



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
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第15274号
Issue Date	2023-03-23
DOI	https://doi.org/10.14943/doctoral.k15274
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/91560
Type	doctoral thesis
File Information	Atsuki_Ishibashi.pdf



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を持たれている。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合として興味を持たれている。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 → HCO → H₂CO → CH₃O and/or CH₂OH → CH₃OH) 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 CH₃O 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 + CH₃O → 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 ($\sim 1 \times 10^{11}$ 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。

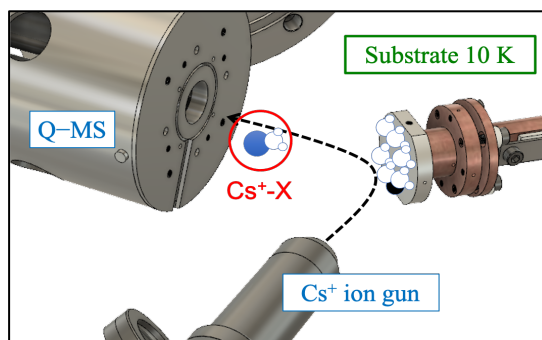


図 1. Cs^+ イオンピックアップ法 の概念図.

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、 H_2O 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、 H_2O 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 ラジカルと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 CH_3O と CH_2OH 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 ($\text{CH}_3\text{O}/\text{CH}_2\text{OH}$) = 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	結果と考察	40
3.3.1	UV 照射前後における ASW 上に吸着した CH_3OH 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 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH}$ 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	$\text{CH}_3\text{O}/\text{CH}_2\text{OH}$ 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 $[\text{OH}]_0$ 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
第 5 章	総括	89
参考文献		91
謝辞		105

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、シリケート (Mg_2SiO_4) 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 H_2 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 H_2 分子である。ちなみに、大気の数密度は 10^{19} 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、 10^6 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 10^7 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

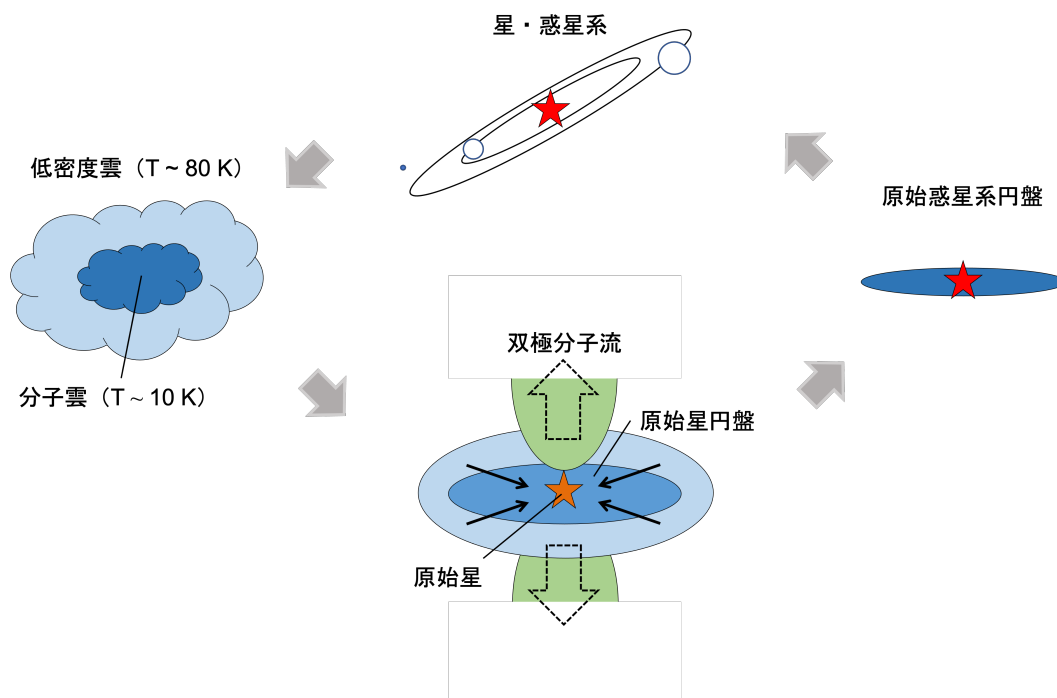


図 1.1 分子雲から始まる天体進化の模式図.

