

Title	 極低温氷表面におけるラジカル反応の高感度非破壊分析装置の開発:氷星間塵上での複雑有機分子形成過程 の解明
Author(s)	石橋, 篤季
Citation	北海道大学. 博士(理学) 甲第15274号
Issue Date	2023-03-23
DOI	10.14943/doctoral.k15274
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/91560
Туре	theses (doctoral)
File Information	Atsuki_Ishibashi.pdf



Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

博士学位論文

極低温氷表面におけるラジカル反応の 高感度非破壊分析装置の開発: 氷星間塵上での複雑有機分子形成過程の解明

石橋 篤季

北海道大学大学院理学院 宇宙理学専攻

2023年3月

学位論文内容の要旨

博士の専攻分野の名称 博士 (理学) 氏名 石橋 篤季

学位論文題名

極低温氷表面におけるラジカル反応の高感度非破壊分析装置の開発: 氷星間塵上での複雑有機分子形成過程の解明

近年,星間空間ではさまざまな種類の複雑有機分子(Complex Organic Molecules: COMs)が検 出されており、その形成プロセスについて興味が持たれている.これら COMs は、星間空間を漂う 氷星間塵(鉱物を核とした氷微粒子)の表面において、ラジカル(不対電子をもつ原子や分子) が鍵となる化学反応により形成されることが提案されている.ただし、その詳細な形成経路の多 くは未だ解明されていない.この解明には、氷星間塵表面の環境を模擬した実験による検証が必 要であるが、これまで、実験的な難しさから、氷表面のラジカルの研究はほとんどなかった.そ こで、本研究では、ラジカルの検出が可能な新たな高感度非破壊分析装置の開発を行った.また、 完成した新規装置を用いて、星間空間で豊富に検出されている COMs の一つであるギ酸メチル (Methyl Formate: MF)の効率的な形成プロセスを解明した.

本論文では、第1章で、星間空間において原子や単純な分子が複雑化していく(分子進化)過 程を解説し、その詳細を明らかにするために行われてきたこれまでの実験について触れつつ、従 来の実験方法の問題点について述べる.第2章では、その問題点を改善するために新たに開発を 行った、Cs⁺イオンピックアップ法という手法を採用した高感度非破壊分析装置について説明す る.第3章では、星間空間で豊富に検出されているにもかかわらず、形成経路が未解明な COMs で ある、MF の効率的な形成経路を解明した研究について示す.第4章では、第3章の研究にて、効 率的な MF 形成の鍵となる反応であることがわかった、氷表面でのメタノールと OH ラジカルの化 学反応の詳細を調べた.そして、第5章では、本研究についての総括を述べた.

星間空間には、星間分子雲と呼ばれる、我々が住む太陽系のような惑星系が誕生する場所があ る. そこでは低温 (~10 K), 真空 (~10¹¹ Pa) という化学反応が極端に抑制される環境にもかか わらず、COMs を含むさまざまな分子が天文観測により見つかっている。それゆえ、活発な化学反 応が生じていることが推測でき、分子進化における最初期の場として興味が持たれている.ここ で分子進化の鍵を握るのが、星間塵表面における化学反応である.これまで星間塵表面反応に関 する多くの実験的研究がなされてきた.例えば,星間塵上で活発に生じる反応であるメタノール 形成は、氷表面に吸着した CO 分子に H 原子が連続的に付加する (CO \rightarrow HCO \rightarrow H₂CO \rightarrow CH₂O and/or CH₂OH → CH₂OH) ことで効率的に生じることが、実験により明らかにされた. このような 実験では,検出手法として赤外分光が用いられたが,HCOやCH₂Oなどのラジカル種は反応性が高 く, 表面に残留する量が少ないため, 赤外分光では感度の問題から検出できない. そのため, H2CO や CH₃OH などの安定分子を検出することで、反応が追跡された. しかしながら、メタノールより 大きい COMs の形成には,H 原子より大きいラジカル同士の再結合反応(例えば,HCO + CH₂O → HCOOCH₃; MF など) が必要となる.しかし,大きいラジカル同士の会合による反応頻度はまれであ るため, COMs の収量は非常に微量となる. それゆえ, 赤外分光などの従来使われてきた手法では, ラジカルの検出はもちろん、形成した COMs の検出も困難で、現在提案されている COMs 形成の反 応経路などは推測に基づいたものが多い、そこで、本研究では、氷表面での化学反応による生成 物を高感度に分析する手法として、Cs⁺イオンピックアップ法を採用した新たな装置の開発を行っ た.

Cs⁺イオンピックアップ法は,超高真空内に設置した Cs⁺イオン銃とイオン化室を取り除いた四 重極型質量分析計(Q-MS)を用いて,基板表面に吸着した化学種の高感度検出ができる手法であ る.この手法における検出原理の概念図を図1に示す.この手法では,試料表面に低エネルギー (~20 eV)の Cs⁺イオンを斜入射し, Cs⁺イオンは表面で散乱する際, 表面吸着物質(質量数: X)を非破壊でピックアップする. ピックアップされた吸着物は, Q-MS にて Cs⁺イオン-分子複合体(質量数: 133 + X)として検出され,吸着物の質量数 X は, Q-MS で検出され,吸着物の質量数 X は, Q-MS で検出された質量数から, Cs の質量数 133 を差し引くことで特定できる.本研究では,まずこの手法を氷表面での高感度分析に最適化させた装置の開発を行った.そして,さまざまな改良の末,氷表面において1万分の1分子層(~1×10¹¹ molecules cm⁻²)程度の高感度分析が可能となり, ラジカルなどの微量吸着種の分析が可能な装置が完成した.



図1. Cs⁺イオンピックアップ法の概念図.

この装置を用いて、まず分子雲を含むさまざまな天体で主要に検出されている COMs のうちの 1つである MF の効率的な形成過程を調べた. MF の起源は、上記で説明したプロセスにより星間 塵上で豊富に存在することが知られているメタノールであると推測されているが、実験による先 行研究では MF の形成は非効率であることが示されている. 先行研究では、星間塵の環境を模し て、主に純固体メタノールなどの試料における光反応実験が行われた. ただし、赤外分光などの 従来の手法で COMs を検出するためには大量の試料を用いる必要があり、それゆえ実際の星間塵 とは異なる環境となってしまう問題点があった. 本研究では、実際の星間塵環境を再現した、H₂0 氷表面に吸着した微量メタノールからの光反応生成物とその反応経路を調査した. その結果、純 固体メタノールで行われた先行研究とは異なる光反応生成物が検出され、MF の効率的な形成を確 認することができた. また、反応の様子をリアルタイムにモニターすることで、MF の効率的な形 成において最も重要となるパラメータは、H₂0 氷からの光分解で形成する OH ラジカルとメタノー ルの反応であることを明らかにした.

加えて、効率的な MF 形成に重要であることが明らかになった、氷表面におけるメタノールと OH ラジカルの反応の詳細を上記とは異なる実験手順で調べた.この反応での生成物は CH₃O と CH₂OH の 2 つ分岐が考えられ、この分岐比を定量的に決定することは宇宙化学モデル計算などに 反応を組み込む上で重要な情報となる.実験の結果、分岐比(CH₃O/CH₂OH) = 4.25±0.55 を決定 することに成功した.また、得られた分岐比は気相反応の計算から推測できる値とは異なること から、氷表面特有である可能性が高い.そこで、分岐比の起源に関する考察を行い、氷表面にお ける反応物の吸着構造が反応分岐比を決める上で重要なパラメータである可能性について示唆し た.

本研究で新しく開発した高感度非破壊分析装置は、氷表面でのラジカルなどの微量吸着物の分 析が可能であることから、今まで調査が困難であったさまざまな分子進化過程において生ずる表 面反応を分析できることが期待でき、現在の宇宙化学分野におけるブレイクスルーとなるだろう.

目次

第1章	序論	1
1.1	はじめに	1
1.2	星間分子雲と天体進化(....................................	2
1.3	星間分子雲における化学進化:星間塵表面の役割...........	3
1.4	複雑な有機物(COMs)の形成過程:氷星間塵上におけるラジカル反応の	
	重要性	8
1.5	先行実験における固体表面上での COMs およびラジカル検出の問題点	11
1.6	研究目的	13
第2章	Cs ⁺ イオンピックアップ法と実験装置	15
2.1	Cs ⁺ イオンピックアップ法	15
2.2	Cs ⁺ イオンピックアップ装置の氷表面における高感度分析に向けた改良 .	16
	2.2.1 氷表面での測定の高感度化	17
	2.2.2 試料汚染の対策	17
2.3	実験装置の構成...............................	21
	2.3.1 メインチャンバー	21
	2.3.2 イオンピックアップ測定用 QMS	23
	2.3.3 Cs ⁺ イオン源チャンバー	24
	2.3.4 UV 光源チャンバー	25
	2.3.5 ガスラインシステム	27
	2.3.6 赤外吸収分光測定系	28
2.4	Cs ⁺ イオンピックアップ法を使った測定の種類とオペレーション	29
	2.4.1 測定の種類	29
	2.4.2 測定のオペレーション	30
2.A	第2章付録	32
第3章	ギ酸メチルの効率的な形成経路:氷星間塵における OH ラジカルの役割	35

3.1	研究背景	36
3.2	実験方法....................................	39
	3.2.1 試料作製方法	39
	3.2.2 昇温ピックアップ(TPP; Temperature-Programmed Pickup)測定.	39
3.3		40
	3.3.1 UV 照射前後における ASW 上に吸着した CH ₃ OH のピックアッ	
	プスペクトル	40
	3.3.2 TPP 測定による COMs(Mass 60 および 62)の構造異性体の同定	42
	3.3.3 リアルタイム測定による反応経路の推定	44
3.4	星間化学的意義	48
3.5	結論	50
3.A	第3章付録	51
	3.A.1 Cs ⁺ イオンピックアップ法の非破壊性	51
	3.A.2 Cs ⁺ イオンピックアップ法の感度	52
	3.A.3 質量数 46 に現れたピークの同定	53
	3.A.4 純 ASW への UV 照射により生成する OH ラジカルの挙動	54
	3.A.5 メタノール(0.3 ML)を蒸着する ASW の膜厚に対する,光化学	
	反応によるメタノールの消費速度	55
第4章	10 K のアモルファス氷表面における CH ₃ OH + OH 反応分岐比の実験的	
	決定	57
4.1	研究背景	57
4.2	実験方法	59
	4.2.1 実験手順	59
	4.2.2 シグナルの校正	59
	4.2.3 メタノール重水素置換体の蒸着のためのガス導入法	60
4.3	結果と考察	62
	4.3.1 ASW 上でのメタノールと OH の反応による生成物の時間発展	62
	4.3.2 氷表面でメタノールと OH の反応により生じた生成物の反応経路	
	調査	64
	4.3.3 CH ₃ O/CH ₂ OH 反応分岐比の見積もり	66
	4.3.4 気相反応との比較	68
	4.3.5 メタノールの OH の反応に生じる同位体効果に関する考察	69
4.4	星間化学的意義	72
4.5	結論	73

4.A	第4章	付録	74
	4.A.1	検出手法(Cs ⁺ イオン衝撃)が反応系に及ぼす影響の検証	74
	4.A.2	ピックアップ質量スペクトルによる紫外線照射効果の同定	74
	4.A.3	生成物のピックアップシグナル校正方法	77
	4.A.4	反応生成物と同質量を持ったコンタミネーションシグナルの除去.	80
	4.A.5	本実験で生じる反応の速度式および生成される分子濃度の時間変	
		化式の導出	84
	4.A.6	初期 OH 濃度 [OH] ₀ の UV 照射時間依存性	85
	4.A.7	本実験系で生じる可能性のあるその他の反応	86
ᅉ┍ᆇ	4公+工		00
 	称拓		89
参考文献			91
謝辞			105

ix

第1章

序論

1.1 はじめに

銀河内の各々の恒星と恒星の間に広がる空間を星間空間といい、そこを満たす物質を星 間物質(ISM; Inter-stellar medium)と呼ぶ. 星間物質の典型的な元素構成比率は、~9 割 が H, ~1 割が He, ついで C, O および N などの He より重い元素である. 2022 年現在, これらの元素から構成される 270 種類以上の星間物質が存在することが天文観測によっ て知られており [1], 観測された多様な化学種は, 原子や単純なイオンおよび分子などか らさまざまな化学プロセスを経て複雑化(化学進化)したものであると考えられている. しかしながら、その化学進化過程の多くは謎につつまれている.この化学進化に重要な役 割を果たすのは,星間空間を漂う鉱物微粒子の表面で生じる化学反応であると考えられて いる. この表面反応によって、比較的単純な分子が形成するプロセスについては徐々に明 らかになってきているが、複雑な有機物(COMs; Complex organic molecules)の形成過 程に関しては,未解明の部分がかなり多くある.その主要な要因として挙げられるのが, COMs の形成過程において重要となるラジカルなどの微量な反応中間体を詳細に検出で きる手法の欠如である. それゆえ, 我々はこれまで, これらの微量種を検出するために, 新しいアプローチの装置開発をおこなってきた.本論文では,新たに開発した高感度検出 が可能な装置を用いて,星間塵表面での化学反応による,COMsの形成過程について研究 した.

本章では、まず、さまざまな分子の形成の場として知られる、星間分子雲について説明 した後、分子雲から始まる天体進化の過程について述べる.その後、現在わかっている 分子雲での化学進化プロセスについて紹介し、そこから、天体進化に伴ってどのように COMs が形成していったかに関して提案されているモデルを述べる.また、これまでの COMs 形成の解明のため行われた星間化学実験の紹介とその問題点などに触れつつ、本研 究を行うに至った経緯を説明する.

1.2 星間分子雲と天体進化

星間空間には,原子,分子,イオン,および星間塵(interstellar dust)が漂っている.星 間塵とは,シリケイト(Mg₂SO₄)や炭素質物質などを成分とした,サブミクロンサイズ の鉱物微粒子である.これらが、自己重力によって凝集すると、まず、密度の比較的低い 低密度雲(diffuse cloud)と呼ばれるガス状の領域が形成する.そして、その中心部の密 度が特に高くなった、同じくガス状の領域を指して高密度雲(dense cloud)と呼ぶ [2]. 一般に、この高密度雲を指して分子雲(molecular cloud)と呼ぶ.低密度雲のガス密度は $10^2 - 10^3 \text{ cm}^{-3}$ 程度であり、周りの天体からの光によって光イオン化や光解離反応が活発 に生じている領域である.主要なガス成分は H 原子と H₂ 分子であり [3],温度は比較的 高く 80 K 程度である. 一方,分子雲のガス密度は $10^4 - 10^6 \text{ cm}^{-3}$ 程度であり,およそ 9 割が H₂ 分子である.ちなみに,大気の数密度は 10¹⁹ cm⁻³ 程度であるので,星間空間で は高密度であるものの、地上と比較すれば超高真空環境である.分子雲では、外部からの 光は星間塵により遮られるため暖められる過程はほとんどなく、主に分子線放出での冷却 過程により,その内部は 10 K 程度にまで冷却される.分子雲では背景光が遮蔽されるた め,可視光領域で観測すると,一切光が見えない暗黒の空間が広がっているように見える ことから,暗黒星雲(dark cloud)とも呼ばれる.この分子雲は,原始星(protostar)の形 成などのプロセスを経て、我々の住む太陽系を含む星・惑星系へ天体進化することが知ら れている [4–7]. 以下に現在知られている, 星・惑星形成過程の概要を述べる (図 1.1).

分子雲は、10⁶年程度の非常に長い時間をかけて、重力収縮によって内部の密度を増加 させていく.しばしば、内部の高密度になった領域を星形成まえの分子雲コア(pre-stellar core)と呼ぶ.そして、高密度領域の密度が一定以上になると、自己重力によって崩壊を 始め、原始星が誕生する.原始星は、その周囲にできる原始星円盤(young disc)からガ スが降着することで、質量を増加させていく.この段階では、ガスが降り積もると同時に 原始星円盤から垂直方向に双極分子流(outflow)が吹き出す.原始星はその質量に応じ て、大質量原始星(hot core)と低質量原始星(hot corino)に区分される.原始星の周辺 は、重力エネルギーの解放(運動エネルギーへの変換)によって発せられた光の輻射熱 によって周りが少しずつ温められ始める.そして、原始星は 10⁷年程度の時間をかけ収 縮し内部温度を上げていき、水素核燃焼が起こる温度になると恒星へと進化を遂げる.こ の原始星から恒星への進化の段階では、原始星の周りにはガスと塵から成る原始惑星系円 盤(protoplanetary disk)が形成され、円盤内に存在する塵微粒子同士の衝突合体成長によ り、微惑星形成を経て惑星が誕生すると考えられている.このとき、惑星に合体せずに取 り残された微惑星が最終的に彗星(comet)となる.そして、恒星がその寿命を終えると、 星を構成していた物質を星間空間に放出し、それらからまた新しく分子雲が形成されるこ



図 1.1 分子雲から始まる天体進化の模式図.

ととなる.

1.3 星間分子雲における化学進化:星間塵表面の役割

星間空間では多種多様な分子が天文観測によって見つかっていることから,さまざまな 化学反応が生じていると考えられる.天体進化に伴って分子や原子も,単純な化学物質か らより多種多様な化学物質へと化学反応により進化していくことが知られているが,上述 のように,天体進化の段階に応じて,温度や密度といった環境は大きく異なる.化学反応 は温度や密度といった環境条件に依存するため,星間空間内ではそれぞれの領域に応じた 化学反応が生じているはずである.すなわち,天体進化の段階に応じて,支配的に生じる 化学進化のプロセスも変化する.分子雲における化学進化は,さまざまな天体進化の段階 で生じる化学進化の最初期段階であり,ここでの反応過程を理解することは,その後の天 体進化における分子のさらなる複雑化過程を理解する上で非常に重要となる.以下に,現 在考えられている分子雲での化学進化過程について概説する.

分子雲は星間空間の中では高密度な領域であるが,化学反応という観点から考えると非常に希薄である.すなわち,星間分子雲は化学反応にとって非常に希薄かつ非常に低温(~10 K)という環境であり,一般に温度が高いほど起こりやすいアレニウス型の化学反応(反応障壁を超えて生じる反応)が生じるには,きわめて不利な条件である.それにも

かかわらず,分子雲では,表1.1 に示すように,さまざまな分子種が電波天文観測により 検出されており,活発に化学反応が生じていることが予測される.このような環境で有効 に進行する反応は,反応断面積が大きく活性化エネルギーが存在しない (バリアレス)また は非常に小さい,かつ発熱の反応のみである.それゆえ,分子雲における気相反応では, ラジカル反応やイオン-分子反応が支配的に生じる [8,9].例えば,星間分子雲において高 い存在度をもつ CO 分子は,反応 (1.1) - (1.6)をはじめとしたさまざまな気相反応によ り形成されることがわかっている [10].

ラジカル反応

$$CH + O \longrightarrow CO + H$$
 (1.1)

$$OH + C \longrightarrow CO + H$$
 (1.2)

$$O_2 + C \longrightarrow CO + O$$
 (1.3)

• イオン-分子反応

$$OH + C^+ \longrightarrow CO^+ + H \tag{1.4}$$

$$\mathrm{CO}^+ + \mathrm{H}_2 \longrightarrow \mathrm{HCO}^+ + \mathrm{H}$$
 (1.5)

$$HCO^+ + e^- \longrightarrow CO + H$$
 (1.6)

しかし,これらラジカル反応やイオン-分子反応を含む気相反応は,一般的に,反応生成 物の一部分が解離して余剰エネルギーを運動エネルギーとして持ち去ることで安定化する ため,大きな分子を作りづらい.また,余剰エネルギーを持ち去る過程で水素原子が放出 されやすいため,飽和分子を作りづらいという特徴も持つ.気相反応により飽和分子を効 率よく生成するためには,余剰エネルギーを受け渡す第3体との衝突が必要となるが,分 子雲のような希薄な環境で生じる確率は著しく小さい.それゆえ,表1.1に見られるよう な,H₂,H₂Oや CH₃OH などの飽和分子の効率的な形成は上記のような気相反応では説 明できない.そこで,現在注目されているのが星間空間を漂う星間塵の表面における分子 の形成である.星間塵表面では,反応の余剰エネルギーを塵表面が吸収することができる ため,生成物の安定化に解離を必要とせず,飽和分子を作りやすいという特徴をもつ.実 際に,分子雲など,さまざまな天体に漂う星間塵を赤外線観測すると,表1.2に示すよう に,飽和分子を含む多様な分子種が星間塵から検出されていることがわかる.これらの星 間塵から検出された主な分子種の中で,CO分子の存在量は気相反応による生成過程のみ で定量的に説明できるが,その他の多くの分子種はその存在量の説明ができず,星間塵表 面で生じるなんらかの化学プロセスで生成されたものと推測できる.

分子種	存在量比(/[H ₂])
H ₂	1
CO	$8 imes 10^{-5}$
O ₂	$< 7.7 imes 10^{-8}$
OH	$3.0 imes 10^{-7}$
H_2O	$< 7.0 imes 10^{-8}$
C ₂	$5.0 imes10^{-8}$
CN	$3 imes 10^{-10}$
СН	$1.6 imes10^{-8}$
NH ₃	$2.0 imes10^{-8}$
H ₂ CO	$5.0 imes10^{-8}$
CH ₃ OH	$3.0 imes10^{-9}$
НСООН	$2.0 imes 10^{-10}$

表 1.1 分子雲(TMC-1)における気相分子の H₂に対する存在度 [11].

表 1.2 星間塵から検出された分子の H₂O に対する存在量 [11].

	分子雲	大質量原始星	小質量原始星	丰良
	(Elias 16)	(Elias 29)	(W33A)] 王
H ₂ O	100	100	100	100
CO (total)	25	5	13	23
$CO(H_2O-ice)$	3	10	6	-
CO (pure CO)	22	4	3	-
CO_2	21	19	13	6
CH_4	< 3	< 1.4	1.5	0.6
CH ₃ OH	10	30	18	2.4
H ₂ CO	-	-	6	1.1
НСООН	< 1	< 1	7	0.09
OCS	< 0.2	< 0.1	0.2	0.4
NH ₃	< 8	< 11	15	0.7
OCN^-	< 0.5	< 0.2	3.5	0.1

星間塵表面で生じる化学プロセスは、次の2種類に大きく分類される.

- (1) 紫外線 (UV),イオン,および電子によって引き起こされるエネルギープロセス:分子雲では、上述のように外部からの UV はほとんど透過しないが、高エネルギー宇宙線 (cosmic ray) とその二次電子によって励起された水素原子と分子によって、Lyman α をもつ低強度の UV (10^{3-4} cm⁻² s⁻¹)が分子雲内部で発生する [12–15].
- (2) 中性原子, ラジカル, および分子の低温表面反応, すなわち非エネルギープロセス: 気相を漂う原子(H, C, N, Oなど)および分子(COなど)が星間塵表面に堆積し て, 低温表面反応によって新しい分子が形成される.

特に, H原子の分子雲における数密度は通常 1 cm⁻³ (H₂ 分子は 10⁴ cm⁻³) であり [16–18], フラックスは ~10⁴ cm⁻² s⁻¹ と見積もることができる [19,20]. この値は,分子雲で予想 される,低強度 UV のフラックスと比較して,同程度か少し大きい程度である.ただし, H原子は星間塵への降着後,その表面を拡散することが可能なため,塵表面に堆積した反 応物との会合確率および反応試行回数が格段に上昇する.結果として,H原子は塵表面に 堆積した反応物とより長時間の相互作用が可能となり,反応確率が格段に上がることにつ ながる.それゆえ,分子雲における化学進化では,(2)の,特にH原子による,原子やラ ジカルなどとの中性種同士による低温表面反応が非常に重要な役割を果たすと考えられて いる.なお,半径 10⁻⁵ cm の星間塵微粒子の断面積が約 1.3×10^{-9} cm² であると仮定す ると,単一の星間塵微粒子へのH原子の降着は,およそ1日ごとに1回生じることにな る [21].

星間塵から検出された主要な分子は、表 1.2 からわかるように、 H_2O であり、この H_2O はまさに上述の H 原子が引き起こす低温表面反応により、星間塵上で反応(1.7)、(1.8)などで形成したことが知られている [22,23].

$$O + H \longrightarrow OH$$
 (1.7)

$$OH + H \longrightarrow H_2O$$
 (1.8)

これらの反応による H₂O 分子の形成は,分子雲初期の,気相反応(1.1)-(1.6)による CO 分子形成がまだ進んでおらず,O 原子が豊富な(CO/O が小さい)時代に,星間塵上 で活発に生じると考えられている.このようにして,星間塵上で H₂O 分子が大量に形成 するため,星間塵の構造は,アモルファス氷(ASW; Amorphous solid water)層が鉱物微 粒子を覆うようになると考えられている(図 1.2).また,ASW 層はその他の反応で形成 した様々な分子を含んでおり,これらはしばしば氷マントルと呼ばれる.そして,分子雲 後期になると,気相での CO 分子形成が進むため,O 原子が枯渇する(CO/O が大きくな る)こととなる.そのため,星間塵上での H₂O の形成は抑制されて,氷マントルへの CO の急速な堆積が生じる.これを CO 凍結段階(CO freeze-out)という [24].以降,氷マン



図 1.2 星間塵(ケイ酸塩などの鉱物微粒子)上に吸着した原子や分子が,表面反応で 氷マントルを形成する様子を表した模式図.

トルを含んだ微粒子全体のことを指して、氷星間塵と呼ぶこととする.

ここで, 星間空間のあらゆる領域で多く見つかっており, 原始的な有機物である CH₃OH や H₂CO も, 氷星間塵表面における H 原子による低温表面反応で形成したことが一般的 に知られている. CH₃OH および H₂CO の形成は,上述の氷星間塵上に堆積した CO 分子 に, H 原子が逐次的に付加することで,反応 (1.9) - (1.12) により効率的に生じると考え られている.この反応経路は理論的に提唱されたものであった [25,26] が,反応 (1.9), (1.11) の活性化エネルギー障壁が ~ 2000 K と大きいため,実際にこの反応経路で H₂CO および CH₃OH が高効率に生成されるのか未解明であった.その解明のため,氷星間塵の 環境を実験室で再現したシミュレーション実験が行われてきた.真空中に設置された低温 の金属基板上に CO を含んだアモルファス氷をガス蒸着で作製することにより氷星間塵を 再現し,そこへマイクロ波放電により H₂ から解離生成した H 原子を照射することで上 記反応の進行を調べた.反応生成物の測定はフーリエ変換型赤外吸収分光光度計 (FTIR; Fourier transform infrared spectrometer) を用いて行なっている [27,28].

$$CO + H \longrightarrow HCO$$
 (1.9)

$$HCO + H \longrightarrow H_2CO$$
 (1.10)

$$H_2CO + H \longrightarrow CH_3O \text{ (or } CH_2OH)$$
 (1.11)

$$CH_3O + H \longrightarrow CH_3OH$$
 (1.12)

その結果,反応(1.9),(1.11)は高い活性化エネルギー障壁があるにも関わらず,10K という低温環境下においても高効率に反応が進むことが明らかになった.H原子の小さな 質量と低温という特殊な条件により,活性化エネルギー障壁を透過する量子力学的トンネ ル反応が進行すると考えられている.このように,分子雲という低温環境においても,氷 星間塵表面上では有機分子を含む様々な分子の生成が可能であることが,FTIRや昇温脱 離法(TPD; Temperature programmed desorption)などの測定手法を用いた氷星間塵表面 反応の模擬実験により明らかにされてきた [21]. ここで,これまで示してきた,化学進化過程における低温表面反応が持つ3つの特徴を まとめておく.

- 1. 低温表面では,様々な化学種が共吸着することにより,長時間の相互作用が可能である ため反応確率が気相反応に比べて上がる.
- 2. 反応熱を低温表面が吸収することができるため,生成物の安定化に解離を必要とせず 単純な付加反応が可能になる.
- 3. 低温表面上では, 質量の小さい H 原子が関与する反応においては量子力学的トンネル 反応により, 活性化エネルギーの高い反応であっても進行が可能になる.

