

氷星間塵表面における CO 分子進化: 光化学反応 vs. 水素原子付加反応

Chemical Evolution of CO Molecule on Icy Grain Surfaces:
Ultraviolet-Induced Reaction vs. Hydrogenation

毛利 織絵

Orie Mouri

北海道大学 理学部 地球科学科 惑星物理学研究室
北海道大学 低温科学研究所 雪氷物性・惑星科学研究室

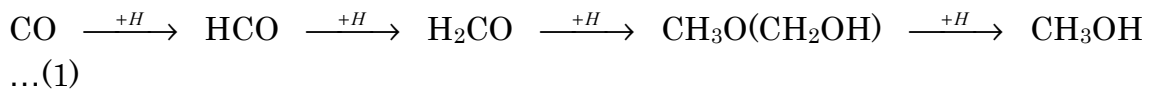
提出年月日 2007年3月13日

要旨

分子雲に存在する氷星間塵には、水(H₂O)、一酸化炭素(CO)、二酸化炭素(CO₂)、ホルムアルデヒド(H₂CO)、メタノール(CH₃OH)、ギ酸(HCOOH)などが大量に含まれることが赤外天文観測によって確認されている。これまでの研究(Allamandola *et al.*(1988), Roser *et al.*(2001))によって、これらの分子は始原的分子である H₂O、CO を親とした星間塵表面反応によって生成し得ることが明らかになってきた。

分子雲における星間塵表面反応は、主として水素原子付加反応と光化学反応の二つの形態が考えられる。外からの光が届かない分子雲中心部では、熱的なエネルギーを必要としない水素原子付加(トンネル)反応が卓越し、紫外線放射場が強まるにつれ、光化学反応の重要性が増すと考えられる。

上記分子のうち、H₂CO と CH₃OH 分子は氷星間塵上における CO への水素原子付加反応



によって効率的に生成されることが、過去の研究により定量的に示された(Watanabe *et al.*(2002; 2003; 2004), Hidaka *et al.*(2004))。一方、光化学反応によって CO₂, H₂CO, CH₃OH, HCOOH が生成することは定性的には確認されてきたものの、分子雲内での光の強度を想定した定量的研究は未だ行われていない。

分子雲の星間塵上における分子進化を包括的に考えるには、水素原子付加反応だけではなく、光化学反応に関する定量的データが必要になる。そこで本研究では、氷星間塵表面での光化学反応に関する定量的実験を行い、さらに光と水素原子を CO-H₂O 二成分氷に同時に照射する実験、氷の温度や構造を変えた実験も行った。

実験の結果、光化学反応では CO₂, HCOOH が主に生成され、水素原子付加反応では H₂CO, CH₃OH が光化学反応よりも効率よく生成されることがわかった、そして光と水素原子を同時に照射した場合、観測値とよく一致する分子の生成量が確認された。

目次

1. はじめに.....	3
2. 実験	5
3. 結果・議論	
3-1 赤外線吸収スペクトル.....	7
3-2 反応経路.....	9
3-3 UV 照射実験結果と H 照射実験結果の比較.....	11
3-4 光化学反応における氷構造依存性.....	15
3-5 星間塵への適用 - 観測値 VS. 実験値 -	17
3-6 昇温脱離.....	18
4. 結論	19
参考文献	20
付録	
A. 実験手順詳細	
A-1 UV 照射実験	21
A-2 H 照射実験.....	24
A-3 UV+H 照射実験.....	26
A-4 昇温脱離.....	28
B. スペクトル解析	
B-1 初期試料スペクトル	32
B-2 UV , UV+H 照射後スペクトル.....	34
B-3 H 照射後スペクトル.....	36
C. 温度測定.....	37
D. ブランクテスト.....	39
E. 全実験結果	42
謝辞.....	51

1. はじめに

宇宙には、シリケートや氷からなる塵(星間塵；直径 $\sim 0.1\mu\text{m}$ 程度)とガスが重力収縮により高密度に存在している分子雲と呼ばれる領域がある．分子雲形成前の宇宙空間は非常に希薄で，稀に原子と原子が会って分子が生成されることがあっても，星の放射によりすぐに光解離してしまい，分子として存在することが困難である．一方，分子雲中心部では，大量に存在する星間塵により恒星からの放射が弱められ，活発に分子生成が行われていることが予想される．実際，このような分子雲を電波で観測してみると，120種類以上の分子が存在していることがわかる．

これらの分子はどのように生成されるのだろうか．分子雲内部は，星間塵が恒星からの光を遮断するので，その内部温度が $10\sim 20\text{K}$ と非常に低温になっている．このような低温環境のもとでは，気相での中性分子同士の反応は高い活性化エネルギーの壁に阻まれて起こりにくく，反応にエネルギーを必要としないイオン-分子反応が支配的である．しかし，これまでの研究により，気相反応では生成が困難な分子種が多数存在していることがわかった．つまり，イオン-分子反応だけでは分子の化学進化をうまく説明することができない．

塵の上での分子生成反応では，生じた反応熱を塵表面に逃がすことができるため，付加反応により，効率よく分子を生成することができる．また塵は極低温になっているため，多くの分子が塵表面に吸着し，反応の機会が増大する．近年の赤外天文観測により，多数の分子が塵の氷マントル内に含まれていることがわかった．その観測結果の一部を Table.1 に表す．

	W33A ¹⁾	NGC7538 ²⁾	Elias29 ³⁾	Elias16 ⁴⁾	Hale-Bopp ⁵⁾
H ₂ O	100	100	100	100	100
CO	9	16	5.6	25	20
CO ₂	14	20	22	15	6-20
H ₂ CO	1.7-7	5	—	—	1
CH ₃ OH	22	5	<4	<3.4	2
HCOOH	0.4-2	3	—	—	0.06

Table.1. 星間塵表面に存在する分子の相対量．H₂O を 100 としたときの値．(Ehrenfreund & Charnley, 2000)．1),2) 大質量星周辺の分子雲．3) 低質量星周辺の分子雲．4) 星形成のない分子雲．5) 彗星

Table.1 の中で，最も始原的な分子は H₂O と CO である．CO は気相反応により生成されたものが塵に付着したと考えて良い．そのほかの分子の生成には表

面反応が不可欠である．すなわち H_2O , CO が塵表面における化学進化の出発点であることがわかる．このときのプロセスとして重要なのが水素原子付加反応と光化学反応である．気相においてもっとも数密度の高い水素原子は，塵上に吸着・拡散し様々な分子と反応することが期待される．光化学反応を引き起こすのは，分子雲の外からの宇宙線により励起した水素原子・分子の脱励起光 (Lyman- γ -band) である．恒星からの放射場が弱められる分子雲中心部では水素原子付加(トンネル)反応が起こりやすく，放射が強まるにつれて光化学反応がより効率的になると考えられる．

水素原子付加反応については，Watanabe *et al.*(2002 ; 2003 ; 2004) , Hidaka *et al.*(2004)により詳しい研究がなされてきた． CO への水素原子逐次付加反応(1)により， H_2CO , CH_3OH などが生成されることが定量的に示されている．一方で光化学反応については，Allamandola *et al.*(1988)により過去に研究されている．それによると， H_2CO , CH_3OH はほとんど生成されず，主として CO_2 や HCOOH などが生成されたという結果になっている．しかしこの実験では光の強度や生成量を定量的に測定しておらず，宇宙環境への適用を想定した実験にはなっていない．

そこで本研究では，以下の4点について調べ，照射の種類や試料の構造が塵表面での分子生成反応にどのような影響を与えているかを議論する．

光化学反応(UV 照射実験)の定量的データを出す

水素原子付加反応(H 照射実験)について，UV 実験結果との比較を行う

UV と H を同時に照射した実験も行う UV+H 照射実験

試料の構造を変えた実験を行う

2. 実験

実験には、超高真空装置 RASCAL を用いた。装置の概略を Fig.1. に表す。

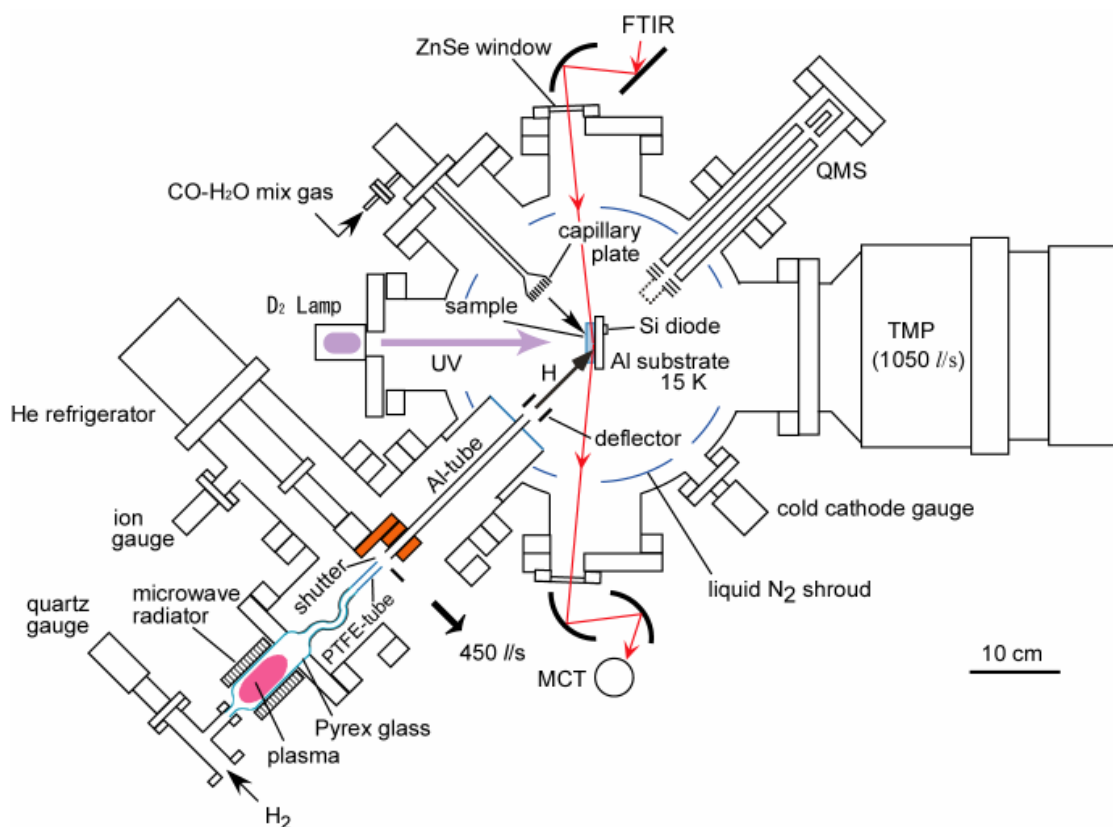


Fig.1. 超高真空実験装置。

実験装置はメインチャンバーと原子源チャンバーの2つの真空槽から成り、それぞれターボ分子ポンプで排気されている(排気速度...原子源: 450 l/s, メイン: 1050 l/s)。真空度はメインチャンバーが 10^{-7} Pa, 原子源チャンバーが 10^{-6} Pa である。さらにメインチャンバー内には基板を取り囲むように液体窒素シュラウドが設置されており、これが水分子の排気速度を向上させるとともに radiation shield の役割を果たしている。メインチャンバーの中心に直径 3 cm のアルミニウム基板が設置されており、この基板の上に試料を製作する。試料温度は基板に接続された冷凍機と、基板に取り付けられたヒーターによりコントロールすることができる。

試料は 15K に冷却された基板の上にガスを吹き付けることにより製作する。今回の実験では H₂O-CO 混合(mix)氷, H₂O-CO 二層(CO1ML*, CO5ML, CO10ML)氷の4種類の試料を製作した。mix 氷はあらかじめ CO ガスと H₂O ガスを混合させてから CO: 10ML, H₂O: 20ML 相当を基板に吹き付けて製作した。CO1ML 氷は H₂O 層(20ML 相当)のみを製作した上に CO 層(1ML 相当)を重ねたもので、CO5ML, CO10ML 氷は CO1ML 氷と同様、H₂O 層(20ML 相

当)の上に CO 層(5ML, 10ML 相当)を重ねたものである。

紫外線源(D₂ Lamp, 30W)はメインチャンバーに直接ついており, 基板に対して垂直に光が当たるようになっている。光量(flux)は絶対値測定ができる photo diode で測定し, $6 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ であった。水素原子は, 原子源チャンバーに設置したガラス放電管内にマイクロ波プラズマを発生させ, 水素分子を解離させることによって生成する。水素原子線は冷却した Al tube を通すことによって並進温度を 100K 程度に下げ, メインチャンバーへと導入する。この水素原子の flux は四重極質量分析器(QMS)で測定し, $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ であった**。

照射実験中はフーリエ変換型赤外線分光器 (FTIR)で試料をその場観測する。また基板の前側についた QMS(front QMS: AQA-360, ANELVA)と基板の後ろ側についた QMS(back QMS: M-400QA-M, ANELVA)によって基板からの脱離分子を検出することができる。

* ML...Monolayer の略。「分子層」の意味。「~ML(分子層)相当」という言葉を使ったが, これは蒸着した量として~ML(分子層)という意味であって, 基板上に隙間なく~ML(分子層)を敷き詰めるという意味ではない。

** 水素原子の flux は, 原子源から出る H 原子の強度を back QMS で直接測定し, その強度とそのときのメインチャンバーの圧力から計算する。

強度を測定する手順としては, ガラス放電管内に H₂ 分子を流し, マイクロ波のオン・オフを繰り返す。マイクロ波プラズマによって水素分子が解離され, 水素原子が生成されることから, Fig.2.のようなシグナルが得られる。

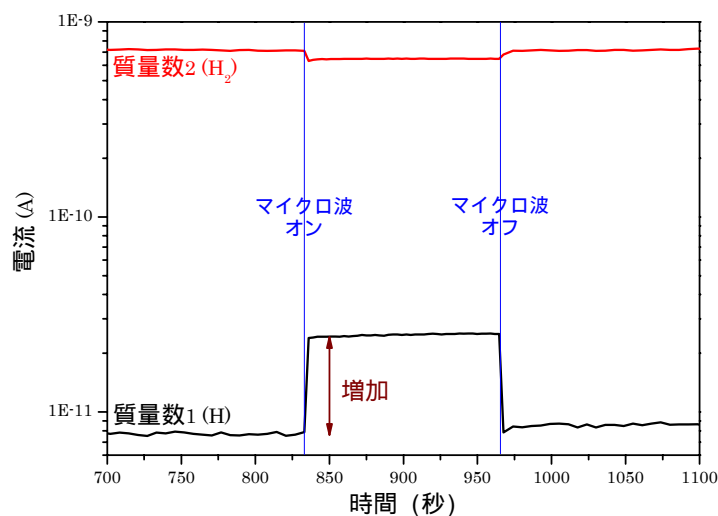


Fig.2. back QMS(ファラデーカップ)で測定した水素原子(質量数 1)と水素分子(質量数 2)の電流値。

次に、質量数 1 の増加分の強度を再現するようにチャンバー内に H₂ ガスを充填させ、その時のメインチャンバーの圧力を測定する。本実験では 1.1~1.2 × 10⁻⁶Pa となった。

< 計算 >

状態方程式を変換し、数密度を求める式にすると、

$$N = \frac{P}{kT} \quad (k: \text{ボルツマン定数}) \quad \dots(a)$$

のようになり、ここにメインチャンバーの圧力 1.2 × 10⁻⁶ Pa に圧力測定をする cold cathode gauge の補正(H₂/N₂=2.5)をかけて算出した H₂ の圧力と、H 原子の並進温度 100K を代入すると H 原子の数密度 N が求められる。

$$N = 2.17 \times 10^9 \text{ (個 cm}^{-3}\text{)}$$

次に、H 原子の速度 v は式(b)のようになり、

$$v = 1.13 \times 129 \sqrt{\frac{T}{M}} \quad \dots(b)$$

それぞれのパラメータを代入して、

$$v = 1.03 \times 10^3 \text{ (m s}^{-1}\text{)} \quad 1.03 \times 10^5 \text{ (cm s}^{-1}\text{)}$$

flux は

$$flux = \frac{1}{4} Nv \quad \dots(c)$$

で計算され、

$$flux = 5.59 \times 10^{13} \text{ (個 cm}^{-2} \text{ s}^{-1}\text{)}$$

となる。

本文中ではこれを四捨五入して、H 原子の flux は 1 × 10¹⁴ cm⁻²s⁻¹ とした。

3. 結果・議論

3-1 赤外線吸収スペクトル

Fig.3.は試料の赤外線吸収(IR)スペクトルである．吸収ピークの位置から分子種を同定することができる．

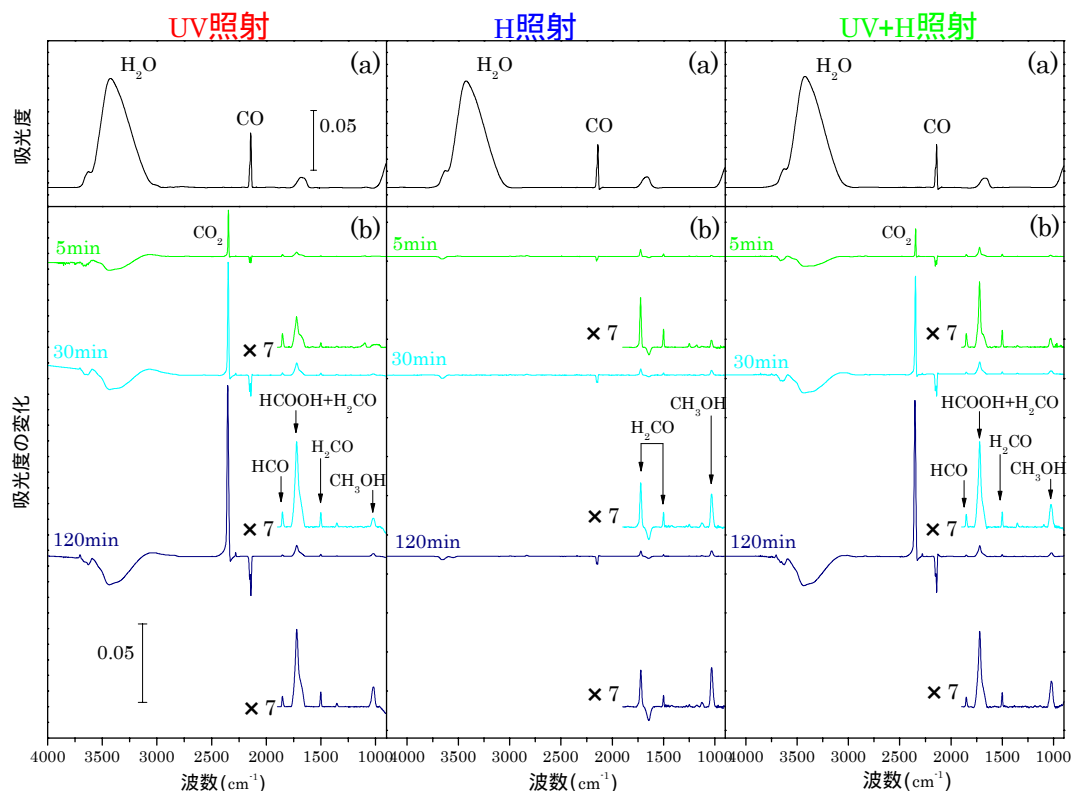


Fig.3. (a) : 照射前の試料(H₂O-CO mix 氷)の IR スペクトル . (b) : 試料(H₂O-CO mix 氷)に照射開始から 5 分後 , 30 分後 , 120 分後の IR スペクトル . ベースラインより上に伸びたピークは , 照射前に比べて試料中の各分子が増加したことを , 下に伸びたピークは減少したことを表す . UV 照射 : 4 月 27 日測定 . H 照射 : 6 月 1 日測定 . UV+H 照射 : 6 月 14 日測定 . UV 照射生成分子...CO₂ , HCO , H₂CO , CH₃OH , HCOOH . H 照射生成分子...H₂CO , CH₃OH . UV+H 照射生成分子...CO₂ , HCO , H₂CO , CH₃OH , HCOOH .