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たことから、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。

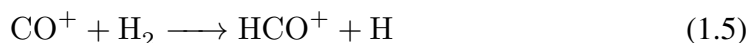
分子雲は星間空間の中では高密度な領域であるが、化学反応という観点から考えると非常に希薄である。すなわち、星間分子雲は化学反応にとって非常に希薄かつ非常に低温（ ~ 10 K）という環境であり、一般に温度が高いほど起こりやすいアレニウス型の化学反応（反応障壁を超えて生じる反応）が生じるには、きわめて不利な条件である。それにも

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



- イオン-分子反応



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， H_2 ， H_2O や CH_3OH 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．

表 1.1 分子雲（TMC-1）における気相分子の H_2 に対する存在度 [11].

分子種	存在量比 ($/[\text{H}_2]$)
H_2	1
CO	8×10^{-5}
O_2	$< 7.7 \times 10^{-8}$
OH	3.0×10^{-7}
H_2O	$< 7.0 \times 10^{-8}$
C_2	5.0×10^{-8}
CN	3×10^{-10}
CH	1.6×10^{-8}
NH_3	2.0×10^{-8}
H_2CO	5.0×10^{-8}
CH_3OH	3.0×10^{-9}
HCOOH	2.0×10^{-10}

表 1.2 星間塵から検出された分子の H_2O に対する存在量 [11].

分子種	分子雲 (Elias 16)	大質量原始星 (Elias 29)	小質量原始星 (W33A)	彗星
H_2O	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_3OH	10	30	18	2.4
H_2CO	-	-	6	1.1
HCOOH	< 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 ($10^3\text{--}10^4\text{ cm}^{-2}\text{ s}^{-1}$) 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} (H_2 分子は 10^4 cm^{-3}) であり [16–18], フラックスは $\sim 10^4\text{ cm}^{-2}\text{ s}^{-1}$ 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 $1.3 \times 10^{-9}\text{ cm}^2$ 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].



これらの反応による H_2O 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 H_2O 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 H_2O 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

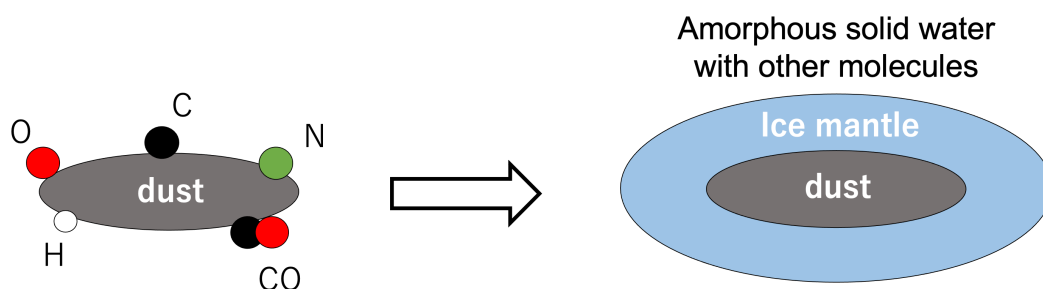
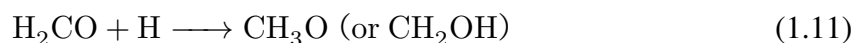


図 1.2 星間塵（ケイ酸塩などの鉱物微粒子）上に吸着した原子や分子が、表面反応で氷マントルを形成する様子を表した模式図。

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 CH_3OH や H_2CO 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。 CH_3OH および H_2CO 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 $\sim 2000\text{ K}$ と大きいため、実際にこの反応経路で H_2CO および CH_3OH 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 H_2 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]。



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、 10 K 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、 CH_3OH 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 CH_3OH 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を持たれている [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、 CH_3OH 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、 HCOOCH_3 , CH_3OCH_3 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, $\text{CH}_3\text{OH}_2^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}$). 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, $\text{CH}_3 + \text{OH} + \text{H}$ 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, CH_3OH は, $\text{CH}_3 + \text{OH}$, $\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}$, および $\text{CH}_3\text{O} + \text{H}$ 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, CH_3O と CH_3 から CH_3OCH_3 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かの難点がある.