上記では H 原子による低温表面反応の重要性を紹介したが, CH₃OH より大きな分子, いわゆる COMs の形成についても, 氷星間塵上での形成が注目されている. ただし, COMs 形成には, 上記に示した単純な H 原子の付加のような非エネルギープロセス反応だけではなく, UV などのエネルギープロセスによる H 原子より重いラジカル同士の表面反応が鍵となってくる.

1.4 複雑な有機物(COMs)の形成過程:氷星間塵上におけ るラジカル反応の重要性

ここでは、COMs の形成プロセスについての現在の知見を述べる.本論文において COMs は 6 原子以上で構成される CH₃OH 以外の分子として定義することとする. COMs は、大質量星形成領域で最初に、電波天文観測(回転分光法)により気相で発見された. こ のような領域では原始星が周囲を加熱し、氷マントルを昇華させるため、COMs は氷星間 塵上で形成したとしても気相に分布する [29,30].以降、COMs は hot core や hot corinos, outflow 領域など宇宙空間の様々な領域において、気相で検出されており(例えば表 1.3)、 その形成過程は興味が持たれている [31,32].ただし、表 1.2 に示したような氷星間塵の 赤外線観測(振動分光法)では、ほとんどの COMs の検出例はないが、これは一般に星 間塵の観測に用いられるこの観測方法の検出感度限界によるものであり、氷星間塵上に COMs が存在しないことを意味する訳ではない.

初期の COMs 形成モデルでは, COMs は観測される原始星の近くの高温ガスの中で形成されるということが提案されていた. 原始星近くでは,氷星間塵が加熱されるため, CH₃OH やその他の揮発性物質が昇華する. これにより,気相においてイオン-分子反応が効率的に起こり,その結果,HCOOCH₃,CH₃OCH₃などの複雑な有機分子が急速に生成されると考えられていた [33]. このイオン-分子反応における重要なステップは,最終生成物のプロトン化された種の形成と,それに続く電子との解離性再結合による中性分子の

生成となる(例えば, CH₃OH₂⁺ + e⁻ → CH₃OH + H). しかし,実験による測定から, 解離性再結合において上記のように H 原子を放出することにより,目的とする最終生成 物が得られるチャンネルへの分岐割合は非常に小さく,代わりに細かな複数のフラグメン トへの解離(例えば,CH₃ + OH + H など)が支配的に生じることが明らかになり,この モデルの寄与はあまり大きくないと考えられるようになった [34,35].

現在,一般的に信じられているモデルでは,COMs は主に氷星間塵上での化学反応で形成されると考えられている.以下,i)-iii) にその形成プロセスを示す.

- i) 分子雲時代に形成された氷星間塵に吸着した単純な分子は、上述の宇宙線と水素原子 または分子の相互作用により発生した低強度 UV により光解離する(例えば、CH₃OH は、CH₃ + OH、CH₂OH + H、および CH₃O + H など).
- ii) 原始星が形成されると、ガスと一緒に氷星間塵が降着し、原始星に近づくことで氷星 間塵が温められ、ラジカルが氷星間塵中を拡散できるようになる.そして、拡散によ り会合したラジカル同士は再結合反応を生じ、COMsを形成する(例えば、CH₃O と CH₃から CH₃OCH₃が形成など) [36].
- iii) 氷星間塵は中心の原始星に向かって流れ続け、最終的に氷が昇華する温度まで暖められると、氷の昇華に伴い、COMs も塵上から気相へ放出される.

しかし,近年,COMs は低温の分子雲環境でも検出されるようになった [37-42]. こ のような低温環境では,氷星間塵上でのラジカル拡散が抑制されると考えられているた め,上記のモデルでは氷星間塵上において COMs が形成することの説明が難しい.この ような低温環境における COMs 形成は,親分子が解離した後のラジカルの非熱拡散など によって,生じている可能性はあるが,これを説明するには氷星間塵上での非熱拡散の効 率に関する情報が不足している.加えて,たとえ塵上で COMs が形成したとしても,そ れらが気相で検出されるには,塵表面から脱離するメカニズムも重要となる.UV による 光脱離,化学反応による反応熱を利用した脱離,および宇宙線と高エネルギー電子からの スパッタリングなどさまざまな非熱的脱離プロセスが提案 [43-46] されているが,決定的 な結論は出ていない.

すなわち,上記に示した氷星間塵上での COMs 形成プロセスを明らかにするには,氷マ ントル上での H 原子より重いラジカルの情報(反応経路,熱拡散,非熱拡散など)を実験 的に明らかにすることが重要である.しかし,現在の星間化学に関する実験において,ラ ジカルの振る舞いを明らかにすることは,検出手法の欠如から難しいと思われる.また, ラジカルだけでなく,形成した COMs の測定に関してもいくつもの難点がある.

		Hot Corino			Hot Core		Molecul	ar cloud
	$I16293B^{a}$	I16293A ^b	IRAS 2A ^c	Orion $(MF)^d$	Orion (ET) ^e	Sgr B2(N2) ^f	TMC-1 ^g	$L1544^{h}$
CH ₃ OH	100	100	100	100	100	100	100	100
CH ₃ CHO	1.2	0.027				1.1	7.7	5.1
CH ₃ OCH ₃	2.4	4.0	1.2	9.3	3.4	5.5	4.8	1.2
HCOOCH ₃	2.6	2.1	1.4	22	7.4	3.0	3.9	3.7
CH ₃ CH ₂ OH	2.3	0.61	1.5	0.37	2.0	5.0		
HCOCH ₂ OH	0.34	0.010	0.071	< 0.0093	< 0.0093	0.33		
CH ₃ OCH ₂ OH	1.4	< 2.1		1.4	6.2	< 1.7		
HOCH ₂ CH ₂ OH	0.99	< 0.071	0.35	< 0.028	0.10			
CH ₃ COOH	0.028	0.035		< 0.037	0.062	< 0.05		
CH ₃ COCH ₃	0.17	0.18		0.046	0.086	1.0		
НСООН	0.56	0.10		0.028	0.031		6.7	0.79
NH ₂ CHO	0.10	0.015	0.48			8.8		< 0.021
CH ₃ CN	0.40		0.30			5.5	50	
CH ₃ NC	0.0020					0.025		< 0.025
HNCO	0.37	0.12				5.0		
Note								

表 1.3 原子星周辺および分子雲の気相で検出された、COMs などの分子種の CH,OH を 100 としたときの存在量.

第1章 序論

a: IRAS 16293-2422B [31], b: IRAS 16293-2422A [47], c: NGC 1333 IRAS 2A [48–50], d: Orion KL (HCOOCH₃ peak region) [51], e: Orion KL (C₂H₅OH peak region) [51], f: Sgr B2(N2) [31], g: TMC-1 (methanol peak region) [11, 42], h: L1544 (methanol peak region) [40,41,52].

1.5 先行実験における固体表面上での COMs およびラジカ ル検出の問題点

これまで行われてきた COMs 形成に関する星間化学の多くの模擬実験では、氷星間塵 の組成を模した試料に対して、高強度の UV を照射するなどのエネルギー的な処理を行 い、安定分子を光解離させラジカルを形成し、それらの再結合により COMs を生成する実 験である [53,54]. 反応生成物の分析には, 主に上述の FTIR や TPD, さらに, 赤外分光 では同定が困難で、なおかつ不揮発性の生成物に関してはガスクロマトフィー質量分析法 (GC-MS; Gas chromatography - mass spectrometry) などが用いられてきた. しかし, こ のような実験で形成する COMs の収量は、親試料に比べて非常に少ないこともあり、上 記の手法などで COMs を明確に検出するには大量の親試料を必要とする. これらは実際 の氷星間塵とはかけ離れた組成になる場合が多く、形成した COMs の種類の比や支配的 に生じる化学反応が、現実のものと異なってしまう可能性がある.また、そのような試料 の場合、隣接する親分子同士がラジカル化し会合することで、長距離の拡散なしに反応し COMs を生成することができるので、ラジカルの拡散などの情報を得られない. さらに、 これらの実験では、ラジカルを直接測定しているわけではないため、COMs 形成のための 反応経路などの情報を得ることが困難である.以下に、従来使われてきた、FTIR、TPD、 及び GC-MS などそれぞれについて,検出手法の特徴と,COMs およびラジカルを検出す る上でのそれぞれの問題点を詳しく示す.

FT-IR 等の分光的な検出方法は,検出感度が高くないため,COMs などの反応生成物を 検出するためには大量の親試料が必要になる.また,上記のような実験で形成する COMs 同士は同じ官能基を持つ場合が多くあり,それらは赤外吸収のパターンが似通っているた め,それぞれのピーク分離や同定が難しい.加えて,表面に吸着した分子は,一般的に, 分子周辺の環境に依存した相互作用によりピーク位置がシフトおよびブロード化すること が知られており,分子種の明瞭な同定をより難しくする.ラジカルの検出に関しては,ラ ジカルの反応性の高さがそれを困難にする.たとえば,光解離によって固体表面上でラジ カルを大量に生成しても,多くのラジカルは他のラジカルや中性分子と反応してしまい, 未反応のまま表面に残るラジカルはごく微量になってしまう.そのため,FTIR でのラジ カルの検出は一般的に非常に困難である.もちろん,FTIR でラジカルの検出を行った報 告例はあるが,それは,不活性気体中に試料ガスを埋め込む"マトリックス単離法"を 使ったものがほとんどである [55–57].マトリックス中に閉じ込めたラジカルを用いて反 応実験を行っても,氷星間塵表面で生じる反応とは状況が大きく異なるため,宇宙化学に 関連する情報を得たとは言い難い.

一方, TPD は粒子計数法であるため, 検出感度は非常に高いという特徴がある. そのた め,生成量の少ない COMs であっても検出することが可能である.この手法では固体試 料を昇温し、気相に脱離してきた分子種を質量分析する.また、同じ質量を持つ構造異性 体であっても,構造異性体はそれぞれ固有の脱離温度をもつため,そこから分子種を同定 することが可能である.しかし、この手法では、脱離した中性種を質量分析するためにイ オン化しなければならなく、これにより分子は破壊され、さまざまなフラグメントイオン として質量検出される.一般に、このフラグメントイオンの質量分布パターンから分子種 の同定は可能であるが、COMs 生成実験において、この検出法が有効に働くとは考えにく い. なぜなら、COMs 生成実験では、同時にたくさんの種類の COMs が生成することが 多いため,複数種の COMs が同時にイオン化されることにより発生するフラグメントイ オンの混合が,得られる質量スペクトルの理解を複雑化し,生成された COMs の同定を 困難にするためである.特に,星間化学に関連する実験で形成する COMs やその親分子 は、構成する元素や官能基が似通っているため、類似するフラグメントパターンを示し、 その同定がさらに難しくなる.それゆえ,明瞭な同定を行うには COMs の収量を増やす 必要があり、大量の親試料が用いられる傾向にある.これに加えて、この手法では試料を 昇華して分析するため, 化学反応により形成した COMs の時間変化をリアルタイムに追 跡することができず、反応経路の探索には向かない.また、ラジカルの検出に関しては、 昇温中にラジカルは拡散・反応して失われる可能性が高く,原理的にラジカルの検出には 適さない方法である.

GC-MS や液体クロマトグラフィー質量分析法(LC-MS; Liquid chromatography - mass Spectrometry)などのクロマトグラフィー法による測定は,不揮発性のより複雑な COMs の検出に関してはたいへん優れた方法である.ただし,不揮発性のより複雑な COMs の 収量は COMs に比べてさらに少なくなる傾向にあるため,大量の親試料を用いざるを得 ない.また,TPD 法と同様に,室温まで昇温後,真空外に取り出し溶媒抽出という過程を 経るため,原理的にラジカル検出や反応経路特定には適さない.

最近,従来の手法に代わる新しい手法を開発し,揮発性 COMs の検出を試みた研究が いくつかある [58–61]. これらは,揮発性 COMs の同定に関しては非常に有効であり,従 来では同定できなかったようなより複雑な COMs まで検出が可能である.ただし,これ らの手法において,ラジカルの情報を得ることは,上記に示した理由同様に感度や検出の 原理的な問題から難しいと推測できる.

つまり,固体表面に吸着したラジカルから COMs が形成するような反応系において,反応経路やラジカルの拡散などの情報を得るためには,反応物となるラジカルや反応生成物量の時間変化をリアルタイムで追うことが必要であるが,これらは従来の手法では困難である.これらの問題を解決するためには,微量な吸着分子を非破壊(フラグメントなし)でかつ,リアルタイムに検出できる新たな手法の開発が必要不可欠であると考えられる.

1.6 研究目的

ラジカルは氷星間塵における多くの分子生成反応の中間体として存在し,氷星間塵上でのH原子より重いラジカルにより生じる化学反応は,COMsの形成に重要な役割を果たしていると考えられるが,その振る舞いは今まで明らかにされてこなかった.そのため,新たに開発した,氷表面に微量に存在する微量なラジカルやCOMsの非破壊検出が可能な,高感度非破壊質量分析装置を用いて,これまで明らかにされてこなかった,低温氷上でのラジカルの振る舞いを明らかにし,分子雲環境でのCOMs形成に繋がる化学反応素過程のより深い理解を目的とした研究を行った.

第2章では、本研究で使用する、新たな実験装置の開発過程と、完成した装置の構成に ついて述べる.この装置には、検出手法として Cs⁺ イオンピックアップ法という高感度非 破壊質量分析法を採用しており、氷表面に吸着したラジカルなどの微量種のリアルタイム 検出が可能である.第3章では、第2章にて新たに開発した装置を使用して、宇宙空間に 豊富に存在している COMs であるギ酸メチルの、10 K の氷表面における効率的な形成経 路の解明を行なった研究について説明する.この研究では、ギ酸メチルの形成は、アモル ファス氷表面に吸着したメタノールの光分解により生じることがわかり、氷星間塵表面で の化学反応における OH ラジカルの重要な役割を明らかにした.また、本研究を進めるに あたって、新たな実験装置の定性的な実験および解析方法を確立していった.第4章で は、第3章において重要な役割を果たすことがわかった、10 K のアモルファス氷表面上 でのメタノールと OH ラジカルの反応についてのより詳細な調査結果について示す.ま た、この研究を進めるにあたって、新たな実験装置の定量的な実験および解析方法を確立 していった.そして、第5章では、総括を述べる.

第2章

Cs⁺ イオンピックアップ法と実験 装置

本章では,まず,本論文において測定方法として使用する Cs⁺ イオンピックアップ法に ついての説明する.次に,この手法を採用して新たに構築した装置の,氷表面での高感度 分析に向けた改良について簡単に述べる.そして,開発した実験装置の構成について,そ の詳細を記述する.また,本手法はまだ一般的でないため,本論文で示すデータを取得す るにあたって実施した,測定の種類とオペレーション方法も併せて示しておく.

2.1 Cs⁺ イオンピックアップ法

まず,本研究において高感度非破壊質量分析手法として使用する, Cs⁺ イオンピックアッ プ法について説明する. Cs⁺ イオンピックアップ法は, Kang らにより開発された表面分析 手法であり, Cs⁺ イオン銃と四重極質量分析計(QMS; Quadrupole mass spectrometer)を 用い,固体表面に吸着している中性物質の分析を高感度で実行することができる[62,63]. この方法では,真空中で基板に入射した低エネルギー(一般に~40 eV 以下)の Cs⁺ イオ ン(Mass 133)が,基板表面で散乱する際に,最表面に吸着した中性分子(Mass X)を, 破壊することなく(フラグメントなしで),イオン-双極子引力相互作用により表面から引 きはがす(ピックアップ).そして,図 2.1 に示した概念図のように,ピックアップされた 分子のうち,QMS に入射したものが,Cs⁺ イオン-分子複合体(Mass 133 + X)として, 質量分析される.それゆえ,吸着種のMass X は,QMS で検出された Mass から,Cs の Mass 133 を差し引くことで特定できる.なお,この手法では,すでにCs⁺ イオンの付加 によって電荷を持った複合体を検出することとなるため,通常のQMS 構成に含まれてい るイオン化室の設置は必要としない.

なお、ピックアップ法には、ピックアップのために入射したイオンが基板上の中性種と



図 2.1 Cs⁺ イオンピックアップ法の概念図.

電荷移行反応により,手法由来の化学反応が生じることがないように,イオン化エネル ギーの低いアルカリ金属(Li,Na,K,Rb,Cs)が使われる.その中でも Cs を使用する 2つの理由を以下に示す.

- i) Cs は天然同位体を持たないためピックアップ法では扱いやすい. 入射するイオンに 天然同位体が含有していると,それら同位体も吸着物をピックアップすることになる ため, Mass スペクトルが複雑化する.
- ii) Cs は質量が 133 であり、一般的に入手できるアルカリ金属の中では一番大きい. 質量が大きければ、運動量移行の観点から、直感的により大きい吸着種までピックアップできることが期待されるためである.

Cs⁺ イオンピックアップ法は,主に Pt (111) などの結晶面が規定された清浄金属表面 において,高感度測定が行われていた.しかし,本研究で対象とするある程度の膜厚を もった氷表面 (~10 分子層) では,検出感度が著しく低下することが本装置の開発段階 で判明した.それゆえ,本研究では,従来のセットアップに次節 2.2 に示すさまざまな改 良を施し,氷表面での高感度分析に最適化したものを用いている [64].

2.2 Cs⁺ イオンピックアップ装置の氷表面における高感度分 析に向けた改良

この節では、本研究に使用した、新しく開発したピックアップ実験装置の氷表面測定への最適化を目的とした改良について、まず簡単に説明する.装置は、星間塵表面の環境を 模擬するために、真空チャンバー内に、10 K まで冷却可能な模擬星間塵作成用の基板が 設置されており、その表面上での化学反応の誘起および測定のために接続された各種の機 器によって構成される.本実験装置は氷表面での高感度分析のために、従来の Cs⁺ イオン ピックアップ装置のセットアップから、大きく分けて以下に示す2つの改良を行った.

2.2.1 氷表面での測定の高感度化

まず、上述のように氷表面における測定で検出感度が著しく低下する要因は、氷表面 が、本手法が従来主に用いられていた清浄金属表面とは異なり、凸凹の激しい表面構造を 持つためであると考えた. つまり、氷表面で散乱されたイオンは、清浄金属表面に比べ て、角度分布が広がり、QMS に入射するイオンの絶対数が減少する. そこで、氷表面で 広い角度分布をもって散乱した Cs⁺ イオン-分子複合体をできる限り捕集し、QMS に入射 させる複合体の絶対数を増加させるような形状に、独自に設計したイオン捕集用静電レン ズシステムを構築した(図 2.2 上). このイオン捕集用静電レンズシステムは、基板およ びその周辺に設置した電極と QMS のヘッド部分に設置したイオン捕集用静電レンズから 構成され、詳細はそれぞれ本章 2.3.1 および 2.3.2 にて記述する. これにより、図 2.2 下に 示すように、青で示した改良後のイオンピックアップ装置の氷表面での検出感度は、赤で 示した従来のセットアップに比べて、Mass 151 (= 131 + 18) に現れている H₂O のピッ クアップ強度(cps; counts per sec)で比較すると、およそ 10³ 倍となったことがわかる. すなわち、1 万分の1 分子層(~1×10¹¹ molecules cm⁻²) オーダーでしか存在しない非 常に微量な吸着種を検出することが可能になった.

2.2.2 試料汚染の対策

上記の改良によって高感度化を達成したが,高感度ゆえに,さまざまな要因により発生 する汚染物による試料汚染の影響が無視できなくなった. ラジカルのような微量物を測定 する上では,従来の実験では気にならないような微量の汚染物であっても,実験上の大き な問題となる.そこで,本装置における主な汚染源を特定し,それぞれについて改良を施 した.いくつかの調査を行った結果,主な汚染源は,(i)Cs⁺イオン源,および(ii)ラジカ ル生成に用いる紫外(UV)光源であることが判明した.以下に,それぞれの改良につい て示す.

(i) Cs⁺ イオン源で発生する不純物イオンの除去

Cs⁺ イオンビームにはイオン源で生じた H⁺ などの不純物イオンが含有しており,これ らが氷表面で望まぬ反応を生じさせている可能性があることがわかった.例えば,図 2.2 にみられる OH ラジカル (Mass 150) は,不純物イオンが氷表面で引き起こす化学反応 で形成している可能性が高い.このピックアップ装置では,表面吸着物はフラグメント を生じさせることなく分析ができるため,この OH ラジカルは Cs⁺ イオン衝撃で吸着物



図 2.2 上:氷表面における高感度分析のために施した改良の模式図,下:イオン捕集 用静電レンズシステムの導入前(赤),後(青)の氷表面のピックアップスペクトル. H₂O のシグナル強度(Mass 151)で比較するとおよそ 10³ 倍の感度上昇に成功した.

Cs⁺ イオンビームに含有する不純物イオンの除去は、Cs⁺ イオン銃の下流側に、磁場と 電場を直行させるタイプのイオン選別機構(Wien Filter(WF)システム)を構築するこ とで行なった.また、Cs⁺ イオン銃とWFシステムを、試料が設置されているチャンバー (メインチャンバー)とは別のチャンバーに隔離し、差動排気が働くシステムにすること で、除去された不純物イオンが試料に付着することを抑制した.この詳細は、本章 2.3.3 にて記述する.この改良の結果、図 2.3 に示すように、OH ラジカルの質量数を示すシグ



図 2.3 上: Cs⁺ イオン源にて発生する汚染物を除去するための改良の模式図,下: Cs⁺ イオンビームに含有する H⁺ などの不純物イオンを除去する改良を施した後の,氷表面 のピックアップスペクトル. OH ラジカルに由来するシグナル (Mass 150) がほとんど 検出されていない.

ナルがほとんど検出されなくなった.

(ii) UV により生じる汚染物の抑制

ラジカル生成に用いる UV 光子は、光源から出射される角度に広がりをもつため、基板 から外れた UV 光子がメインチャンバーの内壁に衝突することで、内壁に吸着している微 量な有機物などの汚染物を気相に叩き出すことがわかった.こうして叩き出された汚染物 が試料表面に吸着することで、図 2.4 に黒破線で示したように、氷表面に UV を照射した だけにもかかわらず、形成するはずのない C 原子を含んだ分子(H₂CO, CH₃OH, CO₂ など)に由来するシグナルが大量に検出されてしまう.これでは、ラジカルなどの微量な 生成物と汚染物の区別がつかないため、チャンバー壁面からの汚染物の影響を抑制するが 必要がある.

この影響を最小限に抑えるために, UV 光子の広がりを抑制し, チャンバーの内壁に衝突する UV 光子の絶対数を少なくする必要がある. そこで, UV 光源の下流に UV 光子に 指向性を持たせる機構(UV コリメータ)を構築した. また, UV 光源は, UV コリメー タを介してメインチャンバーとは隔離されており, UV コリメータ内部で発生した汚染物 は,差動排気により除去されるシステムとなっている.詳細は本章 2.3.4 にて記述する. なお,装置全体は,リボンヒーター(スリーハイ,RB100-100-20-1000)が複数本巻き付 けられており,~60 °C で 1-2 週間程度マイルドベークすることで,チャンバー壁面に微 量に吸着した汚染源となりうる有機物などをできるかぎり除去した(ベーク温度が~60 °C の理由は本章 2.3.1 参照).マイルドベークは,装置全体が均等な温度になるように, 保温効果のあるアルミホイル箔で覆った状態で行っている.これらの改良後に得られた, UV 照射後(UV フルエンスは改良前の~4 倍)の氷表面のスペクトルを,図 2.4 に赤実 線で示す.改良前に比べて,4 倍程度のUV フルエンスであっても,汚染物の寄与はおよ そ 1-2 桁程度減少していることがわかる.それゆえ,長時間の実験を行っても,汚染物 の影響は本章 2.2.1 で達成した高感度測定の範囲においても,ほとんど無視できるように なった.



図 2.4 上: UV によって発生する汚染物の影響を抑制するための改良の模式図,下: UV 照射により生じる汚染物に対する改良前後における,UV 照射後の氷表面のピック アップスペクトル.改良前(黒破線): UV フルエンス ~ 7.5×10^{15} photons cm⁻²(フ ラックス ~ 2.5×10^{13} photons cm⁻² s⁻¹ [68] で 5 min 照射),改良後(赤実線): UV フ ルエンス ~ 3.2×10^{16} photons cm⁻² (フラックス ~ 6×10^{12} photons cm⁻² s⁻¹ [68] で 90 min 照射).UV フラックスの減少は,改良に伴うものである.また,改良前のス ペクトルは (i) の改良以前のものであるため,不純物イオンの影響で OH の強度が大き く現れている.

2.3 実験装置の構成

上記の改良を施した実験装置の概略図および外観を,図 2.5 と図 2.6 にそれぞれ示す. 実験装置は,大きく分けて以下に示す6つの部分で構成されている:メインチャンバー, イオンピックアップ測定用 QMS, Cs⁺ イオン源チャンバー,UV 光源チャンバー,ガスラ インシステム,および赤外吸収分光測定系.ここでは,これらの機器についてそれぞれ詳 しく解説する.

2.3.1 メインチャンバー

メインチャンバーには、模擬星間塵試料を生成するための基板が設置されており、その 他 5 つの構成要素は全て、このチャンバーに接続されている. チャンバーは排気速度 800 L s⁻¹のターボ分子ポンプ(TMP:Edwards、STP-A803C)とドライポンプ(Kashiyama, NeoDry15E)で排気されており、真空度は冷陰極型真空計(ampère, CCTG-110S)により



図 2.5 Cs⁺ イオンピックアップ実験装置の模式図,オレンジ矢印:Cs⁺ イオンビーム, 紫矢印:UV 光,赤矢印:赤外線ビーム.



図 2.6 Cs⁺ イオンピックアップ実験装置の外観.

測定され, 10⁻⁸ Pa 以下を達成した. また, 残留ガス測定用(RGA; Residual gas analyser) に、ピックアップ法用とは別で、通常の QMS (Canon Anelva, M-101QA-TDF)を設置 してある.チャンバーの中央に位置するアルミニウム(Al)基板は、無酸素銅で作られ た基板ホルダーに取り付けられ、閉サイクル型ヘリウムガス冷凍機(住友重機械工業、 RDK-205E)の先端に設置されている.なお、基板ホルダーは2つの部品で構成されてお り、それら2つの間にサファイア板を挟むことで、基板側は電気的に絶縁されている. Al 基板は 10 K まで冷却することができ、基板ホルダー(冷凍機側)に設置したセラミック ヒーター(坂口電熱, MS-1)で320Kまで加熱することができる.基板の温度は、温度 調整器(CHINO,DB1000B)によりヒーター出力をコントロールすることで,任意に変 化させることが可能である.温度調整器による温度コントロールのために使用する金鉄-クロメル線(岩谷産業)を用いた熱電対は、基板の電気的な絶縁を確保するため、冷凍機 側の基板ホルダーに取り付けた.また、Al 基板の正確な温度測定を行なうため、シリコ ンダイオードセンサー(Lake Shore, DT-670CU)を基板に直接取り付けた.なお,基板, サファイヤディスク、基板ホルダー、冷凍機、セラミックヒーター、熱電対、およびシリ コンダイオードセンサーの各接触部には熱接触を向上するためにインジウム箔が挟み込ま れている.上述のベーク温度が~60°Cの理由は、このインジウム箔の耐熱温度が高くな

2.3 実験装置の構成



図 2.7 左:メインチャンバーに設置されている基板周辺の模式図.右:実際の写真

いためである.

Al 基板は、上述のようにサファイアディスクで冷凍機と電気的に絶縁されているため、 電圧を印加することで、ピックアップ法においてイオン捕集用静電レンズシステムの一部 として機能する.また、図 2.7 に示すように、基板の周りには、独自に設計したドーナツ 状のリング電極を半分に切断・分割したものが、Cs⁺ イオンビームの入射側と反射側にそ れぞれ設置されている.これらにはそれぞれ異なる電圧が印加されており、上述のイオン 捕集用静電レンズシステムの一部として機能している.