UV 照射と H 照射で比べると , 生成物に違いがあることがわかる . H 照射では初期試料として存在していた CO が減少するにつれて , H₂CO , CH₃OH が生成していることがわかる . これにより , CO を親分子として H 原子逐次付加反応(1)が進行したことがわかる . 一方 UV 照射では , CO だけでなく H₂O の減少も見られ , 生成物の種類も H₂CO , CH₃OH , HCO , CO₂ , HCOOH と増えている . よって UV 照射では CO と H₂O の二つの分子を親とした反応が進行していることがわかった . UV+H 照射では , UV 照射時と IR で同定された生成物の種類は同じであった .

3-2 反応経路

IR スペクトルの結果から，それぞれの反応について，反応経路を Fig.4. のように考えてみた．

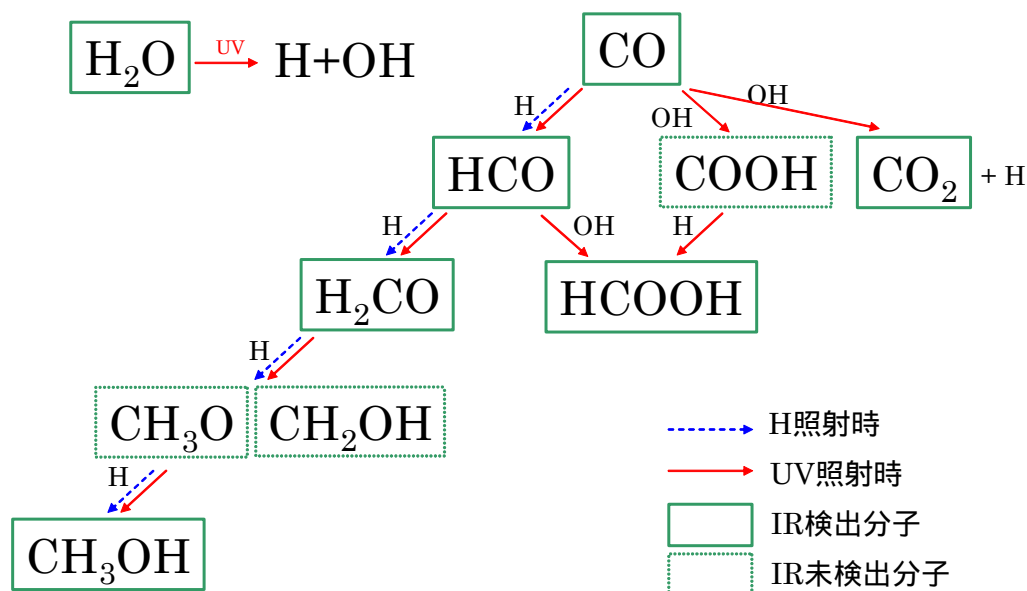
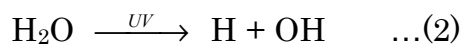


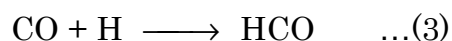
Fig.4. 反応経路．UV 照射時は，まず UV 照射によって試料の H_2O が H と OH に解離される．この H と OH が試料の CO に付加していく．H 照射時は，試料の CO に照射された H 原子が付加していく水素原子逐次付加反応のみ進行する．このとき，HCO は検出されなかった．

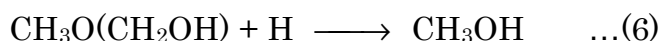
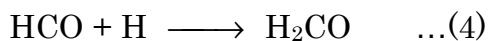
光化学反応(UV 照射)では，まず UV によって親分子である H_2O が H と OH に解離される(反応(2))．



この実験で使用した光のエネルギーでは，CO を解離することはできない．UV がもつエネルギー約 10eV のうち，5eV は H_2O の解離エネルギーに，残りは H と OH の質量比から，1~5eV が解離された H 原子に分配される(Dutuit *et al.*(1985))．OH は電子的に励起している場合もあるが，運動エネルギーはほとんど持っていない．よって UV 照射では，運動エネルギーを持つ H 原子と，運動エネルギーを持たない OH がもう一方の親分子 CO と反応していくことになる．

H_2CO ， CH_3OH は CO への H 付加反応(3)~(6)によって生成できる．



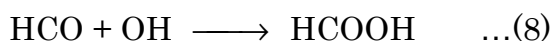


これは H 照射時の反応経路(1)と同じであるが ,UV 照射時の H 付加反応は , 運動エネルギーを持った H 原子により進行していくことに注意していただきたい .

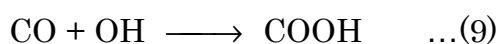
CO_2 は , 反応(7)によって生成される .



HCOOH の生成には最も単純な反応として , 反応(3)で生成された HCO と OH の反応(8)によって生成され得る .



しかし , 反応(9) ~ (10)のような反応経路も起こり得る .



以上 , UV 照射時における代表的な生成分子の反応経路を取り上げた . UV 照射実験ではこれ以外にも様々な分子が生成されたと考えられるが , 生成量が少ないために IR では分子種の同定が困難であった . よってこれ以上の分子については議論しないことにする .

一方 H 照射実験では , CO への水素原子逐次付加反応(1)が進行し , H 照射実験における生成分子は H_2CO と CH_3OH のみであると考えられる .

UV+H 照射実験では , UV 照射時の反応(2) ~ (10)と H 照射時の反応(1)が同時進行していると考えられる .

3-3 UV 照射実験結果と H 照射実験結果の比較

Fig.3.に示したような IR スペクトルから，それぞれの分子のピーク面積を求め，吸光係数を用いて各照射時間ごとの各分子の柱密度が求められる．UV 及び H 照射実験中の flux は一定なので，照射時間は総照射量に換算することができ，各分子の柱密度を照射時間と照射量に対する関数としてプロットすることができる(Fig.5. ~ Fig.7.)．

Fig.5., 6.は mix 氷と CO1ML 氷に UV, H, UV+H 照射実験をしたときの結果である．横軸が照射時間，上横軸は総照射量，縦軸は各分子の減少・生成量を初期 CO の量で規格化した数値になっている．また，分子雲における UV, H の flux をそれぞれ $3 \times 10^3 \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$, $6 \times 10^3 \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ と仮定したとき，典型的な分子雲の年齢である 1×10^6 年後の状態は，実験では約 30 分後に再現できる．

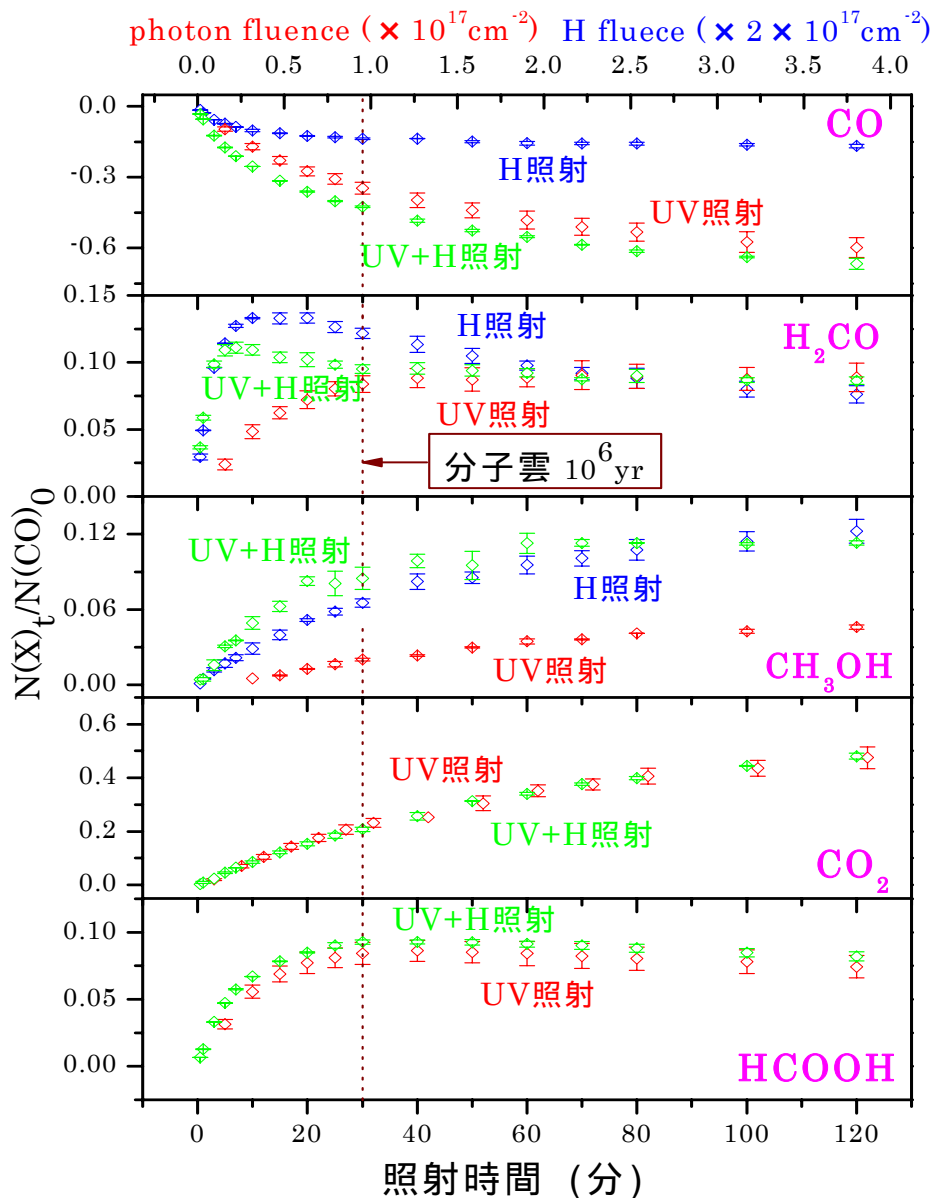
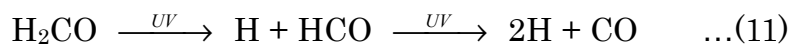


Fig.5. 照射比較 mix 氷．試料： H_2O -CO mix 氷に UV 照射，H 照射，UV+H 照射したときの，初期の CO の量で規格化した CO, H_2CO , CH_3OH , CO_2 , HCOOH 量の時間変化．

Fig.5.について, CO の減少について見てみると, H 照射では CO 減少の飽和値が 20%程度と少なく, UV 照射では 60%と多くなっている. これは, 照射された H 原子は試料の表面に吸着するだけなので表面に存在している CO としか反応できず, H₂O の中に埋まった状態で存在している CO は反応しきれないまま残ってしまうためである. 対する UV 照射では, 光が試料の内部まで突き抜けて H₂O の解離を引き起こし CO と反応していくため, より多くの CO が消費されていると考えられる.

H 照射での CO 減少の飽和値は小さかったが, H₂CO, CH₃OH 生成のグラフを見てみると, H 照射において H₂CO, CH₃OH が効率よく生成されていることがわかる. また H 照射, UV+H 照射時の H₂CO 生成において, グラフに極大値が見られるのは, 反応(1), (3)~(6)のように H₂CO が生成されるとともに CH₃OH の材料分子として使われ, 減少するためだと考えられる.

一方で CO 減少の飽和値の大きかった UV 照射について, 各生成分子を見てみると, H₂CO, CH₃OH も生成されているが, 最も多い生成分子は CO₂ であることがわかる. この原因として主に 3 つの点が考えられる. UV 照射では H₂O が H と OH に解離されるが, H 原子は運動エネルギーを持つため, 試料の表層付近にあると反応に参与する前に試料から気相へと脱離してしまうと考えられる. このため, 試料の中では運動エネルギーをほとんど持たない OH の量が相対的に多くなり, 反応(7)が進行して CO₂ の生成が多くなる. UV により H₂CO や CH₃OH が解離され, H₂CO や CH₃OH の量が減る(反応(11), (12)). H による H の引き抜き反応(13), (14)が起こっている.



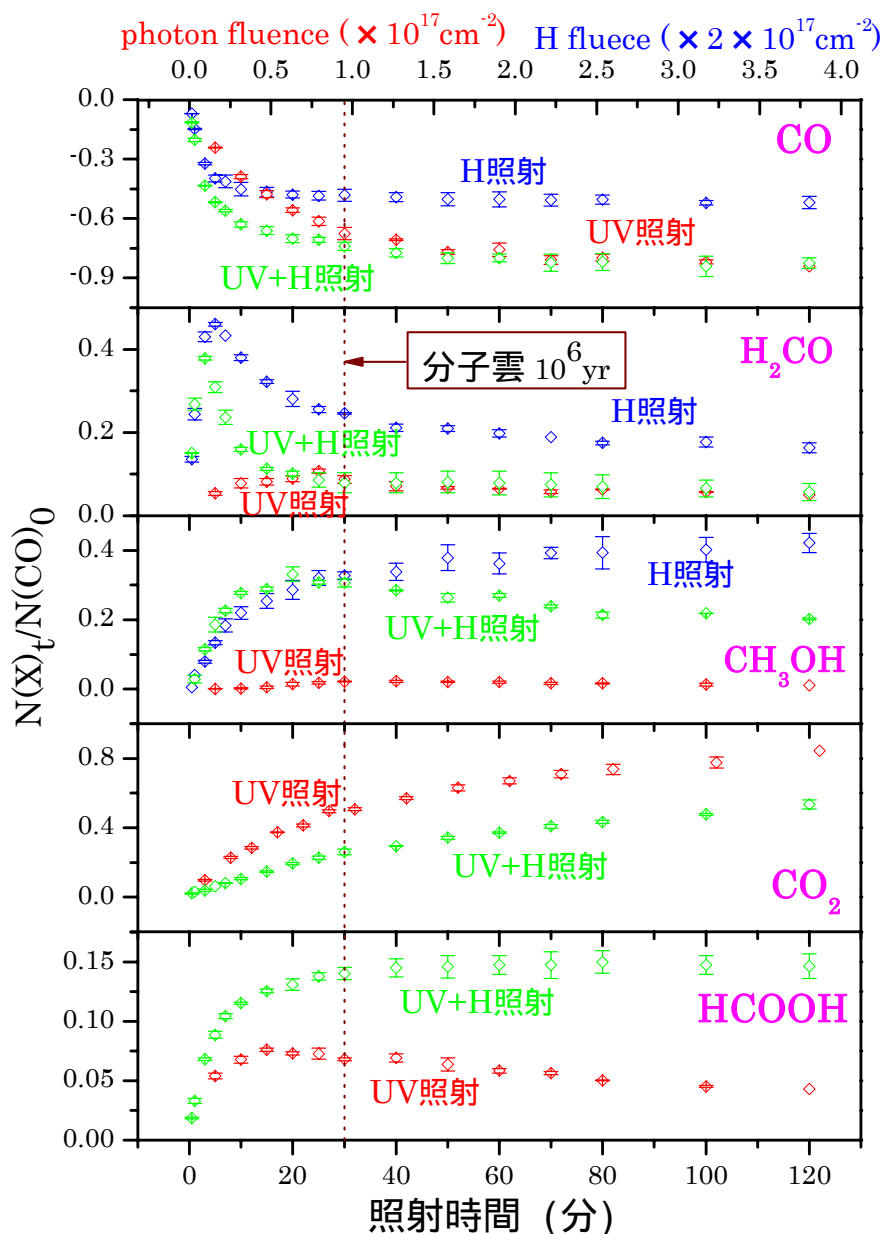


Fig.6. 照射比較 CO1ML 氷．試料：CO1ML 氷に UV 照射，H 照射，UV+H 照射したときの，初期の CO の量で規格化した CO， H_2CO ， CH_3OH ， CO_2 ， HCOOH 量の時間変化．

Fig.6.を見てみると，CO 減少の飽和値が H 照射の時で約 50%，UV 照射の時で約 80%と mix 氷(初期 CO 量：10ML)の時と比べて大きくなっていることがわかるが，これは初期 CO 量が 1ML と少なく，ほとんどの CO が反応に使われてしまったためだと考えられる．

また mix 氷のときの結果と比べ， CO_2 の生成に対して H_2CO ， CH_3OH の生成が少なくなっていることがグラフからわかる．このように生成分子の量比が試料氷の構造に依存することは，次節で詳しく考察する．

UV + H 照射時の CH_3OH 生成グラフを見ると， H_2CO 生成時に見られるような極大値を持ったグラフになっている．これは，他の分子の生成に使われ

たため減少したというより，反応の前半は H 照射による H 付加反応(1)が卓越するため CH_3OH は増加するが，反応の後半になると UV 照射の影響で CH_3OH の解離(12)が起こり CH_3OH が減少するためだと考えられる．