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_3OH を 100 としたときの存在量.

	Hot Corino			Hot Core			Molecular cloud	
	II6293B ^a	II6293A ^b	IRAS 2A ^c	Orion (MF) ^d	Orion (ET) ^e	Sgr B2(N2) ^f	TMC-1 ^g	L1544 ^h
CH_3OH	100	100	100	100	100	100	100	100
CH_3CHO	1.2	0.027				1.1	7.7	5.1
CH_3OCH_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
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	2.3	0.61	1.5	0.37	2.0	5.0		
HCOCH_2OH	0.34	0.010	0.071	< 0.0093	< 0.0093	0.33		
$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OH}$	1.4	< 2.1		1.4	6.2	< 1.7		
$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	0.99	< 0.071	0.35	< 0.028	0.10			
CH_3COOH	0.028	0.035		< 0.037	0.062	< 0.05		
CH_3COCH_3	0.17	0.18		0.046	0.086	1.0		
HCOOH	0.56	0.10		0.028	0.031		6.7	0.79
NH_2CHO	0.10	0.015	0.48			8.8		< 0.021
CH_3CN	0.40		0.30			5.5	50	
CH_3NC	0.0020					0.025		< 0.025
HNCO	0.37	0.12				5.0		

Note

a: IRAS 16293-2422B [31], *b*: IRAS 16293-2422A [47], *c*: NGC 1333 IRAS 2A [48–50], *d*: Orion KL (HCOOCH_3 peak region) [51], *e*: Orion KL ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 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い、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

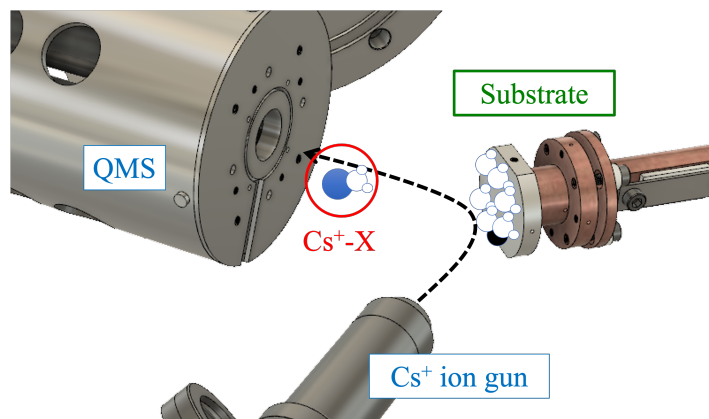
Cs⁺ イオンピックアップ法と実験装置

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 ($\sim 1 \times 10^{11}$ 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