2.3.2 イオンピックアップ測定用 QMS

イオンピックアップ測定用 QMS は,図 2.8 に示すように,Q-pole (Extrel, MAX-500HT), チャンネルトロン型二次電子増倍管 (CEM: PHOTONIS, 4870V),特注の固 定フランジ,および高感度化のために独自に設計したイオン捕集用静電レンズで構成さ れ,基板表面に対して 45°の角度でメインチャンバーに設置されている (図 2.5, 2.7 参 照). Q-pole と CEM は特注の固定フランジにマウントすることで接続され,Q-pole で質 量選別されたイオンは CEM で電気信号として検出される. CEM で得られた信号は,コ ンスタントフラクションディスクリミネーター (C F DISC: Ortec, 584) で波形調整さ れ,PC 内の DAC ボード (National Instruments, PCI-6014) 上のカウンタでカウントされ る.Q-pole の制御は,Labview で独自に作成したソフトウェアを用いて,PC から専用の RF 電源 (QPS: Quadrupole Power Supply) に電圧を入力することで行った.

Q-pole のヘッド部分には,独自に設計したイオン輸送を補助するイオン捕集用静電レンズが設置されており,イオン捕集用静電レンズシステムにおいて主として機能し,検出 感度の向上に大きな役割を果たしている.レンズは,3枚の電極で構成され,1枚目は異 なった電圧を印加できるように,2部品で構成されるディフレクター構造になっている.



図 2.8 上:QMS の模式図,下:実際の写真

これは、基板と基板に対して 45° に位置する1枚目のレンズの間に発生する、非対称な電 位面を補正するための構成である.1枚目のレンズを単一部品で構成すると、この非対称 な電位面により、反射イオンの収束が困難になる.これらレンズの構成は、イオン軌道シ ミュレーションを使ってさまざまな形状が試され、最適化された形状が採用されている.

また,Q-pole は中心電位 (Q-pole Bias) をコントロールできる仕様となっており,電圧 を印加して中心電位を高くしている.これは基板をレンズ系の一部として使用するため, 電圧を印加 (~20 V) していることに関連している.基板にプラス電圧が印加されている 場合,基板で散乱し Q-pole に入射するイオンは,基板電圧分高いエネルギーを持つこと になる.Q-pole で分解能よく質量分析を行うためには,Q-pole に入射するイオンのもつ エネルギーが数 eV 程度である必要があるため,Q-pole の中心電位を操作し高く (~20 V) することで,入射イオンを減速し,高分解測定を実現している.

2.3.3 Cs⁺ イオン源チャンバー

Cs⁺ イオン源チャンバーは、イオンピックアップ測定に用いる Cs⁺ イオン銃(Kimball Physics, ILG-6)と WF システムで構成され、Cs⁺ イオンビームの入射角が基板表面に対して 45°の位置になるように設置されている.この位置は、イオンピックアップ測定用

QMS の設置位置に対して鏡面対称の関係にある.WF システムは,質量選別により Cs⁺ イオン源に含まれる他の汚染物イオン (H⁺ や含有する他のアルカリ金属イオン) を除去す るためのもので,Cs⁺ イオン銃の下流に構築されている.また,イオン源チャンバー内で 発生したバックグラウンド物質のメインチャンバーへの流入を防ぐため,イオン源チャン バーとメインチャンバーは隔壁で遮られており,イオン源チャンバー内部は排気速度 250 L s⁻¹ の TMP (Agilent, Twis Torr 304 FS) とスクロールポンプ (Agilent, IDP-7) で差動 排気されている.真空度はクリスタルイオンゲージ (Canon Anelva, M-336MX-SP/C70) で計測され,およそ 6 × 10⁻⁸ Pa であった.

WF システムは、独自に設計されたものであり、WF、ビーム形成用(BS; Beam shaping) 静電レンズシステム,およびディフレクターで構成されている(図 2.9).WF とは電場と 磁場が直行する領域をイオンが通過する際に,特定の速度($v=\sqrt{2E_{
m ion}}/m$: $E_{
m ion}$ はイオ ンのエネルギー, m はイオンの質量)を持つものだけを通過させる速度選別器であり, 本 装置では Eion が一定となるため、質量選別器としての機能を果たす. WF は、64 mT の磁 石(NeoMag, サマコバ磁石, 角型, 70×10×1 (mm), 1 mm 方向)を純鉄(快削純鉄: ME1F-1) でできたヨークの上下面に貼り付け、それと直交するように SUS 電極を配置し た構造となっている.磁石と電極は磁場の漏れを防ぐためにヨークで囲まれており、イオ ンの入口および出口アパーチャーも磁場及び電場の漏れを減らすために、純鉄と SUS 板 の2枚セットで取り付ける構造になっている.なお,純鉄でできた部品はサビ防止のた め、Ni メッキを施した.WFによる質量選別の分解能は、電場と磁場の大きさに比例し て高くなるが、一方でビームの安定性は落ちることとなる、本目的では、高い分解能は必 要ない(Cs(Mass 133)と⁸⁷Rb(Mass 87)を分離できれば良い)ので, ビームの安定性 を上げるために磁場の小さい磁石を使用している.WF の下流側には,WF で乱れたイオ ンビームの成形を目的とした、BS レンズシステムが設置されており、このレンズシステ ムは左右(X)および上下(Y)方向のディフレクターが一対ずつと,3枚の電極からな る静電レンズから構成されている.WFを通過したイオンビームは、BS レンズシステム を, X ディフレクター, Y ディフレクター, そしてレンズの順番で, 通過することとなる. また、そのさらに下流にはイオンビームの最終的な射出方向を変えることを目的とした X ディフレクターが一対設置されている.

2.3.4 UV 光源チャンバー

UV 光源チャンバーは、図 2.10 に示したように、UV 光源および UV コリメータで構成され、基板への入射角が 38°となる位置に設置されている(実際のランプのコンフィグレーションは図 2.5 とは異なるため、図 2.6 参照). UV 光源は、波長が 115-400 nm のUV 領域に広く分布する重水素ランプ(浜松ホトニクス, L7293)を用いた.一般に、重水


図 2.9 上: Cs⁺ イオン源チャンバーの模式図.下: 実際の写真

素ランプの発光点から出射される角度広がりをもつ光子は、メインチャンバーの壁面との 相互作用により、光電子放出や脱ガスを引き起こす。これらが試料に堆積すると実験的に 悪影響を与えることになるため、本研究では、ステンレス製のパイプと、その先端に取り 付けられたマイクロキャピラリープレート(CP:マイクロメートルサイズの穴径を持つガ ラスの毛細管を二次元的に配列した板状の円盤)によって構成される UV コリメータを導 入している. CP は理想的には毛細管に対して平行に侵入したもののみ通すため, CP を通 過した UV は空間的な広がりが抑制され、ある程度の指向性を持つことになる. また、コ リメーター内壁で UV により光電子が生成されても、CP がすぐに帯電し、電子の通過が 阻害されるため、基板への光電子照射の影響も取り除くことが可能である。加えて、コリ メーターのパイプ部分はフランジ部分と電気的に絶縁してあり、プラス電位を与えること で電子を引き込むことができるようになっている(パイプ電極).UV 光源チャンバーで は、UV コリメータはランプの下流に設置され、メインチャンバーと UV 光源チャンバー の隔壁としての役割も兼ねている. つまり, UV 光源チャンバーは CP を介してのみメイ ンチャンバーと空間的に繋がっており、その内部は排気速度 60 L s⁻¹ の TMP 排気システ ム(PFEIFFER, TSU071E)により差動排気される. つまり, UV 光源チャンバー内部で UV による脱ガスで発生した汚染物は、速やかに排気されることになる。この取り組みに より、試料表面の UV 照射による汚染を最小限に抑えることができ、UV 照射中のメイン

チャンバーの真空度の変化は 10^{-9} Pa オーダーとなる.基板に到達する UV フラックスは、約 6 × 10^{12} photons cm⁻² s⁻¹ と見積もられる [68].



図 2.10 左:UV 光源チャンバーの模式図.右:実際の写真

2.3.5 ガスラインシステム

Al 基板上での模擬星間塵試料の生成は、試料ガスを真空蒸着することで行われる. 試 料ガスは,試料ガス調整用のガスラインチャンバーで準備され,バリアブルリークバルブ を介してメインチャンバーへ導入される. ガスラインチャンバーは、氷生成に使用する バックグラウンド(BG)蒸着用と、氷表面に試料ガスを、CPを介して分子線で蒸着する のに用いられる CP 蒸着用で、完全に独立したものを二つ構築した. これは、試料ガス同 士が混入することで生じるコンタミネーションの影響を最小限にするためである. 図?? に示すように、これらのガスラインチャンバーは、ストップバルブ、1/8 インチステンレ スチューブ、バリアブルリークバルブを介して、それぞれメインチャンバーに接続され、 BG と CP 蒸着はそれぞれ異なる箇所から行われる. BG 蒸着用のバリアブルリークバル ブはメインチャンバーの上部に接続され、CP 蒸着用のバリアブルリークバルブは、下流 側に CP が設置されており,基板にむけて 38° の入射角で設置されている(図 2.11 は模式 図のため実際とは異なる). BG 蒸着用のガスラインチャンバーは、排気速度 67 L s⁻¹ の TMP 排気システム (PFEIFFER, HiCube 80 Eco) で排気され, 圧力はキャパシタンスマ ノメータ (MKS, 626BTCE) で測定される.同様に, CP 蒸着用のガスラインチャンバー は、蒸着排気速度 70 L s⁻¹ のターボ分子ポンプ(大阪真空, TG-70F)とスクロールポン プ(Varian, IDP-3)で排気され, 圧力はキャパシタンスマノメータ(Ulvac, CCM-100) で測定される. なお、CP 蒸着用ガスラインは第4章 4.2.3 において、メタノール重水素置 換体を使った実験に配慮した構造に改良が施される.



図 2.11 2 種類のガスラインチャンバーと、メインチャンバーへの接続の模式図

2.3.6 赤外吸収分光測定系

基板表面吸着物を分析するもう一つの手段として、反射型のフーリエ変換型赤外吸収分 光光度計(FTIR:Perkin Elmer,Spectrum one)を設置した.赤外光は入射角度 83°で基 板に入射され、反射光は液体窒素で冷却された MCT 検出器(浜松ホトニクス)で検出す る.FTIR と MCT 検出器は大気圧に設置されており、メインチャンバーに基板に対して 対照な位置関係で設置された 2 つの ZnSe 窓を介して、FT-IR から出た赤外光は大気圧か ら真空へと入り、基板に反射後、大気圧へと出て MCT 検出器へと到達する.また、大気 ガスによる吸収の影響を防ぐために、大気圧中の光路は窒素ガス発生装置(コフロック、 M2NT-10)から供給される N, ガスで置換されている.

基板に吸着した分子の量は、柱密度の単位で、次の式で与えられる [69].

$$N = \frac{\cos\theta}{2A\log e} \int \xi(\nu) d\nu \tag{2.1}$$

ここで、N は柱密度 (molecules cm⁻²)、 θ は 83°の IR ビーム入射角、A は積分吸収係数 (cm molecule⁻¹)、 $\xi(\nu)$ は波数 ν での吸光度である.

2.4 Cs⁺ イオンピックアップ法を使った測定の種類とオペレーション

ここでは,本論文でデータを取得するにあたって,Cs⁺イオンピックアップ法を用いて 行われた,測定の種類について記述する.また,測定を行うにあたって重要となる,Cs⁺ イオンの試料への付着によるチャージアップの影響と,それに配慮した測定オペレ―ショ ンについて記述する.

2.4.1 測定の種類

全ての測定は、Cs⁺ イオン入射エネルギー:~ 20 eV,フラックス:~ 1 nA,ビーム直径:~ 10 mm の設定で行われた.ただし、詳細は本章 2.4.2 に記述するが、氷への Cs⁺ イオンのチャージアップが原因で、これらの設定値は大まかに推定された値となる.以下に、この設定のもと、本論文で用いた 2 種類の測定について示す.

(A) Scan 測定:

この測定は質量スペクトルを得るために行われる. Cs⁺ イオンを照射しながら,QMS で検出したい Mass 値を任意の刻み幅 (MI; Mass increment) で掃引し,各 Mass につ いて任意の秒数あたり (S/C; Second/channel) の信号強度を取得することで,指定し た質量範囲 (Starting-Ending mass) の質量スペクトルを得る.本研究では MI を 0.1 で測定を行なっている.また,S/C を 0.1 秒で測定し,それを 10 回繰り返して積算 (ST; Scan times) する形式をとっている (つまり,ST を 10 に設定).この形式を取 る理由は,質量スペクトル内のピーク同士の相対強度に時間変化の寄与が入るのを極 力小さくするためである.たとえば,質量スペクトル測定中に Cs⁺ イオン強度が時間 とともに変化した場合,S/C を 1 秒,ST を 1 として測定をすると,それぞれの早い 時刻と遅い時刻に測定された Mass シグナルの相対的な強度比に Cs⁺ イオンの強度変 化の寄与が大きく含まれてしまうことになる.上記の形式を取ることで,シグナル検 出過程において,意図しない時間変化が生じたとしても,10 回分の積算で平均化さ れるため,各 Mass の相対的な強度への時間変化の寄与を 1/10 にすることができる.

(B) Single Mass 測定:

この測定では,吸着物の収量の時間変化を測定するために行われる. Cs⁺ イオンを照 射しながら,QMS で検出する Mass の値を,測定したい値で固定(Set to mass)し て,任意の秒数(SM-S/C)ごとの信号強度を取得し続けることで,その Mass の時 間変化をリアルタイムで測定する. なお,Set to mass の値を,SM-S/C に設定した秒 数ごとに,順番に変えながら検出することで,いくつかの Mass の時間変化を同時に 測定することができ,現在のソフトウェア上では4種類の Mass が同時に測定可能と なっている.

2.4.2 測定のオペレーション

次に、上記の測定を行う上でのチャージアップの影響とそれに配慮した実験オペレー ションについて述べる.氷サンプルは電気伝導度が低いため、入射した Cs⁺ イオンの吸着 により氷の表面がチャージアップしてしまう.当然、チャージアップにより表面電位が変 われば、機器の電位設定値から計算される Cs⁺ イオンの入射エネルギーなども変化する ことになる.また、試料表面のチャージアップにより試料と捕集レンズ間の相対的な電位 配置が変わるため、イオンの捕集効率が変化し、検出される信号強度の絶対値が大きく変 わってしまう.すなわち、信号強度の時間変化に、表面吸着物の収量の変化だけでなく、 捕集効率の変化も反映してしまうことを意味する.これは測定における大きな問題となる ため、その対策となる手順を以下に示す.基板のチャージアップが生じた時の表面電位 V_s は大まかに、以下のように表せる.

$$V_{\rm s} = V_{\rm Al} + V_{\rm charge} \tag{2.2}$$

ここで, V_{Al} と V_{charge} は,それぞれ基板に印加される表面電位と,チャージアップにより 付加される電位を表す.シグナルを安定して測定するために,Al 基板に印加する電圧 V_{Al} を制御し,表面電位 V_s をなるべく一定に保たれるようなオペレーションをおこなった. 具体的には,一部の実験を除いて,ほぼ全ての測定は次の手順に従い行われた.

- Cs⁺ イオン銃のソースエネルギー V_{source} の設定は 40 eV で固定され,基板電圧 V_{Al} を 23 V に設定した後,Cs⁺ イオンの照射を開始する.すなわち,この時点でのCs⁺ イオ ンの入射エネルギーは 17 eV となる.この基板電圧値(23 V)はチャージアップが生 じていない条件において,ピックアップシグナルが最大に得られる値である(付録 2.A の装置パラメータの設定の下で).
- Cs⁺ イオン照射により,基板表面吸着物 (H₂O,メタノールや代表的な反応生成物など) の Single Mass 測定を行うと、チャージアップにより照射時間に伴って V_{charge} が増す ことで V_s が大きくなるので、捕集レンズの最適な電位設定が実効的変化してしまうた め、シグナル強度は減衰していく、そこで、V_{charge} で付加された電位を打ち消すように 基板電圧 V_{Al} の値を減少させ、ピックアップシグナルが最大に得られる値に設定する.
- 3. シグナルが基板電圧 V_{AI} を操作しなくても,照射時間によってほとんど変化しなくなるまで,手順2を繰り返し行う. つまり,シグナル強度が減衰しては,それを打ち消す

ように基板電圧 V_{AI}の値を減少させることを繰り返す.

 4. 手順3が達成されたのち,(A)または(B)の測定を開始し,測定中は基板電圧 V_{Al}の操 作は行わない.

ここで、手順3において、シグナルが照射時間に対して変化しなくなる理由は、基板に吸 着する Cs⁺ イオンと、入射した Cs⁺ イオンとのイオン-イオン斥力により基板から脱離す る Cs⁺ イオンの数が、釣り合ったことによるものと考えられる.これら一連の手順には ~20 分程度の時間を要する.しかし、吸着物の収量の変化などを測定する実験にとって、 これらの手順をふむことは非常に重要となる.ただし、UV 照射中は、経験的に、Cs⁺ イ オン照射によるチャージアップはほとんど生じない.このメカニズムについては謎のまま であるものの、UV 照射中の測定については手順1のみで、安定した測定が可能である. なお、そのほか一部の例外的な操作が必要な実験については、その都度説明する(第3章 3.2.2).

2.A 第2章付録

表 2.1 実験時における装置パラメータの設定: i) 通常時, ii) UV 照射中.

	Cs ⁺ ion gun	Irradi	ation	Stand-b	у						
	Energy (V_{source})	(V_{source}) 40		eV 40 eV		-		Ion count system		m	
	Source	0.82	2 V	0.40 V		-	CEM BIAS		AS	-3	.5 kV
	Grid	0	V	50 V			CEM deflector		ector		0 V
	Extract	85	V	85 V			C F DISC threshold		reshold		0.20
	Focus	35	V	35 V		-					
QMS for pickup method											
Divi	ded lens 1 (FTIR s	side)		8.0 V				i	i) 0.63 V (25.		5.2 V)*,
Divi	Divided lens 1 (MCT side)		-	19.5 V	9.5 V Q-pole B		pole Bia	as ii) 0.57 V		(22.8 V)*	
	Lens 2		i) 27.0	V, ii) 23.	ii) 23.2 V Q-pole Δ		pole ΔN	Л	0 V		
	Lens 3		10.6 V Q		Q-p	ole ΔRES		0	0 V		
Eı	Entrance lens (Q-pole)		-	8.0 V							
Ir	Internal lens (Q-pole)		-	8.0 V							
	Exit lens (Q-pole)		-	1.1 V							
*() 外が RF 電源への入力値, () 内が実際に Q-pole に印加される値.											
Electrodes around substrate											
	Al substrate (V_{Al})	i) $23.0 \rightarrow 4.0 \text{ V}^{**}$, iii			i) 23.0 V		UV collimator			
Ri	Ring electrode (FTIR side)			15.0 V			:		electrode	<u>,</u>	5.0 V
Ri	Ring electrode (MCT side)35.2 V			2 V		-	1 190				
**Cs ⁺ イオン照射中に, 徐々に変化させる (本章 2.4.2 参照).											
WF system											
_	X deflector (MCT side)0.0 VY deflector (BS) (upper side)0.2 V						_				
	X deflector (FTIR side) 2.4 V Y deflector (BS) (lower side) Ground***						**				

	2.1 1	I deficetor (BB) (lower side)	Oround
Lens 3 (BS)	10.3 V	X deflector (BS) (MCT side)	0.5 V
Lens 2 (BS)	-19.5 V	X deflector (BS) (FTIR side)	Ground***
Lens 1 (BS)	2.17 V	WF electrode	\pm 5.28 V

*** これらの電極は接地してあり,可変できない.



図 2.12 表 2.1 の各装置パラメータに対応する入力

第3章

ギ酸メチルの効率的な形成経路:氷 星間塵における OH ラジカルの役割

本章では、第2章に説明した新規開発の装置を用いて、氷マントル上でのギ酸メチ ル(MF; HCOOCH₃)の効率的な形成経路ついて明らかにした研究内容について示す. MFは、C₂H₄O₂の分子式で表され、同じ分子式をもつ構造異性体は3種類存在する.こ れらの存在比は, 星間物質(ISM)における複雑な有機分子(COMs; Complex Organic Molecules)の形成経路を理解するための標的として注目されている. $C_2H_4O_2$ 分子の3 つの構造異性体は、MF、酢酸(AA; CH₃COOH)、およびグリコールアルデヒド(GA; HCOCH₂OH)である.その中でも、MFはさまざまな天体で豊富に検出されており、そ の形成には星間塵の表面反応が重要な役割を果たす可能性が高いと考えられている.し かし、氷星間塵環境を再現したこれまでの実験的研究では、観測結果と比較して MF の 形成は比較的非効率であることが指摘されている. そこで,本研究では, Cs⁺ イオンピッ クアップ装置を使用して、これまで考慮されてこなかった水氷の影響について調査した. その結果, 10 K の H₂O 氷上に吸着した微量 CH₃OH の光分解により, MF が効率的に形 成されることがわかった. この MF の効率的な形成には, H2O の光分解により生成され た OH ラジカルの寄与が重要な要素であることがわかった. つまり, 星間塵表面における H₂Oの存在は、CH₃OHが支配的な組成の試料を用いた実験から得られた光反応生成物と は大きく異なることを示す. さらに,反応中における微小ラジカル数密度変化を測定する ことにより、MFの効率的な形成経路として、メトキシメタノール(MM; CH₃OCH₂OH) の光分解を介した生成という生成反応経路を特定することに成功した.

3.1 研究背景

MF は, Brown らによる星形成領域 Sgr B2 への観測において初めて検出された [70]. それ以来, hot core や hot corinos [32,71], outflow 領域 [72] などを含む宇宙空間の様々 な天体で検出されており,多くの領域で最も多い比率を占める O 含有 COMs のうちの一 つである [31,42,73]. 当初, MF は,分子雲時代に CO への水素付加反応により生成した H₂CO やメタノール [27] が,それらを含んだ氷マントルとともに昇華する際に,次のよう な気相反応プロセスで生成されると一般的に考えられていた [33,74].

$$[CH_3OH_2]^+ + H_2CO \longrightarrow [HC(OH)OCH_3]^+ + H_2$$
(3.1)

$$[HC(OH)OCH_3]^+ + e^- \longrightarrow HCOOCH_3 + H$$
(3.2)

しかし,反応(3.1)の活性化エネルギー障壁が大きく気相プロセスではその存在量を説 明できないことが Horn らの研究で明らかになった [75].最近,星形成領域における MF のもっともらしい気相形成プロセスが提案されているものの [76],依然として氷星間塵表 面におけるラジカル間の会合反応 [36] は,MF を含む COMs の形成プロセスとして重要 であると考えられている.特に近年,MF は 10 K 程度の低温の分子雲でも発見されてい る [38,41,42]. これらは,氷星間塵由来の分子であるメタノールが強く検出された速度成 分のみで検出されており,このことから MF の生成には氷星間塵上の化学種が強く関与し ている可能性が指摘された.分子雲において大量のガス状の MF が検出されていること を説明するために,いくつかの MF 形成メカニズムが理論的に提案されている:純気相反 応 [77],粒子表面の連鎖反応機構を用いたガス粒子モデル [78],宇宙線駆動の形成 [79], および粒子表面の非拡散形成 [80].これらのモデルは,分子雲環境における MF の豊富 さをかなりうまく説明することに成功した.しかし,反応経路,反応速度定数,化学的脱 離による脱離速度など,信頼できるモデルを構築するための詳細な情報が不十分であるた め,これらはまだ決定的なものではない.

低温条件下での氷星間塵表面における MF 形成の実験による研究は,主に純粋なメタ ノール固体へ紫外線 (UV) を照射することによって行われてきた [59,81]. このような実 験では,図 3.1 に示すように,メタノールの光解離により生成したラジカル同士の再結合 反応により,さまざまな種類の COMs が形成すると考えられている.つまり,光解離の 分岐のパターンに依存して形成する COMs の量比が変わることになる.これらの実験は メタノールが星間塵上における COMs の起源であるという推測に基づいており,天体観 測における CH₃OH と多くの COMs の間の相関 [82] からも,その可能性が高いと考えら れる.しかしながら,純メタノール固体の光分解などの実験では,MF に比べてエチレン グリコール (EG; HOCH₂CH₂OH) とエタノール (EtOH; CH₃CH₂OH) が大量に生成され ることから [59,81,83], 光生成された CH₂OH ラジカルによる次の反応が主要であること が示唆されている.

$$CH_2OH + CH_2OH \longrightarrow HOCH_2CH_2OH(EG)$$
 (3.3)

$$CH_2OH + CH_3 \longrightarrow CH_3CH_2OH(EtOH)$$
 (3.4)

一方で, MF とジメチルエーテル(DME; CH₃OCH₃)の収率は主要ではなく,これらの COMs は CH₃O ラジカルによる次の反応で生成すると考えられている.

$$CH_3O + HCO \longrightarrow HCOOCH_3(MF)$$
 (3.5)

$$CH_3O + CH_3 \longrightarrow CH_3OCH_3(DME)$$
 (3.6)

さらに,より実際の分子雲に近い環境を模擬した,CO-メタノール混合物へのUV光子およびH原子の同時照射実験においても,観察された他のCOMs(EGおよびGA)に対するMFの効率的な生成を再現することができず,考慮されていない新たな反応経路の可能性について言及されている[83].



図 3.1 メタノールの光分解により形成したラジカル同士の反応による, COMs 形成の パターン一覧.

これらの先行研究は、CH₃OH が豊富な実験条件下で行われ、これは、第1章1.3 で説 明した分子雲における CO 凍結段階で形成する氷マントルの構造モデルが関係している と考えられる. 従来のダストモデルでは, CO 凍結段階に氷マントル上へ急速に堆積した CO は、氷マントルを層状に覆う構造をとることが提案されている [24,84]. このモデル の場合,図 3.2 左に示すように,H₂O 氷表面は CO 固体の層により完全に覆われるため, その CO 層が水素化して CH₃OH が形成すると,星間塵表面は CH₃OH が豊富な環境とな る. そのため, 氷星間塵上の CH₃OH は, H₂O に富む環境 (CH₃OH/H₂O ~ 10-30%) に存 在するものの [85-87], H₂O とは隣接せず, CO や H₂CO と隣接することとなる.一方で, CO 凍結段階を再現した最近の実験によると、CO 固体が H₂O 氷表面を完全に覆うことが できないという結果が示されており、代わりに、純粋な CO で形成した島状の固体(星間 塵粒子のサイズより小さい)と孤立した CO 分子が, H₂O 氷表面に形成されることが提案 されている [88,89]. つまり、この新しいモデルの場合、図 3.2 右に示すように、H2O 氷 表面が常に表面に露出しており、このような塵表面では、COとその水素化種(H₂COや CH₃OH)は H₂O 分子と互いに隣接する可能性が高い. このような, H₂O が豊富にある条 件における光化学プロセスは、純粋な CH₃OH 固体上における光化学プロセスと異なる可 能性が非常に高く,したがって,他の COMs よりも効率的な MF の形成につながる未知 のプロセスが存在する可能性が考えられる.ただし、H₂Oが豊富で CH₂OH が少ない条 件下の実験では、その条件を作るのに CH₃OH 親試料の絶対量を減らさざるを得ない.そ のため、形成される可能性のある COMs とその前駆体の絶対量は、純粋なメタノール固 体実験で得られるものよりも小さくなることが予測され、それらの検出は従来の実験手法 では非常に困難である.そこで、本研究では Cs⁺ イオンピックアップ装置を用いて、H₂O 氷上に吸着した微量メタノールからの光反応生成物の調査実験を行った.



図 3.2 左: これまで提案されていた層状の星間塵モデル [24,84],右: Kouchi らに よって新しく提案された星間塵モデル [88,89] の比較.