3-4 光化学反応における試料構造依存性

Fig.4.の反応経路図を見るとわかりやすいが，光化学反応(UV 照射)では H_2O が H と OH に解離するために，CO への H 付加反応と OH 反応の二つの反応が同時進行する．この二つの反応のうちどちらが卓越するのかを検討できるのが Fig.7.である．

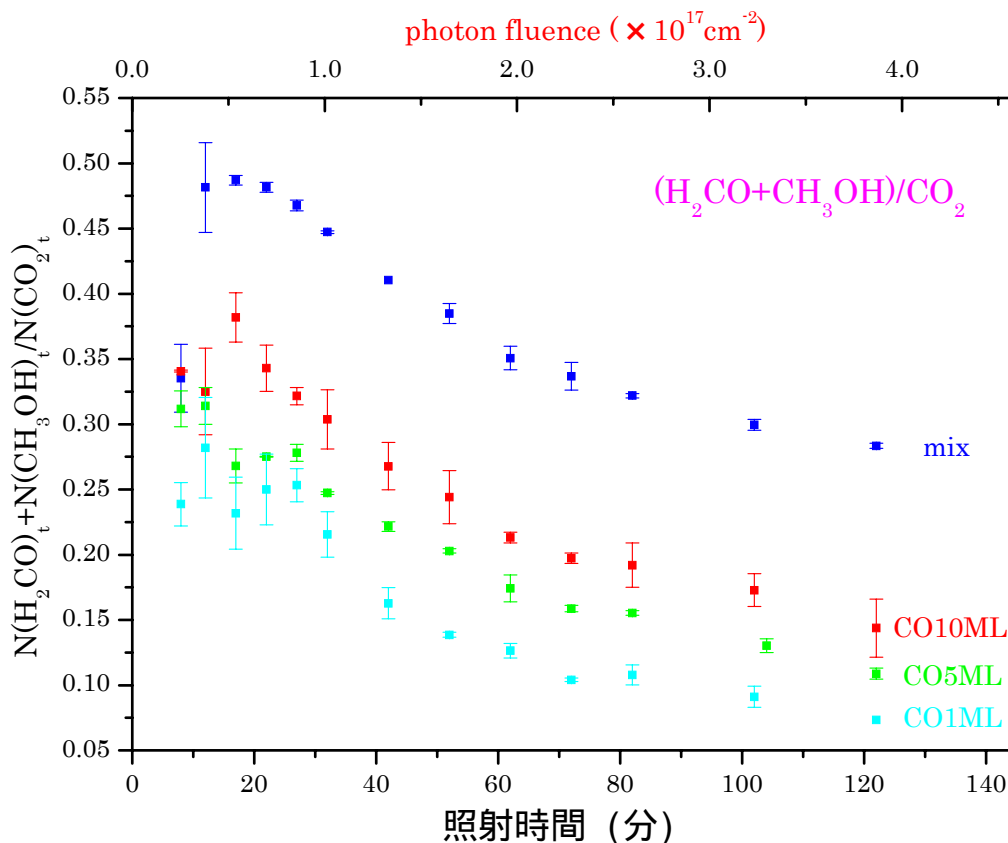


Fig.7. UV 照射実験における $(\text{H}_2\text{CO}+\text{CH}_3\text{OH})/\text{CO}_2$ の試料構造依存性．

Fig.7.は UV 照射実験における試料構造依存を見たグラフである．横軸が照射時間，上横軸は総照射量，縦軸は各照射時間における(H 付加反応生成物)/(OH 反応生成物) = $(\text{H}_2\text{CO}+\text{CH}_3\text{OH})/\text{CO}_2$ を表している．

この H 付加反応と OH 反応の比を表すグラフを見てみると，全体として OH 反応(CO_2 生成)が起こりやすくなっており，H 付加反応の生成量については，一番多いときでも OH 反応の生成量の半分になっていることがわかる．

また試料氷の構造によって違いがあることが見て取れる．OH 反応は CO1ML 氷で最も進みやすく，mix 氷で進みにくい結果となった．CO1ML 氷，CO5ML 氷，CO10ML 氷で比べると， H_2O の上に乗った CO の厚さが薄い氷ほど，UV 照射実験では OH 反応が進みやすい結果になっている．これは，UV 照射により H_2O が運動エネルギーを持つ H 原子と運動エネルギー

ーをほとんど持たない OH に解離されるが ,H 原子が試料氷から気相へ脱離していく際 , H_2O の上を覆っている CO の量が少ないほど H 原子の脱離を防ぐことができず ,その結果 OH 反応が進みやすくなるためだと考えられる . 逆をいえば , H_2O の上を覆っている CO の量が多ければ ,H 原子の脱離を防いで H 付加反応も進みやすくなるということである .そしてこの 3 種類の二層氷と比べて ,mix 氷は H 付加反応が起こりやすい方向へとシフトしているのがわかる .これは , mix 氷は H_2O 分子と CO 分子が隣り合った状態で存在することが多く , H_2O が解離されて運動エネルギーを持った H 原子が生成されても ,すぐに近くの CO と出会って H 付加反応(3)~(6)が進むためだと考えられる .

3-5 星間塵への適用 - 観測値 vs. 実験値 -

Table.2 は , 実験値と観測値を比較したものである .

	観測値			UV		H		UV+H	
	W33A high	Elias29 low	Hale-Bopp comet	mix	CO1ML	mix	CO1ML	mix	CO1ML
CO	100	100	100	100 100	100 100	100 100	100 100	100 100	100 100
CO ₂	156	393	30-100	36 68	156 283	--	--	36 76	100 186
H ₂ CO	19-78	<36	5	13 17	27 27	21 20	83 76	17 20	30 39
CH ₃ OH	244	<71	10	3 7	7 8	8 11	63 73	15 25	117 135
HCOOH	4-22	<4	0.3	13 16	21 24	--	--	16 20	54 74

茶 . . . 1×10^6 年経過後の各分子数
 青 . . . 2×10^6 年経過後の各分子数

Table.2. 観測値 vs. 実験値

分子雲の flux を UV : $3 \times 10^3 \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$, H : $6 \times 10^3 \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ と仮定すると , 典型的な分子雲の年齢である 1×10^6 年は , 照射実験開始から 30 分後に実現できる . 30 分後 , 60 分後の実験値をそれぞれ分子雲の 1×10^6 年 , 2×10^6 年としている . この結果を見ると , H 照射 , UV 照射のどちらか一方だけでは分子雲の分子存在度を再現できないことがわかる . H 照射のみでは CO₂ や HCOOH の存在を再現することができず , UV 照射では H₂CO や CH₃OH の量が足りない . 分子雲では光化学反応も水素原子付加反応も同時に進行しているはずなので , 観測値と比べるためには UV+H 照射実験の結果が一番適切であり , 実際この二つの値を比べてみるとよく一致することがわかる . これにより , 分子雲での分子進化を考える場合 , 光化学反応と水素原子付加反応を主要な反応として考えることの正当性が確かめられた .

3-6 昇温脱離

15K に冷却した試料氷にそれぞれ照射実験をすると、光化学反応や水素原子付加反応が進行することにより、さまざまな分子が生成されることがわかった。照射実験中は FTIR により試料氷中の分子を観測したが、どんな分子が生成されたかを確かめるもう一つの方法として、昇温脱離法 (Temperature-Programmed Desorption : TPD) がある。これは照射実験が終了した後に基板の温度を一定レートで上げていき、QMS により各温度での脱離分子を測定することで、基板にどんな分子が存在していたかを確かめる方法である。

H 照射実験については、生成分子が H_2CO 、 CH_3OH だということがわかっているため、今回 H 照射実験後の TPD は行わなかった。UV 照射実験と UV+H 照射実験については生成分子について不明なことが多いので、今回この二つの照射実験後に TPD を行った。

その結果、両方の照射実験において、FTIR では観測できなかった生成物が多数存在していたことがわかった。アセトン (CH_3COCH_3)、アセトアルデヒド (CH_3CHO)、アセチレン (C_2H_2)、メタン (CH_4) などが UV 照射、UV+H 照射実験後の TPD で検出された。また UV+H 照射実験後の TPD でのみギ酸メチル (HCOOCH_3) が検出された。

しかしこの一連の実験のなかで行われた TPD は回数が少なく、統計的に信頼できるとは言いがたい。また液体窒素シュラウドの効果が効いている状態で行ったので、シュラウドに水分子が吸着してしまい、QMS で正しい水分子の量を検出することができなかった。このことが他の分子の検出量にも影響を及ぼしていると考えられるので、今回行った TPD の結果から詳しい議論をすることは避ける。

4. 結論

今回、星間塵表面における光化学反応と水素原子付加反応についての定量的データが得られたことによって様々なことがわかった。

- ・分子雲における星間塵表面反応による化学進化は光化学反応と水素原子付加反応が主要な反応となって進行しており、分子雲で観測された固相分子の存在度はこの二つの反応により再現できる。光化学反応(UV 照射実験)では CO_2 の生成が卓越し、水素原子付加反応(H 照射実験)では H_2CO 、 CH_3OH が生成されるので、UV+H 照射実験をすると観測値とよく一致する結果が得られた。

- ・生成分子の生成量が試料氷の構造に依存することがわかった。

- ・ H_2O - CO 二成分氷への紫外線照射による光化学反応で、今まで生成が確認されていなかった分子が生成されている可能性があることがわかった。

参考文献

- Allamandola, L.J., Sandford, S.A., & Valero, G.J. 1988, *Icarus*, 76, 225
- Ehrenfreund, P. & Charnley, S.B. 2000, *Ann. Rev. Astron. Astrophys.*, 38, 427
- Dutuit, O., Tabche-Fouhaile, A., Nenner, I., Frohlich, H., & Guyon, P.M. 1985, *J. Chem. Phys.*, 83, 584
- Gerakines, P.A., Schutte, W.A., Greenberg, J.M., & van Dishoeck, E.F. 1995, *Astron. Astrophys.*, 296, 810.
- Hagen, W., Tielens, A.G.G.M. 1981, *J. Chem. Phys.*, 75, 4198.
- Hidaka, H., Watanabe, N., Shiraki, T., Nagaoka, A., & Kouchi, A. 2004, *Astrophys. J.*, 614, 1124.
- Hudson, R.L., Moore, M.H. 1999, *Icarus*, 140, 451.
- Kerkhof, O., Schutte, W.A., & Ehrenfreund, P. 1999, *Astron. Astrophys.*, 346, 990.
- Maréchal, Y. 1987, *J. Chem. Phys.*, 87, 6344.
- NIST Chemistry WebBook, <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
- Roser, Joseph E. 2001, *Astrophys. J.*, L61, L64.
- Schutte, W.A. Formation and evolution of solids in space, 1997, *Series C. Mathematical and Physical Sciences*, 523, 177.
- Schutte, W.A., Allamandola, L.J., & Sandford, S.A. 1993, *Icarus*, 104, 118.
- Schutte, W.A., Boogert, A.C.A., Tielens, A.G.G.M., Whittet, D.C.B., Gerakines, P.A., Chiar, J.E., Ehrenfreund, P., Greenberg, J.M., van Dishoeck, E.F. & de Graauw, Th. 1999, *Astron. Astrophys.*, 343, 966.
- Watanabe, N. & Kouchi, A. 2002, *Astrophys. J.*, 571, L173.
- Watanabe, N., Shiraki, T., & Kouchi, A. 2003, *Astrophys. J.*, 588, L121.
- Watanabe, N., Nagaoka, A., Shiraki, T., & Kouchi, A. 2004, *Astrophys. J.*, 616, 638.

付録

付録 A. 実験手順詳細

A-1 UV 照射実験

- 実験前に,メインチャンバー(MC)圧力: $1\sim 2 \times 10^{-7}$ Pa,基板:室温であることを確認する.
- フーリエ変換型赤外線分光器(FTIR)の使用より 2 時間前くらいの時点で, MCT に液体窒素を入れる. 四重極質量分析計(back QMS)で多重イオンモニタ保存開始. このとき MC 圧力: $4\sim 5 \times 10^{-7}$ Pa. 液体窒素シュラウドに液体窒素を入れる. 基板に接続された冷凍機(MC 冷凍機)のスイッチを入れ,最低到達温度まで冷却する. 最低温度到達まで約 70 分かかる.
- この間に D₂ Lamp のスイッチを入れ, UV 照射を試みる(flux 測定).
photon: 6×10^{13} cm⁻²s⁻¹
- 最低温度 6.5K になったら,ヒーターにより所定の温度に昇温する.MC 圧力: $3\sim 7 \times 10^{-8}$ Pa.
- FTIR でバックグラウンドスペクトル(BG)測定. ファイル名は[~bg]
- 試料作成
()mix 氷
CO ガス(小ボトル(500cc): 5 Torr)と H₂O ガス(大ボトル(1000cc): 10 Torr)を充填する. CO ボトルを除いて,ガス混合系はヒーター(30V)により 50~60 に温められている.
このガスをガス混合系内で 15 分混合した後,メインチャンバー内に導入し(導入前ガス混合系圧力: 5.50 Torr),冷却した基板の上に蒸着させることによって試料を製作する. ガス導入の際,ガス流量の調節はバリアブルリークバルブ(VLV)によって行われる. ガス導入中の MC 圧力: $1\sim 2 \times 10^{-6}$ Pa.
FTIR で 2 分ごとにスペクトル測定をし,CO の Absorbance を確認しながら蒸着する(Fig.8.). CO の Absorbance が 10ML 相当になったら(約 20 分)VLV 閉める(導入後ガス混合系圧力: 5.40 Torr). ガス混合系真空引き.
10 分間放置した後,初期試料スペクトル測定を行う.

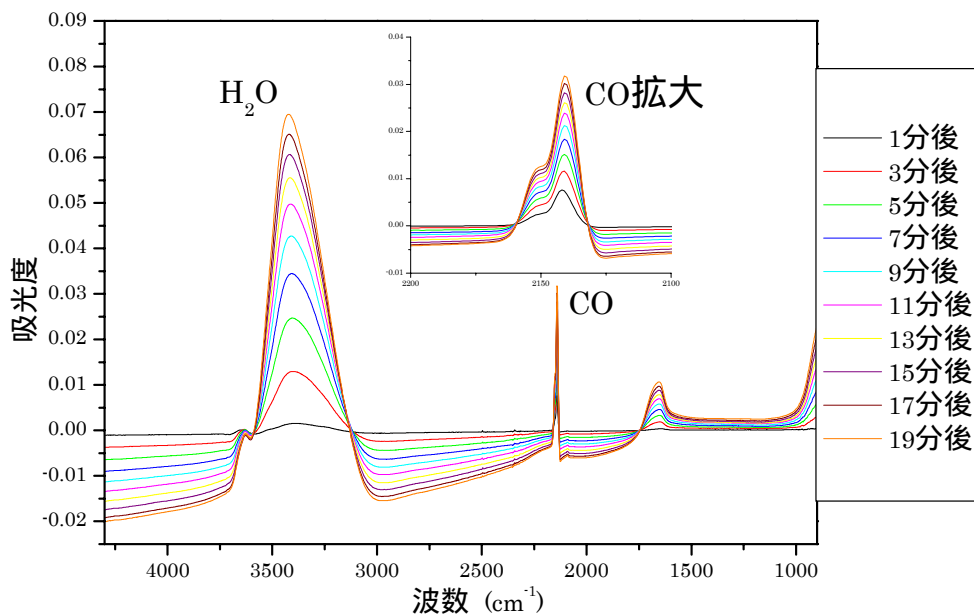


Fig.8. mix 試料蒸着中のスペクトル変化 .

()CO1ML 氷

CO ガス(小ボトル 5 Torr)と H₂O ガス(大ボトル 10 Torr)を充填する .
最初に H₂O ガスを導入する(導入前ガス混合系圧力 : 4.93 Torr) .ガス
導入中の MC 圧力 : $5 \times 10^{-8} \sim 5 \times 10^{-7}$ Pa .

FTIR で 2 分ごとにスペクトル測定をし ,H₂O の Absorbance が 20ML
相当になったら(約 15 分)VLV 閉める(導入後ガス混合系圧力 : 4.84
Torr) . ガス混合系真空引き .

10 分間放置した後 , 初期試料スペクトル測定(H₂O)を行う . その後再
び BG 測定 . このとき MC 圧力 : $7 \sim 8 \times 10^{-8}$ Pa .

次に CO ガスを導入する(導入前ガス混合系圧力 : 0.98 Torr) .

FTIR で 2 分ごとにスペクトル測定をし ,CO の Absorbance を確認し
ながら蒸着する . CO の Absorbance が 1ML 相当になったら(約 3
分)VLV 閉める(導入後ガス混合系圧力 : 0.98 Torr) . ガス混合系真空引
き .

10 分間放置した後 , 初期試料スペクトル測定(CO)を行う .

()CO5ML 氷

CO ガス(小ボトル 5 Torr)と H₂O ガス(大ボトル 10 Torr)を充填する .
最初に H₂O ガスを導入する(導入前ガス混合系圧力 : 4.93 Torr) .ガス
導入中の MC 圧力 : $4 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-6}$ Pa .

FTIR で 2 分ごとにスペクトル測定をし ,H₂O の Absorbance が 20ML
相当になったら(約 15 分)VLV 閉める(導入後ガス混合系圧力 : 4.84
Torr) . ガス混合系真空引き .

