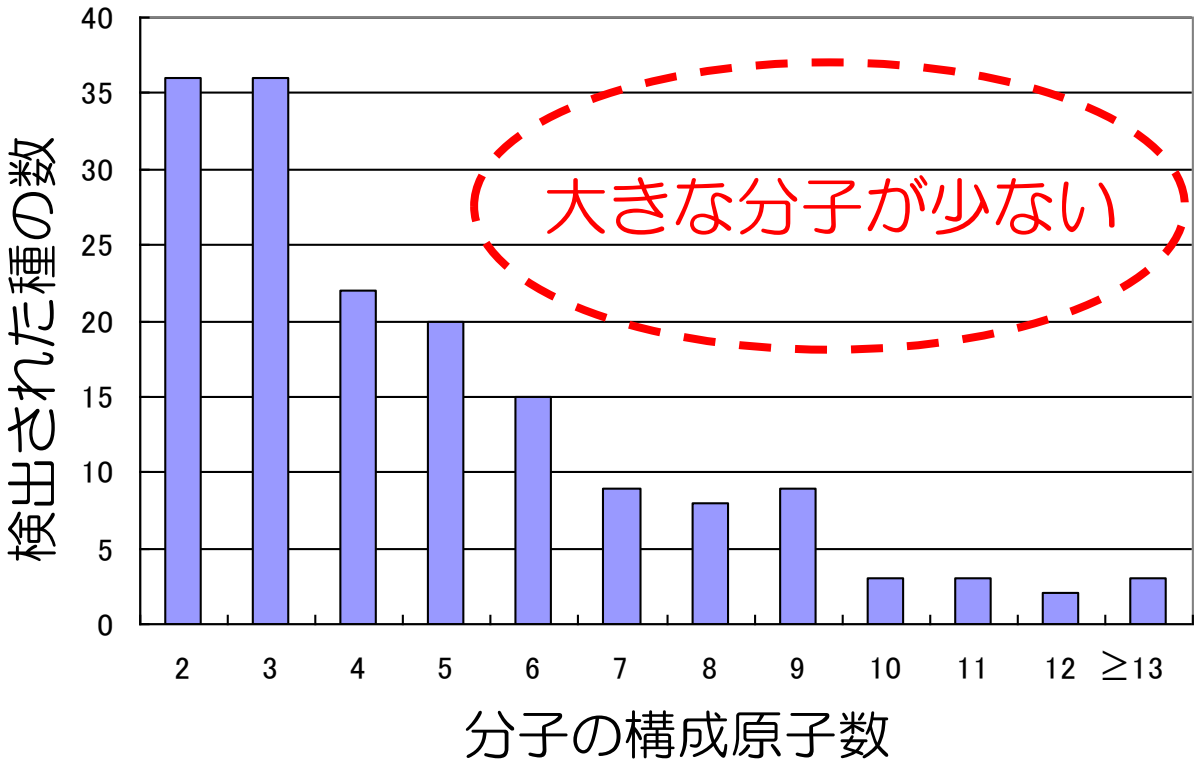


Astrophysical and astrochemical insights into the origin of life
Ehrenfreund et al., *Rep. Prog. Phys.* 65 (2002) 1427–1487


Molecular Cloud
Diffuse Cloud
星形成
元素供給
惑星系
晩期星
彗星衝突
原子から
分子
大型化
運搬
画像：NRAO

これまでに検出された星間分子:　183

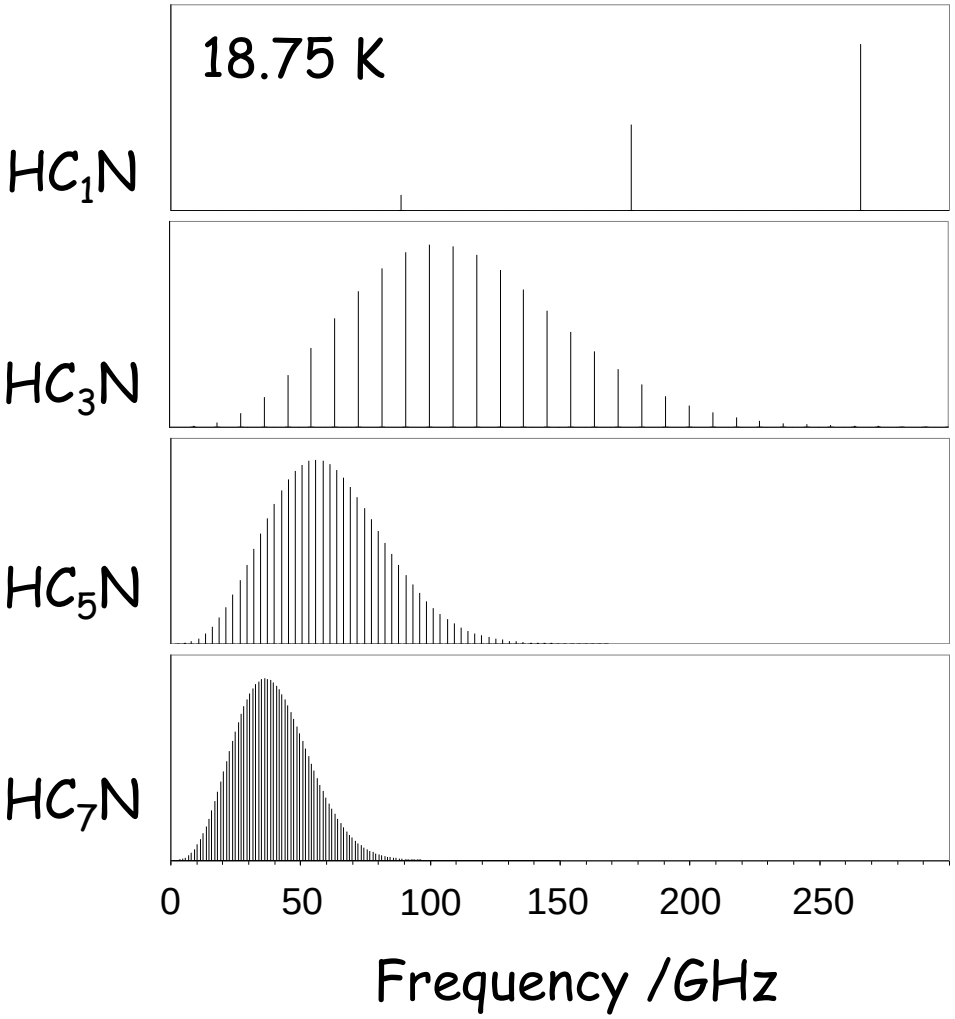
ほとんど電波で発見



- 大きな分子
  - 回転遷移が増加
  - 一本当たり弱く

東京理科大学　星間分子リスト　検索

分子のサイズと回転遷移



サイズ → 大

周波数 → 低

回転遷移の数

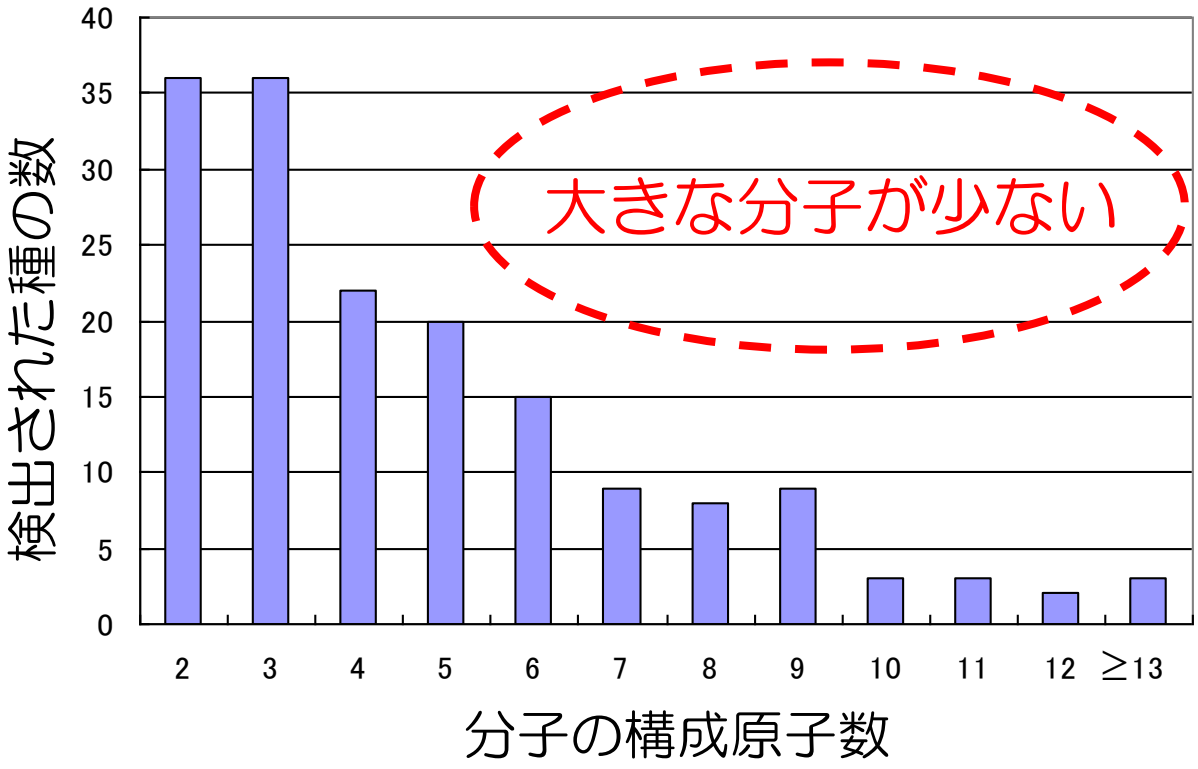
→ 増加

回転遷移1本当たりの強度

→ **弱くなる**

これまでに検出された星間分子:　183

ほとんど電波で発見

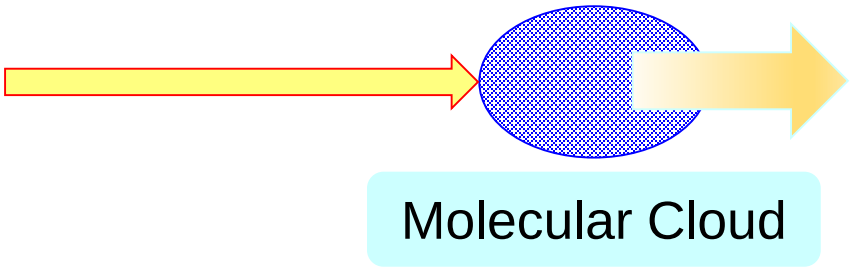


- 大きな分子
  - 回転遷移が増加
  - 一本当たり弱く

検出されている星間分子は極一部

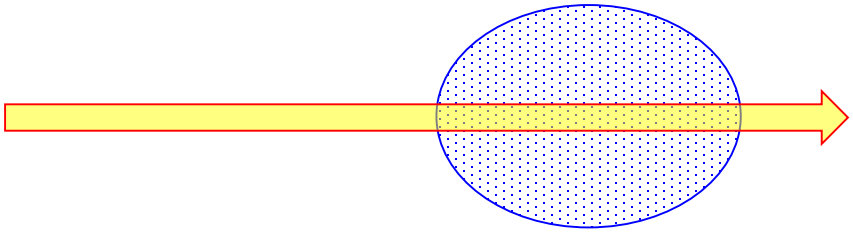
東京理科大学　星間分子リスト　検索

Molecular Cloud -> Diffuse Cloud



Molecular Cloud

電波で観測
回転遷移

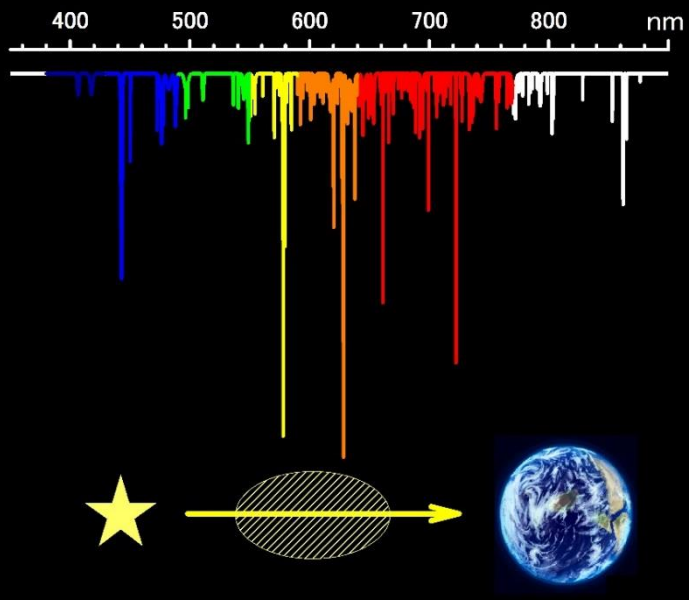


Diffuse Cloud

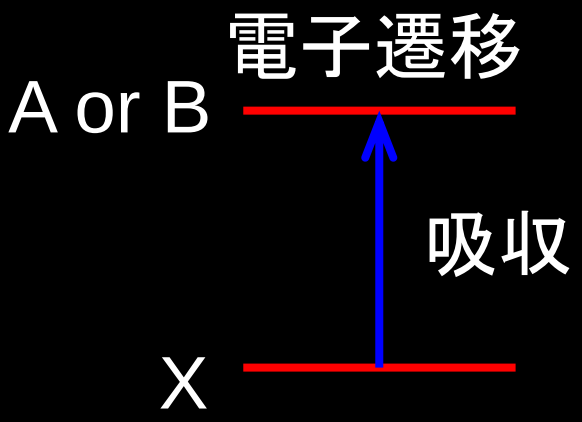
可視光で観測
電子遷移

- 大きな分子
  - 回転遷移が増加
  - 重なって見える（分裂しない）
  - 大きな分子でも見える

Diffuse Interstellar Bands (DIBs)