38

3.2 実験方法

3.2.1 試料作製方法

新しいダストモデルを基にした模擬氷星間塵として,約0.3分子層(ML;1ML=~10¹⁵ molecules cm⁻²)のメタノールを,およそ10MLのアモルファス氷(ASW)上に,キャピ ラリープレートを通して真空蒸着し作成した.ただし,後述の昇温ピックアップ実験時に は膜厚が1.5 ML の ASW を用いた(理由は後述).ASW は,10 K の Al 基板上に H₂O を バックグラウンド真空蒸着することによって作成した.メタノールおよび ASW の蒸着量 は,反射型 FTIR により第2章2.3.6 に示した方法[69]で求めた.なお,本実験で蒸着さ れるメタノール量は少量であるため,反応生成物はさらに微量になるが,ピックアップ法 による表面組成測定で消費される吸着物の数はそれよりも十分に少なく,実験時間スケールではサンプルの表面組成に影響を与えることはないと考えられる(詳細は付録 3.A.1 を 見よ).

3.2.2 昇温ピックアップ(TPP; Temperature-Programmed Pickup) 測定

Cs⁺ イオンピックアップ法で得られる質量スペクトルは,同じ質量を持つ構造異性体の 識別はできない. TPP 測定は,それら構造異性体種の同定のために行う測定法である. 試 料を 2 K/min の速度で昇温しながら,試料の表面温度に依存した特定の質量のピックアッ プシグナルの変化を測定することで,TPP スペクトルが得られる. TPP スペクトルでは, 吸着分子種によって脱離温度が異なることを利用し,ピックアップシグナルが急激に減少 する温度から分子種を識別することができる. 本実験では,実験で得られた構造異性体を 持つ光生成物の分子種同定にTPP 測定を行った. なお,TPP 測定では上述の通り,膜厚 がおよそ 1.5 ML の ASW を用いた. これは膜厚が大きいと,昇温に伴う分子拡散により 表面吸着物が氷内部に埋もれてしまいピックアップできなくなるなどの原因で,うまく分 析ができなくなるためである.

本実験における光化学反応により,生成される可能性がある MF,メトキシメタノール (MM; CH₃OCH₂OH),および EG については,事前にこれら分子を親分子として作成し たリファレンス試料を用いて,リファレンス TPP スペクトル測定を行い,光反応生成物 の TTP スペクトルと比較した.H₂O よりも脱離温度が低い MF のリファレンス TPP ス ペクトルの測定は,10 K の ASW に MF 分子を蒸着することによって作成したリファレ ンス試料を用いて行った.H₂O よりも脱離温度が高い,MM および EG のリファレンス TPP スペクトルの測定は,ASW を蒸着せず,165 Kの Al 基板上に蒸着し資料を作成後, 昇温することで行われた.MM は,試薬として販売されていない物質であったため,先行 研究で報告された作成手順 [90] に基づいて実験室で合成した. しかし, 合成された MM の純度が低く, 大量の未反応の反応物 (主にメタノールと H₂CO) が含まれていたため, リ ファレンス TPP 測定用の MM 試料は, H₂CO と CH₃OH がほとんど吸着しない 175 K で Al 基板上に蒸着することで純度の高い MM 試料の作成を行った.

なお、TPP 測定は、第2章2.4.2 で説明した一連の手順の後に行われる.ただし、TPP 測定では、試料を昇温することによって、チャージアップの度合いが大きく変化してしま う.この要因は、Cs⁺ イオンの脱離、氷の構造変化、および氷の昇華など、さまざまな複 合的要因による V_{charge} の変化であると考えられる.それゆえ、例外的な操作として、昇温 中に表面電位 V_s を一定に保つために、測定中も常に基板電位 V_{AI} を調整した.調整の基 準はピックアップシグナルが常に最大になるように保つことである.それゆえ、TPP スペ クトルの細かい形状について言及することは非常に難しく、本実験では上記でも述べたよ うに、ピックアップ信号が急激に減少する温度のみを考慮する.

3.3 結果と考察

3.3.1 UV 照射前後における ASW 上に吸着した CH₃OH のピックアップ スペクトル

図 3.3(a) は、UV 照射前における 10 K の ASW に吸着したメタノールのピックアップ 質量スペクトルを示している. Mass 133 の大きなピークは, プライマリーの Cs⁺ イオン によるものであり、Mass 151 (= 133 + 18) および 165 (= 133 + 32) のピークは、それぞ れ H₂O および CH₃OH に由来するものである(以降, ピックアップされた吸着種の Mass のみを示す). Mass 33 のピークは,メタノール試料内に天然存在比で含有する¹³CH₃OH に起因するものである.加えて、複数のH2OとCH3OHの同時ピックアップに由来する ピークも検出された. 図 3.3(b) に, UV 照射後の試料の質量スペクトルを示す. Mass 30 と 28 のピークは、それぞれ光生成された H₂CO と CO に対応する. さらに、Mass 17 に OH, 29 \ltimes HCO (\ddagger t 13 CO), \ddagger \checkmark 31 \ltimes CH₃O \ddagger t \ch CH₂OH (\ddagger t 13 CO) ラジカルにそれぞれ対応するピークが検出された.また,特に注目すべきは,COMs に 分類される C₂H₄O₂ と C₂H₆O₂ にそれぞれ対応する Mass 60 と 62 にピークが検出され たことである. Mass 46 で検出された小さいピークは, 付録 3.A.3 に記載されているよう に、純メタノール固体の光分解実験で得られる CH3 ラジカルを由来とした COMs である DME や EtOH ではなく, HCOOH に起因する可能性が高い. また, ASW 上に吸着した メタノールからは、純メタノール固体の光分解実験とは異なり、CH3 ラジカルから生成さ れる可能性のある CH₄ (Mass 16) が検出されなかった. 特筆すべきは, FTIR では検出 することができなかった H₂CO 以外の光生成物が、Cs⁺ イオンピックアップ法で数多く検

出されたことである(FTIR のスペクトルは付録 3.A.2). ここで,注意すべきは, H_2O 強度は,表面にゆるく結合している H_2O 分子の検出効率が非常に高いため, $2 H_2O$ の表面数密度を反映していないことである. つまり,UV 照射後の H_2O 強度の増加は,チャンバー内の残留 H_2O ガスの吸着により表面にゆるく吸着した H_2O が増加したことが原因であり, H_2O の総量が大幅に増加したわけではない.



図 3.3 (a) 3 時間の UV 照射前および (b) 照射後における, 10 K での ASW (10 ML) 上の CH₃OH (0.3 ML)の質量スペクトル. Cps:秒あたりのカウント数. 赤色で示さ れているピークは UV 照射により新たに出現したものである.

3.3.2 TPP 測定による COMs (Mass 60 および 62)の構造異性体の同定

先行研究による、メタノールが主成分である試料を用いた光分解実験では、Mass 60 $(C_2H_4O_2)$ のピークはGAまたはMFに起因し、Mass 62 $(C_2H_6O_2)$ のピークは主にEG に起因すると示された [59,81,83]. その他,各質量における構造異性体は, Mass 60 で AA, Mass 62 で MM およびジメチルペルオキシド(DMP; CH₃OOCH₃)の可能性が挙げ られる (図 3.4). 本研究では、これらの分子を識別するために、UV 照射後の試料で得ら れた Mass 60 と 62 の生成物について TPP スペクトルを測定した. 図 3.5(a) からわかる ように、Mass 60 の信号は~125 K で急激に減少した. リファレンス測定として、MF を ASW に蒸着したサンプルの TPP スペクトルを取得した (図 3.5(c)). UV 照射後の試料 から得られた Mass 60 のピーク消失温度は、リファレンス測定の MF の消失温度と一致 していることがわかる. したがって, Mass 60 のピークは主に MF に由来するものと同定 した. 他の異性体 (GA および AA) の寄与は,両方の分子の脱離温度(~160 K 以上 [91]) に達する前に、すでに信号がほとんど消失しているため、無視できるとした. Mass 62 に は, EG, DMP, および MM の 3 つの主要な異性体が存在する. 図 3.5(b) に示すように, Mass 62 光生成物の TPP シグナルは、~180 K から急激に減少した. Al 基板上の MM お よび EG のリファレンス測定用の TPP スペクトル(図 3.5(d) および (e))から, MM の TPP スペクトルに見られるシグナルの消失温度は、Mass 62 光生成物の形状と非常によく 一致することがわかる.一方,リファレンススペクトルにおける EG の消失温度は一致し ていない. また, DMPの脱離温度は MM よりも低いことが知られている [92]. したがっ て, Mass 62 のピークに対応する光生成物は主に MM であると結論付けた. 図 3.6 に氷上 のメタノールで得られた光反応生成物と先行研究において純メタノール固体で得られた光 反応生成物 [59,81] についてまとめたものを示す. これらから明らかなように, 氷上のメ タノールの光分解で得られる生成物は、純メタノール固体で得られるものと異なることが わかった.

ここで、複数分子のピックアップに由来する質量ピークは、光反応によって生成した 分子種と、質量数が重なる場合がある.たとえば、MFと2つのH₂COを同時にピック アップしたシグナルは同じ質量数 (Mass 60)に表示される.しかし、Mass 60の TPPス ペクトルにおいて、強度は主に MF の脱離温度で減少し、ホルムアルデヒドの脱離温度 (T~90 K)では減少しなかった.これは、ピークが主に MF に由来することを示してい る.一方、図 3.3 で複数分子のピックアップと同定された質量ピークについては、TPP 測 定によるシグナル消失温度分析から、複数分子のピックアップに由来することが確認され ている.



図 3.4 $C_2H_4O_2$ (Mass 60) および $C_2H_4O_2$ (Mass 62)の構造異性体と脱離温度の関係.



図 3.5 ASW (1.5 ML) 上の CH₃OH (0.3 ML) からの (a) Mass 60 および (b) Mass 62 での光生成物の TPP スペクトル,および (c) ASW 上の MF, (d) Al 上の MM, (e) Al 上の EG のリファレンス実験. 破線は脱離温度を意味する.

Methanol o	on ASW	Mass 46	Mass 60	Mass 62		
CO CO Carbon monoxide	H ₂ CO Formaldehyde	HC(O)-OH Formic Acid	HC(O)- OCH ₃ Methyl Formate (MF)	CH ₃ O-CH ₂ OH Methoxy Methanol (MM)		
Pure solid	methanol	Mass 46	Mass 60	Mass 62		
G≡O	0-0					
CO Carbon monoxide	H₂CO Formaldehyde	CH ₃ -CH₂OH Ethanol (EtOH)	HC(O)- CH₂OH Glycol Aldehyde (GA)	HOCH ₂ - CH₂OH Ethylene Glycol (EG)		
CH ₄ Methane		CH ₃ - OCH₃ Dimetyl Ether (DME)	HC(O)- OCH₃ Methyl Formate (MF)			

図 3.6 各 Mass において主要に生成した光反応生成物のまとめ.上:ASW 上のメタ ノール,下:純メタノール固体 [59,81].純メタノール固体からの光生成物について, ピックアップ法を用いた実験でも同様の結果が得られている.

3.3.3 リアルタイム測定による反応経路の推定

純メタノール固体の光分解実験では、Mass 62 の主な生成物は EG であり、MM は明確 には同定されなかった [59,81]. これは、MM の形成には水分子が必要であることを意味 する. また、本実験で見られた効率的な MF 形成は、MM 形成と相関していると推測でき る. 形成プロセスについてより多くの情報を得るために、MF および MM と、その形成 に寄与する可能性のあるラジカルの時間変化を、10 K の ASW 上に吸着したメタノール への UV 照射中に、リアルタイム測定した. その結果、図 3.7(a) および (b) に見られるよ うに、メタノールの消費に伴い、CH₃O (または CH₂OH) ラジカルが最初に現れ、続いて MM、そして最後に MF が現れ、逐次反応的な振る舞いを検出した.

MF 形成について説明する前に, MF の前駆体のような振る舞いを見せた MM の形成に ついて考察する.前述のように, ASW 表面で生じる反応は,純粋なメタノール固体で生 じる反応とは異なるはずである. EG および MM は,反応(3.3)および次の反応(3.7) によって,それぞれ形成されると推測される.

$$CH_3O + CH_2OH \longrightarrow CH_3OCH_2OH(MM)$$
 (3.7)

つまり, MM と EG の収率は, 表面の CH₃O ラジカルと CH₂OH ラジカルの存在比に依存する.純粋なメタノール固体の場合, CH₃O ラジカルに由来する光生成物と比較して,

EG やエタノールなどの CH₂OH ラジカルに由来する光生成物の形成が支配的であり、その結果から、先行研究では CH₂OH > CH₃O の関係が推定された [59,81]. 一方、ASW 上では MM が支配的に検出されたことを考えると、MM 生成において必要な CH₃O の形成が、ASW の存在により促進されたと予想される. ここで、ASW 上でのラジカル生成に関与する反応を以下に示す.

• CH₃O 生成 [93-95]

$$H_2O + h\nu \longrightarrow OH + H$$
 (3.8)

$$CH_3OH + OH \longrightarrow CH_3O + H_2O$$
 (3.9)

• CH₂OH 生成 [96]

$$CH_3OH + h\nu \longrightarrow CH_2OH \text{ or } CH_3O$$
 (3.10)

$$CH_3O + CH_3OH \longrightarrow CH_3OH + CH_2OH$$
 (3.11)

気相では、反応(3.9)は低温でのトンネル反応により非常に速く進行することが知られて いる[93–95]. ASW 上では、メタノールよりも H₂O の存在量が多いため、反応(3.8) に 続く(3.9)が効率的に起こることが期待される.すなわち、ASW 上ではメタノールの光 解離により直接 CH₃O が生成される反応に加えて、H₂O の光解離により生成された OH が CH₃OH と反応して CH₃O を生成するという、新たな CH₃O 生成経路が生じることで、 CH₃O/CH₂OH の存在比が増加する傾向にあると考えられる.実際、図 3.7(a) に見られる ように、OH シグナルは UV 照射の初期段階では現れず、MM が減少する(つまり、MM 生成が停止する)タイミングで現れ始める.これは、メタノールの存在量が多い時には OH ラジカルが反応(3.9)によって急速に消費されることを意味し、上記のシナリオを裏 付けている.実際に、メタノールを蒸着しない純 ASW における UV 照射中の OH ラジカ ルの挙動を観察すると、OH ラジカルは UV 照射開始直後に速やかに検出される(詳細は 付録 3.A.4 を参照).

上記の結果から、CH₃O の生成は、OH ラジカル(つまり、H₂O の光解離)によって促進される可能性が高い. 実際、ASW 上に吸着したメタノールの光分解によるメタノールの減衰速度は、純粋なメタノール固体の場合の約2倍であり(付録 3.A.5)、反応(3.9)の発生を示唆している. ここで、UV による H₂O と CH₃OH の光解離断面積はほぼ同等であることを考えると [97]、反応(3.9)が非常に速ければ、CH₃O と CH₂OH の存在比は、試料の最表面の H₂O と CH₃OH の比によっておおよそ決められることになる(つまり、H₂O > CH₃OH なので CH₃O > CH₂OH). さらに、EG がほとんど検出されなかったことも、氷の表面では CH₃O > CH₂OH であることを示唆している. ただし、氷表面で CH₃O が豊富であるならば、次の反応によって、本実験で検出されていない DMP が多く生成さ

れる可能性がある.

$$CH_3O + CH_3O \longrightarrow CH_3OOCH_3(DMP)$$
 (3.12)

しかしながら, O-O 単結合(過酸化物)は一般に非常に壊れやすいことが知られており, 生成したとしても速やかに 2 つの CH₃O ラジカルへの光分解が生じているかもしれな い [98].また,大量の CH₃O が生成したとしても,反応(3.11)により CH₂OH に変換さ れる可能性もあるかもしれない.

次に,図 3.7(a) から推測した,MM から MF が形成されていることを確認するために, Al 基板上に蒸着した MM に UV 照射を行い,MM および MF に対応する質量シグナルの 時間変化を測定した.その結果,図 3.7(d) に示すように,MF は MM の光反応によって 効率的に生成されることがわかった.つまり,MF は次式に示す反応により生成されると 結論付けられる.

$$CH_3OCH_2OH(MM) + h\nu \longrightarrow HCOOCH_3(MF) + 2H(orH_2)$$
(3.13)

なお、MF 生成経路として反応(3.5)も考えられるが、今回の実験において、HCO は H_2 CO を経由して生成されるため、その収量は少なく、かつ、図 3.7(a) と (c) で観測され た HCO、 H_2 CO、および MF の挙動は、互いに相関していないように見えるため、MF 形 成への反応(3.5)の寄与は、本実験の条件下では小さいと考えられる.



図 3.7 10 K での UV 照射中に生成された表面種の信号強度の変化.ASW(10 ML)上の CH₃OH(0.3 ML)のサンプル.(a) 光生 掛けた値を差し引いて,CH₃O and/or CH₂OH のみのシグナルを取得した.同様に,HCO は ¹³CO(天然存在比 0.0115)と質量数 約 3600 秒より前のピックアップ信号は飽和しているため表示しなかった.(c) CH₃O and/or CH₂OH,HCO,および H₂CO のピッ ₩ 成物である MF,MM,CH₃O and/or CH₂OH,および OH のピックアップ信号.(b) CH₃OH の積分 IR 吸光度とピックアップ信号. が同じであるため,同様の処理を行った.(d) MF が MM から生成されることを示すために,AI 基板上の MM のサンプル.なお, クアップ信号. CH₃O と CH₂OH は H₂CO の同位体(主に H₂¹³CO)と質量数が同じであるため, H₂CO に天然存在比(0.0118) 基板上で散乱した光子が検出器と衝突し,ASW で約 100 cps,AI で約 150 cps の UV ホワイトノイズが発生する.

3.4 星間化学的意義

本結果は、ASW 上に吸着したメタノールの光化学反応により、EG や GA の生成はほ とんど生じず、MF が主要な光生成物であることを初めて実験的に示したものである. Chang と Herbst は、反応 (3.9) による塵表面での CH_3O 数密度の上昇が MF 形成を促進 することを理論的に提唱している [78]. これは、本研究結果と一致しているが、最終的な MF の形成メカニズムは本研究で提案しているものと、彼らのモデルに組み込まれたもの とは異なる. 既存の MF 生成経路への追加として、塵表面での $CH_3O + CH_2OH$ の会合に よって形成された MM の光解離という新たな生成経路を提案する. 近年、Chuang らは CO と CH_3OH の混合物に 14 K で UV だけでなく H 原子も同時に照射するという、より 現実的な条件における MF 形成を実験的にテストしたが、得られた MF の相対存在量は、 天文観測のものよりも大幅に低かった([83] の図 7 を参照). つまり、本研究で提案した H_2O を含む反応系における新しい反応経路は、低温の固体表面での MF の効率的な形成 プロセスの鍵となる.

本研究で得られた UV 照射量に対する MF とその前駆体である MM との相対存在量を, 分子雲内の UV フラックスを用いて、分子雲内における UV 照射時間に対する相対存在度 に換算したものを図 3.8(a) に示す. 図中の点線は、天文観測によって得られた、低質量原 始星のホットコリノ [47,99] および, 大質量星形成領域 [100,101] における相対存在度を 示している. この図から, 実験で得られた MF と MM の相対存在度は, 一般的な分子雲 の年齢(~10⁶ yr)において,良好な相関関係にあるといえる.この相関関係は,MFと MM が低温で分子雲のダスト粒子上で形成され,星形成に伴う温度上昇で気相に放出さ れることを示唆している. さらに、本結果は、冷たい分子雲において、微量のメタノール が氷マントルに存在すると、ラジカルの熱拡散なしに、MF などの COMs を合成できるこ とを示している.また,本研究における H₂O と CH₃OH という二成分氷を使用したシン プルな実験条件では、HCOとCH,はマイナーな生成物であるが、実際の氷マントルには 豊富に存在しえる.そのため、反応(3.5)と(3.6)も促進され、低温の分子雲でさらに 効率的な MF の形成と, DME の形成も生じると予想される (図 3.8(b)). この推論は, 天 文観測において, CH₃O 由来の生成物 (MF, DME) が CH₂OH 由来の生成物 (EG, GA) に対して,主要な傾向にあることと定性的に一致する [31,42,73,81]. つまり,氷マント ル上の CH₃O の数密度は、低温の分子雲では高いはずであり、そのような状況は、反応 (3.8) と(3.9) によってもたらされる可能性が最も高いと考えられる.

反応(3.8),(3.9)が起こるためには,氷マントル表面で CH₃OH と H₂O が長時間共存 する必要がある.この状況は,時間と共に H₂O 層が CO と CH₃OH の混合固体で完全に 覆われる層状の氷マントルモデルと一致しない [85].最近,氷マントルの構造としてより 妥当な, CO を含む水氷と純粋な CO 固体が表面に常に共存する構造が提案された [88,89] が, MF 生成において天文観測と一致する本研究の結果は, この新しい氷マントルの構造 モデルを支持するものである.



図 3.8 (a) 本実験で得られた MM および MF の相対比. 横軸は実際の分子雲での UV フラックスを 10^3 cm⁻² s⁻¹ と仮定した場合の UV 照射量に対応する分子雲の年齢であ る. ここで, MM と MF のピックアップ効率は同程度であると仮定した. 水平の破線 は観測相対存在量である. IRAS 16293-2422A での相対存在量は, (1) Manigand et al. (2020) [47] を参照. IRAS 16293-2422B および NGC 6344I MM1 の存在量は, MF に ついては (2) Jørgensen et al. (2018) [99] および (3) El-Abd et al. (2019) [101], MM に ついては (1) Manigand et al. (2020) [47] および (4) McGuire et al. (2017) [100] にそれ ぞれ基づいている. (b) 星間塵表面で CH₃O によって引き起こされる, ラジカル-ラジ カル反応で形成される MF および関連する COMs の形成経路図. 青: この実験で検出 された分子とラジカル. *: 冷たい分子雲で観測された COMs. **: 星形成領域で観測 された COMs.

3.5 結論

本研究では、冷たい分子雲で観測された $C_2H_4O_2$ 異性体の相対存在量を初めて再現する ことに成功した. MM が MF 生成の中間体として働くことで MF が効率的に形成すると いう新たな反応経路を発見し、その検出量比は天文観測の結果と良い一致を示すことが明 らかになった. さらに重要な点として、 H_2O 氷はメタノールから COMs を形成する際に 重要な役割を果たしていることがわかった. つまり、OH ラジカルは、特に冷たい分子雲 で、さまざまな COMs を形成するための鍵といえるだろう.

3.A 第3章付録

3.A.1 Cs⁺ イオンピックアップ法の非破壊性

CH₃OH の非破壊検出を確かめるための実験を行った.UV 照射をせずに,ASW 上 のメタノール試料からの CH₃OH および考えられる CH₃OH の解離フラグメント (OH, CH₃O, および CH₂OH) に対応する質量シグナルの時間変化をモニターした.図 3.9(a) では,CH₃OH のシグナル量に Cs⁺ イオンの照射時間に依存した変化は見られず,ピック アップ法が CH₃OH の表面数密度にほとんど影響を与えないことを示している.すなわ ち,ピックアップで持ち去られる表面吸着種の数は,吸着している化学種の総量に比べて 非常に小さいといえる.また,CH₃O (または CH₂OH) と OH の強度は検出限界以下であ り,Cs⁺ イオンの衝突による表面吸着種の破壊も検出限界以下であることがわかる.H₂O 強度の増加は,チャンバー内の残留 H₂O ガスの堆積によるものである.加えて,Cs⁺ イ オンを 3 時間照射してもピックアップスペクトル (図 3.9(b)) 上では,CH₃ (Mass 148), MF (Mass 193), MM (Mass 195) などは検出されなかった.したがって,Cs⁺ イオン ビームによる試料の破壊は,実験時間スケールではほとんど無視できると考えられる.



図 3.9 (a) UV 照射なしの ASW 上のメタノール試料における Cs⁺ イオン照射中の CH₃OH, OH, H₂O, および CH₃O の Mass に対応するシグナルの時間変化. (b) Cs⁺ イオンを 3 時間照射した後のピックアップ質量スペクトル.

3.A.2 Cs⁺ イオンピックアップ法の感度

イオンピックアップ法の感度の高さを実証するために,FTIR 測定との比較を行った. 図 3.10 は,本文に示した図 3.3(b) と同じ試料の IR スペクトルを示している. ピックアッ プ法 (図 3.3(b)) で検出できているメタノールのシグナルは ~1000 cps と同定するには十 分な量であるのに対し,FTIR 測定ではおおよそ検出限界 (~0.07 ML) に近い. 親分子 であるメタノールに匹敵する量で生成される H₂CO は,1723 cm⁻¹ で検出されると予想 されるが,吸収係数が小さく,H₂O ピークと重なるため,FTIR ではほとんど検出されな かった. MF による吸収ピークは 1734 cm⁻¹ 付近に現れると予想されるが,その収量は メタノールの約 1/10 未満であるため検出できなかった.したがって,ピックアップ法は, 赤外線活性種に対してでも,FTIR の 100 倍程度感度が高いことがわかる.



図 3.10 (a) 3 時間 UV 照射した後の ASW(10 ML)上のメタノール(0.3 ML)試料 の IR スペクトル. (b) a における 900-2000 cm⁻¹ 領域の拡大図.

3.A.3 質量数 46 に現れたピークの同定

質量数 46 を持ち,生成が予想される分子は 3 種類 (HCOOH, DME, EtOH) 存在する. この質量ピークに対応する生成物を同定するために,質量数 46 の TPP スペクトルを測定 した (図 3.11). 図中の破線は, DME (~110 K), EtOH (~155 K), および HCOOH (~185 K) の脱離温度をそれぞれ示している. ピックアップシグナル強度は DME と EtOH の脱 離温度では減少しないため,それらの両方がほとんど生成していないと考えられる. 純メ タノール固体を用いた実験では,DME と EtOH は反応 (3.6) と (3.4) により形成され ることが報告されている [59,81] ため,ASW 上でのメタノールの光化学反応では,CH₃ ラジカル由来の反応はほとんど起こらなかったと推定される. これは,ASW 上の実験で CH₄ が検出されなかったことともも整合的である.この CH₃ が関与する反応の欠如は, ASW 上において CH₃ の吸着エネルギーが低いことに起因する可能性がある.TPP スペ クトルにおけるピックアップシグナル強度は,HCOOH の脱離温度で大幅に低下した.こ の結果は,質量数 46 のピークは HCOOH の生成を示している.そして,試料表面に存在 する分子種の存在度から,HCOOH は次に示す反応により生じた可能性が高い.



$$HCO + OH \longrightarrow HCOOH$$

(3.14)

図 3.11 UV 照射後の ASW 上のメタノール試料において, Mass 46 に対応するシグナ ルの TPP スペクトル. 縦の破線は, DME (~110 K), EtOH (~155 K), および HCOOH (~185 K) の脱離温度を示す.

3.A.4 純 ASW への UV 照射により生成する OH ラジカルの挙動

少量のメタノールが吸着した ASW に UV 照射を行った試料表面では,H₂O の存在量 が十分多いため,H₂O の光解離により生成された OH ラジカルが多量に存在することが 予想される.しかし,図 3.7(a) に示すように,UV 照射時間に対する OH の増加の割合 は非常に遅いことがわかった.これは,生成された OH ラジカルが,反応 (3.9),つまり CH₃OH+OH → CH₃O+H₂O により急速に消費されるためであると考えられる.この 仮説が正しい場合,メタノール未蒸着の純 ASW にUV照射を行った場合,光分解によっ て生成される OH ラジカルの強度は,即座に増加するはずである.そこで,図 3.12 に示 すように,UV 照射中の純 ASW における OH 強度の時間変化を測定した.すると,OH シグナルの急速な増加が確認でき,この OH の挙動は上述の仮説を支持している.



図 3.12 UV 照射による 10 K の純 ASW (10 ML) からの OH ラジカルの形成の時間変 化. 純 ASW の場合, UV 照射によって OH の量が急激に増加する. これは, 図 3.4(a) の ASW 上のメタノールのサンプルで検出された OH の挙動とは明らかに異なる. な お,基板やチャンバーの壁で散乱した UV 光子がイオン検出器に到達し,約 100 cps の UV ホワイトノイズが発生する.