10 分間放置した後 , 初期試料スペクトル測定(H₂O)を行う . その後再

び BG 測定．このとき MC 圧力： 8×10^{-8} Pa ．

次に CO ガスを導入する(導入前ガス混合系圧力：0.82 Torr) ．

FTIR で 2 分ごとにスペクトル測定をし ,CO の Absorbance を確認しながら蒸着する．CO の Absorbance が 5ML 相当になったら(約 7 分)VLV 閉める(導入後ガス混合系圧力：0.80 Torr) ．ガス混合系真空引き ．

10 分間放置した後 , 初期試料スペクトル測定(CO)を行う ．

()CO10ML

CO ガス(小ボトル 5 Torr)と H₂O ガス(大ボトル 10 Torr)を充填する ．
最初に H₂O ガスを導入する(導入前ガス混合系圧力：4.93 Torr) ．ガス導入中の MC 圧力： $6 \times 10^{-8} \sim 7 \times 10^{-7}$ Pa ．

FTIR で 2 分ごとにスペクトル測定をし ,H₂O の Absorbance が 20ML 相当になったら(約 15 分)VLV 閉める(導入後ガス混合系圧力：4.83 Torr) ．ガス混合系真空引き ．

10 分間放置した後 , 初期試料スペクトル測定(H₂O)を行う ．その後再び BG 測定．このとき MC 圧力： $7 \sim 8 \times 10^{-8}$ Pa ．

次に CO ガスを導入する(導入前ガス混合系圧力：0.94 Torr) ．

FTIR で 2 分ごとにスペクトル測定をし ,CO の Absorbance を確認しながら蒸着する．CO の Absorbance が 10ML 相当になったら(約 20 分)VLV 閉める(導入後ガス混合系圧力：0.92 Torr) ．ガス混合系真空引き ．

10 分間放置した後 , 初期試料スペクトル測定(CO)を行う ．

- 試料製作(mix ,CO1ML ,CO5ML ,CO10ML)が終わったら ,BG 測定 ．このとき MC 圧力： $5 \sim 7 \times 10^{-8}$ Pa ．
- UV 照射実験開始 ．
UV 照射中に FTIR でスペクトル測定を行う ．IR 光路に残留している H₂O と CO₂ の実験結果への影響を考慮し , スペクトル測定は correct(CO₂,H₂O(gas)補正あり) , uncorrect(CO₂,H₂O(gas)補正なし)の二通り行う ．
- UV 照射開始から ,
uncollect : 3 , 8 , 12 , 17 , 22 , 27 , 32 , 42 , 52 , 62 , 72 , 82 , 102 , 122 分後
collect : 5 , 10 , 15 , 20 , 25 , 30 , 40 , 50 , 60 , 70 , 80 , 100 , 120 分後
にそれぞれスペクトル測定を行う ．スペクトル測定を行うときは , UV は照射したままで行う ．ファイル名はそれぞれ[~u][~c]である ．

A-2 H 照射実験

- 実験前に,メインチャンバー(MC)圧力: $1\sim 2 \times 10^{-7}$ Pa,基板:室温であることを確認する. FTIR の使用より 2 時間前くらいの時点で, MCT に液体窒素を入れる.
- 水素原子源の Al-tube に接続された冷凍機(AS 冷凍機)とヒーターのスイッチを入れる.ヒーターの電圧は 30V に設定する.これにより Al-tube は 100K まで冷却される.
- Al-tube の冷却中, 2 時間程度, 試料を蒸着していない室温の基板に H 照射をする(空だき).まず水素原子源のガラス放電管と Al-tube の間にあるシャッターを閉じた状態で,ガラス放電管内に H_2 ガスを入れ(50Pa 程度), マイクロ波プラズマを発生させることによって H 原子を生成する.この後 5 分ほど放置してからシャッターを開ける. H 原子は Al-tube を通ることによって 100K 程度に冷却され,メインチャンバー内に導入される.照射実験開始より前に H 照射をするのは,一日の間に tube 内に吸着した微量な H_2O などの残留ガスが H 原子によってクリーニングするためである.この手順を行わないと,照射実験中に試料表面が H_2O によって覆われてしまう.実際,このことにより反応量に影響が出ることが確認された.
- 2 時間後,MC 冷凍機のスイッチを入れ,AS 冷凍機のスイッチを切る. Al-tube をヒーターで 200K 程度まで昇温させる.これは試料作成中に tube に H_2O 分子がつかないようにするためである.空だきしていた H 照射をストップする.
- 基板が最低温度 7.3K になったら,ヒーターにより所定の温度に昇温する.このとき MC 圧力: $3\sim 7 \times 10^{-7}$ Pa.
- FTIR で BG 測定.
- 試料作成
 - ()mix 氷

CO ガス(小ボトル 5 Torr)と H_2O ガス(大ボトル 10 Torr)を充填する.このガスをガス混合系内で 15 分混合した後,メインチャンバー内に導入し(導入前ガス混合系圧力: 5.50 Torr),冷却した基板上に蒸着させることによって試料を製作する.ガス導入の際,ガス流量の調節は VLV によって行われる.ガス導入中の MC 圧力: $1\sim 2 \times 10^{-6}$ Pa.

FTIR で 2 分ごとにスペクトル測定をし,CO の Absorbance を確認しながら蒸着する.CO の Absorbance が 10ML 相当になったら VLV 閉める(導入後ガス混合系圧力: 5.40 Torr).ガス混合系真空引き.
 - ()CO1ML 氷

CO ガス(小ボトル 5 Torr)と H_2O ガス(大ボトル 10 Torr)を充填する.

最初に H₂O ガスを導入する(導入前ガス混合系圧力：4.93 Torr) . ガス導入中の MC 圧力： $5 \times 10^{-8} \sim 5 \times 10^{-7}$ Pa .

FTIR で 2 分ごとにスペクトル測定をし ,H₂O の Absorbance が 20ML 相当になったら(約 15 分)VLV 閉める(導入後ガス混合系圧力：4.84 Torr) . ガス混合系真空引き .

10 分間放置した後 , 初期試料スペクトル測定(H₂O)を行う . その後再び BG 測定 . このとき MC 圧力： $7 \sim 8 \times 10^{-8}$ Pa .

次に CO ガスを導入する(導入前ガス混合系圧力：0.98 Torr) .

FTIR で 2 分ごとにスペクトル測定をし ,CO の Absorbance を確認しながら蒸着する . CO の Absorbance が 1ML 相当になったら(約 3 分)VLV 閉める(導入後ガス混合系圧力：0.98 Torr) . ガス混合系真空引き .

- 試料製作(mix , CO1ML)が終わったら、最後の初期試料スペクトル測定を行う前に , 液体窒素シュラウドに液体窒素を入れ , AS 冷凍機のスイッチを入れる .
- Al-tube が 150K 程度まで冷却された頃に , 初期試料スペクトル測定を行う .
- 水素原子源において , シャッターは閉じたまま H 原子を生成する(H₂ ガスを入れ , マイクロ波プラズマを発生させる) .
- FTIR で BG 測定 .
- シャッターを開け , H 照射実験開始 .
H 照射開始から ,
collect : 0.5 , 1 , 3 , 5 , 7 , 10 , 15 , 20 , 25 , 30 , 40 , 50 , 60 , 70 , 80 , 100 , 120 分後
にそれぞれスペクトル測定を行う . H 照射実験では反応が早く進むので , スペクトル測定をするときはシャッターを閉めて行う . 測定が終わったらシャッターを開け , 照射を開始する . ファイル名は[~c]である . H 照射実験では CO₂ の生成はないため , uncollect のスペクトル測定はしない .
- 照射実験が終わったら , H 原子の flux 測定を行う . H : $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$

A-3 UV+H 照射実験

- 実験前に,メインチャンバー(MC)圧力: $1\sim 2 \times 10^{-7}$ Pa,基板:室温であることを確認する. FTIR の使用より 2 時間前くらいの時点で, MCT に液体窒素を入れる.
- 水素原子源の Al-tube に接続された冷凍機(AS 冷凍機)とヒーターのスイッチを入れる.ヒーターの電圧は 30V に設定する.これにより Al-tube は 100K まで冷却される.
- Al-tube の冷却中,2 時間程度,試料を蒸着していない室温の基板に H 照射をする(空だき).
- 2 時間後,MC 冷凍機のスイッチを入れ,AS 冷凍機のスイッチを切る. Al-tube をヒーターで 200K 程度まで昇温させる.空だきしていた H 照射をストップする.
- D₂Lamp のスイッチを入れ,UV 照射を試みる(flux 測定). photon: 6×10^{13} cm⁻²s⁻¹
- 基板が最低温度 7.3K になったら,ヒーターにより所定の温度に昇温する.このとき MC 圧力: $3\sim 7 \times 10^{-7}$ Pa.
- FTIR で BG 測定.

- 試料作成
 - ()mix 氷

CO ガス(小ボトル 5 Torr)と H₂O ガス(大ボトル 10 Torr)を充填する. このガスをボトル内で 15 分混合した後,メインチャンバー内に導入し(導入前ボトル圧力:5.50 Torr),冷却した基板の上に蒸着させることによって試料を製作する.ガス導入の際,ガス流量の調節は VLV によって行われる.ガス導入中の MC 圧力: $1\sim 2 \times 10^{-6}$ Pa.

FTIR で 2 分ごとにスペクトル測定をし,CO の Absorbance を確認しながら蒸着する.CO の Absorbance が 10ML 相当になったら VLV 閉める(導入後ボトル圧力:5.40 Torr).ガス混合系真空引き.

 - ()CO1ML 氷

CO ガス(小ボトル 5 Torr)と H₂O ガス(大ボトル 10 Torr)を充填する.最初に H₂O ガスを導入する(導入前ガス混合系圧力:4.93 Torr).ガス導入中の MC 圧力: $5 \times 10^{-8}\sim 5 \times 10^{-7}$ Pa.

FTIR で 2 分ごとにスペクトル測定をし,H₂O の Absorbance が 20ML 相当になったら(約 15 分)VLV 閉める(導入後ガス混合系圧力:4.84 Torr).ガス混合系真空引き.

10 分間放置した後,初期試料スペクトル測定(H₂O)を行う.その後再び BG 測定.このとき MC 圧力: $7\sim 8 \times 10^{-8}$ Pa.

次に CO ガスを導入する(導入前ガス混合系圧力:0.98 Torr).

FTIR で 2 分ごとにスペクトル測定をし ,CO の Absorbance を確認しながら蒸着する . CO の Absorbance が 1ML 相当になったら(約 3 分)VLV 閉める(導入後ガス混合系圧力 : 0.98 Torr) . ガス混合系真空引き .

()CO5ML 氷

CO ガス(小ボトル 5 Torr)と H₂O ガス(大ボトル 10 Torr)を充填する . 最初に H₂O ガスを導入する(導入前ガス混合系圧力 : 4.93 Torr) . ガス導入中の MC 圧力 : $4 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-6}$ Pa .

FTIR で 2 分ごとにスペクトル測定をし ,H₂O の Absorbance が 20ML 相当になったら(約 15 分)VLV 閉める(導入後ガス混合系圧力 : 4.84 Torr) . ガス混合系真空引き .

10 分間放置した後 , 初期試料スペクトル測定(H₂O)を行う . その後再び BG 測定 . このとき MC 圧力 : 8×10^{-8} Pa .

次に CO ガスを導入する(導入前ガス混合系圧力 : 0.82 Torr) .

FTIR で 2 分ごとにスペクトル測定をし ,CO の Absorbance を確認しながら蒸着する . CO の Absorbance が 5ML 相当になったら(約 7 分)VLV 閉める(導入後ガス混合系圧力 : 0.80 Torr) . ガス混合系真空引き .

- 試料製作(mix , CO1ML , CO5ML)が終わったら、最後の初期試料スペクトル測定を行う前に、液体窒素シュラウドに液体窒素を入れ、AS 冷凍機のスイッチを入れる .
- Al-tube が 150K 程度まで冷却された頃に、初期試料スペクトル測定を行う .
- 水素原子源において、シャッターは閉じたまま H 原子を生成する(H₂ ガスを入れ、マイクロ波プラズマを発生させる) .
- FTIR で BG 測定 .
- シャッターを開け ,D₂ Lamp のスイッチを入れて UV+H 照射実験開始 . UV+H 照射開始から , collect , uncollect の 2 回の測定をそれぞれ 0.5 , 1 , 3 , 5 , 7 , 10 , 15 , 20 , 25 , 30 , 40 , 50 , 60 , 70 , 80 , 100 , 120 分後に行う . スペクトル測定を行うときは H 照射と UV 照射を同時にやめてから行う(水素原子源のシャッターを閉め ,D₂ Lamp のスイッチを切る) . スペクトル測定が終わったら、再び同時に照射を開始する . ファイル名は[~c][~u]である .
- 照射実験が終わったら、H 原子の flux 測定を行う . H : $1 \times 10^{14} \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$

A-4 昇温脱離

- 昇温脱離法(Temperature-Programmed Desorption : TPD)は照射実験が終了した後に基板の温度を一定レート(本実験では 2K/min)で上げていき,四重極質量分析計(QMS)により各温度での脱離分子を測定することで,基板にどんな分子が存在していたかを確認する方法である.
- 今回の TPD は, front QMS と back QMS の二つの QMS を使って行われた. 多重イオンモニタ(特定の質量数の強度の時間変化を測定するモード)での観測では, front QMS , back QMS とともに質量数を 16 個までしか選べない. アセトアルデヒドやアセトンなどの IR 未検出物質を QMS で観測するには, もっと多くの質量数を測定することが必要になる(Table.3) .

mass	水素 H ₂	水 H ₂ O	一酸化炭素 CO	二酸化炭素 CO ₂	窒素 N ₂	ホルムアルデヒド H ₂ CO	メタノール CH ₃ OH	酢酸 HCOOH
2	100							
12			5	9				
14					14			
15							12	
16			2	10				
17		21						17
18	100							
28			100	10	100	24	5	17
29						100	44	100
30						58	7	
31							100	
32							74	
44				100				10
45								47
46								61

mass	アセトアルデヒド CH ₃ CHO	酢酸 CH ₃ COOH	エタノール C ₂ H ₅ OH	アセトン C ₃ H ₆ O	酢酸メチル HCOOCH ₃	アセチレン C ₂ H ₂	メタン CH ₄	エタン C ₂ H ₆	エチレン C ₂ H ₄	ジメチルエーテル CH ₃ OCH ₃
13							11			
14							21			
15	36	17		23	19		90			25
16							100			
25						20				
26						100		24	54	
27			22					35	61	
28								100	100	
29	100		30		46			23		39
30								28		
31			100		100					
32					46					
43	48	100		100						
44	82									
45		90	51							100
46			21							61
58				64						
60		75			39					

Table.3. クラッキングパターン(NIST Chemistry WebBook) . 上の表は IR で検出された分子, 下の表は IR で検出されなかったが, 実験で生成が期待される分子のクラッキングパターンである .

- このため ,マスピークモニタ(ある時間でのそれぞれの質量数の強度を測定するモード)を連続保存(mass1~60)し , 多重イオンモニタ (time base)に直すという作業を行った .

マスピーク連続保存

- ・ front QMS

一回のスキャンにかかる時間 : 約 30 ~ 40 秒 (約 1 ~ 2K に一点プロットできる)

- ・ back QMS

一回のスキャンにかかる時間 : 約 2 ~ 3 分 (約 4 ~ 6K に一点プロットできる)

back QMS では一回のスキャンにかかる時間が長く , 多重イオンモニタに変換したときに分解能が悪くなる .

マスピークモニタから多重イオンモニタへの変換

back QMS では自動で行われる . (「データ」 「データフォーマットの変換」 「多重イオンモニタ」)

front QMS では手動でやらなければならない ! 「複数ファイルのインポート」でマスピーク生データを Origin に取り込み , 行(mass)と列(time)を転置し , time base にする .

昇温レートは一定なので , 時間は温度に変換することができ、横軸温度 , 縦軸 QMS 強度のグラフが出来上がる .

- 次に , クラッキングパターン(Table.3)より , ある温度で蒸発してくる各分子の強度を求める . 今回は , 水の脱離温度 150K での値を使った . 多くの生成分子は親分子である H₂O の中に埋まった状態で存在していると考えられ , H₂O の脱離に混じって基板から脱離すると考えられるためである .
- 各分子のクラッキングパターンより以下の連立方程式をたて , 各質量数の強度をこれでフィッティングした .

$$\text{mass12} = 0.05 * (\text{CO}) + 0.09 * (\text{CO}_2)$$

$$\text{mass13} = 0.11 * (\text{CH}_4)$$

$$\text{mass14} = 0.14 * (\text{N}_2)$$

$$\text{mass15} = 0.12 * (\text{CH}_3\text{OH}) + 0.36 * (\text{CH}_3\text{CHO}) + 0.17 * (\text{CH}_3\text{COOH}) + 0.23 * (\text{C}_3\text{H}_6\text{O}) + 0.19 * (\text{HCOOCH}_3) + 0.9 * (\text{CH}_4) + 0.25 * (\text{CH}_3\text{OCH}_3)$$

$$\text{mass16} = 0.02 * (\text{CO}) + 0.1 * (\text{CO}_2) + (\text{CH}_4)$$

$$\text{mass17} = 0.21 * (\text{H}_2\text{O}) + 0.17 * (\text{HCOOH})$$

$$\text{mass18} = (\text{H}_2\text{O})$$

$$\text{mass25} = 0.2 * (\text{C}_2\text{H}_2)$$

$$\text{mass26} = (\text{C}_2\text{H}_2) + 0.24 * (\text{C}_2\text{H}_6) + 0.54 * (\text{C}_2\text{H}_4)$$

$$\begin{aligned}
\text{mass27} &= 0.22 * (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) + 0.35 * (\text{C}_2\text{H}_6) + 0.61 * (\text{C}_2\text{H}_4) \\
\text{mass28} &= (\text{CO}) + 0.1 * (\text{CO}_2) + (\text{N}_2) + 0.24 * (\text{H}_2\text{CO}) + 0.05 * (\text{CH}_3\text{OH}) + 0.17 * (\text{HCOOH}) + (\text{C}_2\text{H}_6) + (\text{C}_2\text{H}_4) \\
\text{mass29} &= (\text{H}_2\text{CO}) + 0.44 * (\text{CH}_3\text{OH}) + (\text{HCOOH}) + (\text{CH}_3\text{CHO}) + 0.3 * (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) + 0.46 * (\text{HCOOCH}_3) + 0.23 * (\text{C}_2\text{H}_6) + 0.39 * (\text{CH}_3\text{OCH}_3) \\
\text{mass30} &= 0.58 * (\text{H}_2\text{CO}) + 0.07 * (\text{CH}_3\text{OH}) + 0.28 * (\text{C}_2\text{H}_6) \\
\text{mass31} &= (\text{CH}_3\text{OH}) + (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) + (\text{HCOOCH}_3) \\
\text{mass32} &= 0.74 * (\text{CH}_3\text{OH}) + 0.46 * (\text{HCOOCH}_3) \\
\text{mass43} &= 0.48 * (\text{CH}_3\text{CHO}) + (\text{CH}_3\text{COOH}) + (\text{C}_3\text{H}_6\text{O}) \\
\text{mass44} &= (\text{CO}_2) + 0.1 * (\text{HCOOH}) + 0.82 * (\text{CH}_3\text{CHO}) \\
\text{mass45} &= 0.47 * (\text{HCOOH}) + 0.9 * (\text{CH}_3\text{COOH}) + 0.51 * (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) + (\text{CH}_3\text{OCH}_3) \\
\text{mass46} &= 0.61 * (\text{HCOOH}) + 0.21 * (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) + 0.61 * (\text{CH}_3\text{OCH}_3) \\
\text{mass58} &= 0.64 * (\text{C}_3\text{H}_6\text{O}) \\
\text{mass60} &= 0.75 * (\text{CH}_3\text{COOH}) + 0.39 * (\text{HCOOCH}_3)
\end{aligned}$$