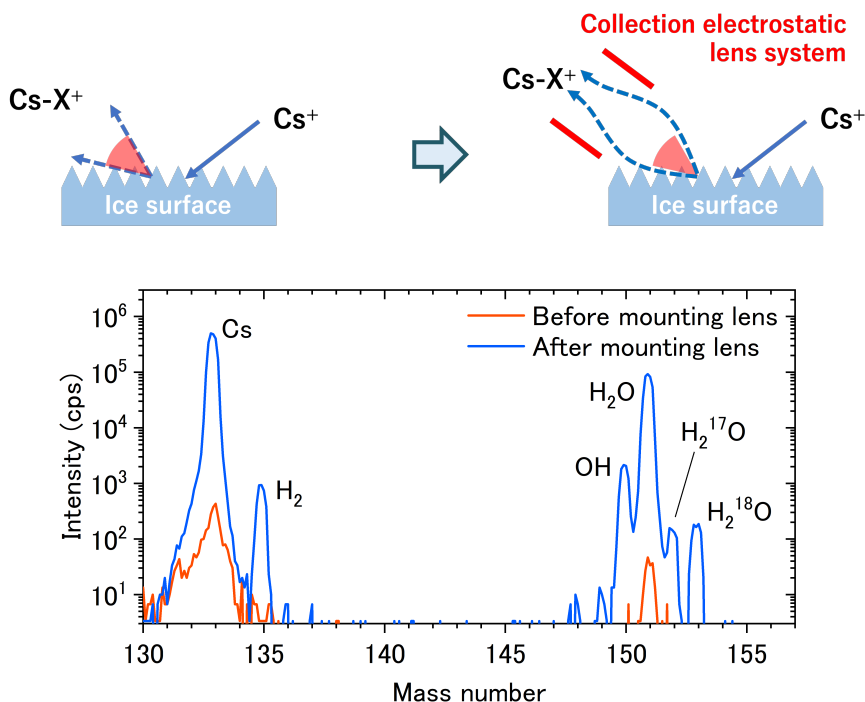


図 2.2 上：氷表面における高感度分析のために施した改良の模式図，下：イオン捕集用静電レンズシステムの導入前（赤），後（青）の氷表面のピックアップスペクトル。 H_2O のシグナル強度（Mass 151）で比較するとおよそ 10^3 倍の感度上昇に成功した。

が破壊されて形成したものではない。実際に，結合解離エネルギーが H_2O より小さい， CH_3OH [65] のピックアップ実験では， CH_3 ラジカルなどの解離片は検出されていない（後述の第 3 章 3.A.1 参照）。Tachikawa の理論計算では，氷表面上に H_2O 二量体イオン $(\text{H}_2\text{O})_2^+$ が吸着した状態で存在すると，速やかに $\text{H}_2\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}$ の反応を生じることが示されている [66]。H のイオン化エネルギー（13.6 eV）が， H_2O 二量体のイオン化エネルギーより大きい [67] ことを考えると，氷表面に吸着した H^+ 不純物イオンは H_2O 二量体と電荷移行反応を生ずる可能性があり，その場合，上記の反応によって氷表面に OH ラジカルが生成されることとなる。このように， Cs^+ イオン源で発生する不純物イオンは，氷表面で生じるその他のさまざまな反応にも寄与する可能性が考えられるため，除去する必要がある。