星間物質（分子）による吸収線
～600本

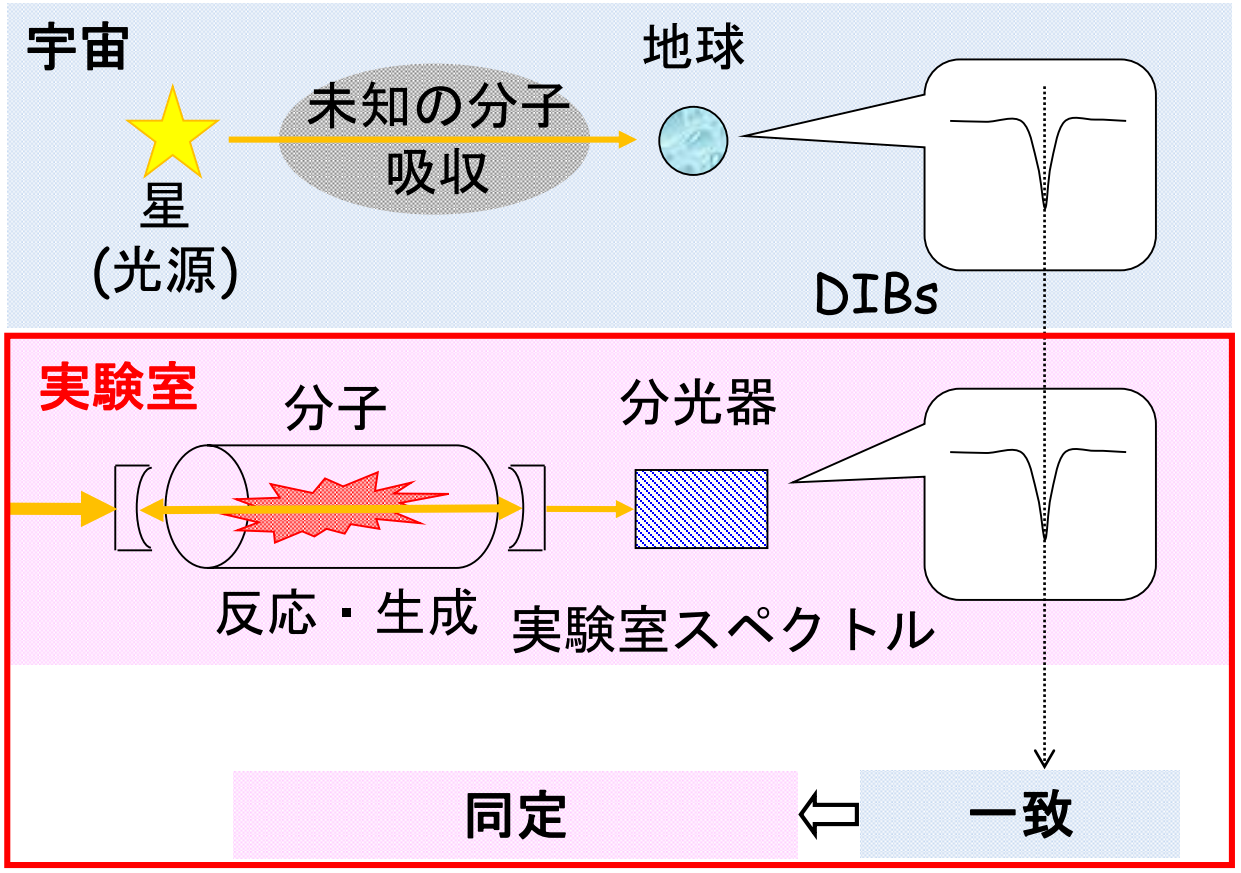


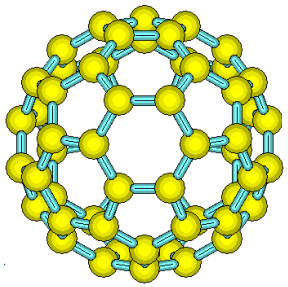
- 可視～近赤外(線幅：1-100 cm^{-1})
- 1922年報告 → 候補分子の提案と淘汰
  - → 同定されていない(今年C_{60}^{+}同定)
  - → 100年のなぞ
  - → 化学組成（大きな分子）が未解明