- しかし、クラッキングパターンの微妙なずれや、計算する順番や条件を考慮しないフィッティングをすると、生成量がマイナスになるなどのエラーが起こるので、結局は手計算を行った。手計算の方法は以下のとおりである。

$$\begin{aligned}
\text{メタン} &: \text{mass13} = \text{メタン}(11) \\
\text{アセトン} &: \text{mass58} = \text{アセトン}(64) \\
\text{水} &: \text{mass18} = \text{水}(100) \\
\text{アセチレン} &: \text{mass25} = \text{アセチレン}(20) \\
\text{窒素} &: \text{mass14} - \text{メタン}(21) = \text{窒素}(14) \\
\text{ギ酸} &: \text{mass17} - \text{水}(21) = \text{ギ酸}(17) \\
\text{エタノール, ジメチルエーテル} &: \text{mass46} - \text{ギ酸}(61) = \text{エタノール}(21) + \text{ジメチルエーテル}(61) \\
\text{酢酸} &: \text{mass45} - \text{ギ酸}(47) - \text{エタノール}(51) - \text{ジメチルエーテル}(100) = \text{酢酸}(90) \\
\text{アセトアルデヒド} &: \text{mass43} - \text{アセトン}(100) - \text{酢酸}(100) = \text{アセトアルデヒド}(48) \\
\text{ギ酸メチル} &: \text{mass60} - \text{酢酸}(75) = \text{ギ酸メチル}(39) \\
\text{二酸化炭素} &: \text{mass44} - \text{ギ酸}(10) - \text{アセトアルデヒド}(82) = \text{二酸化炭素}(100) \\
\text{メタノール} &: \text{mass32} - \text{ギ酸メチル}(46) = \text{メタノール}(74) \\
\text{エタン, エチレン} &: \text{mass26} - \text{アセチレン}(100) = \text{エタン}(24) + \text{エチレン}(54) \\
&: \text{mass27} - \text{エタノール}(22) = \text{エタン}(35) + \text{エチレン}(61)
\end{aligned}$$

ホルムアルデヒド : mass30-メタノール(7)-エタン(28)=ホルムアルデヒド(58)

一酸化炭素 : mass28-二酸化炭素(10)-窒素(100)-ホルムアルデヒド(24)-メタノール(5)-ギ酸(17)-エタン(100)-エチレン(100)=一酸化炭素(100)

- QMS の感度は 1×10^{-11} (A)なので, 1×10^{-11} (A)以下はゼロとみなして計算する .
- カッコ内の数字は該当する質量数におけるそれぞれの分子のクラッキングパターンの値(%) .

B. スペクトル解析

実験で得られた IR スペクトルの解析は以下のような手順で行った。

B-1 初期試料スペクトル

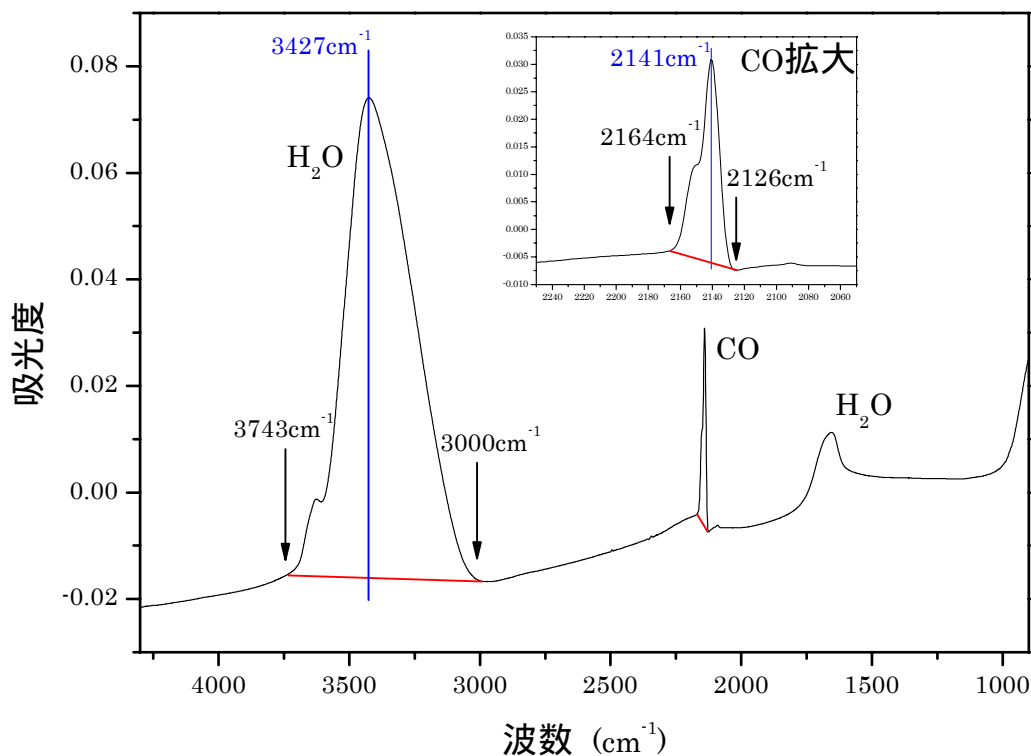


Fig.9. 初期試料(mix)スペクトル(6月1日測定)。

- Fig.9.にあるように， H_2O ， CO の Absorbance を測定し，以下の式により柱密度 $N[\text{cm}^{-2}]$ に換算する。使用した吸光係数は Table.4 に一覧にしてある。

$$N(X) = \frac{\text{Abs}(X) \times \sin 7^\circ \div 2 \times 2.3}{\text{吸光係数}(X)} \quad \dots(d)$$

- また柱密度を ML(分子層)に変換するときには， $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2} = 1\text{ML}$ とした。
- この計算式を用いて初期試料の H_2O ， CO の柱密度を計算すると，

H_2O	: 19ML
$\text{CO}_{(\text{mix})}$: 8ML
$\text{CO}_{(\text{CO}10\text{ML})}$: 10ML
$\text{CO}_{(\text{CO}5\text{ML})}$: 5ML
$\text{CO}_{(\text{CO}1\text{ML})}$: 0.9ML

となるが，本文中では端数等は四捨五入して，

H₂O : 20ML

CO_(mix) : 10ML

CO_(CO10ML) : 10ML

CO_(CO5ML) : 5ML

CO_(CO1ML) : 1ML

として表した．

molecule	Vibrational mode	Band position (cm ⁻¹)	Integrated absorbance (cm molecule ⁻¹)	reference
H ₂ O	O-H stretch	3280	2.0×10^{-16}	Hagen <i>et al.</i> (1981)
CO	C≡O stretch	2139	1.1×10^{-17}	Gerakines <i>et al.</i> (1995)
CO ₂	C=O stretch	2348	7.1×10^{-17}	Gerakines <i>et al.</i> (1995)
HCO	C=O stretch	1853	2.1×10^{-17}	Hudson <i>et al.</i> (1999)
H ₂ CO (main)	C=O stretch	1722	9.6×10^{-18}	Schutte <i>et al.</i> (1993)
(sub)	H ₂ scissor	1496	3.4×10^{-18}	Schutte <i>et al.</i> (1993)
CH ₃ OH	C-O stretch	1032	1.6×10^{-17}	Kerkhof <i>et al.</i> (1999)
HCOOH	C=O stretch	1710	6.7×10^{-17}	Schutte <i>et al.</i> (1999) Maréchal(1987)

Table.4. 吸光係数 .

B-2 UV, UV+H 照射後スペクトル

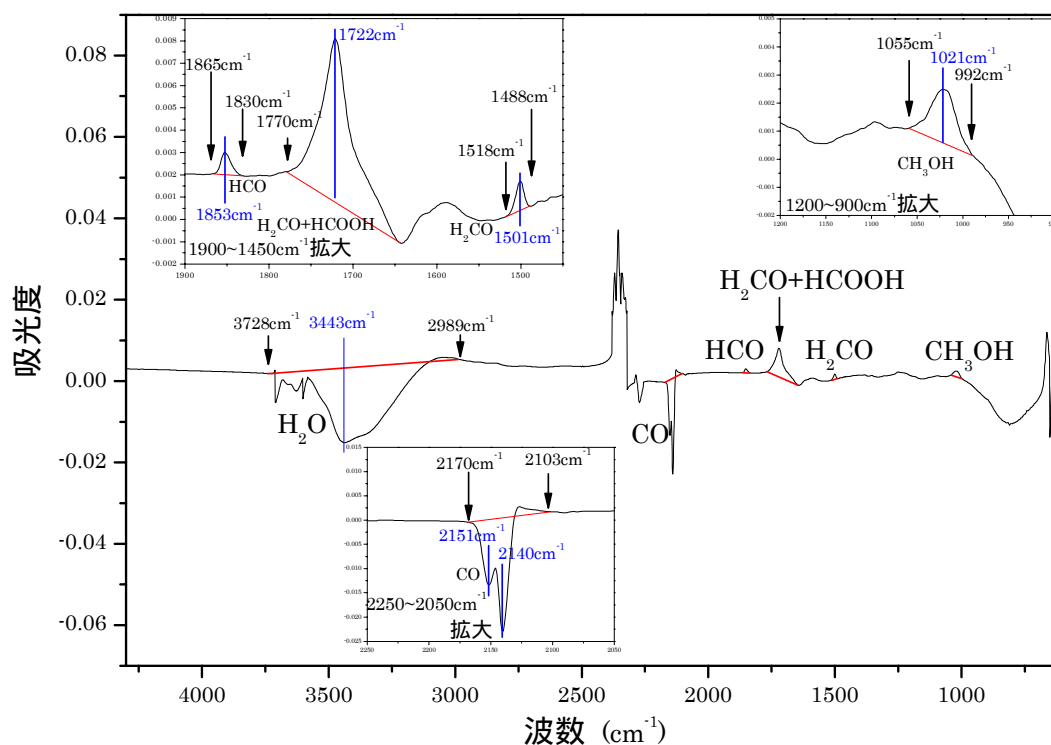


Fig.10. UV 照射後の試料のスペクトル(CO_2 , $\text{H}_2\text{O}(\text{gas})$ 補正あり)(4月27日測定・照射後120分)．UV+H 照射時も同じようなスペクトルが得られる．

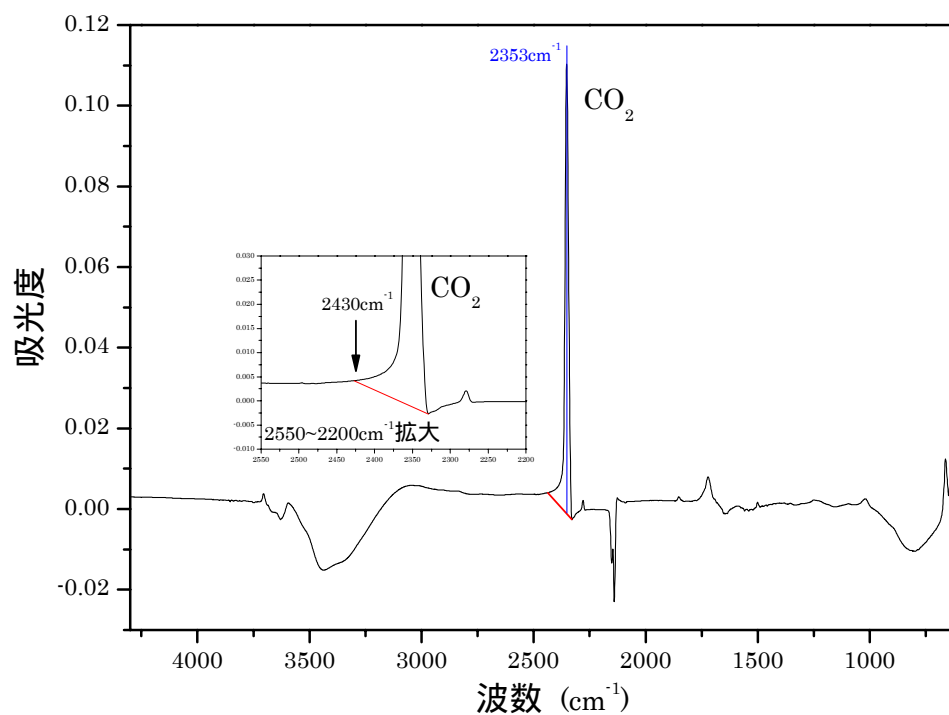


Fig.11. UV 照射後の試料のスペクトル(CO_2 , $\text{H}_2\text{O}(\text{gas})$ 補正なし)(4月27日測定・照射後122分)．UV+H 照射時も同じようなスペクトルが得られる．

- Fig.10.のように ,CO ,HCO ,H₂CO ,HCOOH ,CH₃OH の Absorbance を測定する .
- HCOOH の Absorbance は , H₂CO のサブピーク(1496 cm⁻¹)と , H₂CO のメインピーク(1722 cm⁻¹)の吸光係数の比が 2.8 なので , 以下の式によって求められる .
$$\text{Abs}(\text{HCOOH}) = \text{Abs}(\text{H}_2\text{CO}_{\text{main}} + \text{HCOOH}) - \text{Abs}(\text{H}_2\text{CO}_{\text{sub}}) * 2.8$$
- また , Fig.11.のように CO₂ の Absorbance を測定する .
- それぞれの分子の Absorbance を , 式(d)により柱密度 N に換算する .

B-3 H 照射後スペクトル

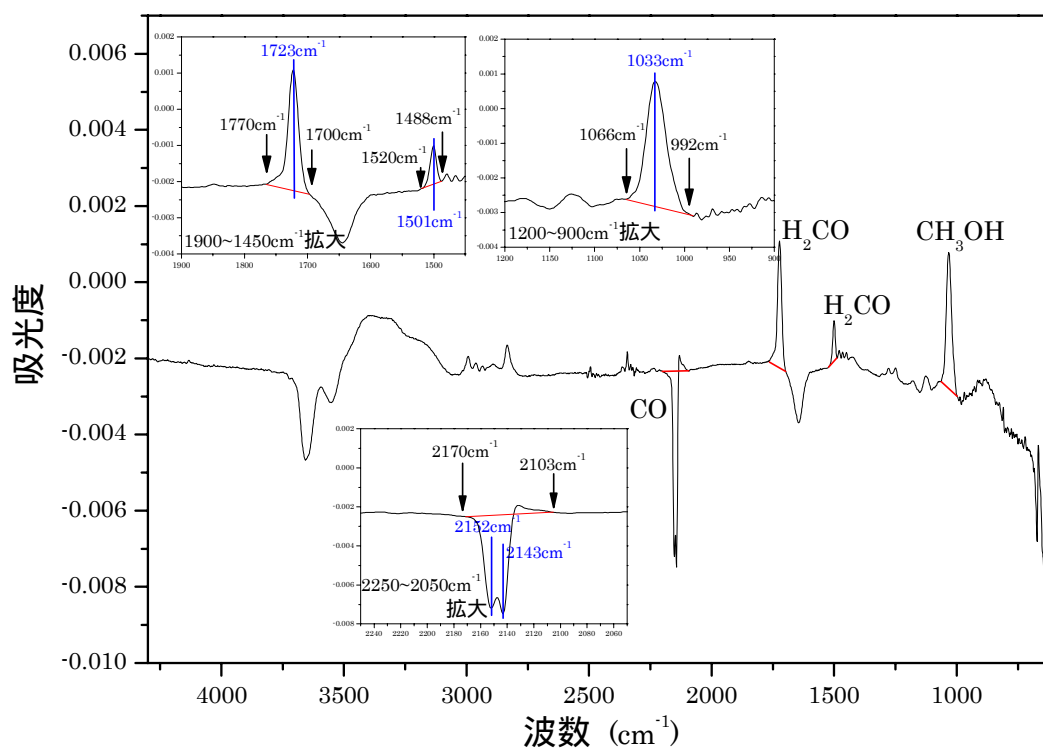


Fig.12. H 照射後の試料のスペクトル(CO₂, H₂O(gas)補正あり) (6月1日測定・照射後120分)．UV+H 照射時も同じようなスペクトルが得られる．

- Fig.12.にあるように, CO, H₂CO, CH₃OH の Absorbance を測定し, 式(d)により柱密度 N に換算する．

C. 温度測定

2006年4月10日～6月20日までの実験では、基板温度を熱電対のみで測定していた。Table.5の黒字の実験がこれにあたる。

この間に、10Kのmix試料にH照射実験を行ったときに得られた結果が、過去のデータと合わないことがわかった。H照射実験では温度依存があり、温度によって生成量等の結果が違ふ。このため、過去の実験データと符合しない理由は熱電対が正確な温度を指示していないためで、実際の温度は指示値よりも2～3K低いのではないかと推測された。一方15Kのmix試料にH照射実験を行ったときに得られたデータは過去のデータとほぼ一致しており、熱電対の指示温度のずれが生じるのは10K付近のみだと考えた。

基板の正確な温度を測り、熱電対が指示する温度が正確な温度からどの程度離れているのかを確認するため、6月22日にメインチャンバーをあけて基板にシリコンダイオードを取り付ける作業を行った。しかしこの作業後、熱電対の指示値がさらにずれ、これ以降このずれは解消できなかった。このときのシリコンダイオードと熱電対の関係がFig.13.とFig.14.である。

Fig.13.は横軸が熱電対(TC)の温度、縦軸が熱電対の温度に対応するシリコンダイオード(Sid)の温度である。Fig.14.は横軸が熱電対(TC)の温度、縦軸が熱電対の温度とシリコンダイオード(Sid)の温度の差である。Fig.14.から低温領域以外では熱電対とシリコンダイオードの指示温度の差はほぼ一定になるといふことがわかる。