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

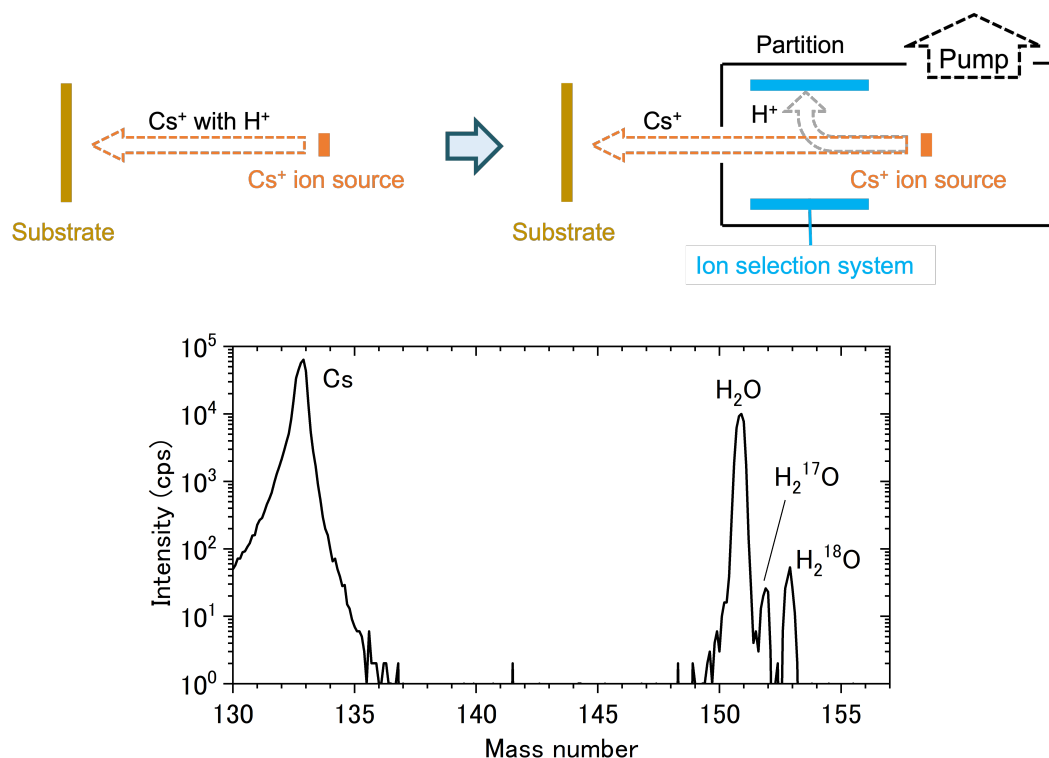


図 2.3 上：Cs⁺ イオン源にて発生する汚染物を除去するための改良の模式図，下：Cs⁺ イオンビームに含有する H⁺ などの不純物イオンを除去する改良を施した後の，氷表面のピックアップスペクトル．OH ラジカルに由来するシグナル（Mass 150）がほとんど検出されていない。

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、 $\sim 60^\circ\text{C}$ で 1-2 週間程度マイルドバークすることで、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（バーク温度が $\sim 60^\circ\text{C}$ の理由は本章 2.3.1 参照）。マイルドバークは、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）の水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。