3.A.5 メタノール(0.3 ML)を蒸着する ASW の膜厚に対する,光化学反応によるメタノールの消費速度

光化学反応による CH₃OH 消費過程として, CH₃OH の直接的な光解離に加えて, 反応 (3.9) による CH₃OH 消費が実際に生じているのであれば, 試料表面における OH 量が 増加すると CH₃OH の消費速度も増加するはずである. OH ラジカルは H₂O の光解離に よって形成されるため, CH₃OH に隣接する H₂O 分子の数が増えれば, メタノールの消費 速度も増加すると予想される. 一般に, 蒸着法により生成される ASW の表面積は膜厚と ともに増加するので, ASW の膜厚を変えることで表面上に存在する H₂O と CH₃OH の 量比をコントロールすることができる. 図 3.13 に, ASW の厚さ(量)を変化させたとき の消費速度を示す. この結果は, H₂O がメタノール分解の促進に寄与していることを明 確に示している. また, 膜厚ゼロ(=純 CH₃OH 固体)の値から, 反応(3.9) がメタノー ルの直接光分解と同程度で生じていることもわかる. つまり, 本文で示した, H₂O を含ん だ反応系では CH₃O が豊富な環境になるという考察と一致した結果であるといえる.



図 3.13 ASW 表面でのメタノールの光分解(~0.3 ML): ASW 膜厚に対する CH₃OH の減衰率 k. k の値は, CH₃OH 吸光度の減少(図 3.7(b) を参照)を $y = A * \exp(-k * t)$ でフィッティングすることによって得られた. ASW 膜厚が 0 ML の点は, 純粋なメタ ノール固体(~3 ML)の結果である. ASW 膜厚が増加するにつれて, k は増加した.

第4章

10 K のアモルファス氷表面におけ る CH₃OH + OH 反応分岐比の実験 的決定

本章では、第3章で、氷星間塵上の COMs 形成において重要な役割を果たすことが示 唆された、氷表面でのメタノールと OH ラジカルの反応について行った実験研究の結果 を示す. この反応では、OH ラジカルによる水素原子引き抜き反応により、生成物として CH₃O (メトキシ) および CH₂OH (ヒドロキシメチル) ラジカルが形成する過程が存在す る. これらラジカルをその生成起源とする複雑な有機分子 (COMs) は様々な天体に豊富 に含まれており、この COMs の形成過程を調べる上で、塵上におけるそれらラジカルの 存在比を知ることは必要不可欠である. しかし、実験的にも理論的にも、塵上における上 記の反応に関する研究例は無く、宇宙化学進化モデル計算において生成される COMs の 種類や量比に制約を与えるであろう上記ラジカルの反応分岐比などの情報はまったく得ら れていない. 本研究は、10 K のアモルファス氷 (ASW) 表面に吸着した OH と CH₃OH 反応によるメトキシおよびヒドロキシメチルラジカル生成反応の分岐比を実験により決定 し、低温ではほぼ CH₃O のみが生成されるという気相の計算結果とは異なり、CH₂OH の 生成が CH₃O 生成と同オーダーで生じることを明らかにしたものである. また、生成し たメトキシラジカルは、10 K という低温環境にあっても ASW 表面を拡散し、連続的に次 の反応に寄与することも明らかにした.

4.1 研究背景

星間空間で見つかっている COMs は,氷星間塵上で温度が低い時代に生成した様々な 重いラジカル種が,星形成に伴う塵温度の上昇により拡散し始め,会合反応を生じること で生成すると一般的に考えられてきた [36,102].近年,H原子以外のラジカルが動かない と信じられている冷たい領域においても COMs が検出され始めたことで [38–42],このよ うな低温環境下でも COMs の形成を可能にするための,非熱的なラジカル駆動や拡散を 必要としない塵上での反応によるモデルがいくつか提案されている [78–80].いずれの反 応モデルにおいても,塵上で生成されるラジカルの種類やそれらの生成量比は,その後に 生じる COMs 生成を理解する上で非常に重要なパラメータである.

氷星間塵上の CH₃O と CH₂OH の存在比は,近年観測で見つかっている HCOOCH₃, CH₃CH₂OH, CH₃OCH₃, HCOCH₂OH, HOCH₂CH₂OH 等の多くの COMs 生成に制約を 与えるため興味が持たれている. 低温環境下の氷星間塵上において, CH₃O と CH₂OH の 存在比を決める,これらラジカルの生成過程として,(1)H₂CO への水素付加反応 [27], (2) H原子によるメタノールからの水素原子引き抜き反応,そして(3) 紫外線(UV) によるメタノール固体の光分解反応がこれまで考えられてきた.(1)の場合,分岐比は 実験的に決定されていないが、近年の ASW 表面を考慮した理論計算によると、CH₃O 生成が支配的で, CH₂OH はほとんど生成しないと報告されている [103]. (2)の場合, CH₂OH が主要に生成することがメタノールの重水素濃集実験の結果から考察されてい る [69,104,105]. (3) の場合, 分岐比は, 純 CH₃OH 固体の光分解実験で生成された COMs のタイプから推定されている [59-61,81]. Chuang らは上記の 3 つのラジカル形成プロセ スが関与する実験を計画し、氷星間塵を模したいくつかの混合試料(CO, H₂CO, および/ または CH₃OH) に対して,いくつかの UV/H 原子フラックス比で曝露した実験を比較し た. しかし,得られた HCOOCH,などの CH₃O 由来の COMs の相対収量は,天文観測で 得られたものよりもはるかに小さかった [83]. 彼らの発見は、上記のプロセス以外の反応 プロセスが決定的に欠けていることを示唆している.最近,透過型電子顕微鏡による氷星 間塵類似体の直接観察により、星間塵表面に存在するアモルファス氷は、CO 凍結段階に おいてその表面を完全に CO で覆われることはないことが示された [88,89]. このような 構造の場合, CO への水素原子逐次付加反応により生成されたメタノールは, 氷星間塵最 表面において水分子と隣接して存在することになり,H₂O との化学プロセスが重要な役 割を果たすことになると考えられる.実際,第3章で示したように,水氷上に吸着したメ タノールの光分解実験では、CH₃Oに由来するメトキシメタノールとギ酸メチルの効率的 な形成が示され、この結果は、天文観測の結果と一致している [64]. H₂O と CH₃OH が近 傍に存在する光化学反応系において CH₃O 由来の COMs の収率が優勢になるということ は、H₂O が光解離することにより生成された OH と CH₃OH 間では、反応(4.1)が(4.2) よりも優先的に生じることを意味している.

$$CH_{3}OH + OH \xrightarrow{k_{1}} CH_{3}O + H_{2}O$$

$$(4.1)$$

$$\xrightarrow{k_2} \operatorname{CH}_2 \operatorname{OH} + \operatorname{H}_2 \operatorname{O}$$
(4.2)

つまり,この分岐比を定量的に決定することは,天文観測の結果に即したより現実的な COMs 形成の化学モデル構築に大きく貢献するものと考えられる.そこで本研究では, 超高感度表面分析法である Cs⁺ イオンピックアップ法を用い,10 K の ASW 表面でメタ ノールと OH の反応により生成したメトキシおよびヒドロキシメチルラジカルの反応分岐 比を求めた.

4.2 実験方法

4.2.1 実験手順

CH₃OH + OH の反応実験は、10 K の ASW に吸着した OH に対して CH₃OH を蒸着 させながら、ASW 表面の組成変化を Cs⁺ イオンピックアップにより測定することにより 行う. まず最初に, 30 K の Al 基板上に H₂O のバックグラウンド蒸着によって生成した ASW(~10 ML)に, 2-15 分間 UV 照射することによって, OH が吸着した ASW を生成 する. 氷表面上に存在する OH の数密度は UV 照射時間に依存するが, H₂O 分子の約1% 程度と見積もることができる. UV 照射による OH の生成後,基板温度を 10 K に冷却し, CH₃OH またはその重水素置換体 (CD₃OH または CH₃OD) を, H₂O 蒸着用とは別系統の ガス導入経路からマイクロキャピラリープレート (CP) を介して $\sim 1.3 \times 10^{11}$ molecules cm⁻² s⁻¹ の速度で試料表面に堆積させた. このメタノールの蒸着速度は, アモルファス 氷の表面積を結晶の表面積と同じと仮定(もっとも表面積が少ない過程に相当)しても, 一秒あたり~10⁻⁴ の被覆率上昇に相当する,非常に遅い蒸着である.なお,後述(本章 4.2.3)のように CP を介したメタノール蒸着用のガス導入経路は, 第 2 章 2.3.5 に示した ものとは異なり、重水素置換体蒸着実験に配慮した構成に改良されている. 氷表面上に存 在する OH と 蒸着されるメタノール の量的関係から、蒸着されたメタノールの運動エネ ルギーは OH との衝突前に熱エネルギーレベルまで十分に失われていると考えられる.最 後に,メタノールの蒸着によって氷表面で生じる反応により変化する,反応物および生成 物の収量を Cs⁺ イオンピックアップ法で測定することによって,反応の様子をリアルタイ ムに検出した.また、本実験において Cs⁺ イオン衝撃が反応系(ラジカル破壊、拡散誘導 など)に寄与しないことを実験的に確かめ、その詳細を付録 4.A.1 に示した.

4.2.2 シグナルの校正

Cs⁺ イオンピックアップ法は,表面で反跳したピックアップイオンを捕集レンズでかき 集めて検出しているため,全く同じ実験条件で行っても,その捕集率を実験毎に完全に一 定に保つことは非常に困難である.これは,基板表面に存在する分子数がたとえ同じで あっても,捕集率が異なることで検出されるシグナルの絶対値が変化し,表面に存在する



図 4.1 実験手順の概略図

分子数に違いがあるように見えてしまうことを意味する.そして,この捕集率の変化は氷 表面の構造の違い(例えば,UV 未照射の氷とUV 照射済みの氷)でも顕著に表れる.分 岐比の測定や,シグナルに含まれるコンタミネーションの影響の除去など異なった実験間 において得られたシグナル値を用いて定量解析するためには,上述した捕集率の変動影響 を取り除いた,校正シグナル値を用いる必要がある.それゆえ,本章に示した結果のうち, 定量解析に使った結果は,すべて実際の測定値を校正した値(縦軸:Corrected intensity) を用いて表記する(校正の詳細については付録 4.A.3 に示す).

4.2.3 メタノール重水素置換体の蒸着のためのガス導入法

重水素置換体を用いた実験を行う際の大きな問題の1つは,ガス導入システムの内壁 に吸着した H₂O との HD 置換反応によって,ある一定量の重水素置換体が水素化してし まうことによる純度の低下である.特に,重水素置換体が CH₃OD などのヒドロキシル基 が重水素化しているものである場合,ガス導入経路内壁の金属表面における H₂O との置 換効果が顕著に現れる.本実験では,第2章2.3.5 に示した CP 蒸着用ガスラインから, 図 4.2 に示すような置換反応の影響を極力低減するよう改良を施したガス導入系を採用 した.まず,ASW 作製時の H₂O 蒸着によりチャンバー内に充満する H₂O が,CH₃OH 蒸着用のガス導入ラインへ侵入し,その内壁への吸着を防止するため,CP の取り付けら れた CH₃OH ガス導入管はメインチャンバーとゲートバルブで分離できる構造にした. CH₃OH ガス導入管が格納されている領域は,直径 70 mm の比較的大口径のポートから 排気速度 60 L s⁻¹ の TMP 排気システム (PFEIFFER, TSU071E) で直接排気され,高い 真空度が維持される構造になっている.バリアブルリークバルブの上流に取り付けられた 大型ガスセルは,体積に対する表面積の比率を低くすることで,汚染の割合を減らすよう に機能する.蒸着する重水素置換体ガスを変更する際には,ガス導入システムを数週間 ベークし,その後,実験で使用する重水素置換体ガスを事前に流し続けることによって, ガス購入経路の重水素置換体置換を行った.これらのアプローチにより,CH₃OD でも 90 %以上の純度での蒸着が可能になった.

一定の蒸着速度を維持するために、バリアブルリークバルブの開口部はすべての実験の 間一定に保たれ、ガス導入の ON/OFF はゲートバルブの開閉によって制御した.蒸着時に おいて、実験に使用したすべてのメタノール同位体分子(isotopologue)、つまり CH₃OH、 CD₃OH、および CH₃OD、のガスの背圧は、同じ値に設定し、ガスセルに取り付けられた バラトロン圧力変換器(MKS、722A11TCD2FA)によって測定された.経験上、バルブ の開度と背圧が同じであっても、内壁とそれぞれの同位体分子間の相互作用の違いによ り、異なる同位体分子間で流量の違いがわずかに現れる.しかし、上述した置換反応の抑 制のために施したガス分子とガス導入経路内壁との相互作用を最小限に抑えるようにデザ インしたこのガス導入システムは、この異なった同位体分子間に現れる流量のわずかな差 についても、極力低減するように機能する.



図 4.2 新造した同位体実験用ガスラインの模式図
4.3 結果と考察

4.3.1 ASW 上でのメタノールと OH の反応による生成物の時間発展

図 4.3 に UV を 15 min 照射して OH を生成した ASW 表面に CH₃OH を蒸着しながら 取得したピックアップシグナルの時間変化を示す(質量スペクトルについては付録 4.A.2 を参照). 蒸着による CH₃OH (Mass 32) のシグナル増加に伴って,OH (Mass 17) のシ グナルは減少した.それと同時に,まず,CH₃O または CH₂OH に対応する質量数 (Mass 31) のシグナルが増加し,そのあとに,H₂CO に対応する質量数 (Mass 30) のシグナルが 増加する結果が得られた.なお,図 4.3(b) 以後の測定データの縦軸はすべて,本章 4.2.2 で示した校正 (詳細は付録 4.A.3) を施したものである.

次に、生成されるラジカル異性体の分別のために行ったメタノール重水素置換体分子、 CD₃OH(Mass 35)および CH₃OD(Mass 33)を用いた実験の結果を図 4.4 に示す. そ れぞれの重水素置換体分子を用いた実験において、メトキシおよびヒドロキシメチルラジ カルが生成されている様子がわかる. つまり、CD₃OH を使った実験では、CD₃O(Mass 34)および CD₂OH(Mass 33)が(図 4.4(a))、CH₃OD を使った実験では、CH₃O(Mass 31)および CH₂OD(Mass 32)(図 4.4(b))が生成された. なお、上記で示した CD₃O、 CD₂OH、および CH₂OD シグナルはそれぞれコンタミネーションと Mass が重なってお



図 4.3 UV 照射を 15 min することで OH を事前に準備した ASW (10 K) に、CH₃OH を蒸着した最中のシグナル変化、(a) Mass 17: OH (紫)、32: CH₃OH (黒)、(b) 校正を 施した Mass 30: H₂CO (橙)、31: CH₃O and/or CH₂OH (灰). シグナルは 3 回の実験 の平均値とエラー.メタノールの蒸着は ~ 1.3×10^{11} molecules cm⁻² s⁻¹ の速度で行 われ、(a) に示した 0 sec にある縦点線は蒸着開始の意味である.(b) に示した横点線は 校正ピックアップ強度の 0 である.

り,その影響を除去した結果である(除去の詳細は付録 4.A.4 を参照).また,それぞれの 重水素置換体分子を用いた実験において,最後に生成された分子は質量数の値から,それ らがそれぞれ D₂CO (Mass 32) および H₂CO (Mass 30) であることがわかる (図 4.4(c)).



図 4.4 UV 照射を 15 min することで OH を事前に準備した ASW (10 K) に、メタノー ル重水素置換体分子を蒸着している最中における生成物のシグナル変化. (a) CD₃OH 蒸着中の CD₃O (緑) および CD₂OH (青). (b) CH₃OD 蒸着中の CH₃O (赤) および CH₂OD (黄). (c) CD₃OH および CH₃OD 実験それぞれで得られた、D₂CO (水) お よび H₂CO (茶). シグナルは 3 回の実験の平均値で影はエラー.なお、横点線は校正 ピックアップ強度の 0 である.

4.3.2 氷表面でメタノールと OH の反応により生じた生成物の反応経路 調査

メタノール重水素置換体分子を用いた2種類の実験(図4.4)により,以下に示す反応 が生じていることが明らかになった.

・CD₃OH 実験

$$CD_3OH + OH \xrightarrow{k_3} CD_3O + H_2O$$
 (4.3)

$$CD_3OH + OH \xrightarrow{k_4} CD_2OH + HDO$$
 (4.4)

・CH₃OD 実験

$$CH_3OD + OH \xrightarrow{k_5} CH_3O + HDO$$
 (4.5)

$$CH_3OD + OH \xrightarrow{\kappa_6} CH_2OD + H_2O$$
 (4.6)

OH によりメタノールから引き抜かれる原子の官能基部位や引き抜かれる原子の種類によ らずメトキシおよびヒドロキシメチルラジカルの生成が生じていることから,図4.3(b) に 示した CH₃OH 実験に見られる Mass 31 のシグナルには,CH₃O および CH₂OH の両方が 存在していると考えられる.

図 4.3(b) および図 4.4(c) に見られる,ホルムアルデヒドは,メトキシもしくはヒドロキ シメチルラジカルを消費する何らかの反応で生成している可能性が高い. 試料表面上にあ る分子種の存在割合から考察すると,メトキシやヒドロキシメチルラジカルとの会合相手 として, H₂O,メタノール, OH, およびその他の順で確率が高いことが推測できるが,ホ ルムアルデヒドが生成される反応系であることを考慮すると,次に示す OH ラジカルとの 反応が生じている可能性が高い.

・メトキシラジカルの逐次反応

$$CH_3O + OH \xrightarrow{k_7} H_2CO + H_2O$$
 (4.7)

$$CD_3O + OH \xrightarrow{k_8} D_2CO + HDO$$
 (4.8)

・ヒドロキシメチルラジカルの逐次反応

 $CH_2OH + OH \xrightarrow{k_9} H_2CO + H_2O$ (4.9)

$$CD_2OH + OH \xrightarrow{\kappa_{10}} D_2CO + H_2O$$
 (4.10)

$$CH_2OD + OH \xrightarrow{\kappa_{11}} H_2CO + HDO$$
 (4.11)

上記反応経路を仮定すると,生成物濃度の時間変化(例として CH₃OH 実験の場合)は 近似的に次のように表せる(導出は付録 4.A.5).

$$[CH_{3}O] = \frac{k_{1}}{k_{1+2}}[OH]_{0}(1 - e^{-k_{1+2}t}) - \frac{k_{1}k_{3}}{2k_{1+2}^{2}}[OH]_{0}^{2}(1 - e^{-k_{1+2}t})^{2}$$
(4.12)

$$[CH_2OH] = \frac{k_2}{k_{1+2}} [OH]_0 (1 - e^{-k_{1+2}t}) - \frac{k_2 k_4}{2k_{1+2}^2} [OH]_0^2 (1 - e^{-k_{1+2}t})^2$$
(4.13)

$$[H_2CO] = \frac{k_1k_3 + k_2k_4}{2k_{1+2}^2} [OH]_0^2 (1 - e^{-k_{1+2}t})^2$$
(4.14)

ここで、 $k_{1+2} = k_1 + k_2$, [OH]₀ はメタノール蒸着前の初期 OH 存在量である.また、重 水素置換体についても, 適当な k を選択することで, 同様の方程式を書くことができる. 式 4.14 により,もしホルムアルデヒド生成が上述した二つ目の OH ラジカルとの反応で 生じているとすれば、あるメタノール蒸着時間 ta の時点で生成されたホルムアルデヒド 量は, OH の初期濃度である [OH]₀ の変化に対して二乗の依存性を持つはずである.そこ で,初期 OH 濃度の異なる複数の試料に対してメタノール蒸着実験を行い,蒸着開始か らt = 240 sec における生成物それぞれのピックアップ強度の [OH]₀ 依存性を調べた.こ こで、OH の初期濃度の量は、メタノール蒸着前の UV 照射時間を変化させることでコン トロールした(UV 照射時間と [OH]₀ の対応については付録 4.A.6 を見よ). 図 4.5(a) に CD₃OH を, (b) に CH₃OD をそれぞれ蒸着した時に生成されたメトキシ, ヒドロキシメ チルラジカルおよびホルムアルデヒドのシグナル強度を示す. CD₃O, CD₂OH, および CH₃O の生成量は [OH]₀ に対しておよそ線形に増加するのに対し, D₂CO および H₂CO の生成量は [OH]₀ に対して 2 乗の依存性を示した. なお, CH₂OD はエラーが大きいた め, UV 15 min 照射した実験の結果のみ示した. すなわち, 上記反応(4.7-4.11) でホル ムアルデヒド生成が生じていることがわかる. 式 4.12 および 4.13 を見ると、メトキシ およびヒドロキシメチルラジカルの [OH]₀ 依存性には、それぞれ逐次反応による消費の 寄与(第2項)が含まれるため,厳密には線形に比例しないはずである.しかしながら, [OH]₀ の変化に対しておよそ線形に近似できているのは, メタノール蒸着 240 sec 時点で は逐次反応(4.8, 4.7)および(4.10, 4.11)の寄与は、それぞれ反応(4.3, 4.5)および (4.4, 4.6) に対して小さいためと考えられる. また、上記反応の他にホルムアルデヒドが 生成する可能性のある反応はいくつか挙げられるが, [OH]₀ に対して 2 乗の依存性を説明 できないため,生じていてもマイナーな成分であると言える.

氷表面の OH ラジカル濃度は約1%と微量であることが推測されるため(付録 4.A.6 参照),メタノールと OH の反応により形成したメトキシまたはヒドロキシメチルが,再 び OH と反応を起こしてホルムアルデヒドを生成するためには,10K という低温の氷表 面をメトキシまたはヒドロキシメチルラジカルが何らかの効果で拡散していることを意味 する.ここで,メトキシおよびヒドロキシルラジカルのどちらの逐次反応が,ホルムアル 66



図 4.5 (a): CD₃OH 実験で生成した CD₃O, CD₂OH および D₂CO のメタノール蒸着開 始 240 sec 後におけるピックアップシグナル強度の [OH]₀ 依存性. CD₃O と CD₂OH は 線形で, D₂CO は 2 乗に比例する. (b): CH₃OD 実験における CH₃O および H₂CO の [OH]₀ 依存性. CH₃O は線形, H₂CO は 2 乗に比例する. CH₂OD はエラーが大きいた め, UV 15 min 照射した実験結果のみ表示した. 各プロットとエラーバーは, 3 回の実 験の結果から得た. UV 照射時間はそれぞれ 15, 10, 7, 5, 3, 2 min である.

デヒド生成に主に寄与しているか,すなわちどちらがより拡散しやすいかを考察する. 一般に,拡散の活性化エネルギーと吸着エネルギーの間には,正の相関があると考えられるため,吸着エネルギーの大小関係から拡散のしやすさを推測できる. CH₃O と CH₂OH のASW に対する吸着エネルギーは,いくつかの吸着サイトの平均値として,それぞれ,0.32 eV [106] と 0.49 eV [107] と報告されている. この CH₂OH の値は, CH₃OH の平均の吸着エネルギー 0.41 eV [107] と比べても大きい. これら吸着エネルギーの値から推察される拡散のしやすさの関係 (CH₃O > CH₃OH > CH₂OH) から,メトキシラジカルはヒドロキシメチルラジカルやメタノールに比べて速い拡散が期待され,反応(4.7,4.8)の発生で主にホルムアルデヒドが生成している可能性が高いことが推測できる.

4.3.3 CH₃O/CH₂OH 反応分岐比の見積もり

ここでは,各同位体分子を用いた実験で得られる分岐比はそれぞれ等しいという仮定の もと,反応分岐比 (CH₃O/CH₂OH)の推定を行う.なお,この仮定の妥当性については 後述する (本章 4.3.5).単純に考えれば,分岐比は,たとえば,図 4.4(a)から得られる, 反応 (4.3) と (4.4)によって生成される CD₃O と CD₂OH のピックアップ信号比から CD₃O/CD₂OH = ~4 と得ることができる.また,図 4.4(b)から得られる,反応 (4.5) と (4.6)によって生成される CH₃O と CH₂OD のピックアップ信号比からも CH₃O/CH₂OD = ~4 と同様に得ることができる.しかし,以下に示す 2 つの理由から,この方法で得た 分岐比には注意が必要である.(i) メトキシとヒドロキシメチルラジカルは異種分子であ るため、ピックアップ効率が大きく異なる可能性がある.(ii) 逐次反応でそれぞれ消費さ れるメトキシラジカルおよびヒドロキシメチルラジカルの量を考慮していない.そこで、 反応 (4.1) および (4.2) の分岐比を、上述の問題点 (i),(ii) を考慮して正確に見積もるた めに、反応 (4.5) および (4.4) において CH₃O および CD₂OH と対生成される HDO の ピックアップシグナルの量比を使用することにした.図 4.6(a) に示すように、HDO は、 どちらのメタノール重水素置換体分子を用いた実験においても、CH₃O および CD₂OH が 生成する際にそれぞれのラジカルと同量生成され、逐次反応により消費されることもな い.HDO は、ホルムアルデヒドが生成される逐次反応 (4.8) および (4.11) においても 生成されるが、上述したように、ホルムアルデヒド生成は [OH]₀ に対して 2 乗の依存性を 持つことから、[OH]₀ に対する HDO のピックアップシグナル強度を 2 次関数でフィット することで、[OH]₀ に対する二乗項の寄与、すなわち、反応 (4.8) および (4.11) の影響 を取り除くことができる.以上のことから、反応分岐比の見積もりに HDO のピックアッ プシグナルを用いることは最適であることがわかる (その他に考慮すべき HDO 生成反応 がないことを付録 4.A.7 に示した).



図 4.6 (a): CH₃OD 実験および CD₃OH 実験において発生する反応のスキーム.(b): CH₃OD 実験(赤■) および CD₃OH 実験(青▼) において生成される HDO の 240 sec における強度の [OH]₀ 依存性.反応(4.11)の寄与が小さいため,CH₃OD 実験を y = Ax(実線)で,CD₃OH 実験を $y = Bx + Cx^2$ (破線)でフィットし,その線形 成分の比(A/B)から,CH₃O/CH₂OH 分岐比 = 4.3 ± 0.6 が得られた.得られたフィッ ティング値は, $A = 0.379 \pm 0.008$, $B = 0.089 \pm 0.010$, $C = 0.00042 \pm 0.00009$ で あった.UV 照射時間はそれぞれ,15,10,7,5,3,2 min である.プロットの数は, CH₃OD 実験および CD₃OH 実験でそれぞれ,UV 15 min;3 点,UV 2,5,10 min;2 点, UV 3,7 min;1 点である.各プロットとエラーバーは,UV 実験3回とその前後で1回 ずつ行ったブランク実験2回の結果から得た.

図 4.6(b) に、メタノール蒸着時間 t = 240 sec における HDO ピックアップ強度の [OH]₀ 依存性を示す.赤四角は CH₃OD 実験において反応(4.5)と(4.11)で生成した HDO 強 度を示し, 青逆三角は CD₃OH 実験において反応(4.4)と(4.8)で生成した HDO 強度 を示している. プロットで用いた HDO 強度は, CD₃OH および CH₃OD 導入時のコンタ ミネーションとして蒸着される HDO や同じ質量数である H,¹⁷O の寄与を差し引く補正 を行ったものである(詳細は付録 4.A.3).図 4.6(a) をみると,CD₃OH 実験で得られた HDO は [OH]₀ に対して二次関数的に増加する傾向がみられるが、CH₃OD 実験で得られ た HDO は直線的な増加傾向が見られた.これは、反応(4.11)の寄与が非常に小さいこ とを意味しており、前述のホルムアルデヒド生成が、主にメトキシラジカルによる逐次反 応で生じる可能性が高いという考察と一致した結果である.加えて、図 4.6(b) より、反応 (4.5) > 反応(4.4) は明らかであり、同位体効果がほとんど生じないことから、メトキシ 生成反応(4.1, 4.3, 4.5) > ヒドロキシメチル生成反応(4.2, 4.4, 4.6) といえる. それ ゆえ、図 4.5 で見られた反応(4.3, 4.5) ≫ 反応(4.8, 4.7)および反応(4.4, 4.6) ≫ 反 応(4.10, 4.11)という関係を考慮すると、反応(4.5)>反応(4.4)≫反応(4.11)の関 係が成り立ち、反応(4.11)の寄与が反応(4.5)の寄与よりもはるかに小さいことがわか る. これらのことから、反応分岐比を推定する際には、反応(4.11)の寄与は無視できる ことが分かる. したがって, CH₃OD 実験で得られた HDO を直線 (y = Ax) で, CD₃OH 実験で得られた HDO を二次関数 $(y = Bx + Cx^2)$ でフィットすることで得られた線 形成分の比 (A/B) から, CH₃O/CH₂OH 分岐比を 4.3 ± 0.6 と導出した. また, 二乗項 C のフィッティング値から, UV 15 分照射した実験において, 240 秒時点で, 形成された CD₃O ラジカルの約 14 %([OH]_{0 uv15min} × C/A から得られる)が, 逐次反応(4.8) に よって消費されることがわかる.