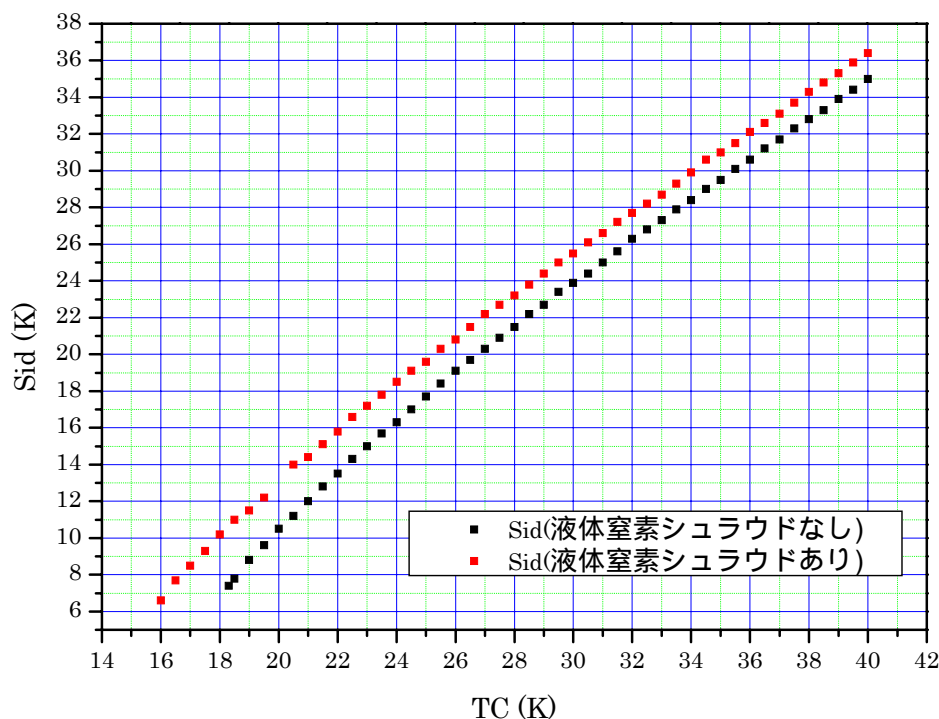


Fig.13. シリコンダイオードを取り付けた後の、低温領域での熱電対(TC)とシリコンダイオード(Sid)の指示温度の関係。

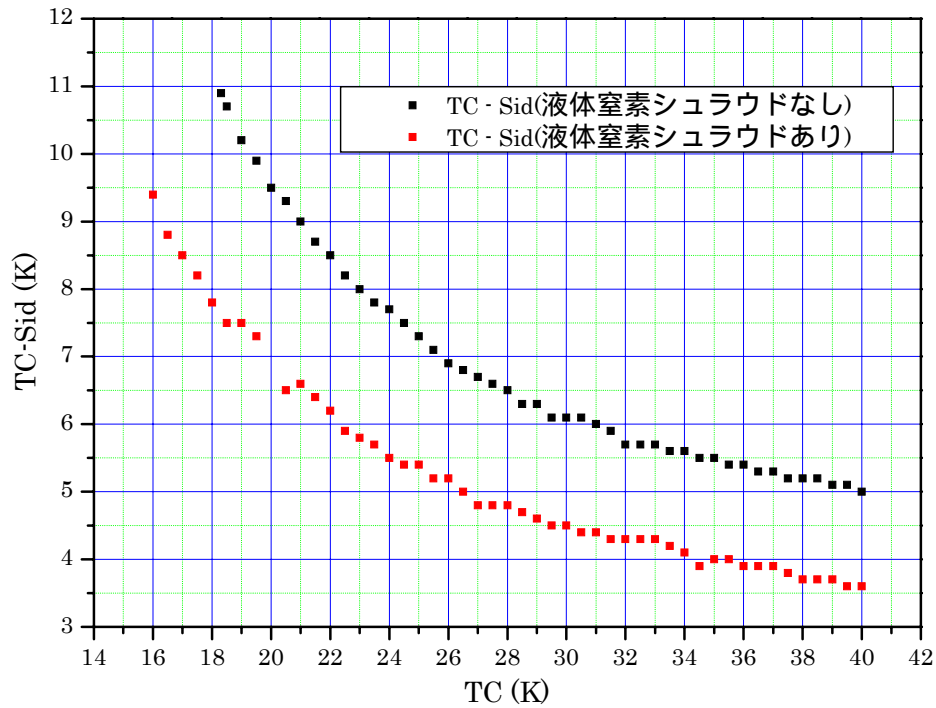


Fig.14. シリコンダイオードを取り付けた後の、低温領域での熱電対(TC)とシリコンダイオード(Sid)の指示温度の差 .

以上から、7月3日以降の実験の温度測定は熱電対では行わず、シリコンダイオードのみで行った。Table.5.の赤、オレンジの実験がこれにあたる。

D. ブランクテスト

➤ MCT 内部での氷の成長

MCT に液体窒素を入れてそのまま放置しながらスペクトル測定をし、MCT 内部で氷の成長があるかどうか確かめる。基板は室温であり、試料は蒸着していない。

Fig.15.は 5 月 29 日に測定したスペクトルである。BG 測定から 2 分後と 120 後のスペクトルから、MCT 内部で氷の成長があったことがわかる。

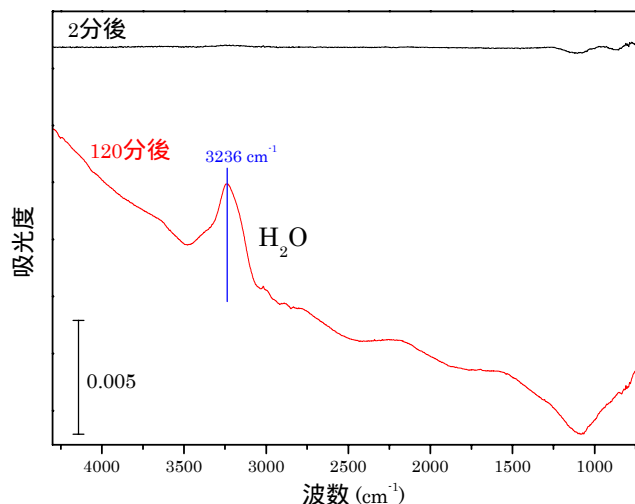


Fig.15. MCT に液体窒素を入れてから 2 分後に BG 測定を行い、BG 測定から 2 分後、120 分後に測定した IR スペクトル。5 月 29 日測定。

MCT 内部で成長する氷のスペクトルは照射実験のスペクトルにも影響するので、MCT の排気を行った。排気後のスペクトルが Fig.16.である。Fig.15.で見られた氷のスペクトルが出なくなったことがわかる。

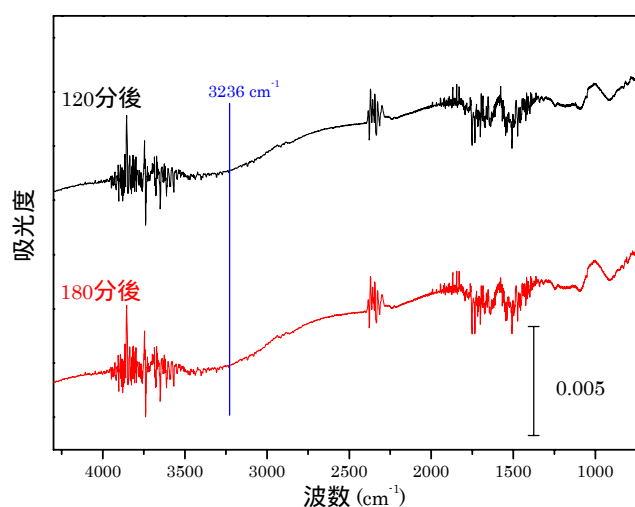


Fig.16. MCT に液体窒素を入れてから 7 分後に BG 測定を行い、BG 測定から 120 分後、180 分後に測定した IR スペクトル。6 月 19 日測定。

➤ **ブランク + UV**

基板以外の場所で分子生成が起こっているかどうか、またその量は実験結果に影響を及ぼす量であるのかを確かめるため、15K に冷却した基板に試料を蒸着せず UV 照射実験を行った。Fig.17 は UV 照射開始から 5 分後、80 分後のスペクトルである。

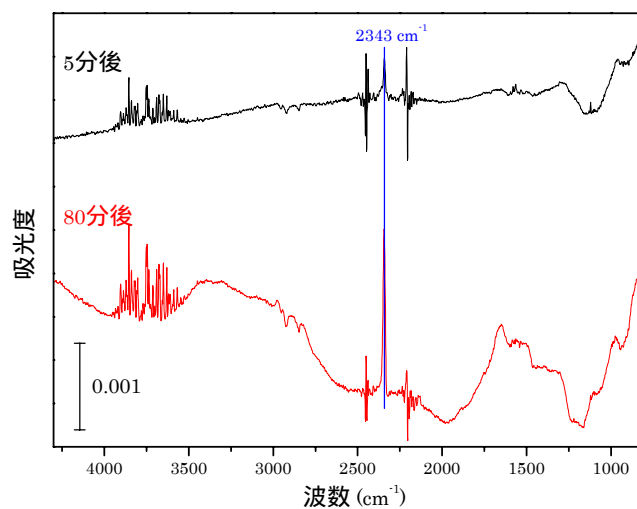


Fig.17. 15K に冷却した試料のない基板に UV 照射実験を行い、照射開始から 5 分後、80 分後のスペクトル。7 月 19 日測定。

CO₂ の生成が見られるが、この CO₂ の量を mix 試料に UV 照射実験をしたときの同時間での CO₂ の生成量と比べてみると約 0.02 倍であり、実験結果にはほとんど影響がないことがわかった。

➤ pure H₂O + H

基板以外の場所で分子生成が起こっているかどうか、またその量は実験結果に影響を及ぼす量であるのかを確かめるため、15K に冷却した基板に H₂O のみを蒸着し H 照射実験を行った。Fig.18.は H 照射開始から 5 分後、120 分後のスペクトルである。

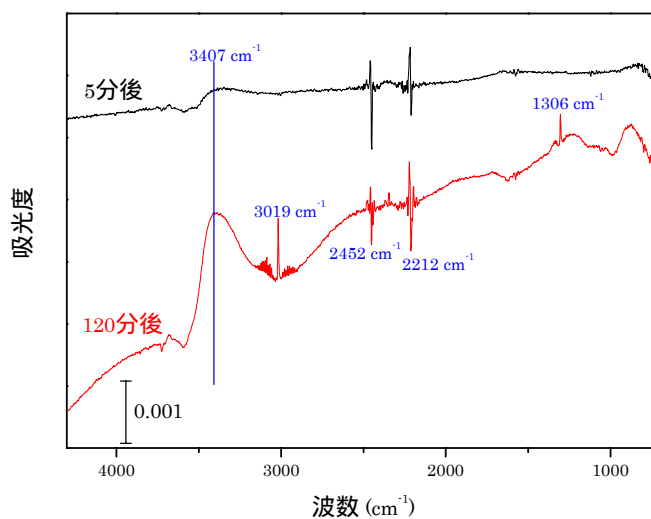


Fig.18. H₂O のみを蒸着した 15K に冷却した基板に H 照射実験を行い、照射開始から 5 分後、120 分後のスペクトル。11 月 1 日測定。

3407 cm⁻¹ の氷の成長が見られるが、この測定を行ったのは MCT の排気後であるため、これは MCT 由来ではなくガスライン由来のものだと考えられる。また、120 分後のスペクトルでの 3019 cm⁻¹ と 1306 cm⁻¹ のピークは、メタン(CH₄)である可能性が高い。

E. 全実験結果

実験	試料	温度(K)	回数	日付	コメント
UV	mix 4:1	10	2	2月22日 4月10日	
		15	2	4月26日 4月27日 11月6日	11月6日は確認実験&TPD
		20	3	(4月11日) 4月13日 4月14日	4月11日は氷の作り方が違う
	10ML on	50	1	4月17日	
		10			
		15	2	7月20日 7月21日	
		10			
		15(15)	2	4月28日 7月18日 9月28日	4月28日 CH ₃ OH検出できず
		10			
		15(15)	3	5月8日 7月11日 7月19日 9月21日	5月8日 CH ₃ OH検出できず
UV + H	mix 4:1	10	2	5月16日 5月17日	CH ₃ OH検出できず
		15	4	5月9日 5月10日 6月9日 6月14日 11月10日	11月10日は確認実験&TPD
	10ML on	10			
		15	2	(8月3日)	H flux少ない疑い
		10			
		15	2	7月12日 7月14日	
		10			
		15	5	5月11日 5月12日 6月12日 6月15日 6月19日	
		6.5	1	7月4日	最低温度 生成物なし
		8	1	7月5日	
H	mix 4:1	10(10)	5	4月19日 4月21日 5月26日 5月30日 7月3日	7月3日以外CH ₃ OH検出できず
		12	1	7月6日	
		13	1	7月10日	
	1ML on	15(15)	6	4月24日 4月25日 6月1日 6月7日 6月20日 7月7日 10月4日 10月6日	7月7日~10月6日は確認実験
		10	1	5月25日	CH ₃ OH検出できず
		15	5	5月19日 5月22日 (6月5日) 6月6日 6月8日	6月5日はCO約2ML

赤... Silicon diode(Sid)で温度を計測, それ以外は熱電対で測定.

オレンジ... Sidで温度測定, 空だきの両方を行ったもの.

青... 実験前に2時間程度, 基板へ水素原子照射を行ったもの(空だき).

...本論文に採用

Table.5 全実験結果まとめ.

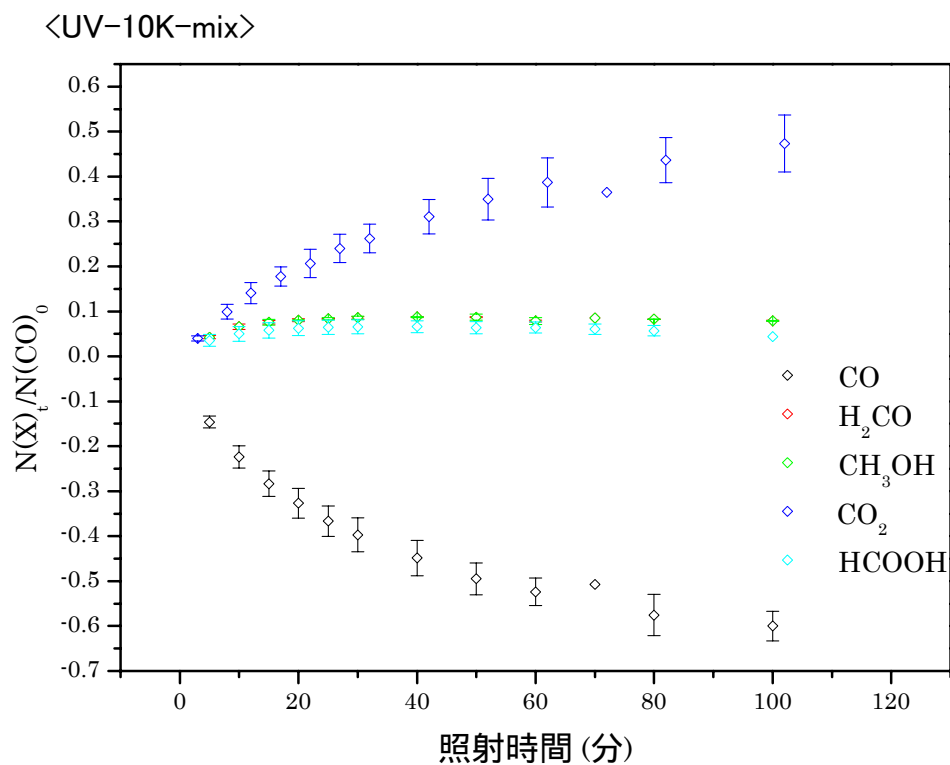


Fig.19. UV 照射実験 . 試料温度 : 10K . 試料 : mix . 2月22日 , 4月10日測定 . ファイル : 「全実験結果」 - 「UV-10K-mix」 .

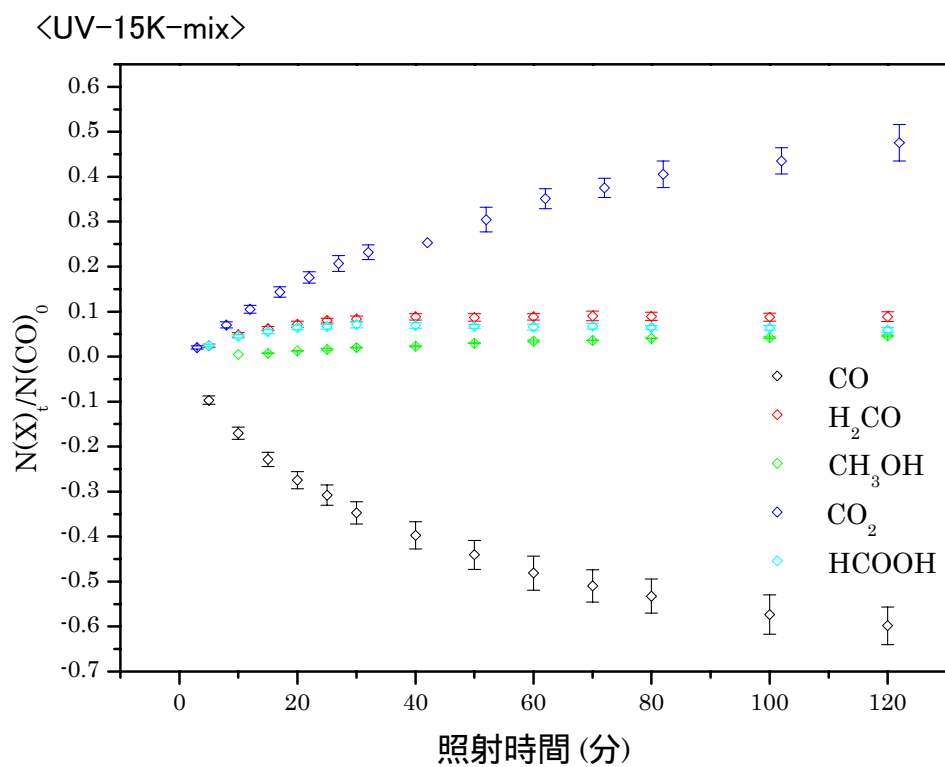


Fig.20. UV 照射実験 . 試料温度 : 15K . 試料 : mix . 4月26日 , 4月27日測定 . ファイル : 「全実験結果」 - 「UV-15K-mix」 .