DIBs の同定から、**宇宙の化学組成**を明らかにする

どうやって DIBs を同定するのか？

可視光領域の電子遷移

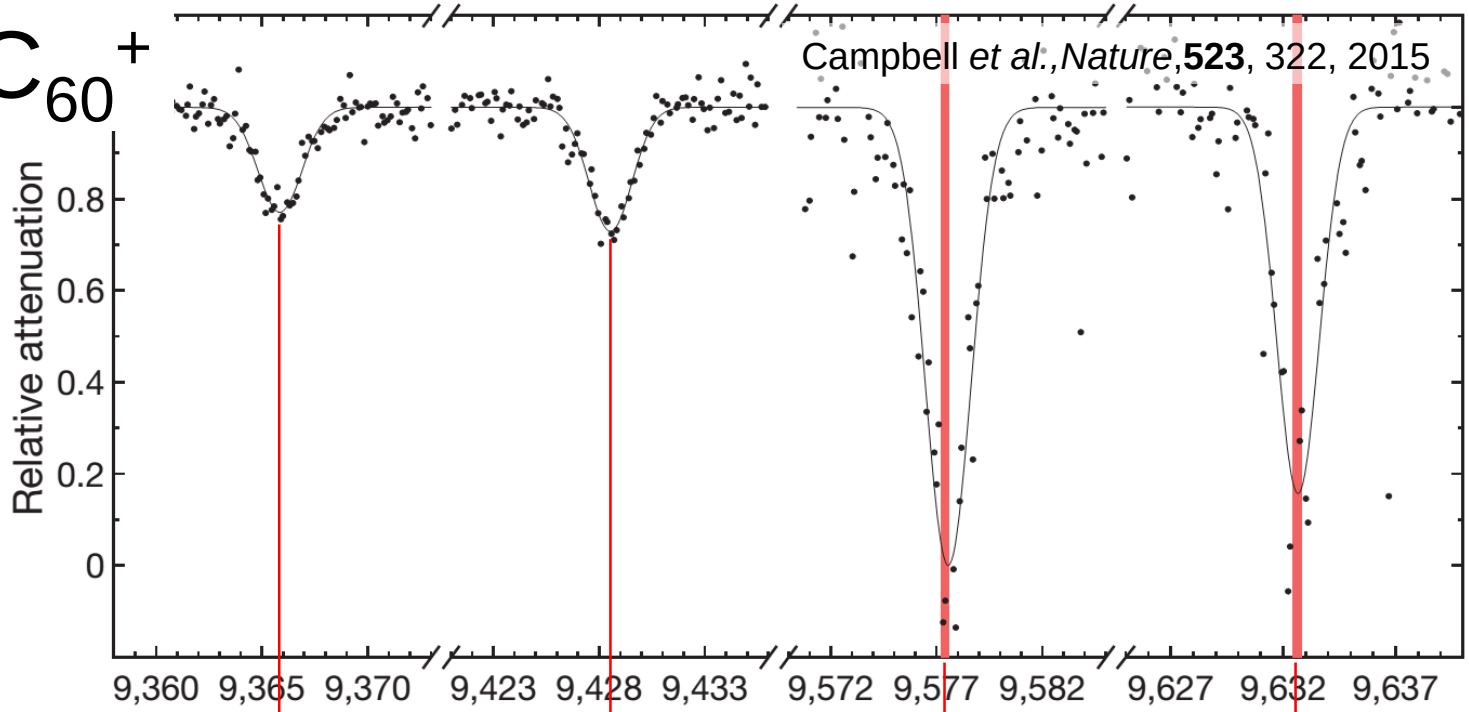


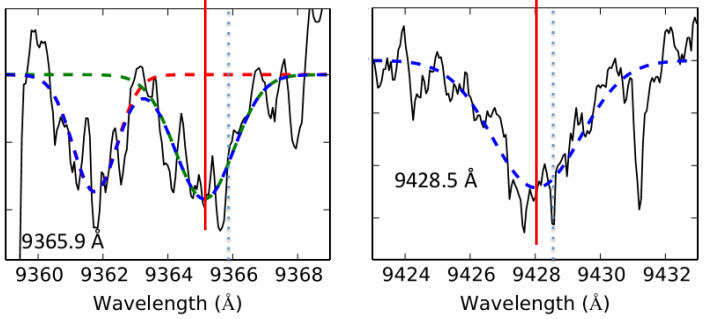


C_{60}^{+}

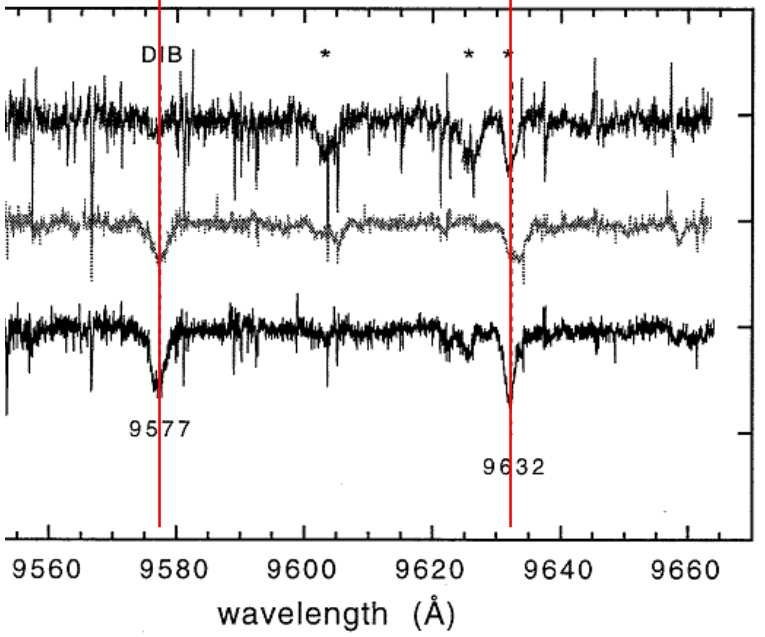
実験室

Diffuse Cloud





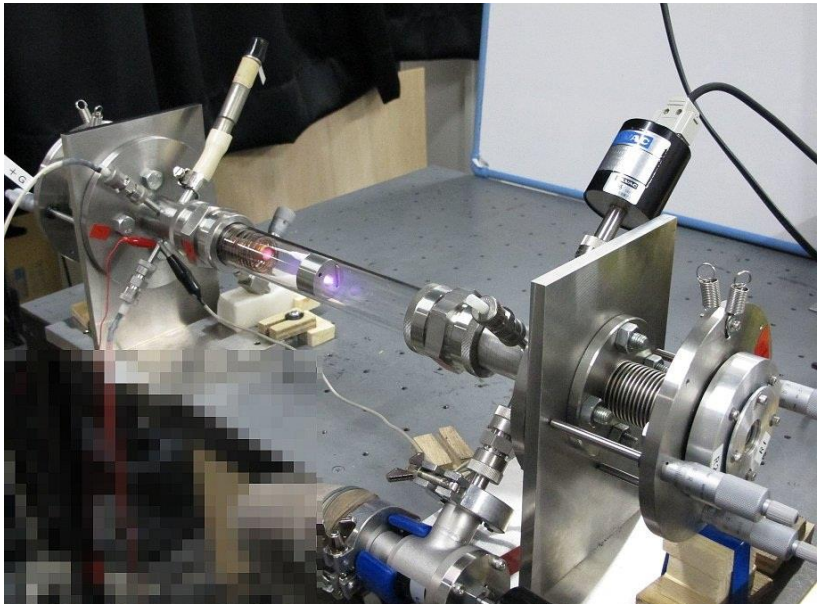
Walker et al., ApJ, 726,41,2011

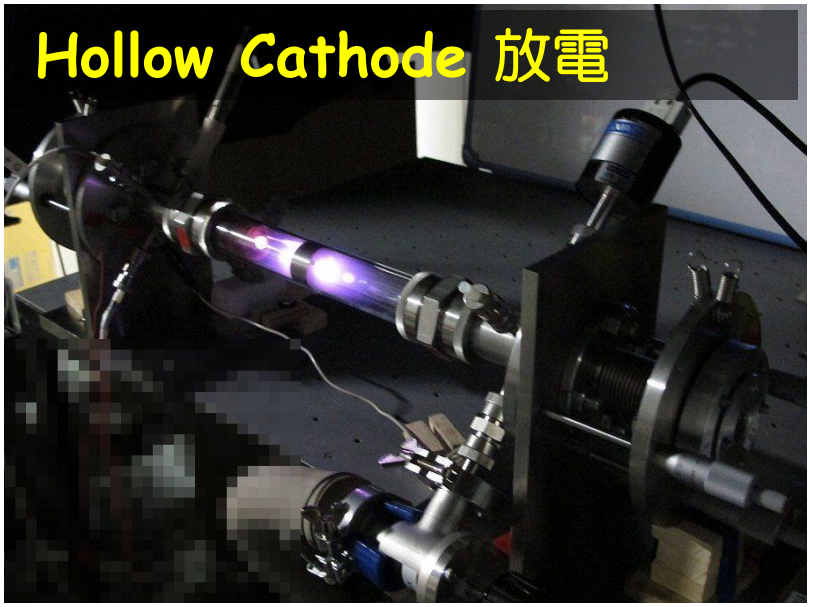


Jenniskens et al.,A&A, 327, 337-341,1997

一致には4~5桁の精度が必要

Cavity Ring Down 分光装置





パルス色素レーザー：線幅 0.2 cm^{-1}

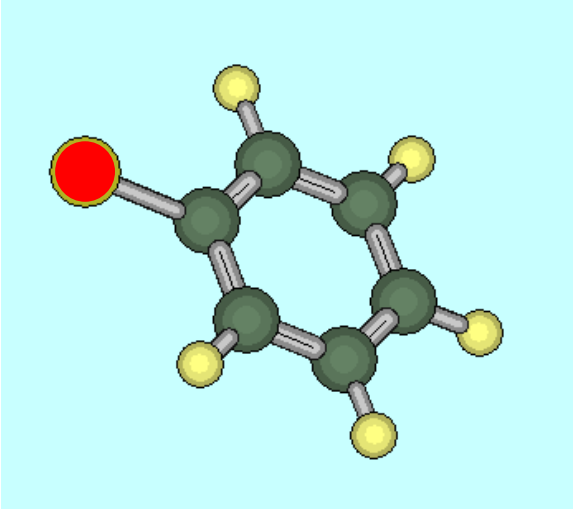
吸収スペクトル

- 多環芳香族化合物 (PAH)
- 星間分子の30%が酸素原子を含む

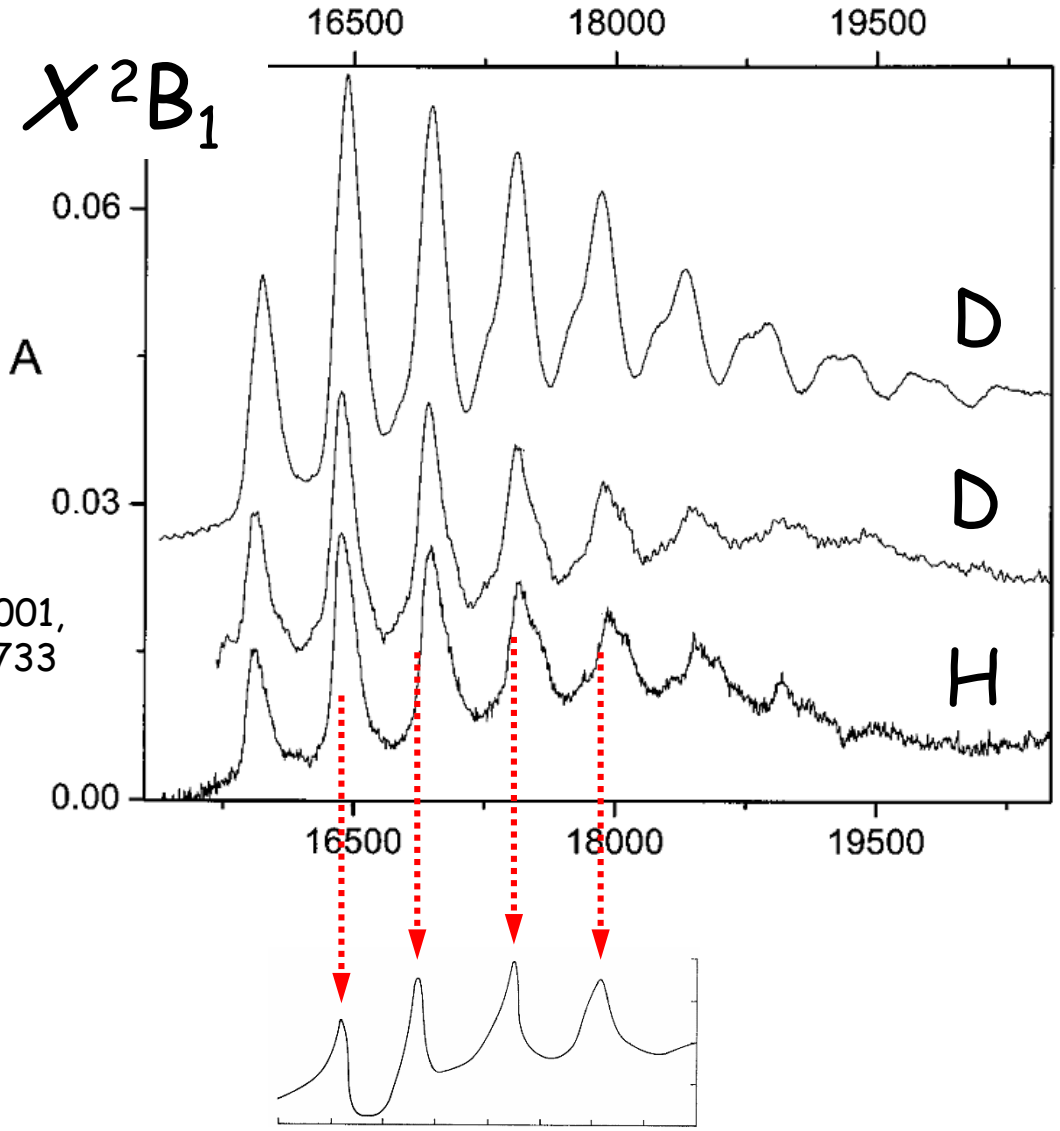
⇒ Benzene + 酸素原子

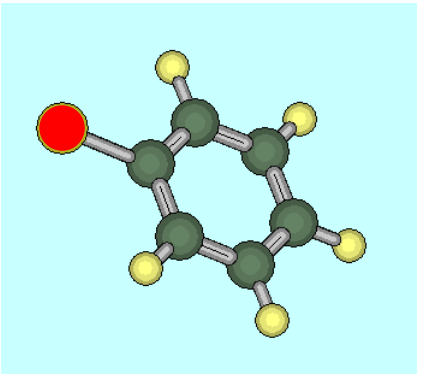
フェノキシラジカル C_6H_5O

ラジカル: 可視電子遷移 $B\,^2A_2$ <- $X\,^2B_1$



$B\,^2A_2 \leftarrow X\,^2B_1$





Radziszewski et al., 2001,
J. Chem. Phys., 115, 9733

matrix

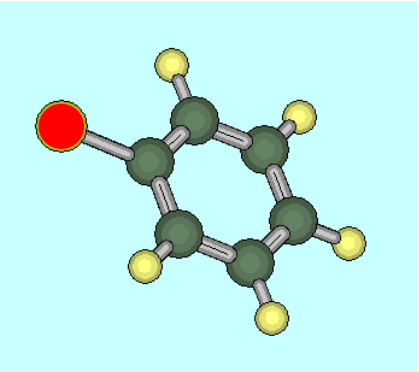
Ward, B., 1968,
Spectrochim. Acta,
Part A, 24, 813

gas

振動構造　未帰属
詳細な構造不明

⇨ Cavity Ring Down 分光

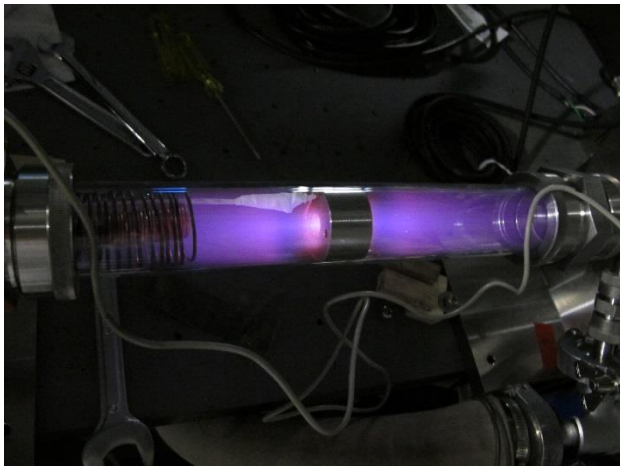
分子の生成



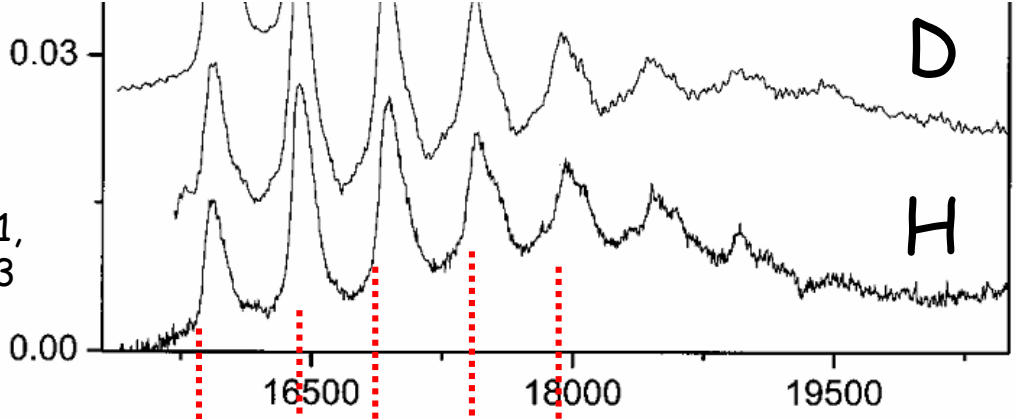
アニソール C_6H_5-OCH_3 (0.1 torr) + He(1.0 Torr)
フェノール C_6H_5-OH (0.1 torr) + He(1.0 Torr)

Hollow Cathode 放電

800 V

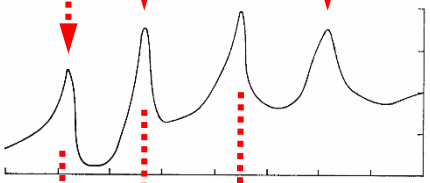


Radziszewski et al., 2001,
J. Chem. Phys., 115, 9733



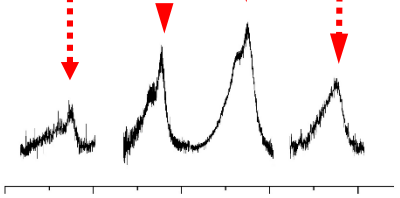
matrix

Ward, B., 1968,
Spectrochim. Acta,
Part A, 24, 813



gas

本研究



gas

アニソール C_6H_5-OCH_3
フェノール C_6H_5-OH

フェノキシラジカル　C_6H_5O

観測されたスペクトル

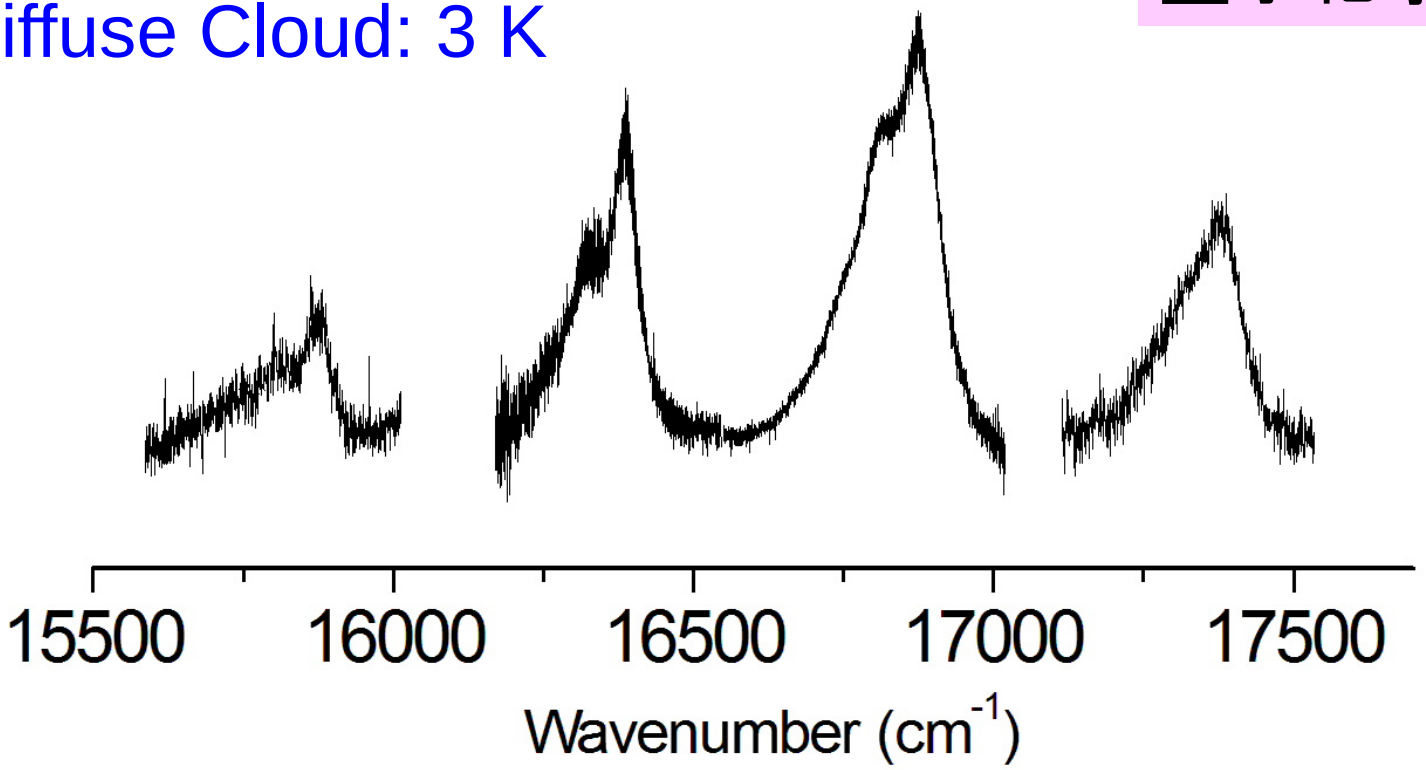
これがそのままDIBsになるのか？

実験室: 300 K

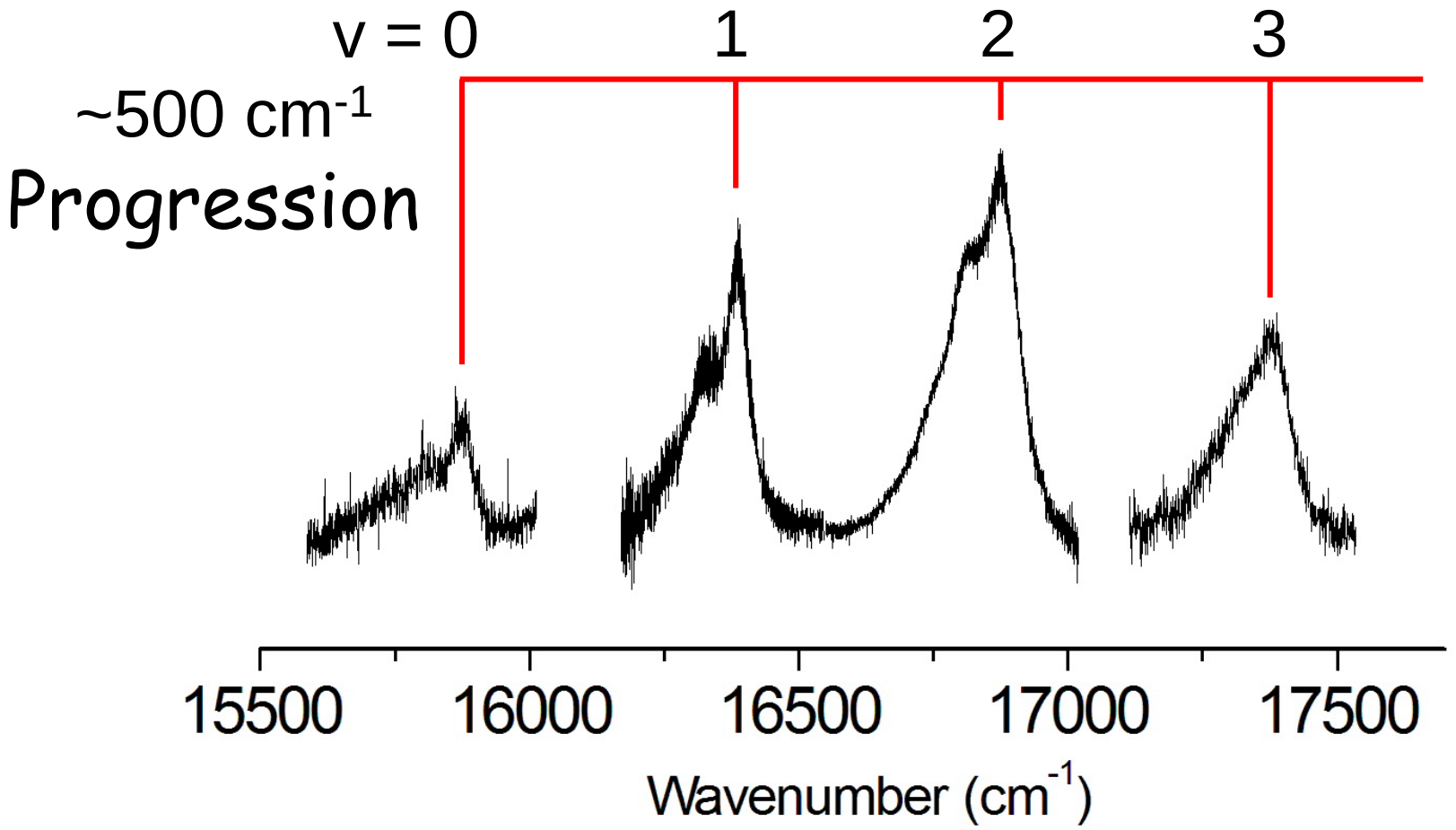
Diffuse Cloud: 3 K

帰属が必要

量子化学計算



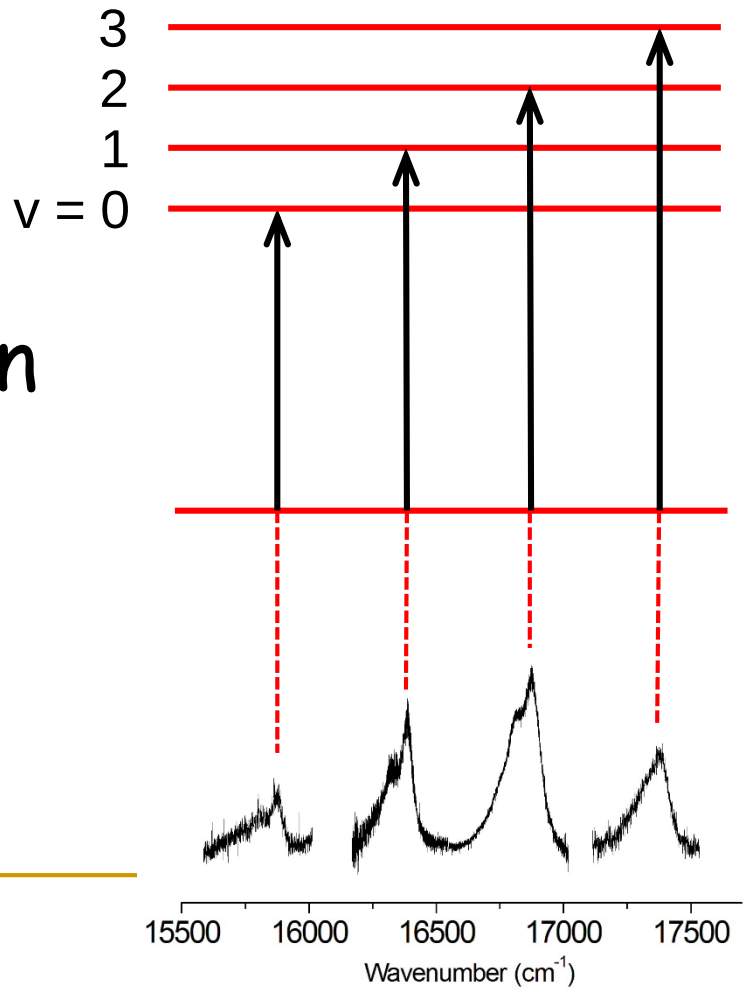
観測されたスペクトル


v = 0
1
2
3
~500 cm-1
Progression
15500
16000
16500
17000
17500
Wavenumber (cm-1)