4.3.4 気相反応との比較

気相では、CH₃OH + OH 反応が実験的にも理論的にも広く研究されてきた [93–95,108– 114]. これまで分岐比を実験的に決定した研究はないが,Gao らによる気相の高圧限界 (HPL; High-pressure limmit) 条件の下で行われた CH₃OH + OH の分岐比計算では、T < 80 K の温度領域において CH₃O 生成がほぼ 100 % であることが報告されている [109]. HPL 条件では、形成された反応前錯体 (PRC; Pre-Reactive Complex)は、引き抜き反応 が生じる前に第 3 体との衝突で急速に最低エネルギーまで緩和するため、反応はその温度 での PRC の基底状態において反応障壁をトンネルすることにより進行する.よって、こ の分岐比に見られる大きな偏りは、トンネル反応による反応速度定数の違いにより支配さ れていると考えられ、実際、彼らは、ポテンシャル障壁の厚さの違いに起因する透過係数 および再透過係数における違いが偏りの原因であると述べている [109].この、引き抜き 反応前に PRC は必ず基底状態までエネルギー緩和しているという気相の HPL 条件は,氷 表面上の反応おいて形成された PRC は,反応中に常に存在している第三体の氷表面にエ ネルギーを速やかに散逸させることができるという,表面反応と同等の条件として考えら れるため,本研究結果との比較対象として最良であると考えた.

本研究で得られた 10 K の ASW 表面における反応分岐比は、気相(HPL)の結果のよ うに CH₃O に極端に偏った値にはなっていない. この分岐比に見られる違いは, ASW 表 面での CH₃OH + OH 反応のポテンシャル形状が,気相における二体反応のそれとは異な ることにあると考えられる.先行研究で行われた量子化学計算では、CH₃OH と OH の反 応に水分子を一つまたは二つ関与させたとき、ポテンシャルの形状が変化し、複数の構 造が異なる PRC(PRC 構造異性体)とそれに対応した複数の遷移状態(TS)が得られて いる [115-117]. 低温表面では、これらの H₂O を含む複数の PRC 構造異性体は、形成後 にエネルギーを急速に表面に散逸するため、最安定構造への異性化障壁を超えることが できず,安定して存在できると考えられる.さらに,ASW 表面では,より多くの水分子 が PRC 組成に関与するため、PRC 構造異性体は、メタノールと OH の吸着するサイトや 各サイトにおける吸着配向に依存して、より多くの構造で存在できると推測される. 実 際、メタノールと OH ラジカルは、ASW 表面にさまざまな吸着状態で存在することが知 られている [107,118,119]. つまり、図 4.7 に示すように、氷表面では PRC 構造に依存し て、それぞれの反応障壁における反応(4.1)と反応(4.2)の反応速度定数の比は異なる 値をもち、トンネル反応による CH₃O と CH₂OH への分岐比はバラエティーに富むこと になる.よって、本実験で得られた分岐比は、ASW 上おける複数の PRC 構造異性体そ れぞれで決まる分岐比の、存在分布平均であるといえる、それゆえ、得られた分岐比につ いて定量的に説明するのは困難であるが、CH₃OHのASWへの安定吸着は、H₂O分子と CH₃OH の水酸基との相互作用によることから [120], CH₃OH が吸着するときの配向に偏 りが生じ (PRC α , γ のような), ASW 上に吸着している OH との反応は CH₃OH の水酸 基側と生じる頻度が高くなることが CH₃O の生成が優勢になる原因であるという定性的 な理解が可能かもしれない.また、これらの考察から、氷表面での会合反応においては、 反応にいたるまでの分子吸着の配向や構造が重要であるということが示唆される.

4.3.5 メタノールの OH の反応に生じる同位体効果に関する考察

上記の反応分岐比推定では,各同位体分子実験で得られる分岐比はそれぞれ等しいという仮定をしたが,化学反応の速度定数には同位体効果が現れる可能性があり,異なる分岐比が得られる場合がある.それゆえ,同位体分子を使用した実験で反応(4.1)と(4.2)の分岐比を正確に推定するには,同位体効果について言及する必要がある.図4.8(a)から, CD₃OH および CH₃OD 実験で,それぞれ得られた CD₃O と CH₃O の形状およびシグナル



図 4.7 先行研究の計算 [93,94,109,115] を参考にした $CH_3OH + OH$ の反応障壁の模 式図. 左:気相 (HPL) では,最低エネルギー PRC のみが考慮され,分岐比は低温 T < 80 K で $CH_3O \sim 100$ % となる [109]. 右: ASW 表面では, PRC α , β , γ などの多数 の PRC が低温で安定に存在できるため,それぞれが異なる分岐比で反応すると考えら れる. つまり,得られた分岐比は,それらの存在分布の平均を意味する. ASW 上の多 くの PRC は異なるエネルギーを持っているが,ここでは各 PRC のポテンシャルエネル ギーを,ポテンシャルエネルギーのゼロ点として比較する.

値を見ると,ほとんど違いが見られない.また,CD₂OH と CH₂OD においてもエラーは 大きいものの,明確な違いは見られない (図 4.8(b)). 各ラジカルの同位体分子間でピッ クアップの効率がおよそ等しいと仮定した場合,それぞれの同位体分子実験で得られる分 岐比にはほとんど同位体効果が生じないと考えられる.この同位体分子間でピックアップ 効率がおよそ等しいという仮定は,メタノールの同位体分子間でのピックアップ効率の違 いが最大 1.3 倍程度なことを考えると (付録 4.A.3 参照),妥当であるだろう.

一般的にトンネル反応には大きな同位体効果が生じることが知られるにも関わらず,氷 表面で分岐比に同位体効果がほとんど生じなかった原因について考察する. Gao らによる 気相(HPL)計算の場合,T < 70 K において,PRCの形成を経て生じる水素原子引き抜き 反応では,引き抜き反応の前に生じる PRC の形成反応が反応律速過程となるため,引き 抜き反応全体(反応(4.1)と(4.2)の合計)の反応速度定数には同位体効果が出ないこと が示されている[109].ただし,PRC 形成後の CH₃O または CH₂OH への分岐は,それぞ れのトンネル反応の速度定数の競合で決まるため,同位体効果が発生する可能性がある.



図 4.8 (a) CD₃OH および CH₃OD 蒸着実験において,それぞれ生成する CD₃O (緑) および CH₃O (赤) のシグナル変化の比較. (b) CD₃OH および CH₃OD 蒸着実験にお いて,それぞれ生成する CD₂OH (青) および CH₂OD (黄) のシグナル変化の比較. シ グナルは 3 回の実験の平均値で影はエラー.なお,横点線は校正ピックアップ強度の 0 である.

低温での CH₃O への分岐が 100 % となる領域では,反応(4.1)の速度定数が反応(4.2) に比べて 3-4 桁程度速いことが報告されているため,同位体効果が生じたとしても CH₃O の形成が圧倒的優勢のままで,検出される分岐比に同位体効果の影響はほとんど顕在化し ないかもしれない.例えば,気相(HPL)における反応(4.1)および反応(4.2)の速度定 数をそれぞれ k_{1gas} および k_{2gas} とし, k_{1gas} : k_{2gas} = 1000:1 の時に 10 倍の同位体効果が 発生する場合を考えると,大まかに k_{3gas} : k_{4gas} = 10000:1 および k_{5gas} : k_{6gas} = 100:1 となり,どの同位体でも分岐比はメトキシの生成が~100 % となる.つまり,同位体効果 が 10 倍でているにもかかわらずその差は 1 % 程度しかでないことになり,分岐比の同位 体効果はほとんど検出されない事になる.一方で,それぞれの反応速度定数が拮抗してい るような場合に同位体効果が生じると,検出される分岐比は大きく変わる可能性が高い. 例えば, k_{1gas} : k_{2gas} = 4:1 と速度定数が拮抗している場合に 10 倍の同位体効果が発生す ると,大まかに k_{3gas} : k_{4gas} = 40:1 および k_{5gas} : k_{6gas} = 4:10 となり,分岐比に大きな 同位体効果が検出されることとなる.

しかしながら、本研究で得られた氷表面における分岐比では、 $CH_3O \ge CH_2OH$ が同じ オーダーで生じているにも関わらず、同位体効果がほとんど検出されなかった. このこと は、上述の吸着状態に依存した複数の PRC の構造が反応の分岐を決めているという考察 を認めれば、理解することができる可能性がある. つまり、PRC の構造に依存して、ある PRC (例えば、PRC α のような)では圧倒的優勢に CH_3O が形成され、また、ある PRC (例えば、PRC β のような)では圧倒的優勢に CH_2OH が形成される. この場合、同位体効 果が生じてもそれぞれの PRC における分岐比にはほとんど影響を及ぼさず、それら PRC の存在分布平均である最終的な分岐比にも同位体効果の影響がほとんど生じない. もちろん, 氷表面で形成する PRC の中には,大きい同位体効果が生じると期待される,CH₃O と CH₂OH の反応速度が拮抗する障壁を持つような構造が存在する可能性もあるが,そういった構造の PRC の割合はマイナーなのかもしれない.すなわち,この氷表面で同位体効果がほとんど生じないことは,上記の分岐比は氷表面上に複数種存在するであろう PRC の構造分布で決まるという考察と整合的であると言える.

4.4 星間化学的意義

本実験で得られた分岐比は、同位体効果がほとんど検出されなかったため、氷星間塵 表面で重水素濃縮によって形成されたすべてのメタノール重水素置換体 [69,104,105] に 適用できると期待できる.また,この反応は,反応物の会合が律速過程であるため,反 応速度定数は会合プロセスに依存することとなる. Kouchi らによって提案された氷星 間塵モデルでは、ASW 上に堆積する CO は塵全体を覆う層構造ではなく、拡散により 凝集し αCO 構造をもつ結晶粒として存在する [88,89]. よって, CO への水素原子逐次 付加反応で生成される CH₃OH は, αCO 結晶表面を覆うように存在する. つまり, 塵 表面で CH₃OH と H₂O はある割合で共存することになる. 我々は以前の研究(第3章 3.A.5 参照)で, CH₃OH/H₂O 二成分氷を用いた紫外線照射実験において, H₂O 表面存 在度を増加させたとき、塵表面における CH₃OH 消費の速度定数が純 CH₃OH 固体の時 と比べて,最大2倍程度大きくなることを報告した.これは,CH₃OHの消費過程とし て, H₂O が光解離することで生成された OH との反応がメタノールの光分解と同程度 かそれ以上に有効に働くことを示す.また、天文観測では気相の CH₂OH 由来の COMs (HCOCH₂OH や HOCH₂CH₂OH など)が CH₃O 由来 COMs に比べて少ない傾向にあ り [31,42,49,50,101,121], これらの COMs が塵上を起源としている場合, 塵上において CH₃Oの生成を支配的にする本プロセスが活発に生じていることと整合的である.

本研究では CH₃O と CH₂OH 生成の反応分岐比を求めたが,その値をそのまま星間塵 表面に適応できるかどうかは,議論が必要である.なぜなら,固体表面における反応分岐 比は,引き抜き反応が生じる前の PRC 形成へ至る動的な過程に左右されている可能性が あるためである. 10 K の ASW 上で OH は実験室スケールでは拡散しない [122] ことを 考慮すると,本研究では,静止している OH に CH₃OH が拡散して反応を生じる実験を 行ったことになるが, OH が拡散してメタノールに会合するような場合,また異なった 分岐比となる可能性も考えられる.よって,氷に弱く吸着したメタノールの熱拡散,宇宙 線や紫外線により誘起されたメタノールの過渡的な拡散,H 原子付加反応で生成したメタ ノールの反応余剰エネルギーを使った過渡的な拡散等によって OH と会合したときにの み,本研究で得られた分岐比の適用が可能かもしれない.しかしながら,本実験で得ら れた CH₃O 生成が優勢であるという結果は, CH₃OH/H₂O 二成分氷へ紫外線照射を行った先行研究 [64](第 3 章の内容)の結果と定性的に一致することは確かであることから, CH₃OH 以外が拡散する場合であっても,結果は大きく違わないかもしれない.ただし, メタノールが ASW 上を十分熱拡散できる温度領域では, CH₃OH は水酸基を ASW 側に向けた配向吸着を生じるため,分岐比は極端に CH₃O 側に偏った値になるかもしれない.

本研究では、CH₃OH と OH の反応で生成した CH₃O が二次反応を起こすことも確認さ れた. これは、反応で生成した CH₃O が 10 K の ASW 上で拡散していることを示唆する. つまり、星間塵上では、水素原子逐次付加反応により生成された CH₃O は、さらなる H 原子付加で CH₃OH になる前に、そのほかの分子と会合して COMs の生成に至る可能性 がある. ただし、氷上に吸着した CH₃O は 10 K で熱的な拡散が可能なのか、はたまた反 応の余剰エネルギーを使った拡散なのか、などその詳細なメカニズムは明らかでない. こ の CH₃O の拡散は、10 K の分子雲における塵上での COMs 生成において重要な知見とな る可能性が高いため、この駆動メカニズムについては今後より詳細な調査が必要である.

4.5 結論

この研究では、10 K のアモルファス氷表面におけるメタノールと OH の反応について 調査した.メタノールの同位体分子を使った実験を行うことで、メトキシラジカルおよ びヒドロキシルラジカルの両方が同じオーダーで生じることが明らかになった.さらに、 CD3OH および CH3OD 実験でそれぞれ生成する HDO のシグナルをプローブとして使う ことで、反応分岐比 (CH₃O/CH₂OH) 4.3 ± 0.6 を実験的に初めて決定することに成功し た.この分岐比は反応に至るまでの反応物の吸着構造に支配されており、氷表面において の反応の分岐には吸着物の配向が重要であることが示唆される.また、CH₃OH + OH の 反応で生じた CH₃O は 10 K でも何らかの機構で氷表面を拡散し、逐次的な反応を生じる ことが明らかになった.

4.A 第4章付録

4.A.1 検出手法(Cs⁺ イオン衝撃)が反応系に及ぼす影響の検証

試料表面に吸着している分子種を調べるために入射した Cs⁺ イオン自体が, CH₃O や CH₂OH 形成, またはその後の逐次反応による H₂CO 生成におよぼす影響を調べるため, 異なった Cs⁺ イオンの照射方法で得られた CH₃O, CH₂OH および H₂CO のピックアップ シグナル値と図 4.3(b) との比較を行った. 図 4.9 に, メタノール蒸着の初期は Cs⁺ イオン 照射による表面吸着分子の測定を行わず, ~300 sec から Cs⁺ 照射を開始して測定した値 を図 4.3(b) 上にプロットしたものを示す. メタノール蒸着の開始後 300 sec から測定を開 始した結果 (Symbol) は, 図 4.3(b) と良い一致を示すため, Cs⁺ イオン照射が表面反応に 与える影響はほとんど無視できると言える.



図 4.9 CH₃OH 蒸着中に, (Solid line) 連続測定した結果(本文図 4.3(b)と同様)と, (Symbol) 蒸着初期は Cs⁺ イオン照射せずに, ~300 秒後から Cs⁺ イオン照射を開始した H₂CO(橙), CH₃O and/or CH₂OH(灰)シグナル変化.

4.A.2 ピックアップ質量スペクトルによる紫外線照射効果の同定

図 4.10(a) に、紫外線照射前および 15 分照射後の ASW、(b)-(d) に、メタノール同位体 分子を 20 分間蒸着した紫外線照射済みおよび未照射の ASW に対して 10 K で測定した ピックアップ質量スペクトルをそれぞれ示す. 図 4.10(a) から、紫外線照射により OH ラ ジカル (Mass 17) の生成が確認できるが、 O_2 (Mass 32)、 HO_2 (Mass 33)、および H_2O_2 (Mass 34) の生成も確認された. 図 4.10(b)-(d) から、ヒドロキシメチルやメトキシラジカ ル,およびホルムアルデヒドに相当する質量数を示すピークは,紫外線照射済みの ASW を用いたときのみに現れており,明らかに OH ラジカルとの反応により生成していること がわかる.図 4.10(c),(d) に見られる HDO や CHD₂OH, CH₃OH などの,蒸着したメタ ノール同位体分子よりも重水素化度合いの少ないメタノール分子は,試料にもともと含有 していた,またはガスラインでの HD 交換などにより生じた,氷表面での反応での生成物 とは無関係なコンタミネーションである.上述した OH 以外の光反応生成物,およびメ タノール蒸着時に混入されるコンタミネーションの質量数は,表4.1 に示すように,メタ ノール同位体分子を用いた OH との反応実験における反応生成物と重なっているため,こ れらの影響はデータ解析の際に取り除かれる.解析の方法については付録4.A.4 を参照.

表 4.1 それぞれの実験において現れる,反応物,生成物,およびコンタミネーションの Mass 一覧.

$\begin{tabular}{ c c c c c c c c c c c c c c c c } \hline Mass & UV ASW & UV CH_3OH & UV CD_3OH & UV CH_3OD \\ \hline 19 & H_2^{17}O & - & HDO, HDO_{GL}^* & HDO, HDO_{GL}^* \\ \hline 30 & - & H_2CO & - & H_2CO \\ \hline 31 & - & CH_3O, CH_2OH & - & CH_3O \\ \hline 32 & O_2 & CH_3OH & D_2CO & CH_2OD, CH_3OH \\ \hline 33 & HO_2 & {}^{13}CH_3OH & CD_2OH & CH_3OD \\ \hline 34 & H_2O_2 & CH_3^{18}OH & CD_3O, CHD_2OH & - \\ \hline 35 & OH + H_2O & - & CD_3OH & - \\ \hline \end{tabular}$					
$ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c } \hline 19 & H_2^{\ 17}O & - & HDO, HDO_{GL}^* & HDO, HDO_{GL}^* \\ \hline 30 & - & H_2CO & - & H_2CO \\ \hline 31 & - & CH_3O, CH_2OH & - & CH_3O \\ \hline 32 & O_2 & CH_3OH & D_2CO & CH_2OD, CH_3OH \\ \hline 33 & HO_2 & {}^{13}CH_3OH & CD_2OH & CH_3OD \\ \hline 34 & H_2O_2 & CH_3^{\ 18}OH & CD_3O, CHD_2OH & - \\ \hline 35 & OH + H_2O & - & CD_3OH & - \\ \hline \end{array} $	Mass	UV ASW	UV CH ₃ OH	UV CD ₃ OH	UV CH ₃ OD
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	19	H ₂ ¹⁷ O	_	HDO, HDO _{GL} *	HDO, HDO _{GL} *
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	30	-	H ₂ CO	_	H ₂ CO
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	31	_	CH_3O, CH_2OH	_	CH ₃ O
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	32	O ₂	CH ₃ OH	D ₂ CO	CH_2OD, CH_3OH
$ \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	33	HO ₂	¹³ CH ₃ OH	CD ₂ OH	CH ₃ OD
$35 OH + H_2O - CD_3OH -$	34	H ₂ O ₂	CH ₃ ¹⁸ OH	CD_3O , CHD_2OH	_
	35	$OH + H_2O$	_	CD ₃ OH	-

Mass	ASW	Blank CH ₃ OH	Blank CD ₃ OH	Blank CH ₃ OD
19	H ₂ ¹⁷ O	_	HDO _{GL} *	HDO _{GL} *
30	_	_	_	_
31	_	_	_	_
32	_	CH ₃ OH	_	CH ₃ OH
33	_	¹³ CH ₃ OH	_	CH ₃ OD
34	_	CH3 ¹⁸ OH	CHD ₂ OH	_
35	_	_	CD ₃ OH	_

* ガスラインで形成し, 蒸着されたコンタミネーションの HDO.



4.A.3 生成物のピックアップシグナル校正方法

ここでは、本文 4.2.2 で示したシグナルの校正方法について説明する. 校正の手段とし て、単純な考えでは、プライマリーの Cs⁺ イオンのシグナル強度を用いて、実験ごとの捕 集率の変動影響を取り除くことをまず思いつく.しかし、基板で散乱した後のピックアッ プ物と Cs⁺ イオンはそれぞれ異なるエネルギー分布と角度分布を持つことが示されてい る [62]. すなわち, 捕集率の変化に対する, Cs⁺ イオンとピックアップ物のシグナル強度 の変化は相関がないことを示しており、本実験において校正には使えない.ただし、捕 集率は安定していて, Cs⁺ イオン源のフラックスが不安定であるような実験においては, Cs⁺ イオンでの校正は有効だろう.次に思いつくのは,反応の場として使用している H₂O 強度を用いた校正である. H₂O 強度を利用した校正は実験条件によっては非常に確から しい方法であるが、しかしながら、第3章3.3.1 でも述べたように、H₂Oのシグナル強度 を占める主な成分は表面にゆるく結合している分子であり、メタノールの蒸着によりその 露出量が減るため, H₂O 強度が低下してしまう.すなわち, H₂O だけでは, メタノール蒸 着中のシグナル変化の正しい評価ができない.そのため,本研究における校正には,以下 に示すように、メタノールと H₂O を組み合わせて用いることとした.メタノール蒸着中 の生成物のシグナル変化の校正については、蒸着量が各実験において同じであるメタノー ルシグナルを用いた.ただし,異なる同位体分子を用いた実験間を比較するときには,メ タノールの同位体間におけるピックアップ効率の違いを考慮しなくてはならない.そのた め、H₂Oを使ってメタノールの同位体分子間におけるピックアップ効率の違いを推定し た. その詳細を以下に示す.

校正シグナル値の導出は以下のように行った(図 4.11 に、例として CD_3OH 実験にお ける Mass 34 の場合を示す).実験毎に、得られた各質量数の検出量(図 4.11(a)) $I_x(t)$ を、親分子であるメタノールの検出量(図 4.11(b)) $I_{methanol}(t)$ で、規格化する(つまり、 $I_x(t)/I_{methanol}(t)$).このように、各分子種の検出量をメタノール検出量に対して相対化す ることで、捕集率変化の影響を取り除くことができる.図 4.11(c) に、 $I_{methanol}(t)$ に対する $I_x(t)$ の相対比を示す。各実験で得られた相対比は、非常に高い精度一致していることか ら、もしメタノールの蒸着量が各実験毎に高い精度で一致していれば、図 4.11(a) および (b) に見られる絶対値の違いは、捕集率の違いのせいであるといえる。図 4.11(d) に、実験 毎のメタノール蒸着時間に対する FTIR によるメタノールの CO 伸縮振動ピークの積分強 度を示す。この図より、蒸着時間に対するメタノール蒸着量の再現性が非常に高いことが わかることから、ピックアップシグナルにおける実験毎の生成物量のばらつきの原因は、 捕集率の変化であることは明らかである。よって、捕集率の変化の影響を取り除いた、各 質量における Cs⁺ ピックアップ法による校正シグナル値(図 4.11(e)) $I_{corrected x}(t)$ は、以 下の式で求められることとなる.

$$I_{\text{corrected}_x}(t) = I_x(t) / I_{\text{methanol}}(t) \times I_{\text{standard}_{\text{methanol}}}(t)$$
(4.15)

ここで、 $I_{\text{standard_methanol}}(t)$ は、全ての実験において、標準となるメタノールのピックアップ 強度の時間変化を意味し、 $I_{\text{standard_methanol}}(t) = G_{\text{methanol}} \times t$ で定義される. G_{methanol} は、蒸 着中のメタノールシグナル強度の時間変化の傾きを意味しており、UV 照射なしの ASW 上にメタノール蒸着をした実験において、メタノールの検出量が蒸着量に対して線形的に 増加している領域から得られている(図 4.11(f)). G_{methanol} の値は、異なる同位体分子を 用いた実験についてそれぞれ異なる値を持ち、それぞれの値は、 $G_{\text{CH}_3\text{OH}} = 7.68 \pm 0.03$ 、 $G_{\text{CD}_3\text{OH}} = 5.90 \pm 0.04$ 、 $G_{\text{CH}_3\text{OD}} = 6.43 \pm 0.05$ と得られた. この違いは、メタノール 同位体分子間でピックアップ効率が異なることに起因する. なお、 G_{methanol} とその標準語 差を得る際、メタノール同位体分子間の値の違いをより正確に見積もるために、次の式で H_2O により規格化されたメタノールシグナル $I_{\text{nomalized_methanol}}(t)$ の線形成長領域(< ~240 sec)を線形フィットしている.

$$I_{\text{nomalized_methanol}}(t) = I_{\text{blank_methanol}}(t) / I_{\text{H}_2\text{O}} \times 10^4$$
(4.16)

ここで、 $I_{\text{blank_methanol}}(t)$ は、UV 照射なしの実験で得られるメタノールのピックアップシ グナルであり、同じ実験で得られるメタノール蒸着直前の H_2O のピーク強度 I_{H_2O} を、 10^4 (標準的に得られる H_2O シグナルの強度)とすることで規格化されている. すなわ ち、本研究において全ての生成物のシグナル強度は、全ての実験でメタノール蒸着前の H_2O シグナル強度が 10^4 得られているものとして、校正されていることとなる.

図 4.11(e) から,メタノールの ASW への吸着速度は一定であると考えられるのに対し て,図 4.11(b) に示したメタノールのピックアップシグナルは,蒸着時間に対して線形で ない.この Cs⁺ ピックアップ法における非線形的な振る舞いは,メタノールの表面被覆 率が増大するにつれて顕著に表れる.よって,分岐比の定量的な評価を行うために,解析 ではメタノールのシグナル強度が線形に応答すると近似できる領域(< ~240 sec)の測定 データのみを用いた.



図 4.11 校正方法とその手順:(a) Mass 34 の生シグナル, (b) CD₃OH の生シグナル, (c) Mass 34 生シグナル a を同じ実験で 測定した CD₃OH のシグナル b で割ったもの, (d) 蒸着時間に対する CD₃OH の IR 積分強度の線形成長, (e) 校正された Mass 34 シグナル, (f) UV 照射なしの実験における, CD₃OH シグナルの時間変化. 縦軸は CD₃OH 蒸着直前の H₂O 強度を 10⁴ とし て規格化したものであり,赤破線は CD,OH シグナルの線形成長領域(< ~ 240 sec)で線形フィットしたものである.傾きは, $G_{
m CD_3OH} = 5.90 \pm 0.04$ と得られた

4.A.4 反応生成物と同質量を持ったコンタミネーションシグナルの除去

CD₃OH 実験:コンタミネーションを除去した CD₃O(質量数 34)および CD₂OH(質量 数 33)シグナルの導出

実験で得られた質量数 34 の校正シグナル(図 4.12(a) 緑)には、本来測定したい反応で 生成した CD₃O のほかに、蒸着した CD₃OH に混在している CHD₂OH および、UV 照射 時に生成された H₂O₂ のシグナルが含まれている.また、質量数 33 の校正シグナル(図 4.12(a) 青)は、測定対象である CD₂OH 以外に、UV 照射により生成した HO₂ のシグナ ルを含む.これらコンタミネーションの寄与を取り除くため、以下に示す実験データを用 いてコンタミネーションシグナルの減算を行った.