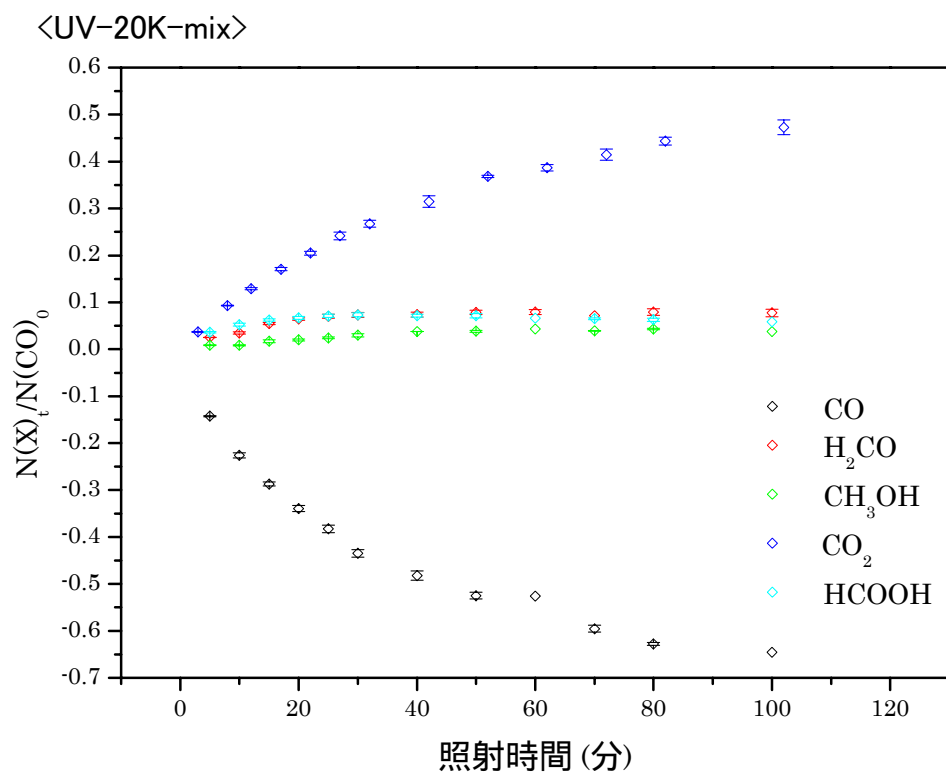


Fig.21. UV 照射実験 . 試料温度 : 20K . 試料 : mix . 4 月 13 日 , 4 月 14 日測定 . ファイル : 「全実験結果」 - 「UV-20K-mix」 .

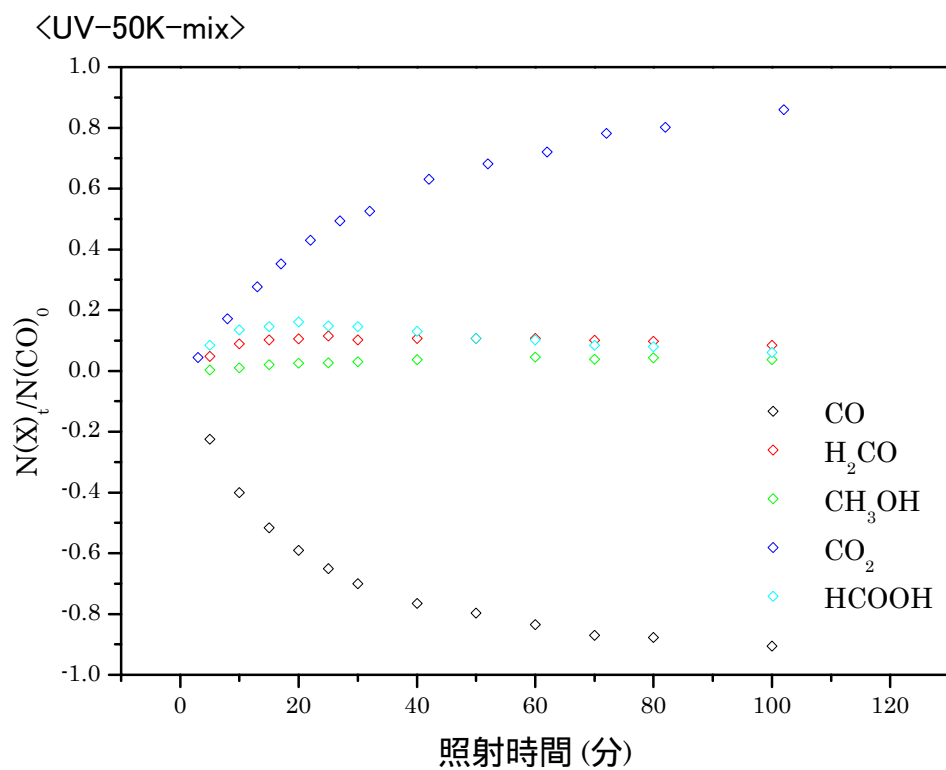


Fig.22. UV 照射実験 . 試料温度 : 50K . 試料 : mix . 4 月 17 日測定 . ファイル : 「全実験結果」 - 「UV-50K-mix」 .

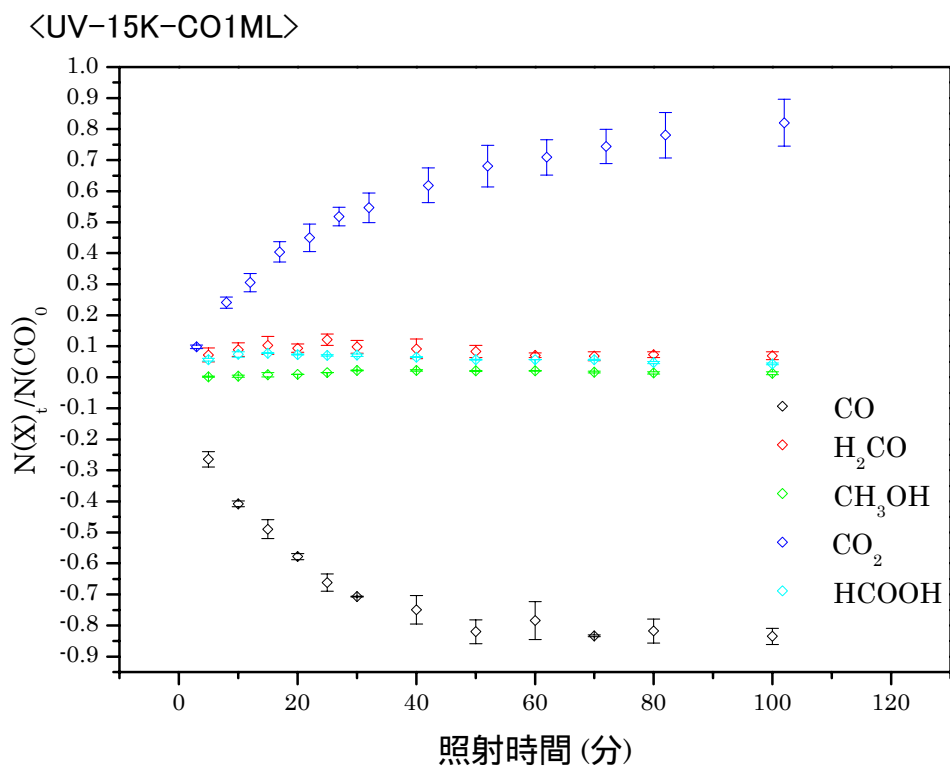


Fig.23. UV 照射実験．試料温度：15K．試料：CO1ML．7月19日，9月21日測定．ファイル：「全実験結果」-「UV-15K-CO1ML」.

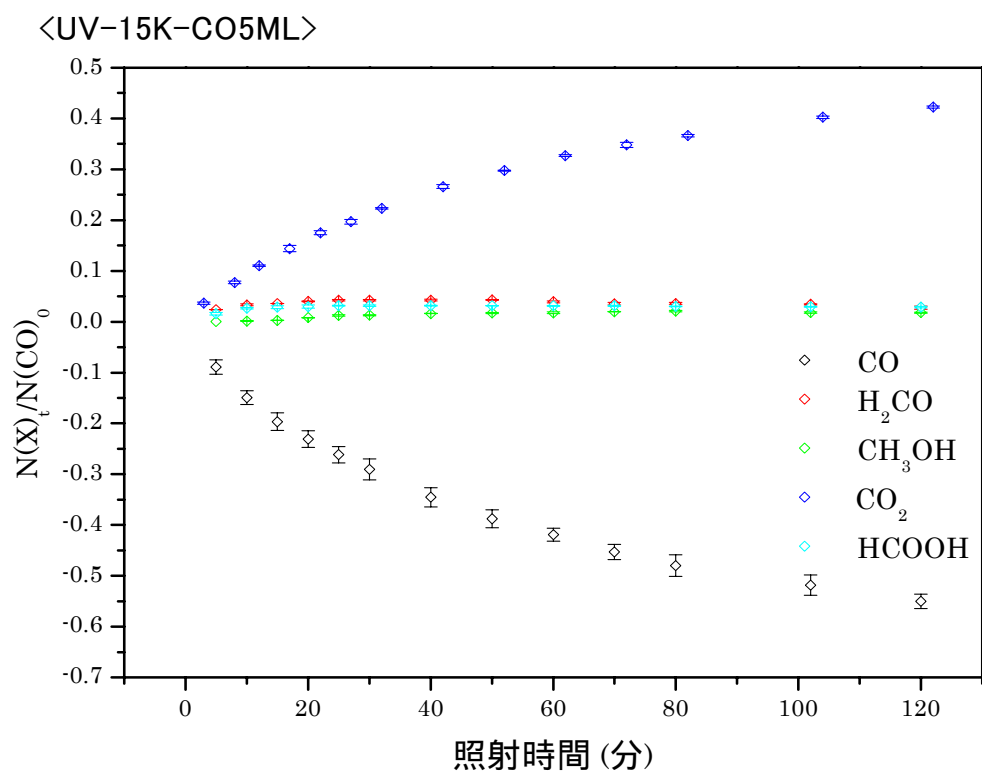


Fig.24. UV 照射実験．試料温度：15K．試料：CO5ML．7月18日，9月28日測定．ファイル：「全実験結果」-「UV-15K-CO5ML」.

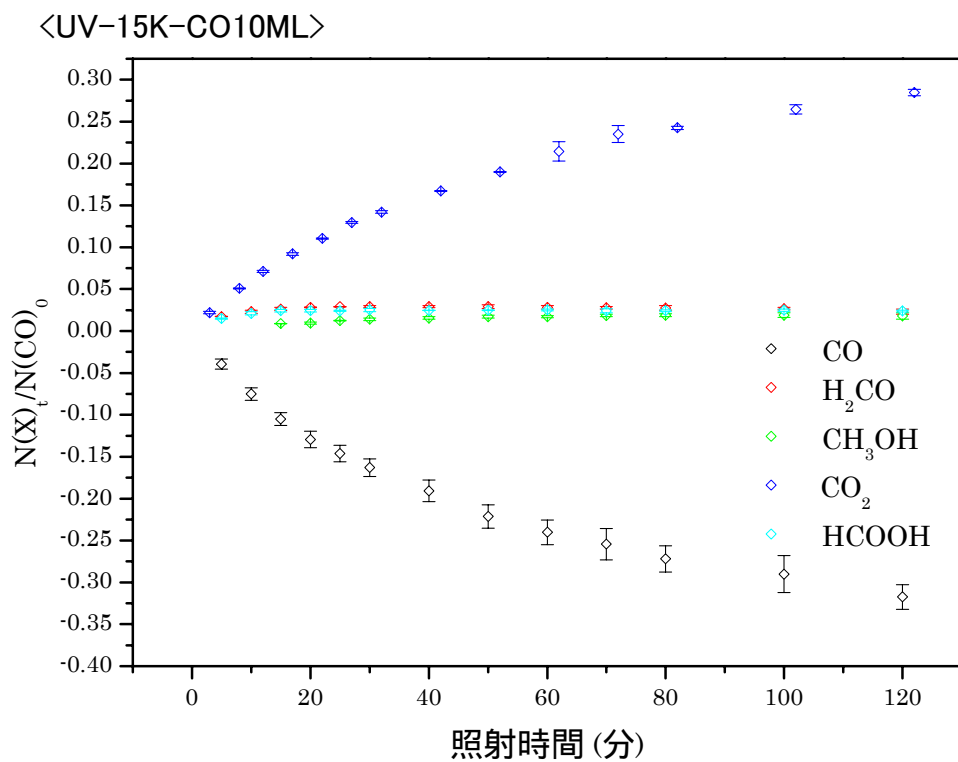


Fig.25. UV 照射実験．試料温度：15K．試料：CO10ML．7月20日，7月21日測定．ファイル：「全実験結果」-「UV-15K-CO10ML」.

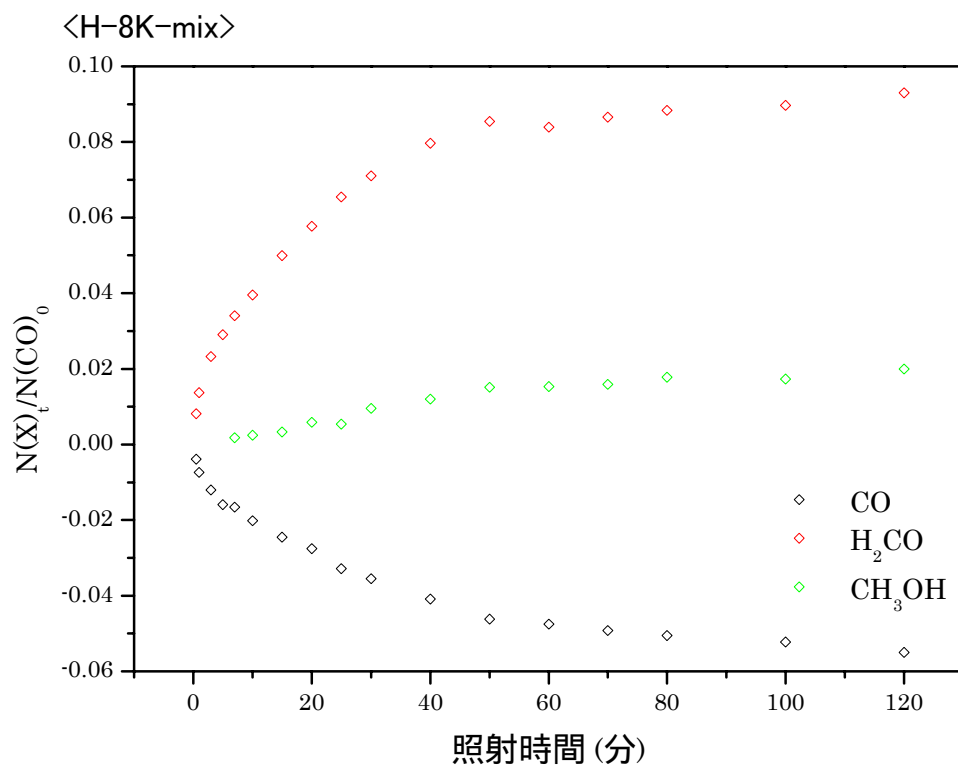


Fig.26. H 照射実験．試料温度：8K．試料：mix．7月5日測定．ファイル：「全実験結果」-「H-8K-mix」.

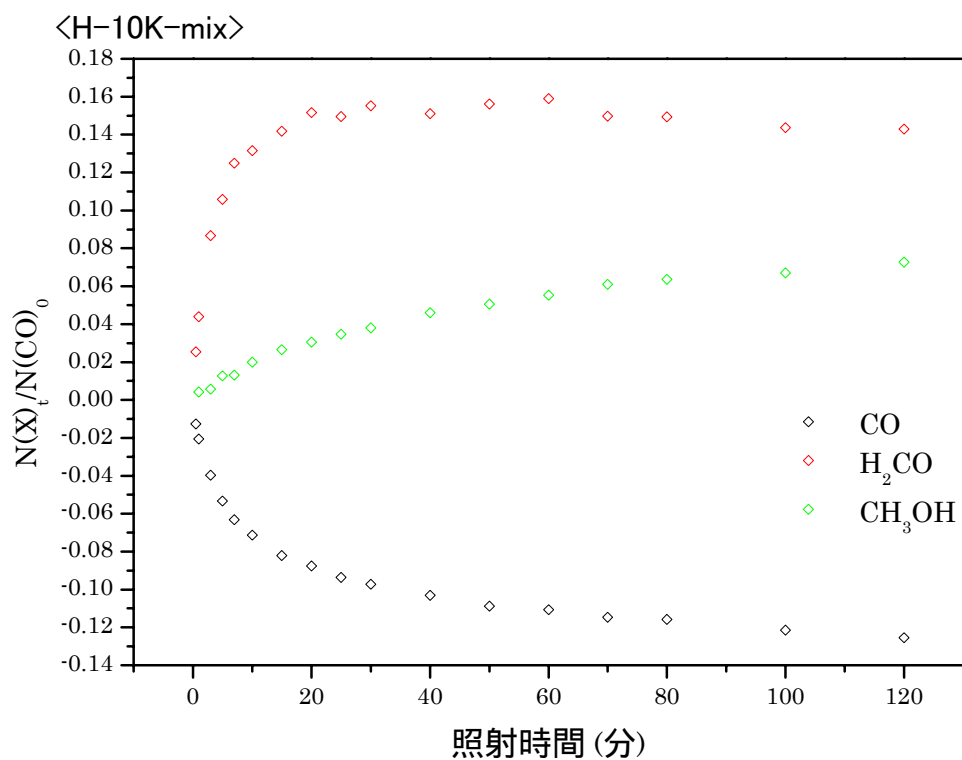


Fig.27. H 照射実験 . 試料温度 : 10K . 試料 : mix . 7 月 3 日測定 . ファイル : 「全実験結果」
- 「H-10K-mix」 .