観測されたスペクトル

振動
500 cm^{-1}

Progression

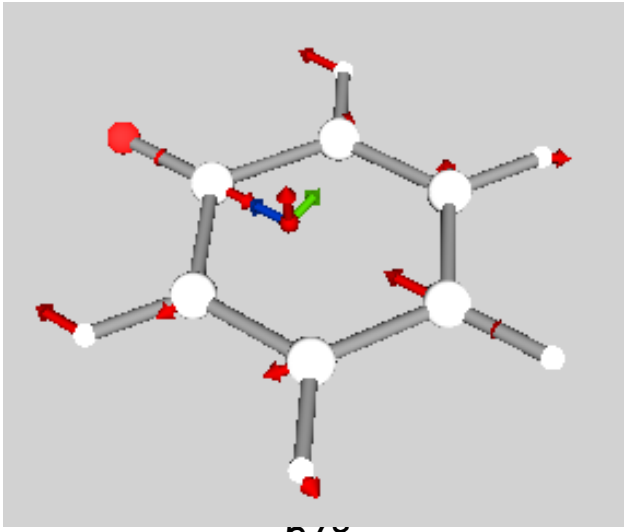


B　電子励起状態

X　基底状態

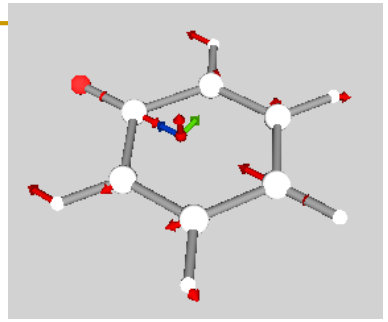
B 励起状態の振動計算
TD-B3LYP/cc-pVTZ, Gaussian 09W

Mode Number	Symmetry	Frequency (cm^{-1})	Mode Number	Symmetry	Frequency (cm^{-1})
1	a_1	3108	15	b_1	954
2		3077	16		831
3		3055	17		743
4		1547	18		511
5		1521	19		399
6		1372	20 (10b)		94
7		1137	21		
8		1005	22		
9		945	23		
10		786	24		
11 (6a)		**501**			
12	a_2	946	26		
13		808	27		
14		322	28		
			29		578
			30		419



振動構造

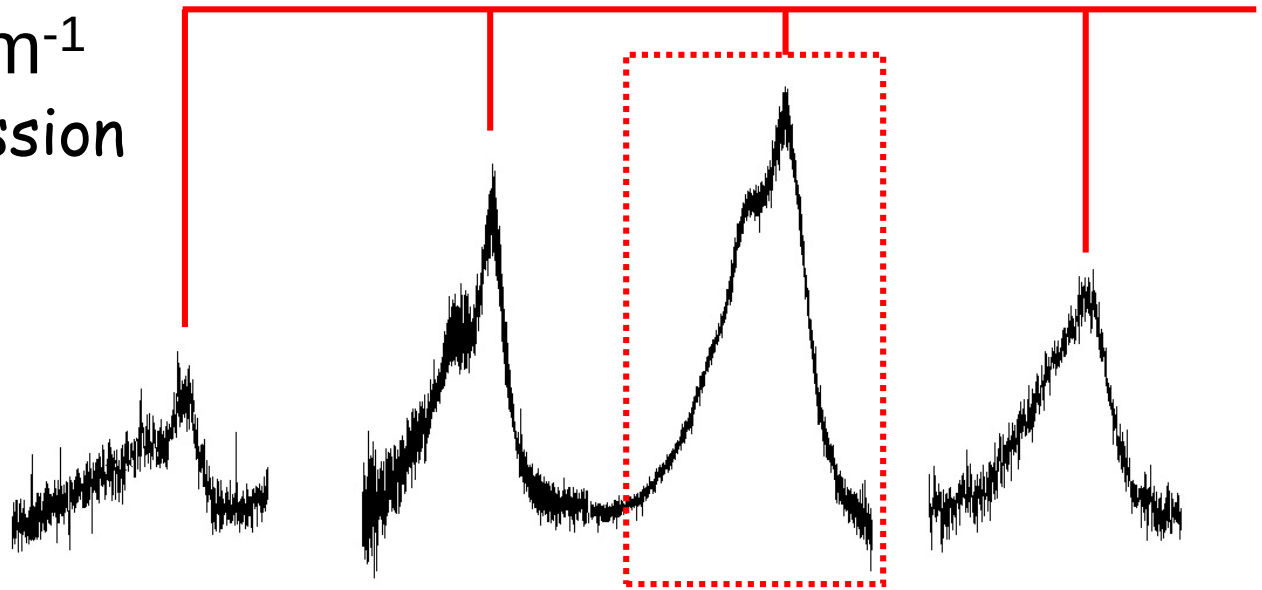
回転構造？



v = 0　1　2　3

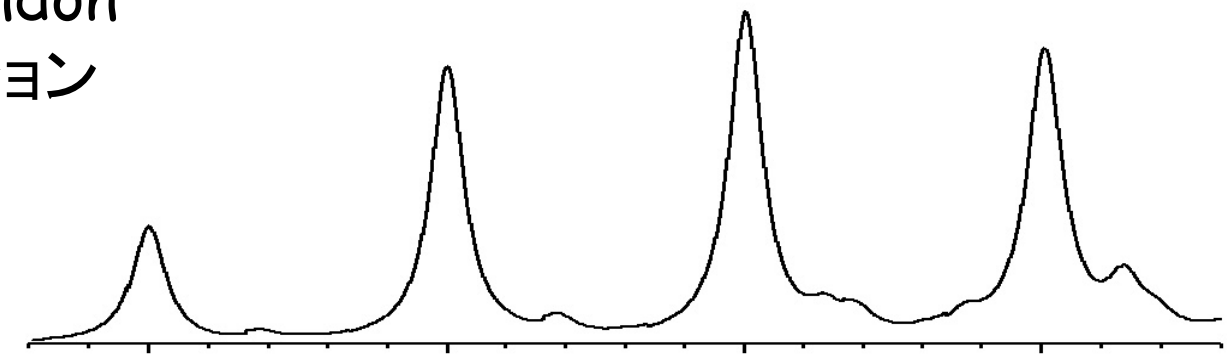
~500 cm^{-1}

6a Progression



Franck-Condon
シミュレーション

6a



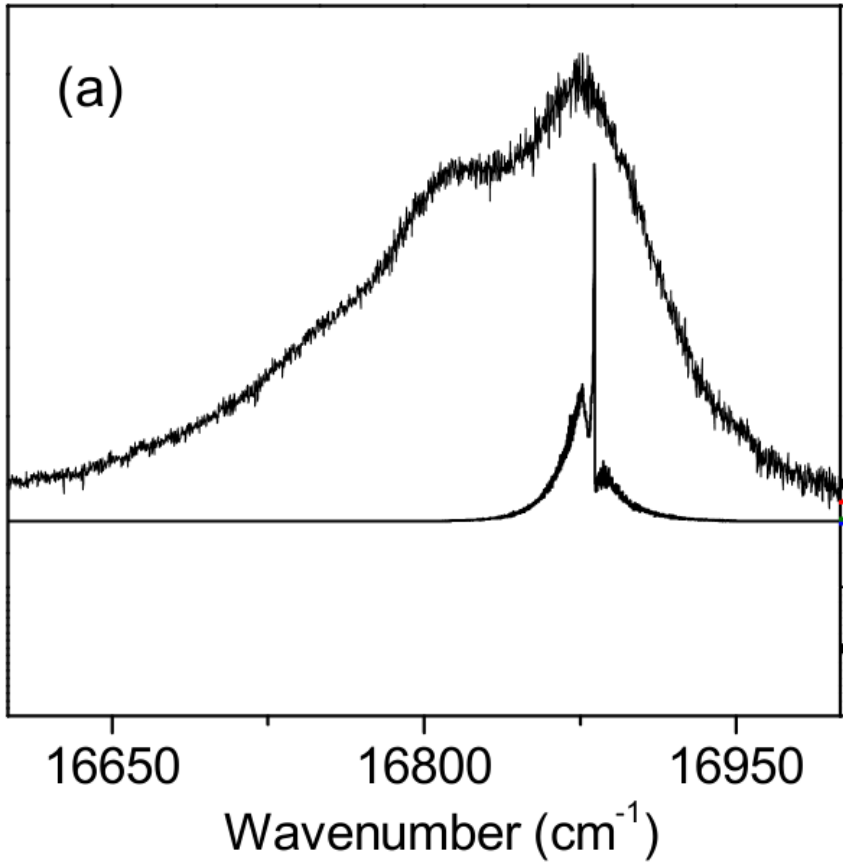
回転構造？

回転定数の計算(cm^{-1})

	$B\,^2A_2$	$X\,^2B_1$
A	0.1960	0.1851
B	0.0874	0.0935
C	0.0605	0.0621

(TD-)B3LYP/cc-pVTZ, Gaussian 09W

回転構造？

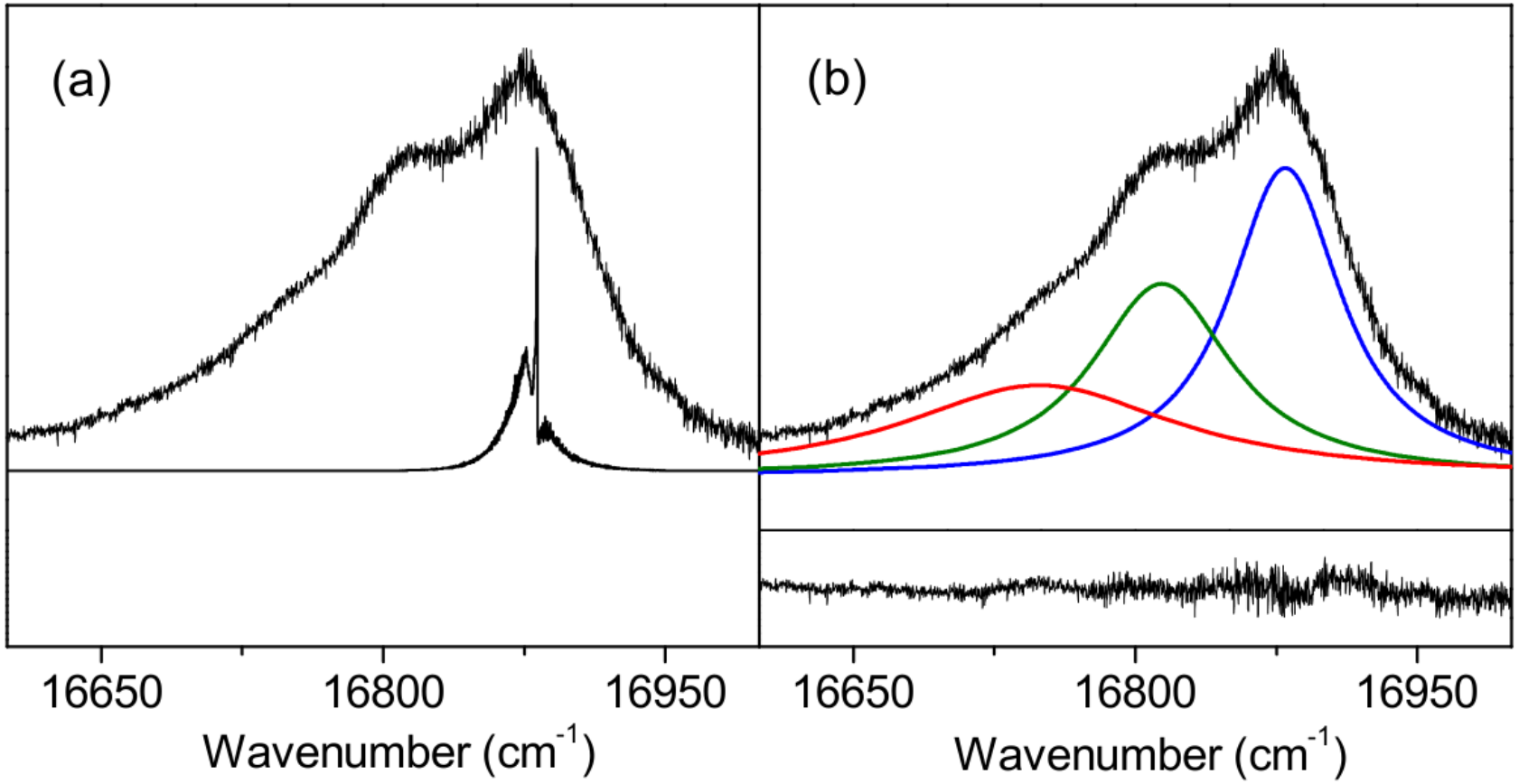


300 Kの回転構造

× 幅

× 形

振動構造

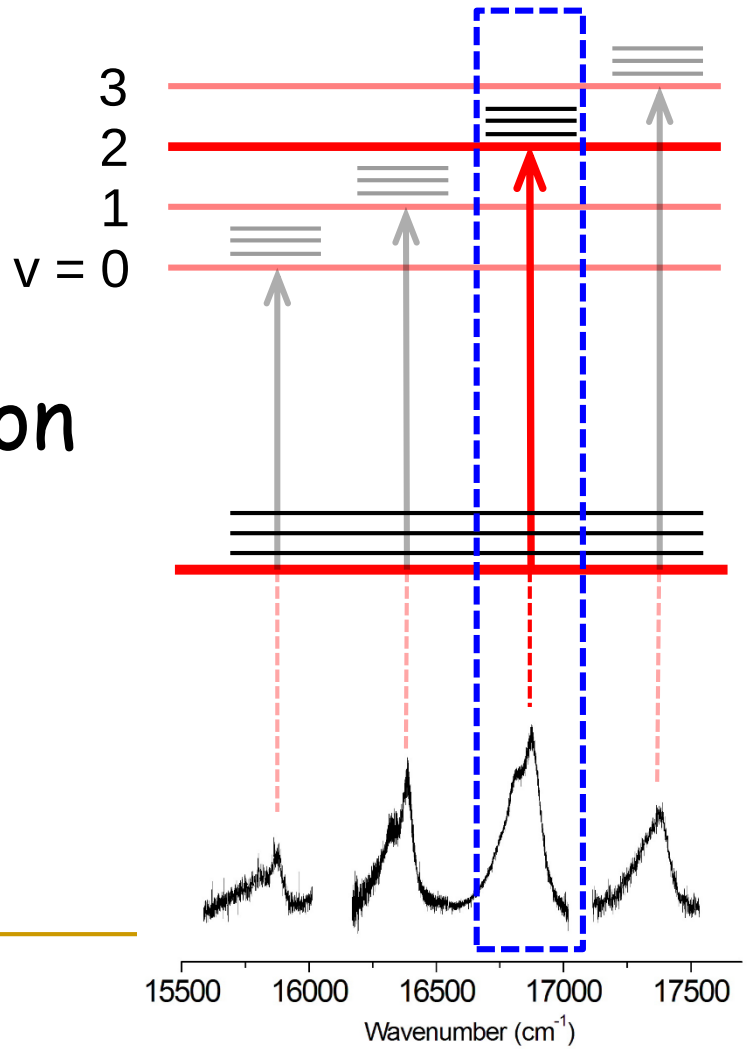

(a)
(b)
16650
16800
16950
Wavenumber (cm-1)
16650
16800
16950
Wavenumber (cm-1)