・質量数 34 の場合

$$\begin{split} {\rm CD}_{3}{\rm O} = {\mbox{\sc g}} {\mbox{\sc b}} 34 [{\rm CD}_{3}{\rm OH} \, {\mbox{\sc s}} {\mbox{\sc b}}] - {\rm CHD}_{2}{\rm OH} [{\rm CD}_{3}{\rm OH} {\mbox{\sc B}} {\mbox{\sc b}} {\mbox{\sc s}}] - {\rm H}_{2}{\rm O}_{2}, \quad (4.17) \\ {\rm H}_{2}{\rm O}_{2} = {\mbox{\sc g}} {\mbox{\sc b}} 34 [{\rm CH}_{3}{\rm OH} \, {\mbox{\sc s}} {\mbox{\sc s}}] - {\rm CH}_{3}{}^{18}{\rm OH} [{\rm CH}_{3}{\rm OH} {\mbox{\sc B}} {\mbox{\sc s}} {\mbox{\sc s}}] \end{split} \tag{4.18}$$

 ・質量数 33 の場合

$$CD_2OH = \text{ } \texttt{G} \texttt{B} \texttt{B} \texttt{M} \texttt{33}[CD_3OH \texttt{g} \texttt{B}] - HO_2, \tag{4.19}$$

$$HO_2 = 質量数 33[CH_3OH 実験] - {}^{13}CH_3OH[CH_3OH_Blank 実験]$$
 (4.20)

図 4.12(c) に, 上記方法によって CD₃O および CD₂OH を導出した結果を示す.ま ず、CD₃OH を紫外線未照射の ASW に蒸着したとき(CD₃OH ブランク実験)の質量 数 34 のシグナル強度から CD₃OH に含有する CHD₂OH の割合を求めた(図 4.12(f)). CHD₂OH/CD₃OH 比に時間変化がなかったため,図 4.12(f) に示した比を用いて CHD₂OH 校正シグナルを求め, これを図 4.12(a) から差し引いて得られたものを図 4.12(b) の緑線 で示す.図 4.12(b) を見ると質量数 34 および 33 の t = 0 におけるシグナルが0 になって おらず, これが UV 照射により生成された H₂O₂ (質量数 34) および HO₂ (質量数 33) に よるものであることがわかる. これらの寄与を取り除くため, H₂O₂ および HO₂ の質量 数と重複する反応生成物が存在しえない CH₃OH を用いた実験から,それらコンタミネー ションの見積りを行った.しかし、CH₃OH 実験では、質量数 34 と 33 には H₂O₂ と HO₂ 以外に CH₃OH に含まれる同位体分子である CH₃¹⁸OH および ¹³CH₃OH がそれぞれ存在 する (図 4.12(d)). そこで, CH₃OH ブランク実験から, CHD₂OH の時と同様に, 同位体 の含有割合をそれぞれ求め(図 4.12(f)), その寄与を差し引くことで, まずは H₂O₂ およ び HO,のみのシグナル変化(図 4.12(e))を導出した.この(図 4.12(e))のシグナルを (図 4.12(b))から差し引くことにより、すべてのコンタミネーションを取り除いた CD₃O および CD₂OH のみのシグナル変化(図 4.12(c))が得られる.





CH₃OD 実験:コンタミネーションを除去した CH₂OD (質量数 32) シグナルの導出 CH₂OD シグナルを以下に示す式および手順に従い導出する.

 $CH_2OD = 質量数 32[CH_3OD 実験] - CH_3OH[CH_3OD_Blank 実験]$ (4.21)

CH₃OD を蒸着する際に,ガス導入ライン内における HD 置換反応で生成される CH₃OH が混入してしまう(詳細は本章 4.2.3 参照). この置換反応で生成される CH₃OH は,試料ア ンプルに最初から一定割合で含まれる同位体分子の場合とは異なるため,CH₃OH/CH₃OD 比は時間とともに変化する.そこで,まず CH₃OD を用いたブランク実験で得られた CH₃OH シグナルを式(4.15)を用いて校正を行い,CH₃OD 実験で得られた質量数 32 の 校正シグナルから差し引くことで CH₂OD のみのシグナルを得た.

CH₃OD および CD₃OH 実験:コンタミネーションを除去した HDO(質量数 19)シグナ ルの導出

HDO シグナルを以下に示す式および手順により導出する.

・質量数 19: CH₃OD (図 4.13 赤) or CD₃OH 実験(図 4.13 青)

$$HDO = 質量数 19[CH3OD or CD3OH 実験] - (HDOGL + H217O)[CH3OD or CD3OH_Blank 実験]$$
(4.22)

HDO は OH とメタノール同位体分子との間の反応で生成されるもの以外に、メタノール 同位体分子蒸着時のガスライン内などで生じるバックグラウンドのH₂OとのHD置換反 応でも生成される.よって、この置換反応により生成された HDO が試料表面に堆積した 分の影響を除去する必要がある.また,質量数 19 のシグナルには H₂¹⁷O の影響も含ま れるためこれも取り除かなくてはならない. 図 4.13(a) に CH₃OD 実験で測定した質量数 19 のシグナル(赤)および紫外線照射なしの ASW に CH₃OD を蒸着したブランク実験を 行ったときに測定した質量数 19 のシグナル(黒)を示す. また, 図 4.13(b) には CD₃OH 実験(青)および CD₃OH でのブランク実験(黒)で測定した質量数 19 のシグナルを示 す. すべてのシグナルに見られる、メタノール蒸着前(t = 0)に見みられるシグナルは ASW 表面の H₂¹⁷O に由来するものであり、ブランク実験で得られたシグナルに見られる 照射時間にともなって増加する成分が、HD 置換反応で生成された HDO である.これら コンタミネーションの寄与を差し引き, CH₃OD および CD₃OH 実験で OH との反応によ り生成された HDO のみシグナルを,図 4.13(c) および (d) にそれぞれ示す.なお,HDO のコンタミネーションの寄与は、ガスラインの温度(室温)の変化やガスライン内の置換 の度合いによって、変化する可能性がある.特に、本実験のような長期間かけて複数の実 験からデータを得る場合、その効果が無視できなくなる.このことを考慮して、ブランク

実験は,各 UV 照射実験の前後にそれぞれ行われ(ブランク実験 \rightarrow UV 15 min 実験 × 3 $\square \rightarrow$ ブランク実験 \rightarrow UV 10 min 実験 × 3 $\square \rightarrow$ ブランク実験 $\rightarrow \cdots$ のように),測定の時期によるコンタミネーションの寄与の変化を最小限にした.



図 4.13 図 4.4 と同じ条件の実験における HDO のシグナル変化. (a): CH₃OD 蒸着実 験における,事前 UV 15 min 照射した ASW 実験の HDO シグナル(赤)と,ブランク 実験における HDO シグナル(黒)の変化. (b): CH₃OD 蒸着実験において,ブランク 実験の寄与,すなわちコンタミネーションの寄与を差し引いた,反応生成のみの HDO シグナル変化. (c): CD₃OH 蒸着実験における,事前 UV 15 min 照射した ASW 実験 の HDO シグナル(青)と,ブランク実験における HDO シグナル(黒)の変化. (d): CD₃OH 蒸着実験において,ブランク実験の寄与を差し引いた,反応生成のみの HDO シグナル変化. 各事前 UV 照射実験のシグナル強度と影は 3 回の実験の平均とエラー であり,ブランク実験のシグナル強度と影はその前後に 1 回ずつ行った 2 回の実験の 平均とエラー.

4.A.5 本実験で生じる反応の速度式および生成される分子濃度の時間変化 式の導出

まず,反応(4.1, 4.2, 4.7, 4.9)が,その反応式に従い進行した際の速度式を導出する. 反応(4.1),(4.2)が生じるには,蒸着されたメタノールと氷表面のOHが会合する必要 がある.その会合プロセスは,i)メタノールが過渡拡散している最中にOHと会合する, ii)過渡拡散中にOHと反応を起こさなかったメタノールとOHが,ASWの温度における 熱拡散により会合という二つの場合が考えられる.10KのASW上では,メタノールおよ びOHともに実験室の時間スケールでは十分に拡散できるとは考えづらいため,会合反応 はメタノールの過渡拡散中に生じていると考えられる.OHの初期数密度およびメタノー ルの蒸着速度を考慮すると(本章 4.2.1を参照),過渡拡散中にOHと反応せずに熱化した メタノールは,その後,一切反応に寄与しないと考えられることから,メタノール蒸着に よるOHの時間変化は,その反応速度式内において1次反応(光照射による反応物の減衰 のように)と同等に扱うことができる.すなわち,反応速度式は次のように得られる.

$$\frac{d[OH]_t}{dt} = -(k_1 + k_2)[OH]_t - k_3[CH_3O]_t[OH]_t - k_4[CH_2OH]_t[OH]_t$$
(4.23)

$$\frac{d[CH_3O]_t}{dt} = k_1[OH]_t - k_3[CH_3O]_t[OH]_t$$
(4.24)

$$\frac{d[\mathrm{CH}_{2}\mathrm{OH}]_{t}}{dt} = k_{2}[\mathrm{OH}]_{t} - k_{4}[\mathrm{CH}_{2}\mathrm{OH}]_{t}[\mathrm{OH}]_{t}$$
(4.25)

$$\frac{d[\mathrm{H}_{2}\mathrm{CO}]_{t}}{dt} = k_{3}[\mathrm{CH}_{3}\mathrm{O}]_{t}[\mathrm{OH}]_{t} + k_{4}[\mathrm{CH}_{2}\mathrm{OH}]_{t}[\mathrm{OH}]_{t}$$
(4.26)

ただし、本実験系における、k1(k2も同様)は分解すると次のように解釈できる.

$$k_1[s^{-1}] = \sigma_1[\operatorname{cm}^2 \operatorname{molecule}^{-1}] \times f_{\text{methanol}}[\operatorname{molecule} \operatorname{cm}^{-2} \operatorname{s}^{-1}]$$
(4.27)

ここで、 σ_1 はメタノールと OH が会合してかつ反応(4.1)を起こす反応断面積(光反応 における光吸収断面積に相当する)、 f_{methanol} はメタノールのフラックスである.また、メ タノールと OH の 2 次反応という立場から、 k_1 を次のように解釈することもできる.

$$k_1[s^{-1}] = k_1'[\text{cm}^2 \text{ molecule}^{-1}\text{s}^{-1}] \times N_{\text{methanol}}[\text{molecule cm}^{-2}]$$
 (4.28)

ここで、 k_1' は CH₃OH と OH の 2 次反応における反応速度定数、 N_{methanol} はある瞬間あたりに氷表面で過渡拡散しているメタノールの濃度である.

次に、上記速度式から反応生成分子濃度の時間変化式を求める. 簡単のため、式(4.23)

の第2および3項を寄与が小さいものと無視してこれらを解くと、次が得られる.

$$[OH]_t = [OH]_0 e^{-k_{1+2}t}$$
(4.29)

$$[CH_{3}O]_{t} = \frac{k_{1}}{k_{3}}[1 - \exp\{-\frac{k_{3}}{k_{1+2}}[OH]_{0}(1 - e^{-k_{1+2}t})\}]$$
(4.30)

$$[CH_2OH]_t = \frac{k_2}{k_4} [1 - \exp\{-\frac{k_4}{k_{1+2}} [OH]_0 (1 - e^{-k_{1+2}t})\}]$$
(4.31)

$$[H_{2}CO]_{t} = [OH]_{0}(1 - e^{-k_{1+2}t}) - \frac{k_{1}}{k_{3}}[1 - \exp\{-\frac{k_{3}}{k_{1+2}}[OH]_{0}(1 - e^{-k_{1+2}t})\}] - \frac{k_{2}}{k_{4}}[1 - \exp\{-\frac{k_{4}}{k_{1+2}}[OH]_{0}(1 - e^{-k_{1+2}t})\}]$$

$$(4.32)$$

さらに,式(4.30)から(4.32)の $\exp\{-\frac{k_3 \alpha r k_4}{k}$ [OH]₀(1 - e^{-kt})}について2次の項まで テイラー展開すれば,本文の近似式(4.12-4.14)が得られる.式(4.23)の第2項と3項 を無視できるという仮定は,実験結果からも妥当なものである.

4.A.6 初期 OH 濃度 [OH] の UV 照射時間依存性

UV 照射時間を 2, 3, 5, 7, 10, 15 分と変化させたときに ASW 上に生成される OH ラ ジカルのピックアップシグナル強度の校正シグナル値を図 4.14 に示す.シグナル値の校 正は, OH ラジカルと同時に測定した H₂O ピックアップ強度を用いて以下の式で行った.

$$I_{\text{corrected}_[OH]_0} = I_{[OH]_0} / I_{\text{H}_2O} \times 10^4$$
 (4.33)

OH シグナルは, すべての実験で H₂O シグナルが 10⁴ cps で検出されたと仮定して校正さ れるため, H₂O と OH のピックアップ効率が同じであると仮定すると, OH の存在量は, UV を 15min 照射した ASW の場合でも, ~1 % と推定される.また, この存在量は, 先 行研究の報告とおよそ一致している [122].



図 4.14 [OH]₀ の紫外線照射時間依存性. [OH]₀ のシグナルは H₂O の強度で規格化されている. それぞれのプロットとエラーバーは 6 回以上の実験から得られている.

4.A.7 本実験系で生じる可能性のあるその他の反応

ここでは、氷への紫外照射によって生成する可能性のある OH ラジカル以外の吸着 種(O_2 , HO_2 , H_2O_2 , O, H_3O^+) [123]を由来とした反応や、メタノールと OH から 生成したラジカル同士の反応など、本文では触れていないが起こる可能性のある反応を 表 4.2 に列挙し、HDO を生成する反応が他にないことを示す.なお、簡単のため付加反 応については記載していない.表 4.2 をみると HDO が生成される可能性のある反応は $CD_2OH + HO_2 \longrightarrow DCOOH + HDO$ のみであることがわかる.しかし、本実験でヒド ロキシメチルラジカルの消費による反応の寄与は非常に小さく、反応が拡散律速と考えれ ば HO_2 との会合確率はさらに小さいと考えると、この反応の寄与はほとんどないと考え て良い.また、HCOOH が本実験で検出されていないことも、この考えの妥当性をサポー トしており、HDO 生成において考慮すべきは本文で議論した反応のみであるといえる.

	表 4.2 本実験で起	にりうる本文で触れた以外の反応一覧.	
Reactants X	CH ₃ OH experiments	CD ₃ OH experiments	CH ₃ OD experiments
		Primary reactions	
	$CH_3OH + X$	$CD_3OH + X$	$CH_3OD + X$
O ₂ [124]	Non	Non	Non
HO ₂ [125]	Non	Non	Non
H_2O_2	Non?	Non ?	Non ?
O [126]	$CH_3O + OH$ or $CH_2OH + OH$	$CD_3O + OH $ or $CD_2OH + OD$	$CH_3O + OD$ or $CH_2OD + OH$
H ₃ O ⁺ [127]	$CH_3OH_2^+ + H_2O$	$\text{CD}_3\text{OH}_2^+ + \text{H}_2\text{O}$	$CH_3ODH^+ + H_2O$
	S	equentially reactions	
	$CH_3O + X$	$CD_3O + X$	$CH_3O + X$
O ₂ [128, 129]	$H_2CO + HO_2$	$D_2CO + DO_2$	$H_2CO + HO_2$
HO ₂ [124]	$CH_3OH + O_2$ or $H_2CO + H_2O_2$	$CD_3OH + O_2 \text{ or } D_2CO + HDO_2$	$CH_3OH + O_2$ or $H_2CO + H_2O_2$
H_2O_2 [125]	$CH_3OH + HO_2$	$CD_3OH + HO_2$	$CH_3OH + HO_2$
0	$H_2CO + OH$?	$D_2CO + OD$?	$H_2CO + OH$?
Methxy [130-132]	$H_2CO + CH_3OH$	$D_2CO + CD_3OD$	$H_2CO + CH_3OH$
Hydroxymethyl	$H_2CO + CH_3OH$?	$D_2CO + CD_3OH$?	$H_2CO + CH_3OD$?
	$CH_2OH + X$	$CD_2OH + X$	$CH_2OD + X$
O ₂ [133, 134]	$H_2CO + HO_2$	$D_2CO + HO_2$	$H_2CO + DO_2$
	$CH_3OH + O_2$ or $H_2CO + H_2O_2$	$CHD_2OH + O_2$ or $D_2CO + H_2O_2$	$CH_3OD + O_2$ or $H_2CO + HDO_2$
1102 [127]	or $HCOOH + H_2O$	or DCOOH + HDO	or $HCOOD + H_2O$
H_2O_2 [125]	$CH_3OH + HO_2$	$CHD_2OH + HO_2$	$CH_3OD + HO_2$
0	$H_2CO + OH$?	$D_2CO + OH$?	$H_2CO + OD$?
Hydroxymethyl	$H_2CO + CH_3OH$	$D_2CO + CHD_2OH$	$H_2CO + CH_2DOD$

4.A 第4章付録

87

第5章

総括

この論文では、氷星間塵表面における、さまざまな複雑有機物(COMs)の反応中間体 であるラジカルの振る舞いを検出することで、COMsの形成経路を明らかにした.この ような氷表面上の微量な吸着種の検出は、従来の星間化学関連研究に用いられてきた手法 では困難であった.それゆえ、本論文におけるまず一つの大きな成果は、(1) Cs⁺ イオン ピックアップ法を用いた新しい装置の開発およびその改良を行ったことで、低温氷表面で 生じる化学反応の高感度リアルタイム分析が可能になったことである.そして、完成した 装置を用いて以下の2つの成果を挙げた.(2) 氷星間塵上でのギ酸メチルの効率的な形成 における OH ラジカルの重要な役割の解明.(3) 氷表面でのメタノールと OH の反応によ り形成する CH₃O と CH₂OH ラジカルの反応分岐比の決定.また、上記の研究を行う中 で、新たに開発した装置における測定方法や解析手段を確立した.

この新たに開発した装置は,従来の分析法では困難な,上記で研究した以外のラジカル についての情報,N含有 COMs の形成過程,およびより複雑で微量な分子種の分析など, 星間化学関連研究に今後さらに応用でき,当該分野におけるブレイクスルーとなることが 期待できる.

参考文献

- The Cologne Database for Molecular Spectroscopy classic documentation: Molecules in Space, 2022. https://cdms.astro.uni-koeln.de/classic/molecules.
- [2] Tielens, A. G. G. M. *The physics and chemistry of the interstellar medium*. Cambridge University Press, 2005.
- [3] Savage, B. D., Bohlin, R. C., Drake, J. F., and Budich, W. A survey of interstellar molecular hydrogen. I. *The Astrophysical Journal*, Vol. 216, pp. 291–307, 1977.
- [4] Herbst, E. Chemistry of star-forming regions. *The Journal of Physical Chemistry A*, Vol. 109, No. 18, pp. 4017–4029, 2005.
- [5] Bergin, E. A. and Tafalla, M. Cold Dark Clouds: The Initial Conditions for Star Formation. *Annual Review of Astronomy and Astrophysics*, Vol. 45, No. 1, pp. 339– 396, 2007.
- [6] Herbst, E. and van Dishoeck, E. F. Complex organic interstellar molecules. Annual Review of Astronomy and Astrophysics, Vol. 47, pp. 427–480, 2009.
- [7] van Dishoeck, E. F. and Blake, G. A. CHEMICAL EVOLUTION OF STAR-FORMING REGIONS. Annual Review of Astronomy and Astrophysics, Vol. 36, No. 1, pp. 317–368, 1998.
- [8] Herbst, E. and Klemperer, W. The formation and depletion of molecules in dense interstellar clouds. *The Astrophysical Journal*, Vol. 185, pp. 505–534, 1973.
- [9] Watson, W. D. The rate of formation of interstellar molecules by ion-molecule reactions. *The Astrophysical Journal*, Vol. 183, p. L17, 1973.
- [10] Yamamoto, S. Introduction to astrochemistry, Vol. 614, chapter Chemistry of Molecular Clouds I: Gas Phase Processes. Springer, 2017.
- [11] Tielens, A. G. G. M. Molecular astrophysics. Cambridge University Press, 2021.
- [12] Moore, M. H., Hudson, R. L., and Gerakines, P. A. Mid-and far-infrared spectroscopic studies of the influence of temperature, ultraviolet photolysis and ion irradiation on cosmic-type ices. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spec-

troscopy, Vol. 57, No. 4, pp. 843-858, 2001.

- [13] Prasad, S. S. and Tarafdar, S. P. UV radiation field inside dense clouds Its possible existence and chemical implications. *The Astrophysical Journal*, Vol. 267, pp. 603–609, 1983.
- [14] Cecchi-Pestellini, C. and Aiello, S. Cosmic ray induced photons in dense interstellar clouds. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, Vol. 258, No. 1, pp. 125–133, 09 1992.
- [15] Shen, C. J., Greenberg, J. M., Schutte, W. A., and van Dishoeck, E. F. Cosmic ray induced explosive chemical desorption in dense clouds. *Astronomy & Astrophysics*, Vol. 415, No. 1, pp. 203–215, 2004.
- [16] Tielens, A. G. G. M. and Hagen, W. Model calculations of the molecular composition of interstellar grain mantles. *Astronomy and Astrophysics*, Vol. 114, pp. 245–260, 1982.
- [17] Lee, H.-H., Bettens, R. P. A., and Herbst, E. Fractional abundances of molecules in dense interstellar clouds: A compendium of recent model results. *Astron. Astrophys. Suppl. Ser.*, Vol. 119, No. 1, pp. 111–114, 1996.
- [18] Stantcheva, T., Shematovich, V. I., and Herbst, E. On the master equation approach to diffusive grain-surface chemistry: The H, O, CO system. A&A, Vol. 391, No. 3, pp. 1069–1080, 2002.
- [19] Iqbal, W., Acharyya, K., and Herbst, E. Kinetic monte carlo studies of H₂ formation on grain surfaces over a wide temperature range. *The Astrophysical Journal*, Vol. 751, No. 1, p. 58, 2012.
- [20] Biham, O., Furman, I., Pirronello, V., and Vidali, G. Master equation for hydrogen recombination on grain surfaces. *The Astrophysical Journal*, Vol. 553, No. 2, p. 595, 2001.
- [21] Hama, T. and Watanabe, N. Surface processes on interstellar amorphous solid water: Adsorption, diffusion, tunneling reactions, and nuclear-spin conversion. *Chemical reviews*, Vol. 113, No. 12, pp. 8783–8839, 2013.
- [22] Cuppen, H. M. and Herbst, E. Simulation of the formation and morphology of ice mantles on interstellar grains. *The Astrophysical Journal*, Vol. 668, No. 1, p. 294, 2007.
- [23] Oba, Y., Watanabe, N., Hama, T., Kuwahata, K., Hidaka, H., and Kouchi, A. Water formation through a quantum tunneling surface reaction, OH + H₂, at 10 K. *The Astrophysical Journal*, Vol. 749, No. 1, p. 67, 2012.
- [24] Oberg, K. I., Boogert, A. C. A., Pontoppidan, K. M., van den Broek, S., van Dishoeck,E. F., Bottinelli, S., Blake, G. A., and Evans, N. J. THE SPITZER ICE LEGACY: ICE

EVOLUTION FROM CORES TO PROTOSTARS. *The Astrophysical Journal*, Vol. 740, No. 2, p. 109, oct 2011.

- [25] Tielens, A. G. G. M. and Whittet, D. C. B. Ices in star forming regions, in Molecules in Astrophysics: Probe and Processes, ed. E. F. van Dishoeck (Dordrecht: Kluwer). *Symposium - International Astronomical Union*, Vol. 178, p. 45, 1997.
- [26] Charnley, S. B., Tielens, A. G. G. M., and Rodgers, S. D. Deuterated Methanol in the Orion Compact Ridge. *The Astrophysical Journal*, Vol. 482, No. 2, p. L203, jun 1997.
- [27] Watanabe, N. and Kouchi, A. Efficient formation of formaldehyde and methanol by the addition of hydrogen atoms to CO in H₂O-CO ice at 10 K. *The Astrophysical Journal*, Vol. 571, No. 2, p. L173, 2002.
- [28] Watanabe, N., Nagaoka, A., Shiraki, T., and Kouchi, A. Hydrogenation of CO on pure solid CO and CO-H₂O mixed ice. *The Astrophysical Journal*, Vol. 616, No. 1, p. 638, 2004.
- [29] Ball, J. A., Gottlieb, C. A., Lilley, A. E., and Radford, H. E. Detection of methyl alcohol in Sagittarius. *The Astrophysical Journal*, Vol. 162, p. L203, 1970.
- [30] Solomon, P. M., Jefferts, K. B., Penzias, A. A., and Wilson, R. W. Detection of millimeter emission lines from interstellar methyl cyanide. *The Astrophysical Journal*, Vol. 168, p. L107, 1971.
- [31] Jørgensen, J. K., Belloche, A., and Garrod, R. T. Astrochemistry during the formation of stars. *Annual Review of Astronomy and Astrophysics*, Vol. 58, pp. 727–778, 2020.
- [32] Öberg, K. I., van der Marel, N., Kristensen, L. E., and van Dishoeck, E. F. COMPLEX MOLECULES TOWARD LOW-MASS PROTOSTARS: THE SERPENS CORE. *The Astrophysical Journal*, Vol. 740, No. 1, p. 14, sep 2011.
- [33] Charnley, S. B. Hot core chemistry. Astrophysics and Space Science, Vol. 224, No. 1, pp. 251–254, 1995.
- [34] Geppert, W. D., Hamberg, M., Thomas, R. D., Österdahl, F., Hellberg, F., Zhaunerchyk, V., Ehlerding, A., Millar, T. J., Roberts, H., Semaniak, J., et al. Dissociative recombination of protonated methanol. *Faraday discussions*, Vol. 133, pp. 177–190, 2006.
- [35] Garrod, R. T., Weaver, S. L. W., and Herbst, E. Complex chemistry in star-forming regions: An expanded gas-grain warm-up chemical model. *The Astrophysical Journal*, Vol. 682, No. 1, p. 283, 2008.
- [36] Garrod, R. T. and Herbst, E. Formation of methyl formate and other organic species in the warm-up phase of hot molecular cores. *Astronomy & Astrophysics*, Vol. 457, No. 3, pp. 927–936, 2006.

- [37] Öberg, K. I., Bottinelli, S., Jørgensen, J. K., and van Dishoeck, E. F. A cold complex chemistry toward the low-mass protostar B1-b: evidence for complex molecule production in ices. *The Astrophysical Journal*, Vol. 716, No. 1, p. 825, 2010.
- [38] Bacmann, A., Taquet, V., Faure, A., Kahane, C., and Ceccarelli, C. Detection of complex organic molecules in a prestellar core: a new challenge for astrochemical models. *Astronomy & Astrophysics*, Vol. 541, p. L12, 2012.
- [39] Cernicharo, J., Marcelino, N., Roueff, E., Gerin, M., Jiménez-Escobar, A., and Muñoz Caro, G. M. Discovery of the methoxy radical, CH₃O, toward B1: dust grain and gas-phase chemistry in cold dark clouds. *The Astrophysical journal letters*, Vol. 759, No. 2, p. L43, 2012.
- [40] Vastel, C., Ceccarelli, C., Lefloch, B., and Bachiller, R. The origin of complex organic molecules in prestellar cores. *The Astrophysical Journal Letters*, Vol. 795, No. 1, p. L2, 2014.
- [41] Jiménez-Serra, I., Vasyunin, A. I., Caselli, P., Marcelino, N., Billot, N., Viti, S., Testi, L., Vastel, C., Lefloch, B., and Bachiller, R. The spatial distribution of complex organic molecules in the L1544 pre-stellar core. *The Astrophysical Journal Letters*, Vol. 830, No. 1, p. L6, 2016.
- [42] Soma, T., Sakai, N., Watanabe, Y., and Yamamoto, S. Complex Organic Molecules in Taurus Molecular Cloud-1. *The Astrophysical Journal*, Vol. 854, No. 2, p. 116, 2018.
- [43] Öberg, K. I., Boogert, A. C. A., Pontoppidan, K. M., Blake, G. A., Evans, N. J., Lahuis, F., and van Dishoeck, E. F. The c2d spitzer spectroscopic survey of ices around low-mass young stellar objects. iii. CH₄. *The Astrophysical Journal*, Vol. 678, No. 2, p. 1032, 2008.
- [44] Garrod, R. T., Wakelam, V., and Herbst, E. Non-thermal desorption from interstellar dust grains via exothermic surface reactions. *Astronomy & Astrophysics*, Vol. 467, No. 3, pp. 1103–1115, 2007.
- [45] Dartois, E., Augé, B., Boduch, P., Brunetto, R., Chabot, M., Domaracka, A., Ding, J. J., Kamalou, O., Lv, X. Y., Rothard, H., et al. Heavy ion irradiation of crystalline water ice-Cosmic ray amorphisation cross-section and sputtering yield. *Astronomy & Astrophysics*, Vol. 576, p. A125, 2015.
- [46] Oba, Y., Tomaru, T., Lamberts, T., Kouchi, A., and Watanabe, N. An infrared measurement of chemical desorption from interstellar ice analogues. *Nature Astronomy*, Vol. 2, No. 3, pp. 228–232, 2018.
- [47] Manigand, S., Jørgensen, J. K., Calcutt, H., Müller, H. S. P., Ligterink, N. F. W., Coutens, A., Drozdovskaya, M. N., van Dishoeck, E. F., and Wampfler, S. F. The

ALMA-PILS survey: inventory of complex organic molecules towards IRAS 16293–2422 A. *Astronomy & Astrophysics*, Vol. 635, p. A48, 2020.