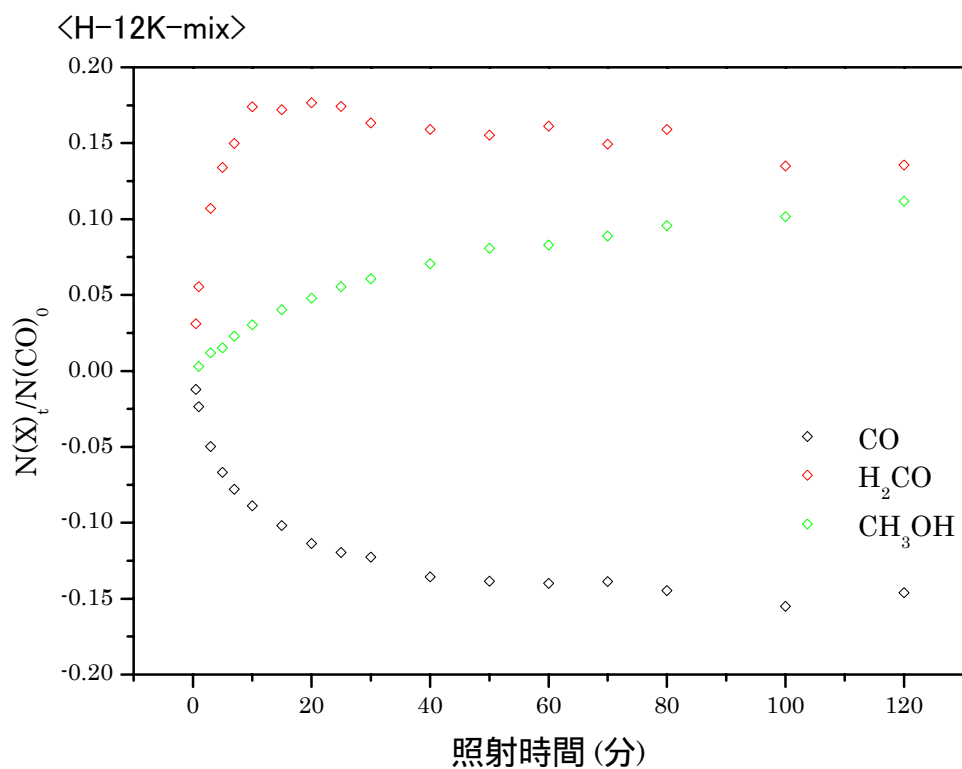


Fig.28. H 照射実験 . 試料温度 : 12K . 試料 : mix . 7 月 6 日測定 . ファイル : 「全実験結果」
- 「H-12K-mix」 .

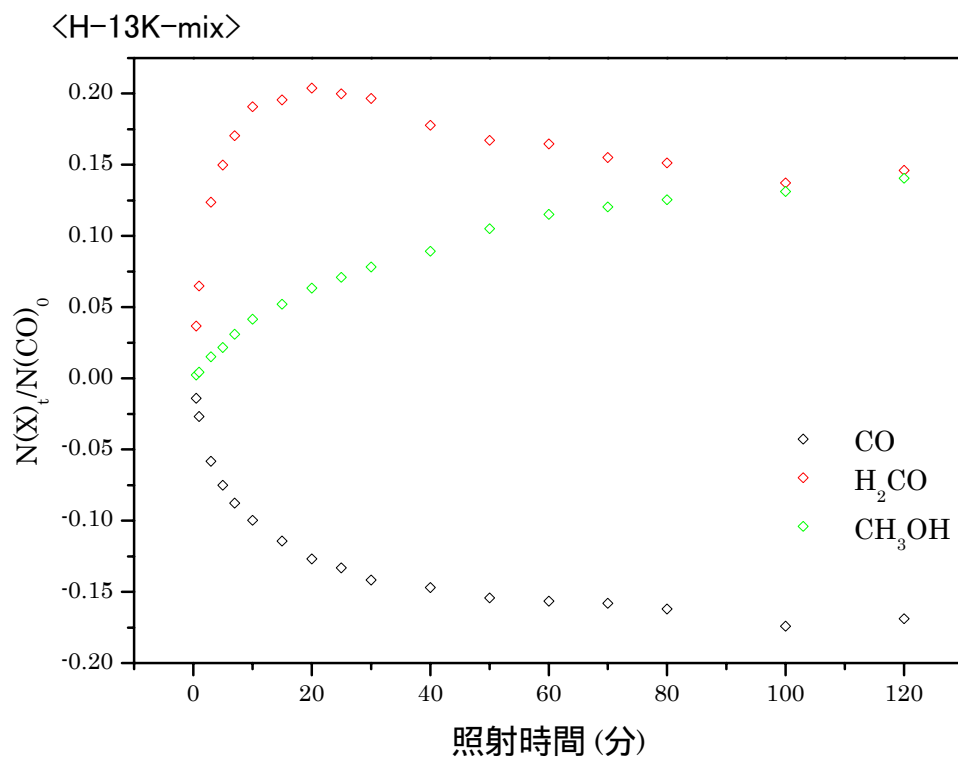


Fig.29. H 照射実験 . 試料温度 : 13K . 試料 : mix . 7 月 10 日測定 . ファイル : 「全実験結果」 - 「H-13K-mix」 .

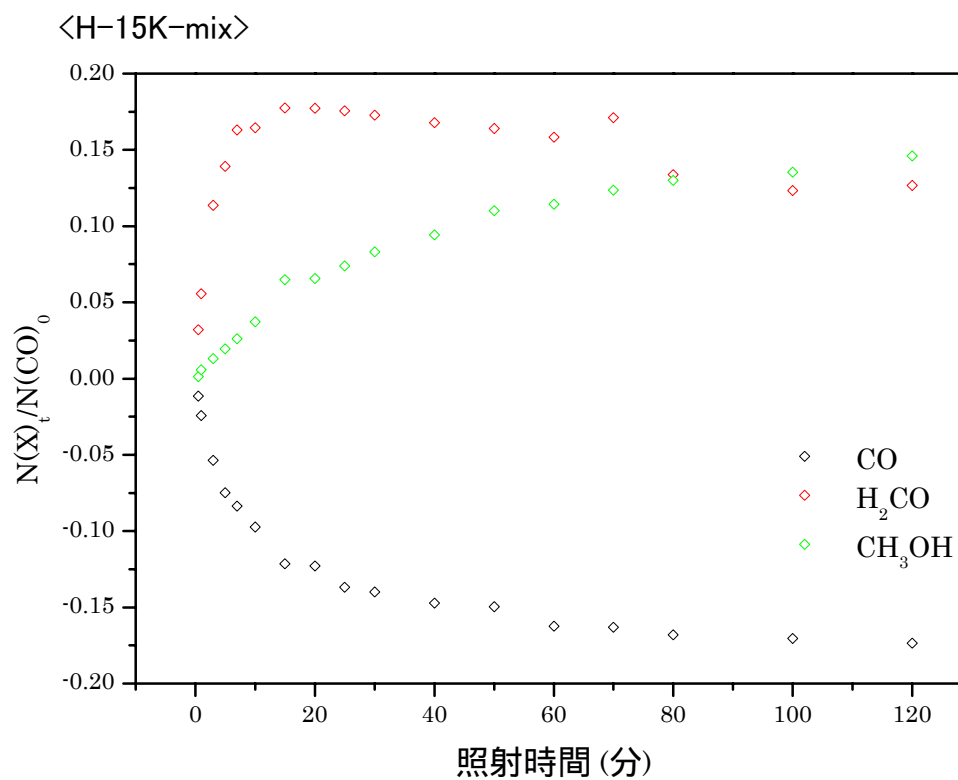


Fig.30. H 照射実験 . 試料温度 : 15K . 試料 : mix . 6 月 1 日 , 6 月 7 日測定 . ファイル : 「全実験結果」 - 「H-15K-mix」 .

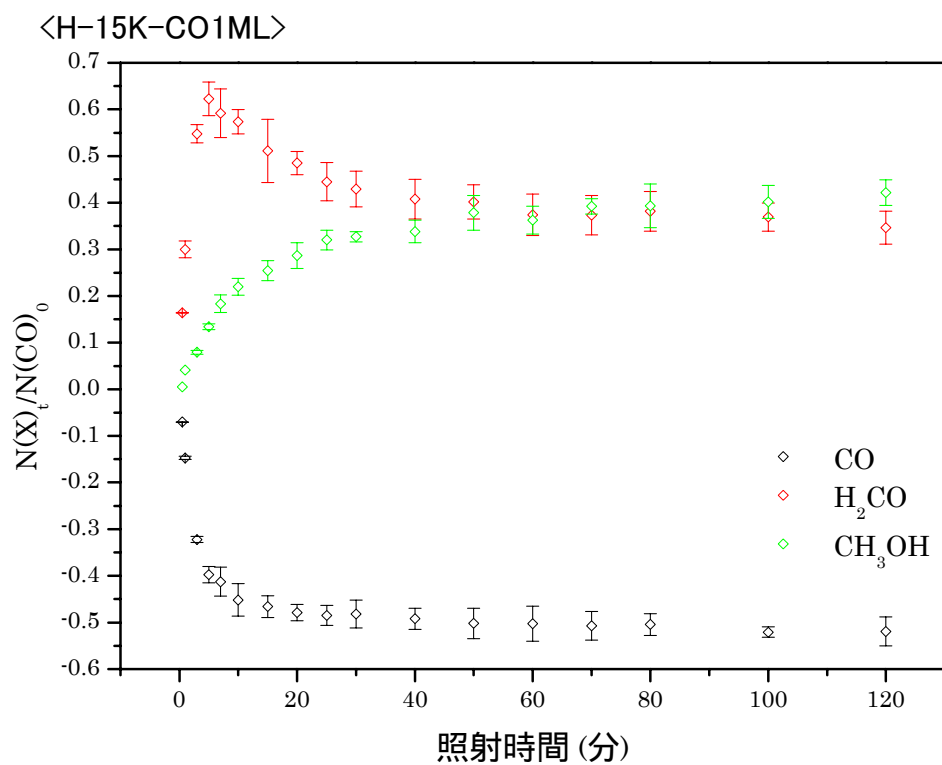


Fig.31. H 照射実験 . 試料温度 : 15K . 試料 : CO1ML . 6月6日 , 6月8日測定 . ファイル : 「全実験結果」 - 「H-15K-CO1ML」 .

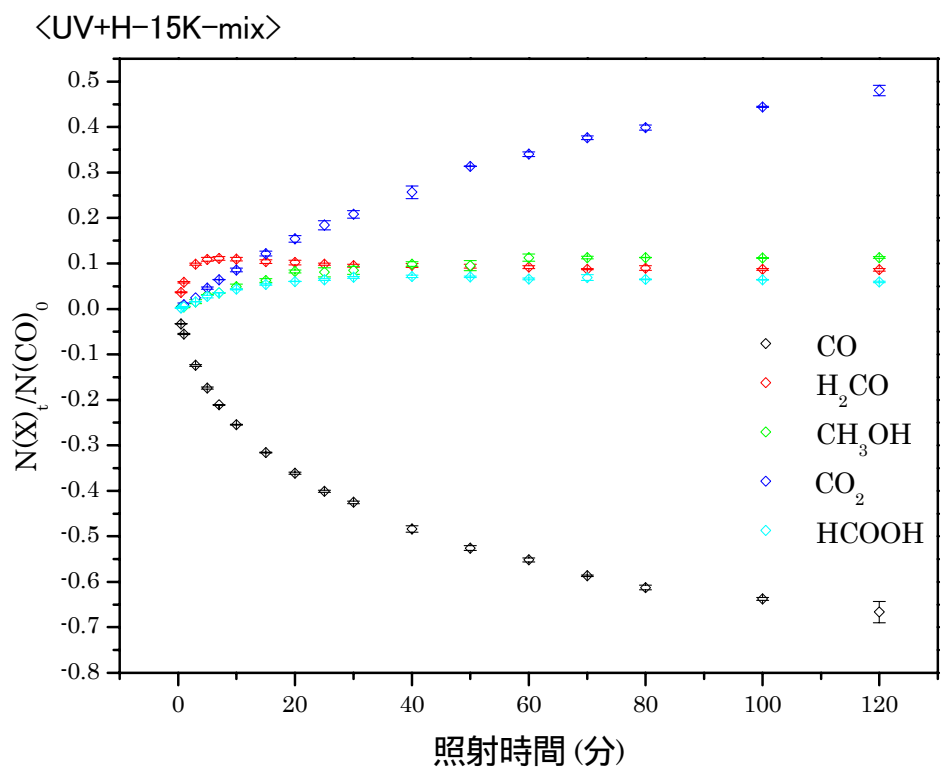


Fig.32. UV+H 照射実験 . 試料温度 : 15K . 試料 : mix . 6月9日 , 6月14日測定 . ファイル : 「全実験結果」 - 「UV+H-15K-mix」 .

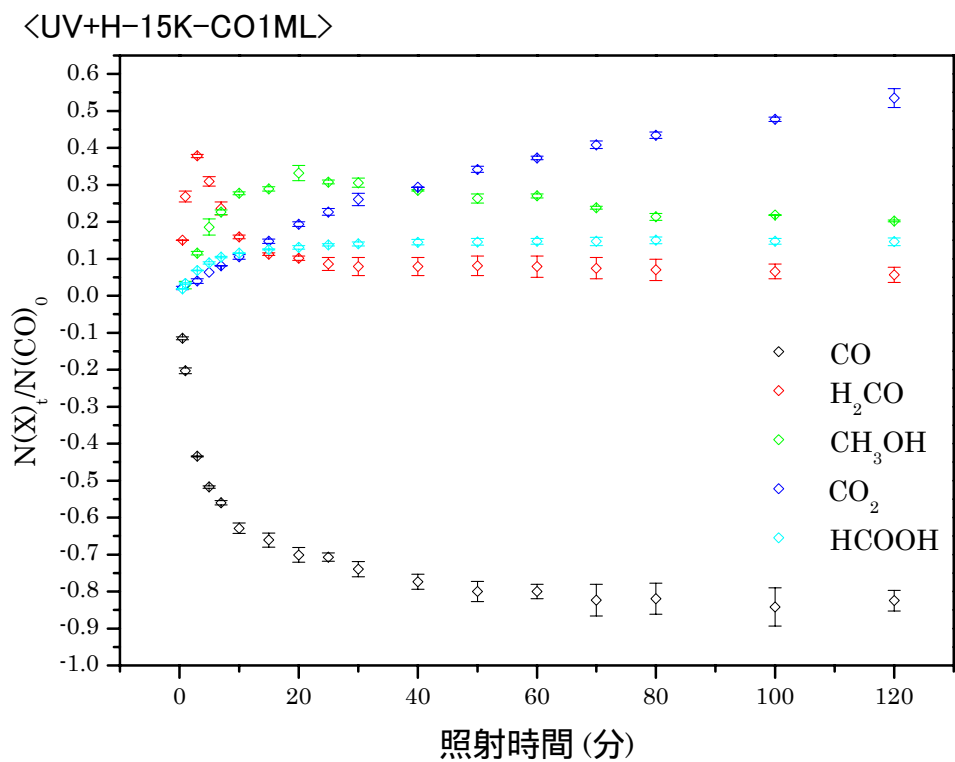


Fig.33. UV+H 照射実験．試料温度：15K．試料：CO1ML．6月15日，6月19日測定．
ファイル：「全実験結果」-「UV+H-15K-CO1ML」.

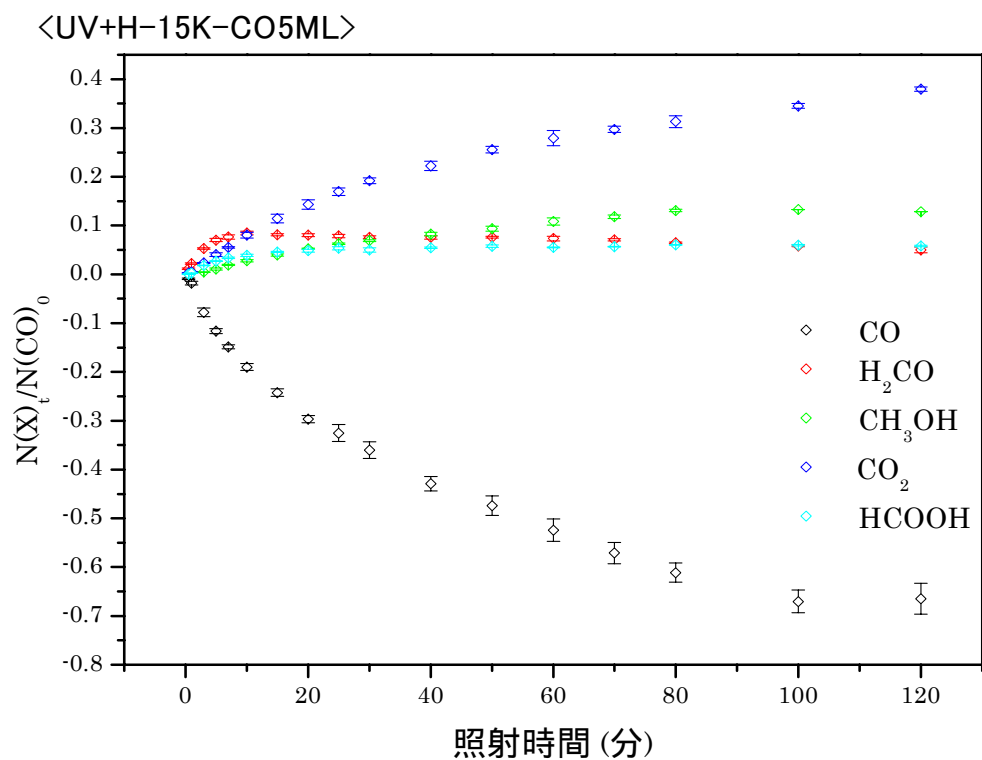


Fig.34. UV+H 照射実験．試料温度：15K．試料：CO10ML．7月12日，7月14日測定．
ファイル：「全実験結果」-「UV+H-15K-CO10ML」.

謝辞

本論文を作成するにあたり多くの方々にお世話になりました。

特にこの分野に興味を持つきっかけを作ってくださった渡部重十教授，倉本圭助教授には深く感謝しています。いただいた助言は研究を進める上でとても有益なものとなりました。

低温科学研究所の香内晃教授，渡部直樹助教授には，右も左もわからない状態だった私に一から丁寧に指導をしていただきました。また同研究所の長岡明宏氏にはたくさんの助言をいただき，実験中も解析中も常に支えとなっていました。言葉には言い表せないほど感謝しています。星間塵表面反応に関する一連の実験的研究に少しでも携わらせていただいたことを，非常に有り難く，誇りに思っています。

最後に，低温科学研究所の雪氷物性・惑星科学研究室の皆様には，研究面においても精神面においても多くの励ましをいただき，大変お世話になりました。この場を借りて心からの感謝の気持ちを述べさせていただきます。ありがとうございました。