観測されたスペクトル

別の振動モード

振動
500 cm^{-1}

6a Progression



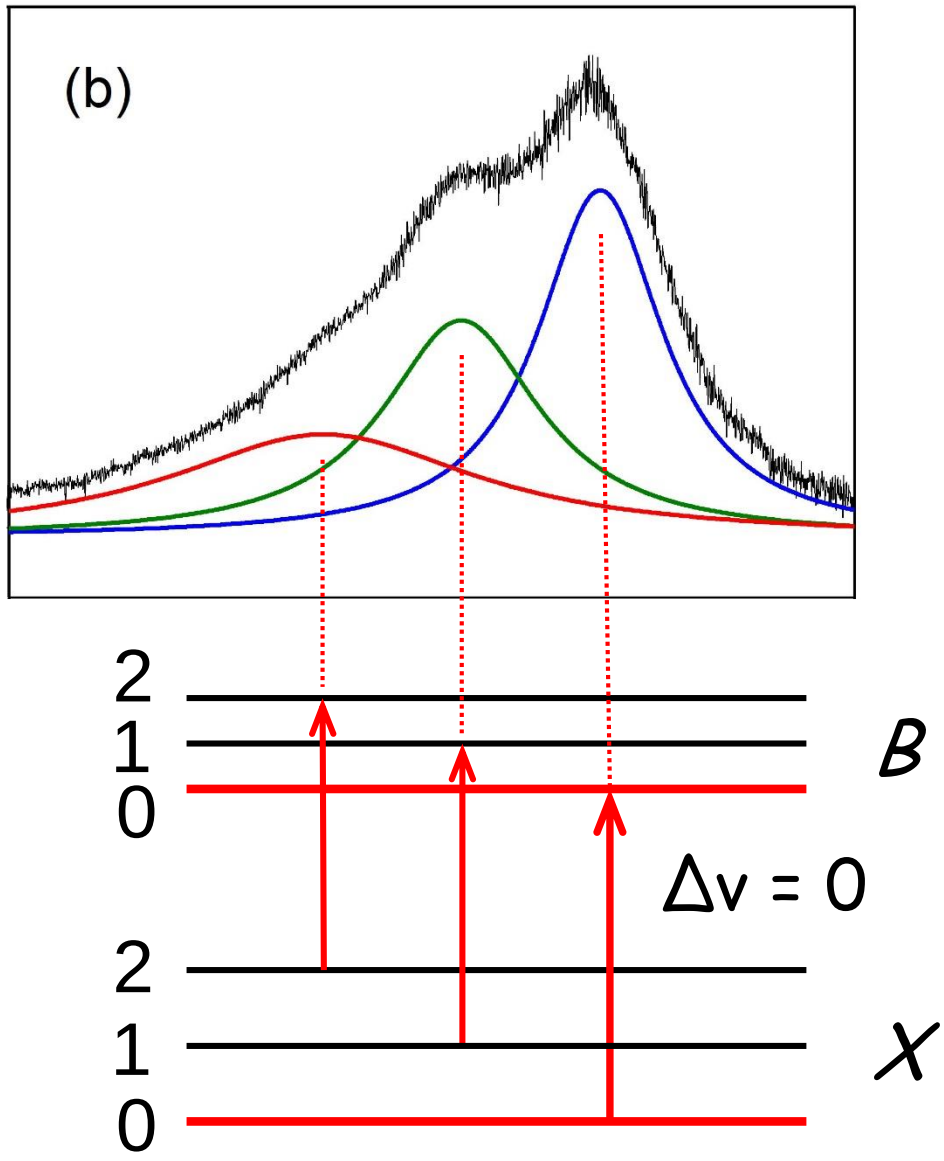
B 電子励起状態

X 基底状態

振動構造

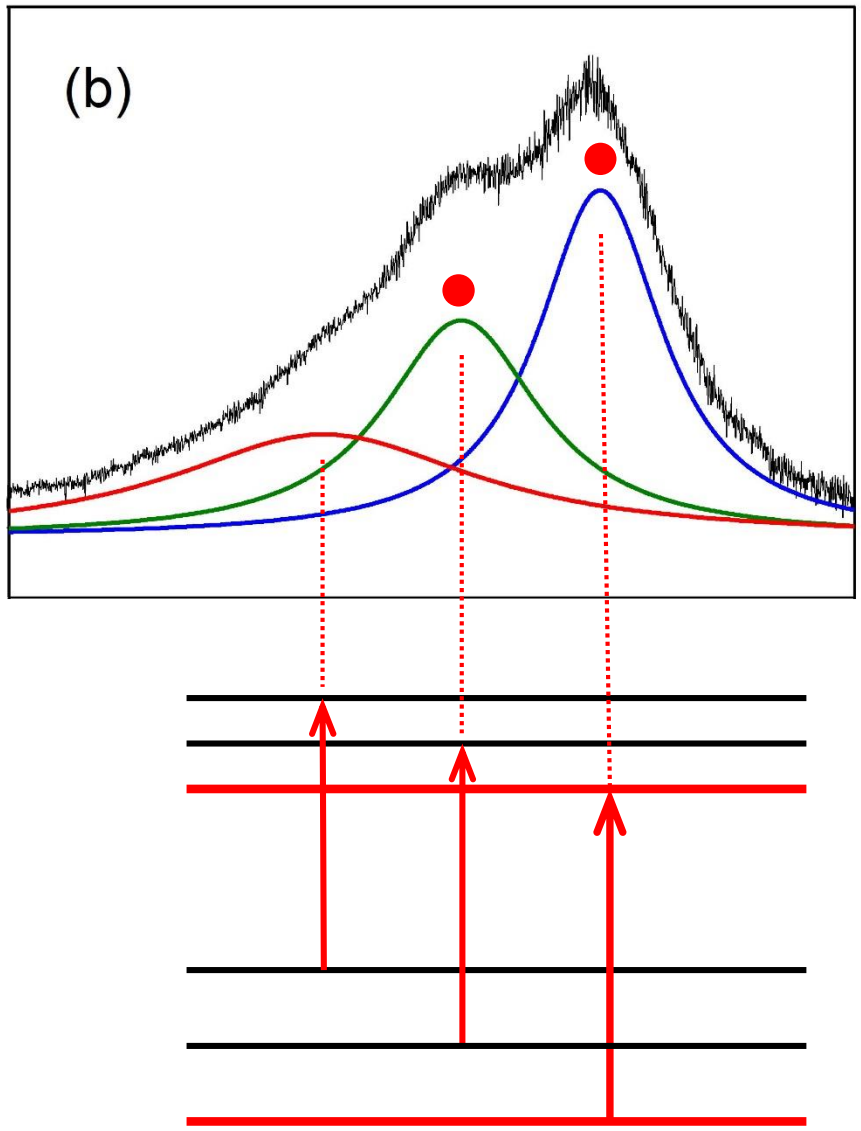
Sequence ？

- もしそうなら、
  温度依存性あり



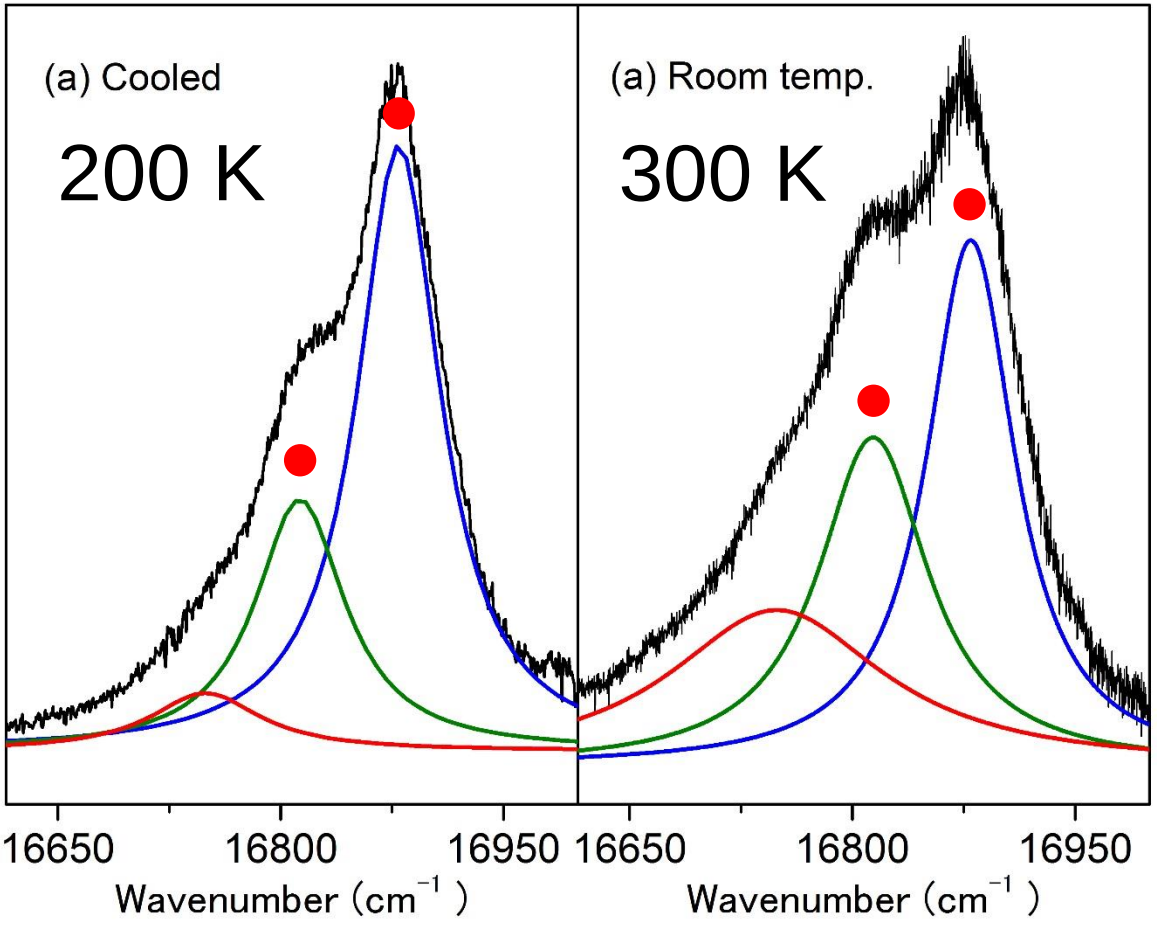
振動構造

Sequence ?

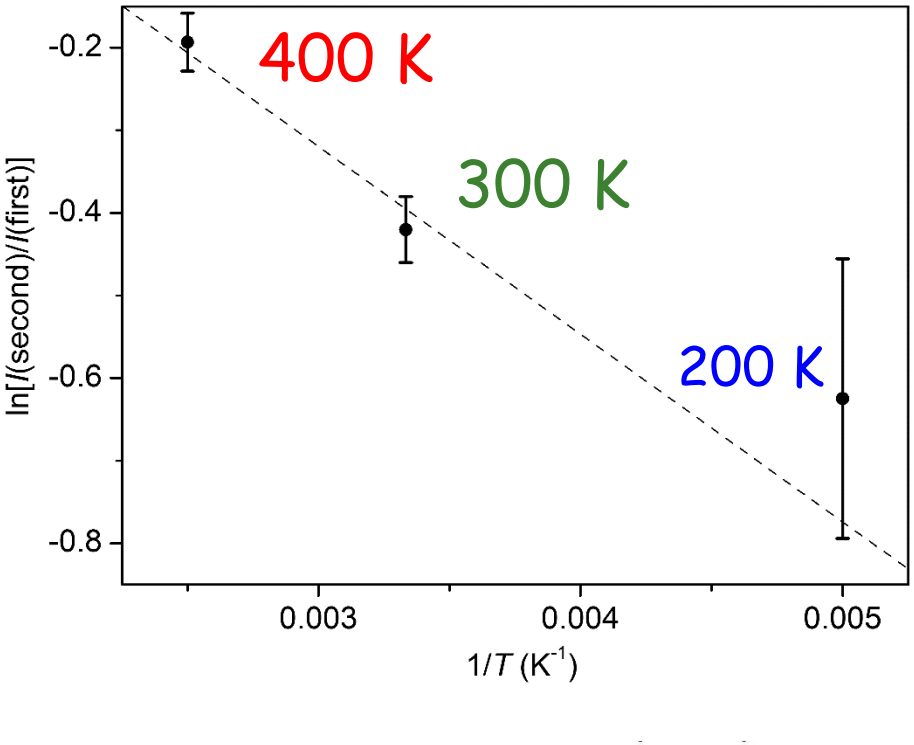


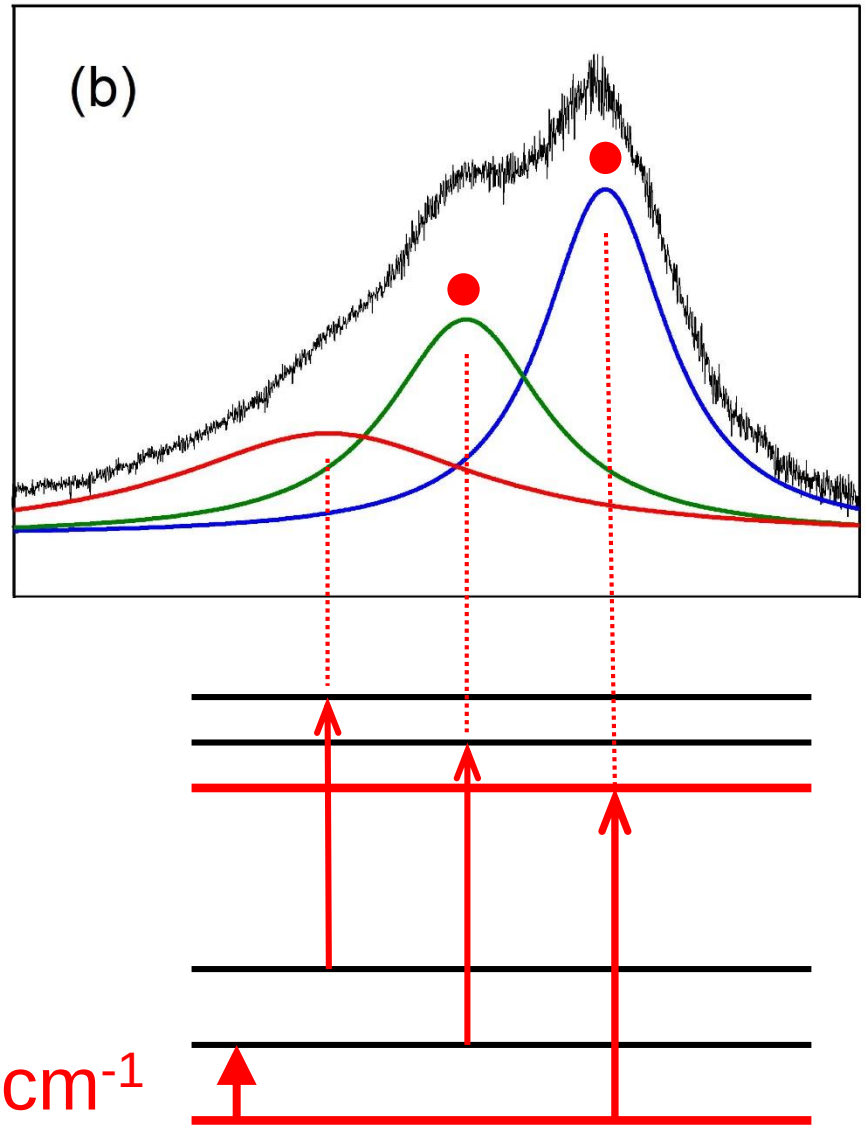
- 400 K リボンヒーター
- 300 K 室温
- 200 K ドライアイス