- [48] Taquet, V., López-Sepulcre, A., Ceccarelli, C., Neri, R., Kahane, C., and Charnley, S. B,. Constraining the abundances of complex organics in the inner regions of solar-type protostars. *The Astrophysical Journal*, Vol. 804, No. 2, p. 81, 2015.
- [49] Coutens, A., Persson, M. V., Jørgensen, J. K., Wampfler, S. F., and Lykke, J. M. Detection of glycolaldehyde toward the solar-type protostar NGC 1333 IRAS2A. *Astronomy* & *Astrophysics*, Vol. 576, p. A5, 2015.
- [50] Rivilla, V. M., Beltrán, M. T., Cesaroni, R., Fontani, F., Codella, C., and Zhang, Q. Formation of ethylene glycol and other complex organic molecules in star-forming regions. *Astronomy & Astrophysics*, Vol. 598, p. A59, 2017.
- [51] Tercero, B., Cuadrado, S., López, A., Brouillet, N., Despois, D., and Cernicharo, J. Chemical segregation of complex organic O-bearing species in Orion KL. Astronomy & Astrophysics, Vol. 620, p. L6, 2018.
- [52] Bizzocchi, L., Caselli, P., Spezzano, S., and Leonardo, E. Deuterated methanol in the pre-stellar core L1544. Astronomy & Astrophysics, Vol. 569, p. A27, 2014.
- [53] Watanabe, N., Mouri, O., Nagaoka, A., Chigai, T., Kouchi, A., and Pirronello, V. Laboratory simulation of competition between hydrogenation and photolysis in the chemical evolution of H₂O-CO ice mixtures. *The Astrophysical Journal*, Vol. 668, No. 2, p. 1001, 2007.
- [54] Öberg, K. I. Photochemistry and astrochemistry: Photochemical pathways to interstellar complex organic molecules. *Chemical Reviews*, Vol. 116, No. 17, pp. 9631–9663, 2016.
- [55] Ewing, G. E., Thompson, W. E., and Pimentel, G. C. Infrared detection of the formyl radical HCO. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 32, No. 3, pp. 927–932, 1960.
- [56] Pirim, C. and Krim, L. A neon-matrix isolation study of the reaction of non-energetic H-atoms with CO molecules at 3 K. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 13, No. 43, pp. 19454–19459, 2011.
- [57] Butscher, T., Duvernay, F., Theule, P., Danger, G., Carissan, Y., Hagebaum-Reignier, D., and Chiavassa, T. Formation mechanism of glycolaldehyde and ethylene glycol in astrophysical ices from HCO[•] and [•]CH₂OH recombination: an experimental study. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, Vol. 453, No. 2, pp. 1587–1596, 2015.
- [58] Jones, B. M. and Kaiser, R. I. Application of reflectron time-of-flight mass spectroscopy in the analysis of astrophysically relevant ices exposed to ionization radiation: Methane (CH₄) and D4-methane (CD₄) as a case study. *The Journal of Physical Chemistry*

Letters, Vol. 4, No. 11, pp. 1965–1971, 2013.

- [59] Paardekooper, D. M., Bossa, J.-B., and Linnartz, H. Laser desorption time-of-flight mass spectrometry of vacuum UV photo-processed methanol ice. A&A, Vol. 592, p. A67, 2016.
- [60] Yocum, K. M., Milam, S. N., Gerakines, P. A., and Weaver, S. L. W. Sublimation of Laboratory Ices Millimeter/Submillimeter Experiment (SubLIME): Structure-specific Identifications of Products from UV-photolyzed Methanol Ice. *The Astrophysical Journal*, Vol. 913, No. 1, p. 61, 2021.
- [61] Laura I Tenelanda-Osorio, Alexis Bouquet, Thomas Javelle, Olivier Mousis, Fabrice Duvernay, and Grégoire Danger. Effect of the UV dose on the formation of complex organic molecules in astrophysical ices: irradiation of methanol ices at 20 K and 80 K. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, Vol. 515, No. 4, pp. 5009–5017, 2022.
- [62] Han, S-J., Lee, C.-W., Hwang, C.-H, Lee, K.-H., Yang, M. C., and Kang, H. Spectrometer for the Study of Angle-and Energy-Resolved Reactive Ion Scattering at Surfaces. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, Vol. 22, No. 8, pp. 883–888, 2001.
- [63] Kang, H. Reactive ion scattering of low energy Cs⁺ from surfaces. a technique for surface molecular analysis. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, Vol. 32, No. 2, pp. 389–398, 2011.
- [64] Ishibashi, A., Hidaka, H., Oba, Y., Kouchi, A., and Watanabe, N. Efficient formation pathway of methyl formate: the role of OH radicals on ice dust. *The Astrophysical Journal Letters*, Vol. 921, No. 1, p. L13, 2021.
- [65] Bauschlicher Jr, C. W., Langhoff, S. R., and Walch, S. P. Theoretical study of the bond dissociation energies of methanol. *The Journal of chemical physics*, Vol. 96, No. 1, pp. 450–454, 1992.
- [66] Tachikawa, H. Ionization dynamics of water dimer on ice surface. *Surface Science*, Vol. 647, pp. 1–7, 2016.
- [67] Tomoda, S., Achiba, Y., and Kimura, K. Photoelectron spectrum of the water dimer. *Chemical Physics Letters*, Vol. 87, No. 2, pp. 197–200, 1982.
- [68] Watanabe, N., Sameera, W. M. C., Hidaka, H., Miyazaki, A., and Kouchi, A. Ultraviolet-photon exposure stimulates negative current conductivity in amorphous ice below 50 K. *Chemical physics letters*, Vol. 737, p. 136820, 2019.
- [69] Hidaka, H., Watanabe, M., Kouchi, A., and Watanabe, N. REACTION ROUTES IN THE CO-H₂CO-dn-CH₃OH-dm SYSTEM CLARIFIED FROM H (D) EXPOSURE OF SOLID FORMALDEHYDE AT LOW TEMPERATURES. *The Astrophysical*

Journal, Vol. 702, No. 1, p. 291, 2009.

- [70] Brown, R. D., Crofts, J. G., Gardner, F. F., Godfrey, P. D., Robinson, B. J., and Whiteoak, J. B. Discovery of interstellar methyl formate. *The Astrophysical Journal*, Vol. 197, pp. L29–L31, 1975.
- [71] Bottinelli, S., Ceccarelli, C., Williams, J. P., and Lefloch, B. Hot corinos in NGC 1333-IRAS4B and IRAS2A. A&A, Vol. 463, No. 2, pp. 601–610, 2007.
- [72] Arce, H. G., Santiago-García, J., Jørgensen, J. K., Tafalla, M., and Bachiller, R. Complex Molecules in the L1157 Molecular Outflow. *The Astrophysical Journal*, Vol. 681, No. 1, p. L21, jun 2008.
- [73] Herbst, E. and van Dishoeck, E. F. Complex Organic Interstellar Molecules. Annual Review of Astronomy and Astrophysics, Vol. 47, No. 1, pp. 427–480, 2009.
- [74] Millar, T. J., Herbst, E., and Charnley, S. B. The formation of oxygen-containing organic molecules in the Orion compact ridge. *The Astrophysical Journal*, Vol. 369, pp. 147–156, 1991.
- [75] Horn, A., Møllendal, H., Sekiguchi, O., Uggerud, E., Roberts, H., Herbst, E., Viggiano, A. A., and Fridgen, T. D. The gas-phase formation of methyl formate in hot molecular cores. *The Astrophysical Journal*, Vol. 611, No. 1, p. 605, 2004.
- [76] Taquet, V., Wirström, E. S., and Charnley, S. B. FORMATION AND RECONDENSA-TION OF COMPLEX ORGANIC MOLECULES DURING PROTOSTELLAR LU-MINOSITY OUTBURSTS. *The Astrophysical Journal*, Vol. 821, No. 1, p. 46, apr 2016.
- [77] Balucani, N., Ceccarelli, C., and Taquet, V. Formation of complex organic molecules in cold objects: the role of gas-phase reactions. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society: Letters*, Vol. 449, No. 1, pp. L16–L20, 2015.
- [78] Chang, Q. and Herbst, E. UNIFIED MICROSCOPIC-MACROSCOPIC MONTE CARLO SIMULATIONS OF COMPLEX ORGANIC MOLECULE CHEMISTRY IN COLD CORES. *The Astrophysical Journal*, Vol. 819, No. 2, p. 145, mar 2016.
- [79] Shingledecker, C. N., Tennis, J., Le Gal, R., and Herbst, E. On Cosmic-Ray-driven Grain Chemistry in Cold Core Models. *The Astrophysical Journal*, Vol. 861, No. 1, p. 20, jun 2018.
- [80] Jin, M. and Garrod, R. T. Formation of Complex Organic Molecules in Cold Interstellar Environments through Nondiffusive Grain-surface and Ice-mantle Chemistry. *The Astrophysical Journal Supplement Series*, Vol. 249, No. 2, p. 26, aug 2020.
- [81] Öberg, K. I., Garrod, R. T., van Dishoeck, E. F., and Linnartz, H. Formation rates of complex organics in UV irradiated CH₃OH-rich ices* I. Experiments. *A&A*, Vol.
504, No. 3, pp. 891–913, 2009.

- [82] Yang, Y.-L., Sakai, N., Zhang, Y., Murillo, N. M., Zhang, Z. E., Higuchi, A. E., Zeng, S., López-Sepulcre, A., Yamamoto, S., Lefloch, B., et al. The Perseus ALMA Chemistry Survey (PEACHES). I. The Complex Organic Molecules in Perseus Embedded Protostars. *The Astrophysical Journal*, Vol. 910, No. 1, p. 20, mar 2021.
- [83] Chuang, K.-J., Fedoseev, G., Qasim, D., Ioppolo, S., van Dishoeck, E. F., and Linnartz,
 H. Production of complex organic molecules: H-atom addition versus UV irradiation.
 Monthly Notices of the Royal Astronomical Society, Vol. 467, No. 3, pp. 2552–2565, 01 2017.
- [84] Cuppen, H. M., Walsh, C., Lamberts, T., Semenov, D., Garrod, R. T., Penteado, E. M., and Ioppolo, S. Grain surface models and data for astrochemistry. *Space Science Reviews*, Vol. 212, pp. 1–58, 2017.
- [85] Boogert, A. C. A., Gerakines, P. A., and Whittet, D. C. B. Observations of the icy universe. *Annual Review of Astronomy and Astrophysics*, Vol. 53, pp. 541–581, 2015.
- [86] Chu, L. E. U., Hodapp, K., and Boogert, A. Observations of the Onset of Complex Organic Molecule Formation in Interstellar Ices. *The Astrophysical Journal*, Vol. 904, No. 2, p. 86, 2020.
- [87] Perotti, G., Rocha, W. R. M., Jørgensen, J. K., Kristensen, L. E., Fraser, H. J., and Pontoppidan, K. M. Linking ice and gas in the serpens low-mass star-forming region. *Astronomy & Astrophysics*, Vol. 643, p. A48, 2020.
- [88] Kouchi, A., Tsuge, M., Hama, T., Niinomi, H., Nakatani, N., Shimonishi, T., Oba, Y., Kimura, Y., Sirono, S., Okuzumi, S, et al. Formation of chiral CO polyhedral crystals on icy interstellar grains. *Monthly notices of the royal astronomical society*, Vol. 505, No. 1, pp. 1530–1542, 2021.
- [89] Kouchi, A., Tsuge, M., Hama, T., Oba, Y., Okuzumi, S., Sirono, S., Momose, M., Nakatani, N., Furuya, K., Shimonishi, T., et al. Transmission electron microscopy study of the morphology of ices composed of H₂O, CO₂, and CO on refractory grains. *The Astrophysical Journal*, Vol. 918, No. 2, p. 45, 2021.
- [90] Motiyenko, R. A., Margul è s, L., Despois, D., and Guillemin, J.-C. Laboratory spectroscopy of methoxymethanol in the millimeter-wave range. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Vol. 20, pp. 5509–5516, 2018.
- [91] Burke, D. J., Puletti, F., Brown, W. A., Woods, P. M., Viti, S., and Slater, B. Glycolaldehyde, methyl formate and acetic acid adsorption and thermal desorption from interstellar ices. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, Vol. 447, No. 2, pp. 1444–1451, 2015.

- [92] Zhu, C., Frigge, R., Bergantini, A., Fortenberry, R. C., and Kaiser, R. I. Untangling the formation of methoxymethanol (CH₃OCH₂OH) and dimethyl peroxide (CH₃OOCH₃) in star-forming regions. *The Astrophysical Journal*, Vol. 881, No. 2, p. 156, 2019.
- [93] Xu, S. and Lin, M. C. Theoretical study on the kinetics for OH reactions with CH₃OH and C₂H₅OH. *Proceedings of the Combustion Institute*, Vol. 31, No. 1, pp. 159–166, 2007.
- [94] Shannon, R. J., Blitz, M. A., Goddard, A., and Heard, D. E. Accelerated chemistry in the reaction between the hydroxyl radical and methanol at interstellar temperatures facilitated by tunnelling. *Nature chemistry*, Vol. 5, No. 9, pp. 745–749, 2013.
- [95] Antiñolo, M., Agúndez, M., Jimenez, E., Ballesteros, B., Canosa, André, El Dib, G., Albaladejo, J., and Cernicharo, J. Reactivity of OH and CH₃OH between 22 and 64 K: modeling the gas phase production of CH₃O in Barnard 1b. *The Astrophysical Journal*, Vol. 823, No. 1, p. 25, 2016.
- [96] Tachikawa, H. Reaction mechanism of the radical isomerization from CH₃O to CH₂OH in frozen methanol. An ab initio MO and RRKM study. *Chemical physics letters*, Vol. 212, No. 1-2, pp. 27–31, 1993.
- [97] Cruz-Diaz, G. A., Muñoz Caro, G. M., Chen, Y.-J., and Yih, T.-S. Vacuum-UV spectroscopy of interstellar ice analogs-I. Absorption cross-sections of polar-ice molecules. *Astronomy & Astrophysics*, Vol. 562, p. A119, 2014.
- [98] Toth, L. M. and Johnston, H. S. Photolysis of dimethyl peroxide. *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 91, No. 6, pp. 1276–1282, 1969.
- [99] Jørgensen, J. K., Müller, H. S. P., Calcutt, H., Coutens, A., Drozdovskaya, M. N., Öberg, K. I., Persson, M. V., Taquet, V., van Dishoeck, E. F., and Wampfler, S. F. The ALMA-PILS survey: isotopic composition of oxygen-containing complex organic molecules toward IRAS 16293–2422B. *Astronomy & Astrophysics*, Vol. 620, p. A170, 2018.
- [100] McGuire, B. A., Shingledecker, C. N., Willis, E. R., Burkhardt, A. M., El-Abd, S., Motiyenko, R. A., Brogan, C. L., Hunter, T. R., Margulès, L., Guillemin, J.-C., et al. ALMA detection of interstellar methoxymethanol (CH₃OCH₂OH). *The Astrophysical Journal Letters*, Vol. 851, No. 2, p. L46, 2017.
- [101] El-Abd, S. J., Brogan, C. L., Hunter, T. R., Willis, E. R., Garrod, R. T., and McGuire,
 B. A. Interstellar Glycolaldehyde, Methyl Formate, and Acetic Acid. I. A Bimodal Abundance Pattern in Star-forming Regions. *The Astrophysical Journal*, Vol. 883, No. 2, p. 129, 2019.
- [102] Taquet, V., Ceccarelli, C., and Kahane, C. Multilayer modeling of porous grain surface

chemistry-I. The GRAINOBLE model. *Astronomy & Astrophysics*, Vol. 538, p. A42, 2012.

- [103] Song, L. and Kästner, J. Tunneling rate constants for $H_2CO + H$ on amorphous solid water surfaces. *The Astrophysical Journal*, Vol. 850, No. 2, p. 118, 2017.
- [104] Nagaoka, A., Watanabe, N., and Kouchi, A. HD substitution in interstellar solid methanol: a key route for D enrichment. *The Astrophysical Journal*, Vol. 624, No. 1, p. L29, 2005.
- [105] Nagaoka, A., Watanabe, N., and Kouchi, A. Effective rate constants for the surface reaction between solid methanol and deuterium atoms at 10 K. *The Journal of Physical Chemistry A*, Vol. 111, No. 16, pp. 3016–3028, 2007.
- [106] Sameera, W. M. C., Senevirathne, B., Andersson, S., Al-Lbadi, M., Hidaka, H., Kouchi, A., Nyman, G., and Watanabe, N. CH₃O radical binding on hexagonal water ice and amorphous solid water. *The Journal of Physical Chemistry A*, Vol. 125, No. 1, pp. 387–393, 2020.
- [107] Sameera, W. M. C., Jayaweera, P., Ishibashi, A., Hidaka, H., and Watanabe, N. A systematic mechanistic survey on the reactions between OH radical and CH₃OH on ices. Unpublished paper.
- [108] Gómez Martín, J. C., Caravan, R. L., Blitz, M. A., Heard, D. E., and Plane, J. M. C. Low temperature kinetics of the CH₃OH + OH reaction. *The Journal of Physical Chemistry A*, Vol. 118, No. 15, pp. 2693–2701, 2014.
- [109] Gao, L. G., Zheng, J., Fernández-Ramos, A., Truhlar, D. G., and Xu, X. Kinetics of the methanol reaction with OH at interstellar, atmospheric, and combustion temperatures. *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 140, No. 8, pp. 2906–2918, 2018.
- [110] Roncero, O., Zanchet, A., and Aguado, A. Low temperature reaction dynamics for CH₃OH + OH collisions on a new full dimensional potential energy surface. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 20, No. 40, pp. 25951–25958, 2018.
- [111] Nguyen, T. L., Ruscic, B., and Stanton, J. F. A master equation simulation for the 'OH + CH₃OH reaction. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 150, No. 8, p. 084105, 2019.
- [112] Ocaña, A. J., Blázquez, S., Potapov, A., Ballesteros, B., Canosa, A., Antiñolo, M., Vereecken, L., Albaladejo, J., and Jiménez, E. Gas-phase reactivity of CH₃OH toward OH at interstellar temperatures (11.7–177.5 K): Experimental and theoretical study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 21, No. 13, pp. 6942–6957, 2019.
- [113] del Mazo-Sevillano, P., Aguado, A., Jimenez, E., Suleimanov, Y. V., and Roncero, O. Quantum roaming in the complex-forming mechanism of the reactions of OH with

formaldehyde and methanol at low temperature and zero pressure: A ring polymer molecular dynamics approach. *The journal of physical chemistry letters*, Vol. 10, No. 8, pp. 1900–1907, 2019.

- [114] Canosa, A. Gas phase reaction kinetics of complex organic molecules at temperatures of the interstellar medium: The OH + CH₃OH case. *Proceedings of the International Astronomical Union*, Vol. 15, No. S350, p. 35 – 40, 2019.
- [115] Jara-Toro, R. A., Hernández, F. J., Taccone, R. A., Lane, S. I., and Pino, G. A. Water Catalysis of the Reaction between Methanol and OH at 294 K and the Atmospheric Implications. *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 56, No. 8, pp. 2166– 2170, 2017.
- [116] Chao, W., Jr-Min Lin, J., Takahashi, K., Tomas, A., Yu, L., Kajii, Y., Batut, S., Schoemaecker, C., and Fittschen, C. Water vapor does not catalyze the reaction between methanol and OH Radicals. *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 58, No. 15, pp. 5013–5017, 2019.
- [117] Wu, J., Gao, L. G., Varga, Z., Xu, X., Ren, W., and Truhlar, D. G. Water catalysis of the reaction of methanol with OH radical in the atmosphere is negligible. *Angewandte Chemie*, Vol. 132, No. 27, pp. 10918–10922, 2020.
- [118] Miyazaki, A., Watanabe, N., Sameera, W. M. C., Nakai, Y., Tsuge, M., Hama, T., Hidaka, H., and Kouchi, A. Photostimulated desorption of OH radicals from amorphous solid water: Evidence for the interaction of visible light with an OH-ice complex. *Physical Review A*, Vol. 102, No. 5, p. 052822, 2020.
- [119] Ferrero, S., Zamirri, L., Ceccarelli, C., Witzel, A., Rimola, A., and Ugliengo, P. Binding energies of interstellar molecules on crystalline and amorphous models of water ice by ab initio calculations. *The Astrophysical Journal*, Vol. 904, No. 1, p. 11, 2020.
- [120] Dawes, A., Mason, N. J., and Fraser, H. J. Using the C–O stretch to unravel the nature of hydrogen bonding in low-temperature solid methanol–water condensates. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 18, No. 2, pp. 1245–1257, 2016.
- [121] Mininni, C., Beltrán, M. T., Rivilla, V. M., Sánchez-Monge, A., Fontani, F., Möller, T., Cesaroni, R., Schilke, P., Viti, S., Jiménez-Serra, I., et al. The GUAPOS project: G31. 41+ 0.31 Unbiased ALMA sPectral Observational Survey-I. Isomers of C₂H₄O₂. *Astronomy & Astrophysics*, Vol. 644, p. A84, 2020.
- [122] Miyazaki, A., Tsuge, M., Hidaka, H., Nakai, Y., and Watanabe, N. Direct Determination of the Activation Energy for Diffusion of OH Radicals on Water Ice. *The Astrophysical Journal Letters*, Vol. 940, No. 1, p. L2, 2022.

- [123] Yabushita, A., Hama, T., and Kawasaki, M. Photochemical reaction processes during vacuum-ultraviolet irradiation of water ice. *Journal of Photochemistry and Photobiol*ogy C: Photochemistry Reviews, Vol. 16, pp. 46–61, 2013.
- [124] Mousavipour, S. H. and Homayoon, Z. Multichannel RRKM-TST and CVT rate constant calculations for reactions of CH₂OH or CH₃O with HO₂. *The Journal of Physical Chemistry A*, Vol. 115, No. 15, pp. 3291–3300, 2011.
- [125] Seif, A., Domingo, L. R., and Ahmadi, T. S. Calculation of the rate constants for hydrogen abstraction reactions by Hydroperoxyl radical from Methanol, and the investigation of stability of CH₃OH · HO₂ complex. *Computational and Theoretical Chemistry*, Vol. 1190, p. 113010, 2020.
- [126] Meana-Pañeda, R., Xu, X., Ma, H., and Truhlar, D. G. Computational kinetics by variational transition-state theory with semiclassical multidimensional tunneling: direct dynamics rate constants for the abstraction of H from CH₃OH by Triplet oxygen atoms. *The Journal of Physical Chemistry A*, Vol. 121, No. 8, pp. 1693–1707, 2017.
- [127] Moryl, J. E., Creasy, W. R., and Farrar, J. M. A low energy crossed beam study of the proton transfer reactions of H₃O⁺ with CH₃OH and C₂H₅OH. *The Journal of chemical physics*, Vol. 82, No. 5, pp. 2244–2257, 1985.
- [128] Mallick, S., Kumar, A., and Kumar, P. Revisiting the reaction energetics of the $CH_3O^{\cdot} + O_2 (^{3}\Sigma^{-})$ reaction: the crucial role of post-CCSD (T) corrections. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 21, No. 12, pp. 6559–6565, 2019.
- [129] Mallick, S., Kumar, A., Mishra, B. K., and Kumar, P. Influence of water on the $CH_3O + O_2 \longrightarrow CH_2O + HO_2$ reaction. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 21, No. 28, pp. 15734–15741, 2019.
- [130] Vizhin, V. V., Molin, Y. N., Petrov, A. K., and Sorokin, A. R. Investigations of multiphoton selective dissociation of (CH₃)₂O in the field of a pulsed CO₂ laser. *Applied physics*, Vol. 17, pp. 385–391, 1978.
- [131] Tsang, W. and Hampson, R. F. Chemical kinetic data base for combustion chemistry. Part I. Methane and related compounds. *Journal of physical and chemical reference data*, Vol. 15, No. 3, pp. 1087–1279, 1986.
- [132] Assaf, E., Schoemaecker, C., Vereecken, L., and Fittschen, C. The reaction of fluorine atoms with methanol: yield of CH₃O/CH₂OH and rate constant of the reactions CH₃O+CH₃O and CH₃O + HO₂. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Vol. 20, pp. 10660–10670, 2018.
- [133] Schocker, A., Uetake, M., Kanno, N., Koshi, M., and Tonokura, K. Kinetics and Rate Constants of the Reaction $CH_2OH + O_2 \longrightarrow CH_2O + HO_2$ in the Temperature Range of 236- 600 K. *The Journal of Physical Chemistry A*, Vol. 111, No. 29, pp. 6622–6627,

2007.

[134] Dash, M. R. and Ali, M. A. Effect of a single water molecule on 'CH₂OH + ³O₂ reaction under atmospheric and combustion conditions. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 24, No. 3, pp. 1510–1519, 2022.

謝辞

本論文の執筆にあたって、多くの方々にご協力いただきました.指導教官である、北海 道大学低温科学研究所の渡部直樹 教授には,多数のご助言,研究の進め方のご指導など, 数多くのことをご教授頂きました.深く感謝の意を表します.北海道大学低温科学研究所 の日高宏 助教には、実験における念密な議論、および装置の設計をする上での考え方な どを直接ご指導いただき、さらには研究を進めるにあたって様々な相談に乗っていただ きました. 深く感謝を申し上げます. 北海道大学低温科学研究所の大場康弘 准教授には, 論文執筆を進めていく上でさまざまなご意見をいただきました.また,研究生活を支えて くださいました,北海道大学低温科学研究所の香内晃 名誉教授,木村勇気 准教授,羽馬 哲也 助教(現東京大学准教授),柘植雅士 助教, Arnold Gucsik 特任准教授, W. M. C. Sameera 特任助教(現 University of Colombo, Senior Lecturer -Grade I), 山崎智也 特任助 教, Thanh Honag Phuong Nguyen 博士研究員,北島謙正 博士研究員(現科学技術・学術 政策研究所 研究員), 勝野弘康 博士研究員, 中埜夕希 博士研究員, 谷口玲子 秘書, 平川 靜 技術補佐員,同じ学生という立場で研究生活を共にした,宮崎彩音さん,都丸拓斗さ ん,波吉敏信さん,屋嶋悠河さん,感謝を申し上げます.また,研究においてさまざまな 相談に乗っていただいた,理化学研究所の中井陽一 専任研究員に深く感謝の意を表しま す. さらに、本研究では様々な部品の作成を低温研技術部に依頼しており、北海道大学低 温科学研究所技術部の皆様には御礼申し上げます.ご多忙の中、本論文の審査員を引き受 けて頂いた北海道大学低温科学研究所の佐崎元 教授には深く感謝の意を表します.

また,学部生の時に大学院に進むきっかけを作ってくださった,学習院大学理学部物理 学科の荒川一郎 教授,山川紘一郎 助教(現日本原子力研究開発機構 研究副主幹),当時博 士学生であった,嶋崎陽一 氏,杉本建 氏に,深く感謝を申し上げます.

本研究は上記の方々のみならず,様々な方のご理解,ご協力なしには完成致しませんで した.改めて厚く御礼申し上げます.