振動構造


(a) Cooled
200 K
(a) Room temp.
300 K
16650
16800
16950
16650
16800
16950
Wavenumber (cm^{-1})
Wavenumber (cm^{-1})

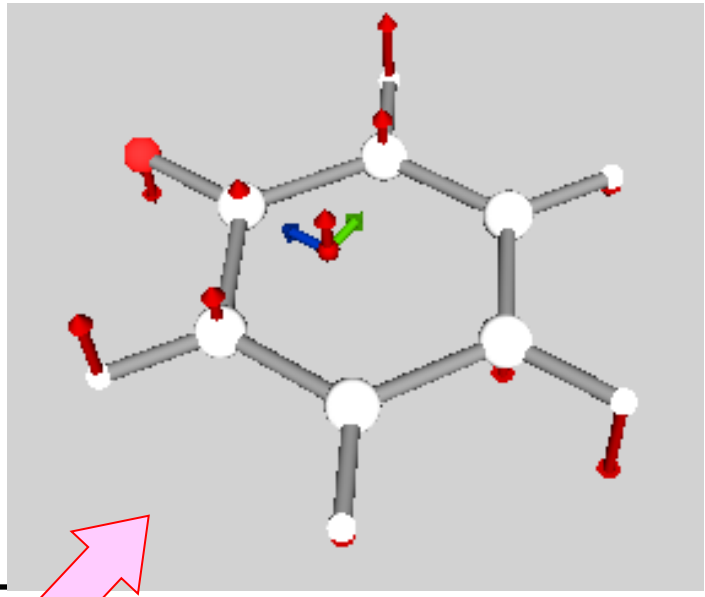
振動構造





158±35 cm^{-1}

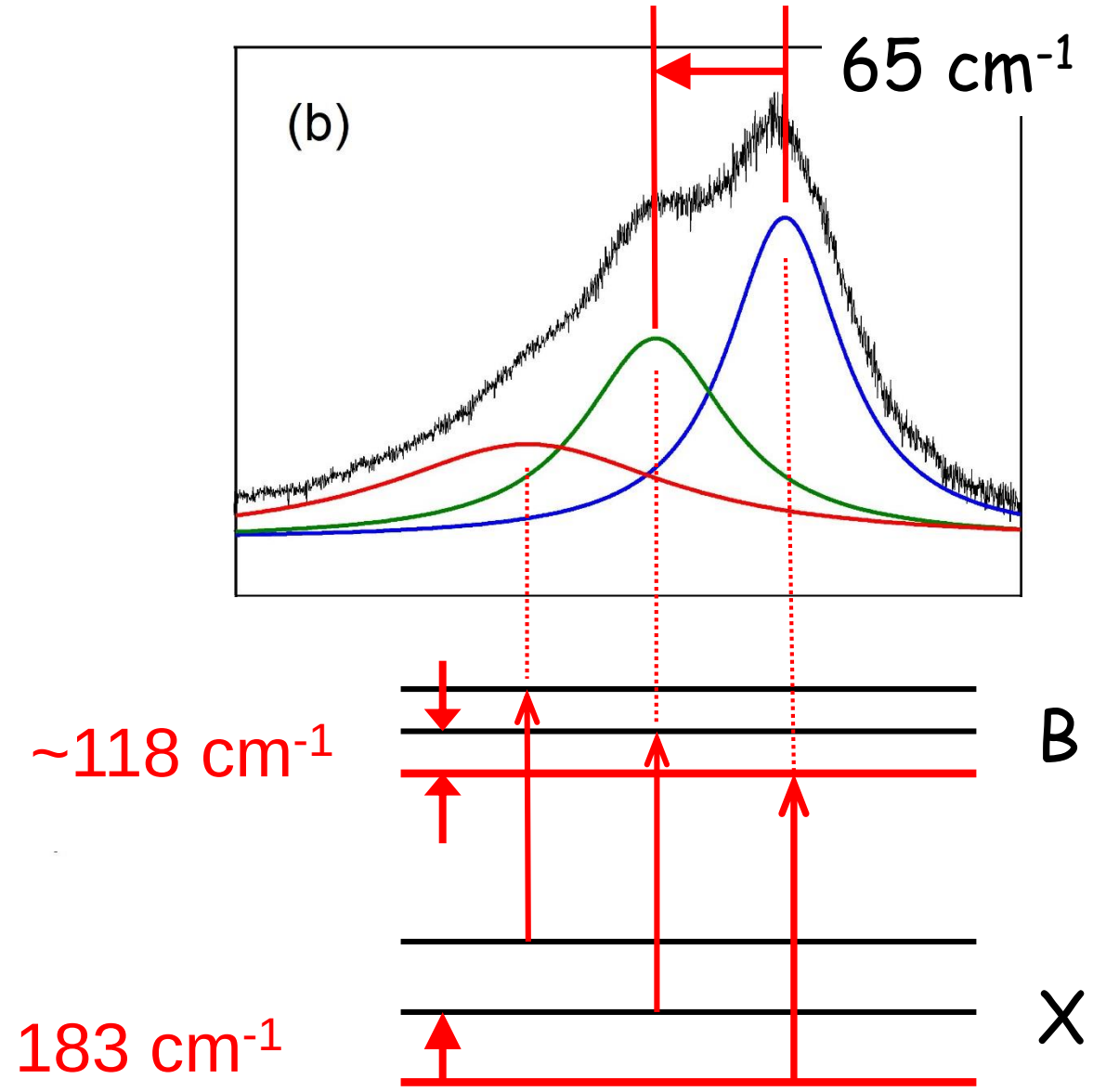
基底状態の振動
B3LYP/cc-pVTZ



Mode Number	Symmetry	Frequency (cm^{-1})
20 (10b)	b_1	183
14	a_2	368
30	b_2	431
19	b_1	469

実測値
158±35 cm^{-1}

振動構造



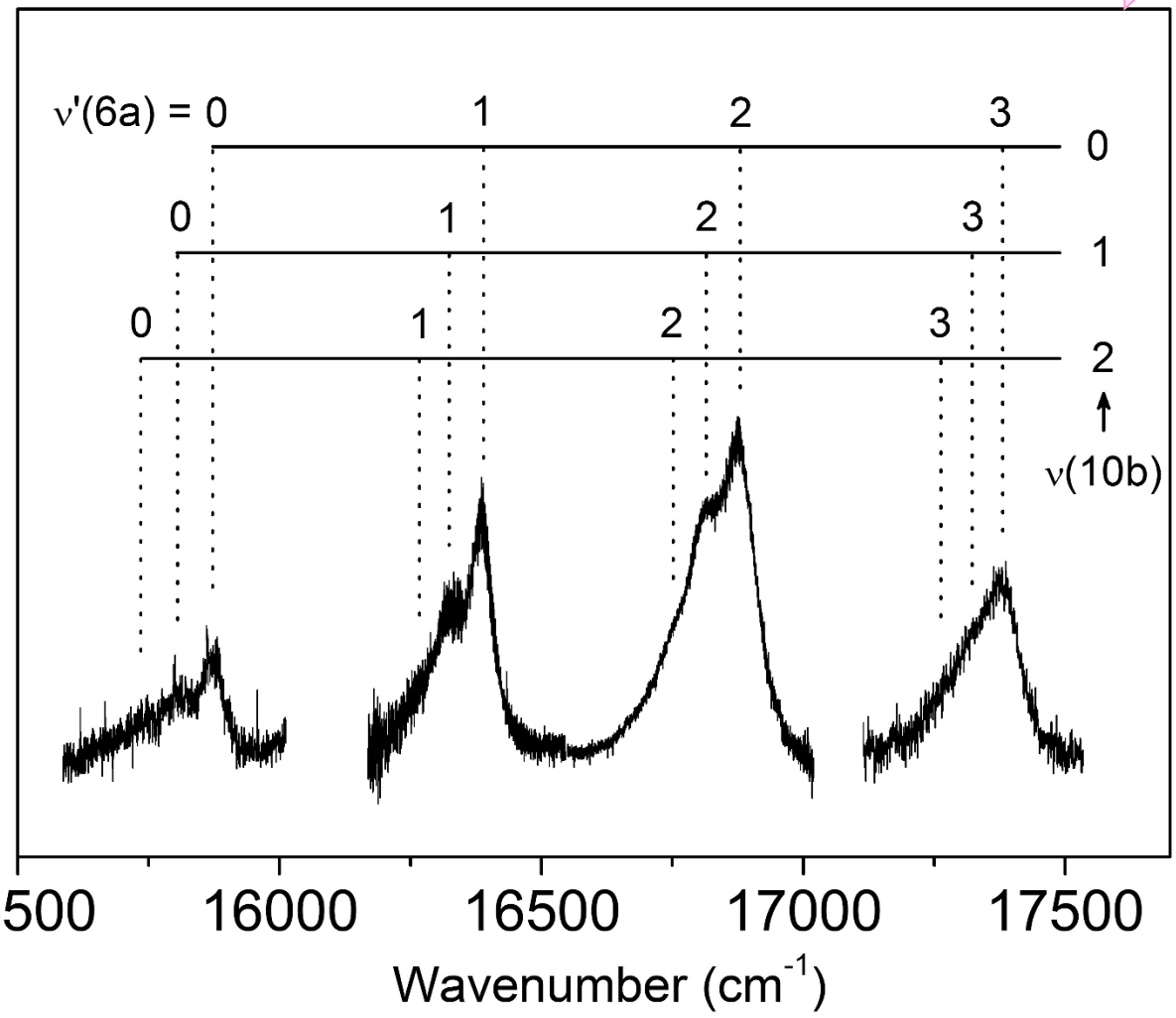
B 励起状態の振動計算
TD-B3LYP/cc-pVTZ

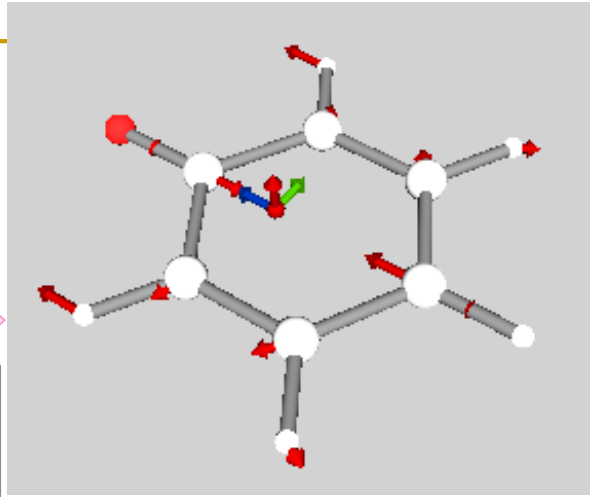
Mode Number	Symmetry	Frequency (cm^{-1})	Mode Number	Symmetry	Frequency (cm^{-1})
1	a_1	3108	15	b_1	954
2		3077	16		831
3		3055	17		743
4		1547	18		511
5		1521	19		399
6		1372	20 (10b)		94
7		1137	21	b_2	3076
8		1005	22		3058
9		945	23		1564
10		786	24		1391
11 (6a)		501	25		1318
12	a_2	946	26		1210
13		808	27		1143
14		322	28		986
			29		578
			30		419

実測値
~118 cm^{-1}

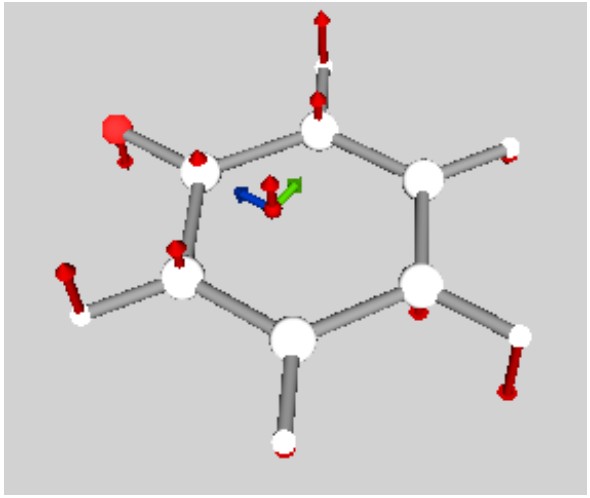
振動構造

6a Progression

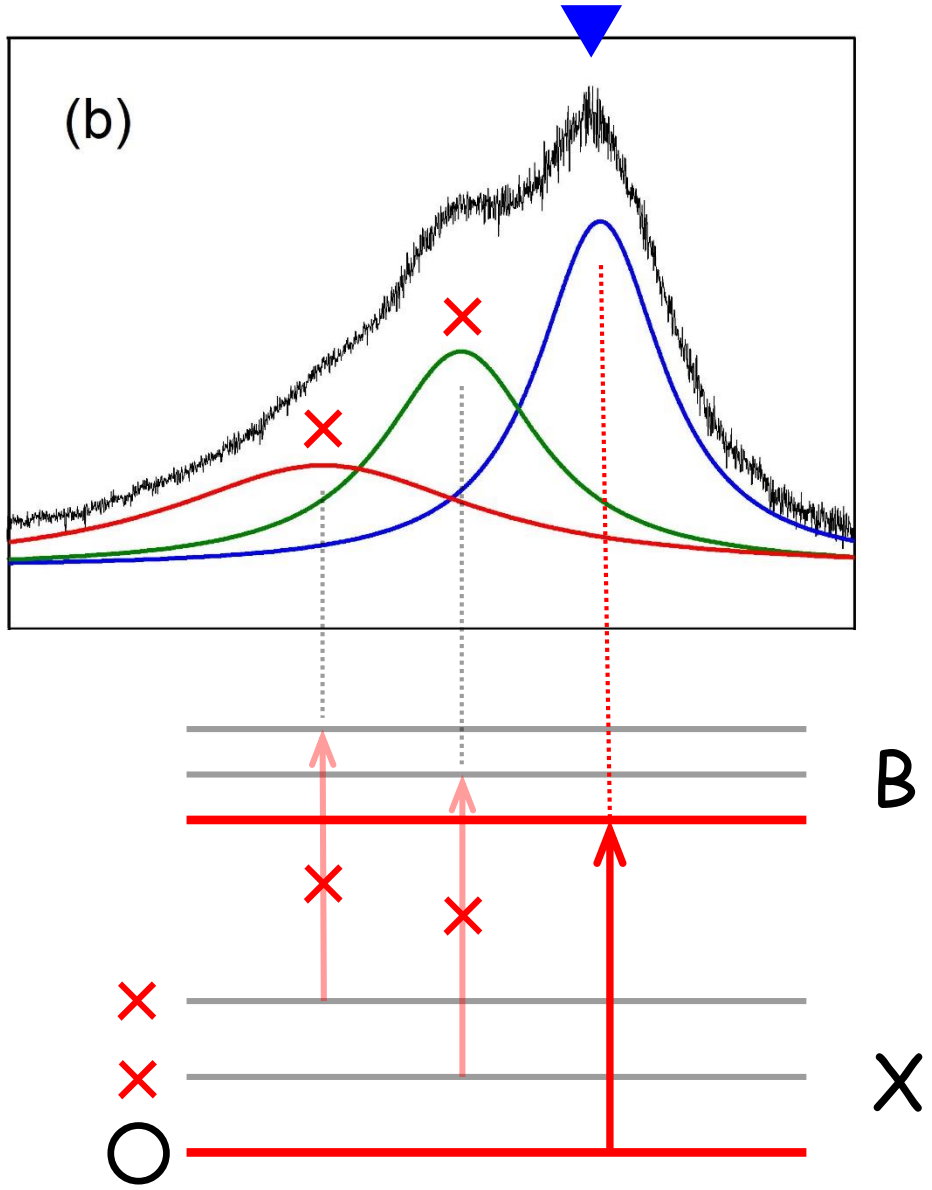




10b Sequence

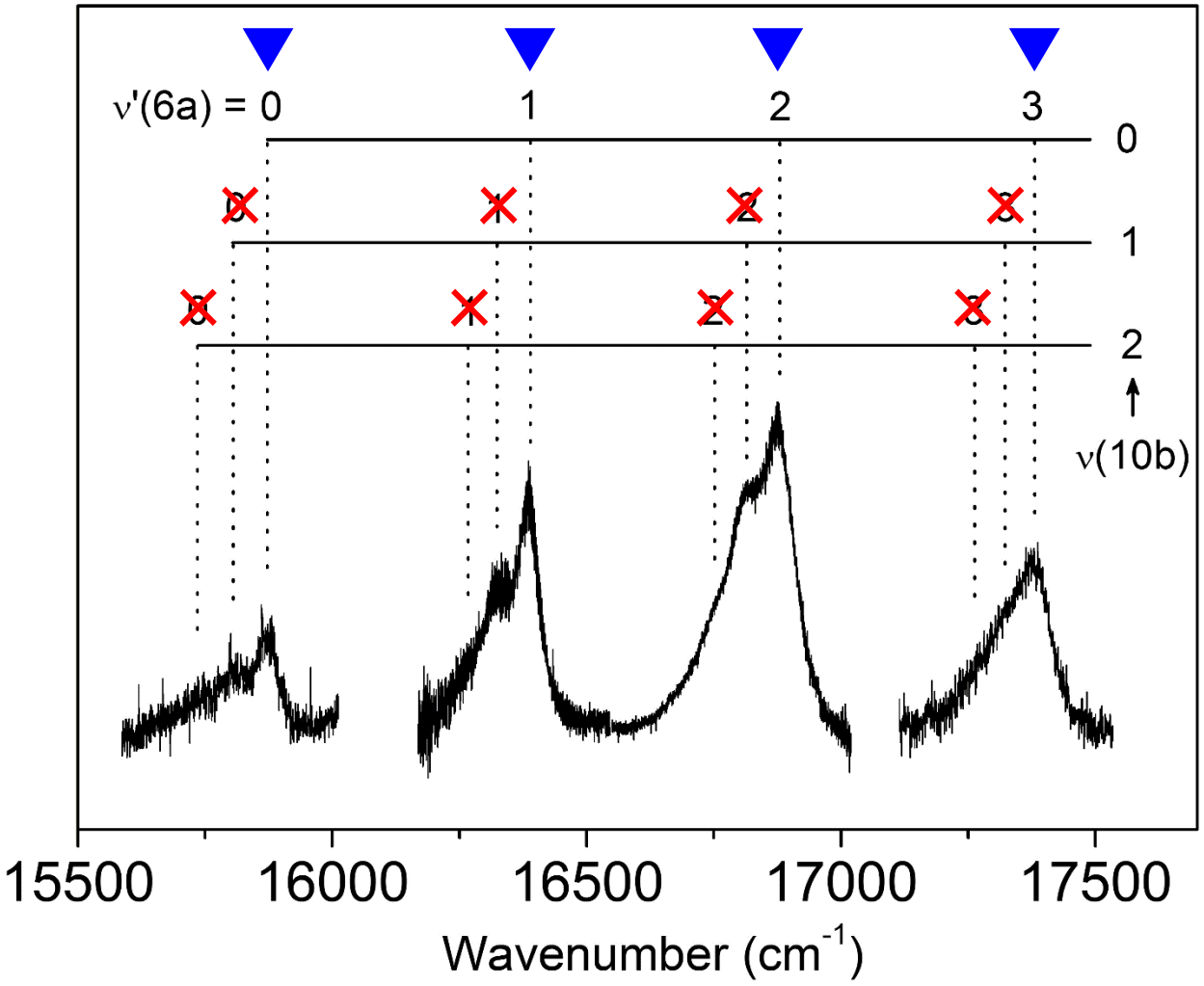


振動構造



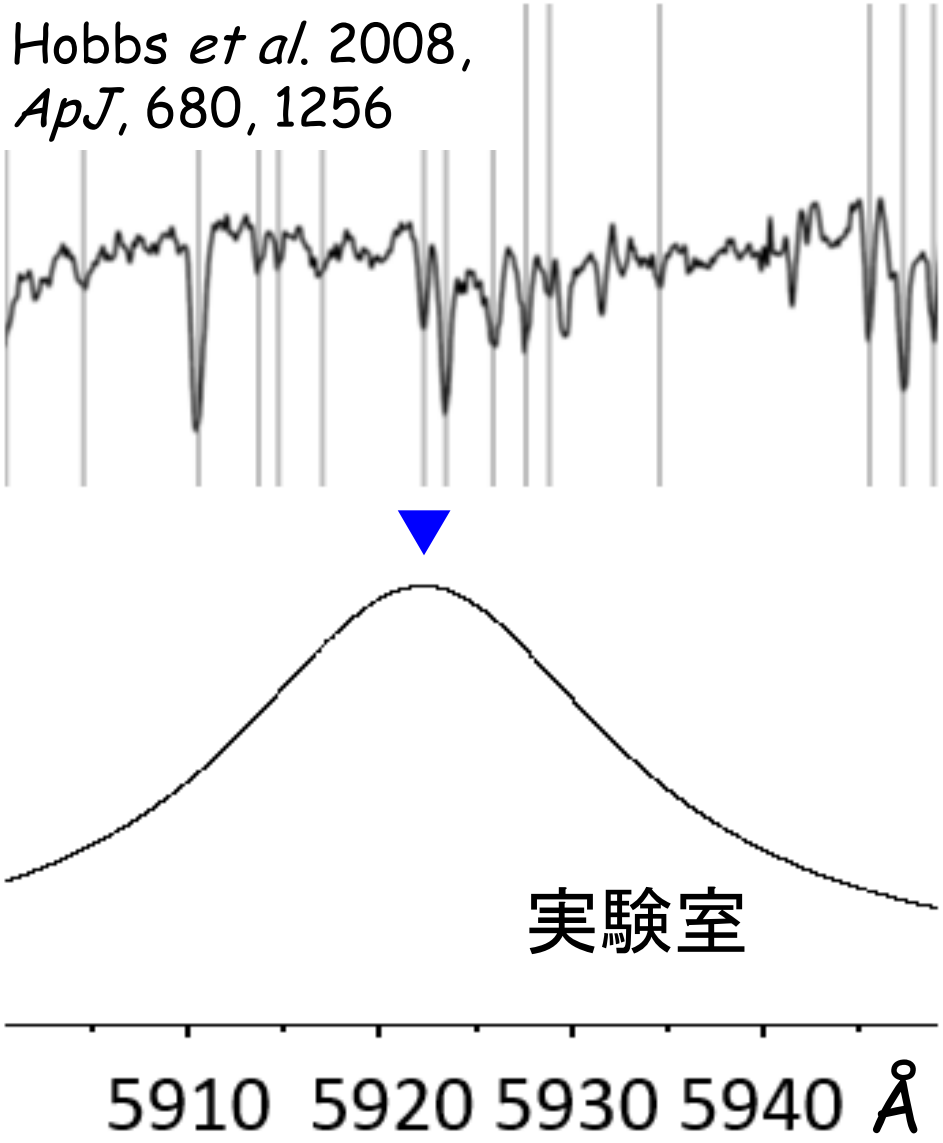
Diffuse Cloud
3 K

DIBsとの比較



Diffuse Cloud
3 K

DIBsとの比較



- C_6H_5Oバンド幅: 23Å
- 振動子強度:
  f = 0.0006
  (TD-B3LYP / cc-pVTZ)

柱密度上限値
9×10^{14} cm^{-2}
HD204827方向
diffuse cloud

ここまでのまとめ

- フェノキシラジカルの電子遷移スペクトルを測定
- 量子化学計算をもとに帰属
- 宇宙で見えるスペクトルを予想・照合
- 柱密度の上限値を決定

- DIBs
  - 600本
  - 100年のなぞ
  - 候補分子多数

⇐

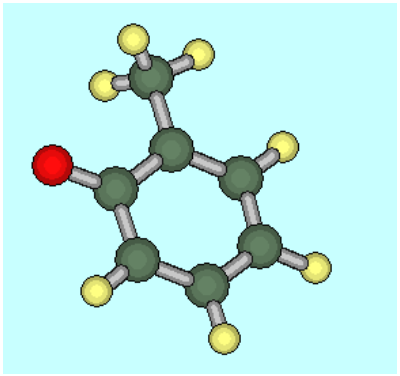
- 実験室分光
  - 1 年間
  - 分子 1 個

これでよいのか？

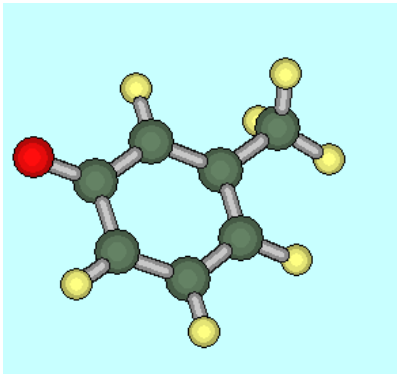
⇒ 量子化学計算と実験室分光の相補的活用

メチルフェノキシラジカル CH_3-C_6H_4O

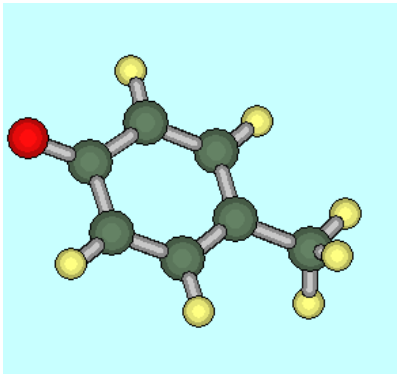
- メチル基置換体
  - 蒸気圧が高い
  - diffuse clouds　中で気相に出やすい
  - DIBs 候補



2-methylphenoxy radical



3-



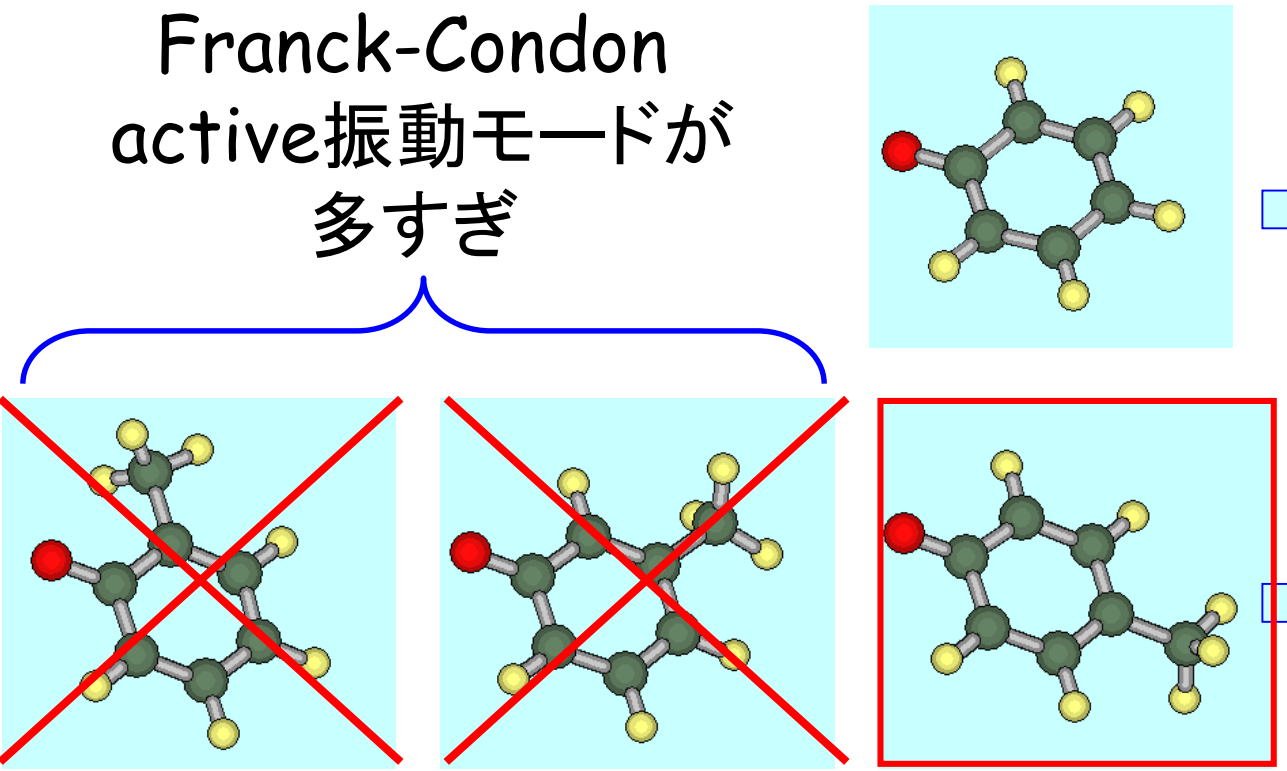
4-

量子化学計算と実験室分光の相補的活用

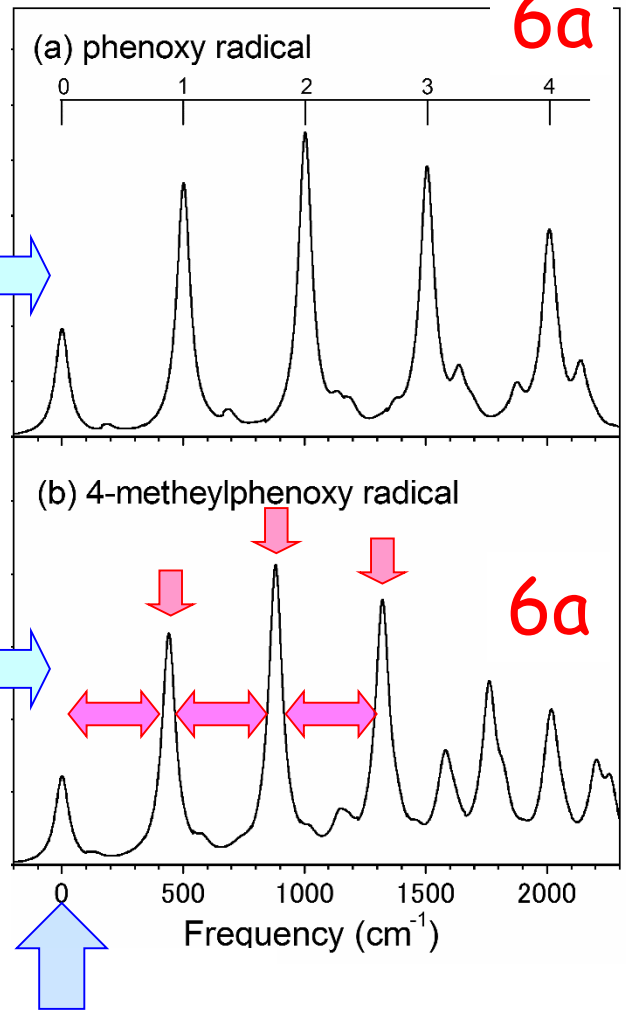
B-X 遷移のFranck-Condon 計算

フェノキシラジカル

Franck-Condon active振動モードが多すぎ



2-methyl　　3-　　4-

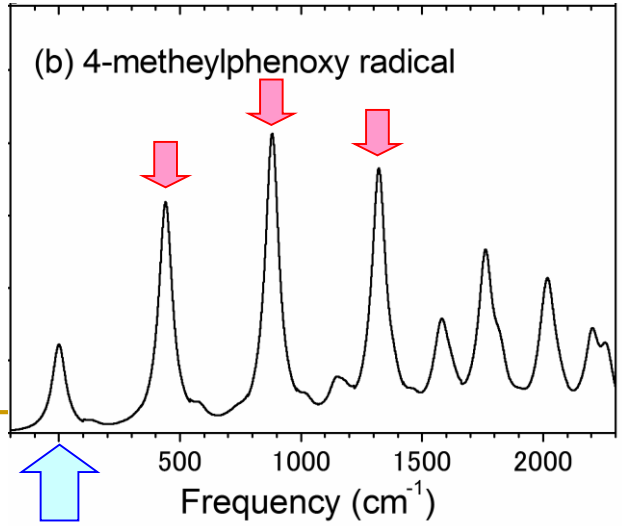


- 遷移のエネルギー
- 振動の周波数

B-X 遷移のエネルギー

	Calc. eV	Obs. eV	ratio
フェノキシラジカル	2.11	1.97	0.933
4-methyl	2.20		

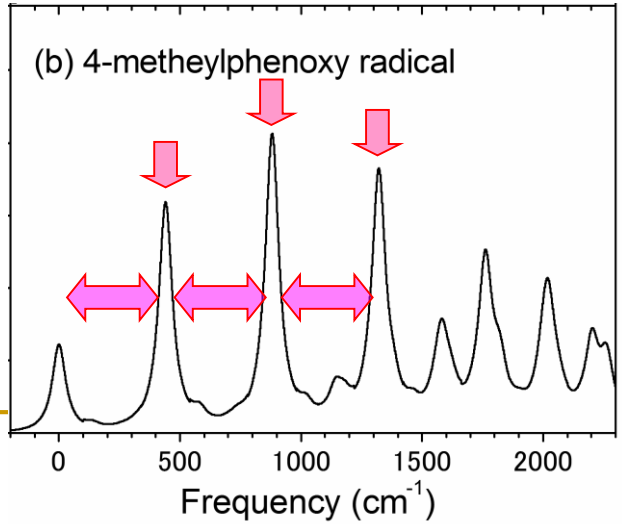
(TD-)B3LYP/cc-pVTZ



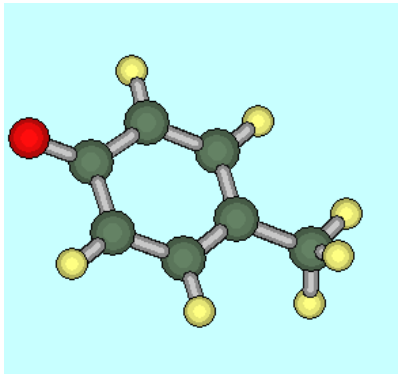
励起状態Bの 6a振動モードの周波数

	Calc. cm^{-1}	Obs. cm^{-1}	ratio
フェノキシラジカル	519.6	503.8	0.970
4-methyl	454.1		

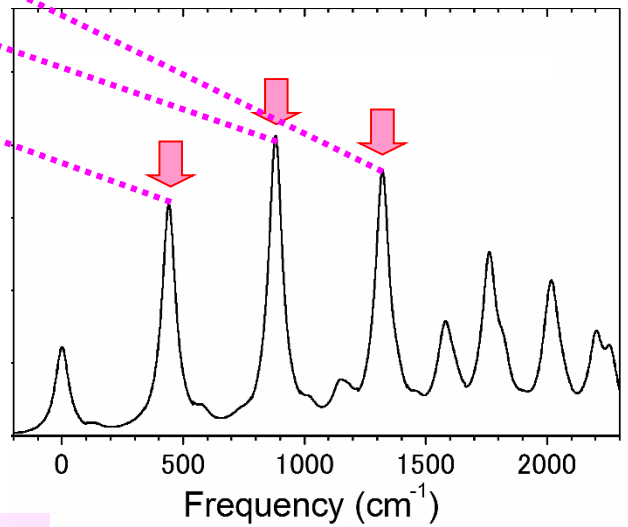
(TD-)B3LYP/cc-pVTZ



CH_3-C_6H_4O 遷移波長の見積もり



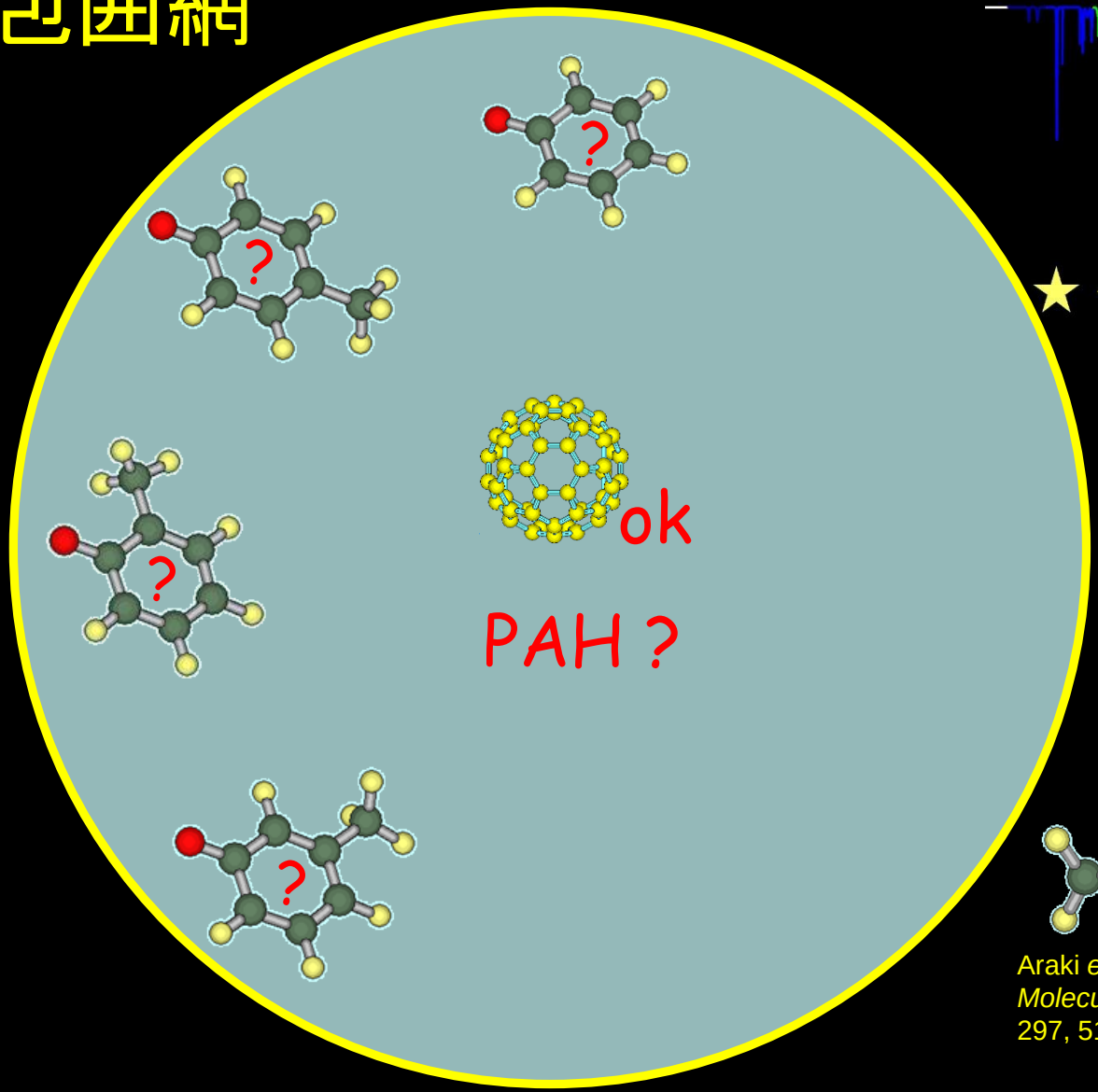
5594±25 Å
5736±27Å
5884±28 Å

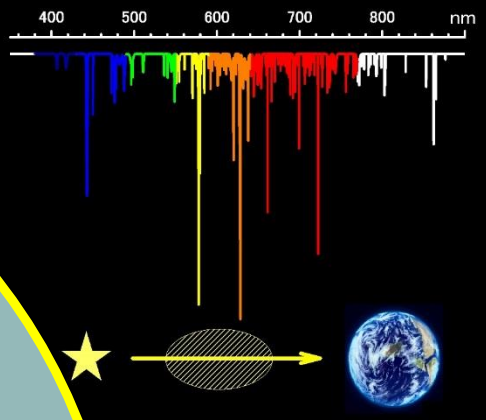


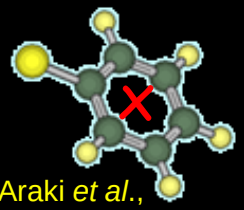
2天体
HD204827 (Hobbs et al. 2008)
HD183143 (Hobbs et al. 2009)

メチル基置換体もDIBsと一致しない

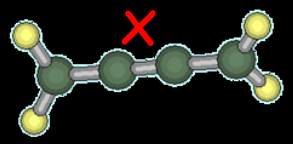
DIBs包囲網







Araki *et al.*, *Astronomical Journal*, 148, 87 (2014)

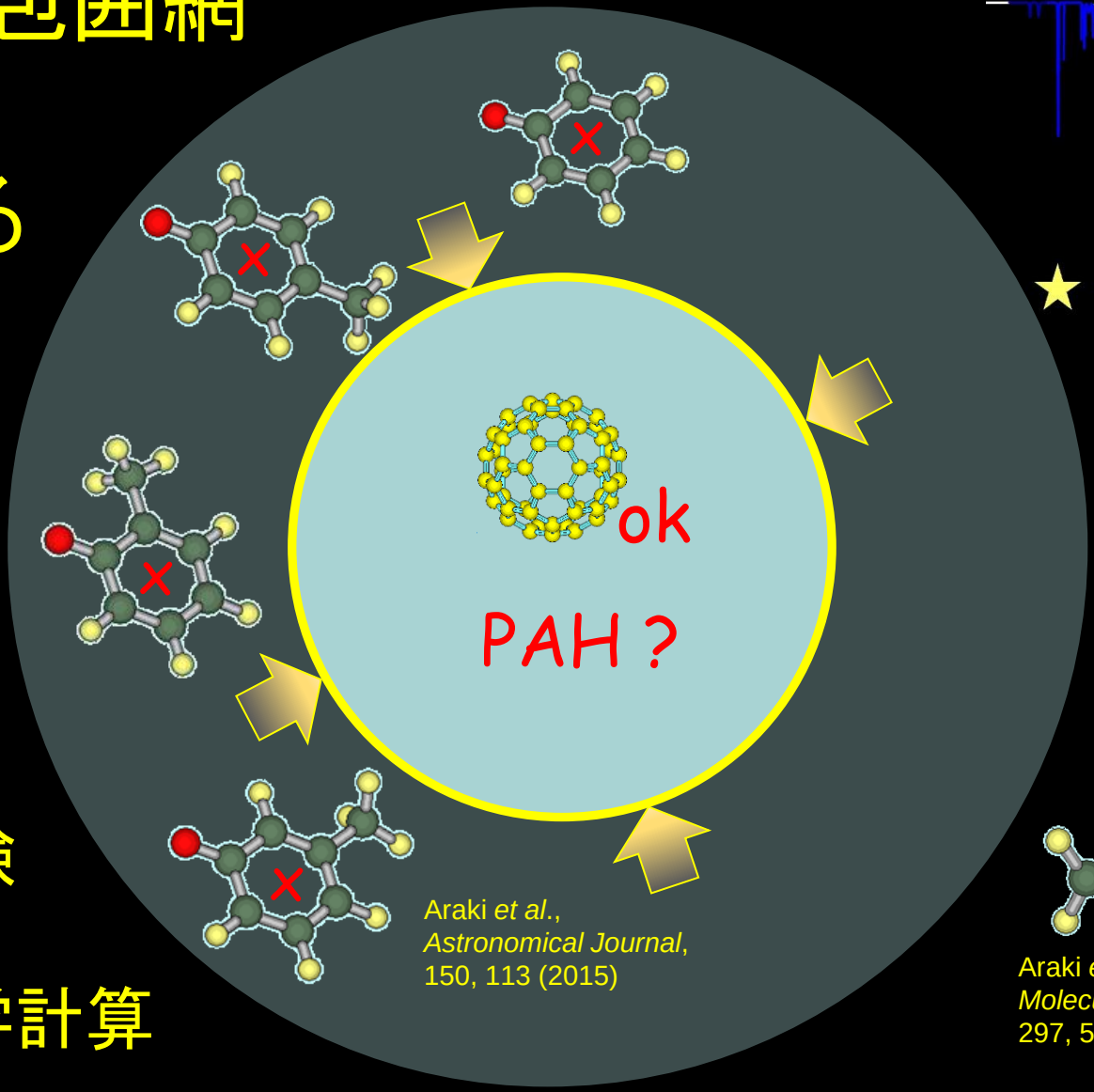


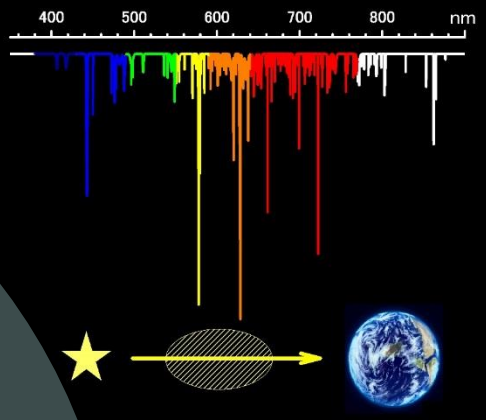
Araki *et al.*, *Journal of Molecular Spectroscopy*, 297, 51 (2014)

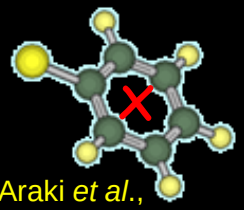
DIBs包囲網

↓

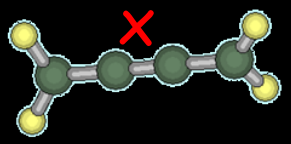
狭まる







Araki *et al.*, *Astronomical Journal*, 148, 87 (2014)



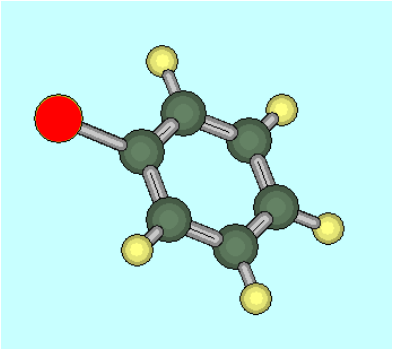
Araki *et al.*, *Journal of Molecular Spectroscopy*, 297, 51 (2014)

Araki *et al.*, *Astronomical Journal*, 150, 113 (2015)

分光実験
＋
量子化学計算

1年間で4種の調査完了

まとめ



DIBs候補フェノキシラジカルC_6H_5O

- キャビティーリングダウン分光
- 量子化学計算をもとに振動構造を帰属
- 量子化学計算と実験室分光の相補的活用
  - 1年間で4種(C_6H_5O, CH_3-C_6H_4O)のDIBs照合・調査を完了
  - DIBs 包囲網を狭める

縮合環(PAH)の可能性が高い。C_{60}^+同定とも符号