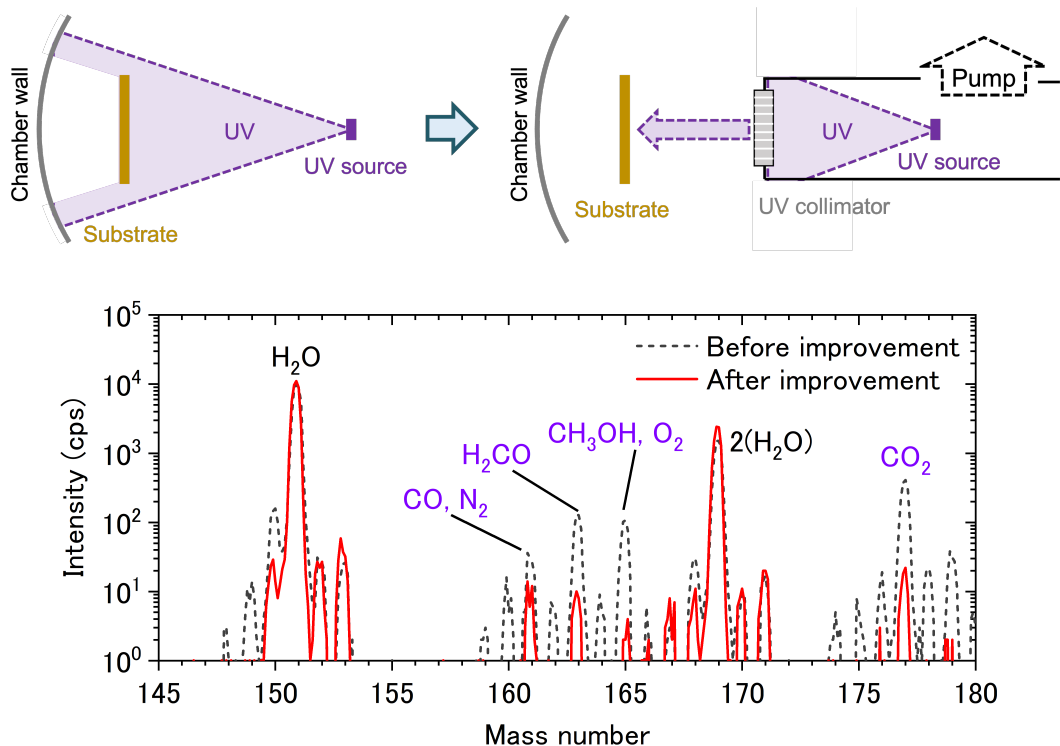


図 2.4 上：UV によって発生する汚染物の影響を抑制するための改良の模式図，下：UV 照射により生じる汚染物に対する改良前後における，UV 照射後の水表面のピックアップスペクトル。改良前（黒破線）：UV フルエンス $\sim 7.5 \times 10^{15} \text{ photons cm}^{-2}$ （フラックス $\sim 2.5 \times 10^{13} \text{ photons cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ [68]）で 5 min 照射，改良後（赤実線）：UV フルエンス $\sim 3.2 \times 10^{16} \text{ photons cm}^{-2}$ （フラックス $\sim 6 \times 10^{12} \text{ photons cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ [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

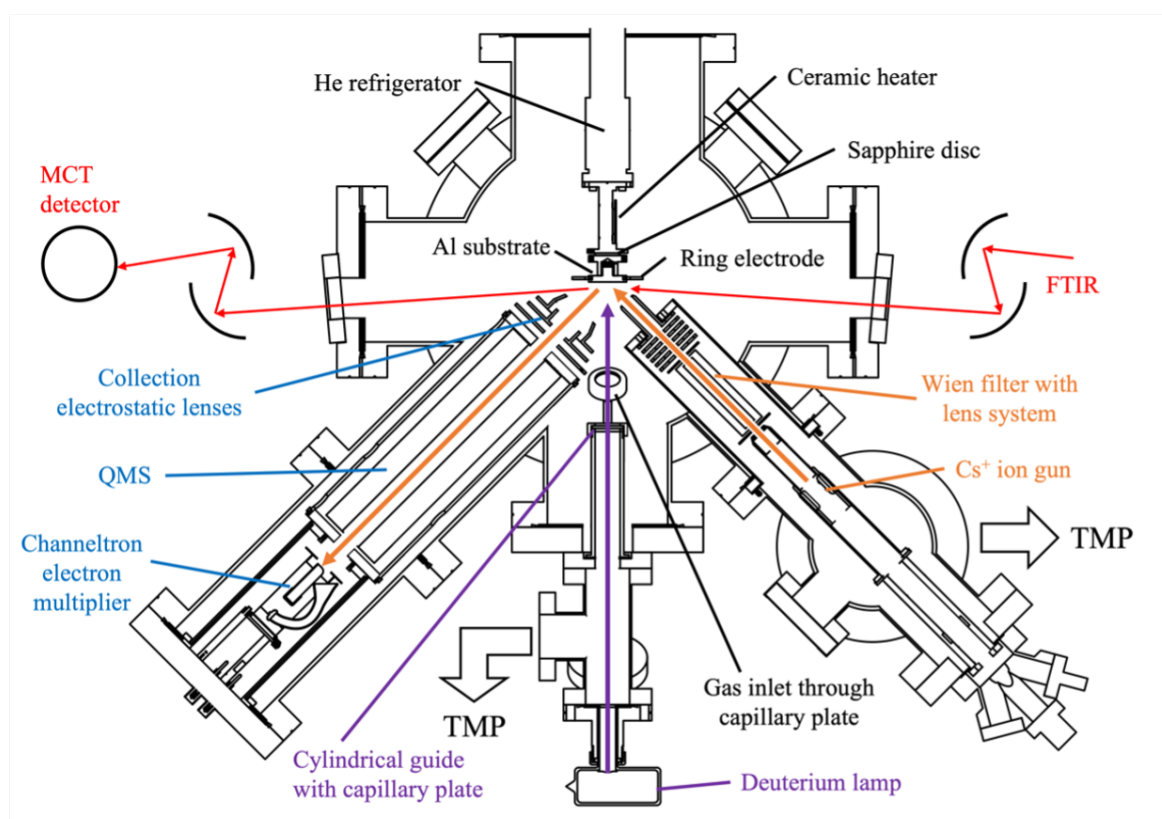


図 2.5 Cs^+ イオンピックアップ実験装置の模式図, オレンジ矢印: Cs^+ イオンビーム, 紫矢印: UV 光, 赤矢印: 赤外線ビーム.

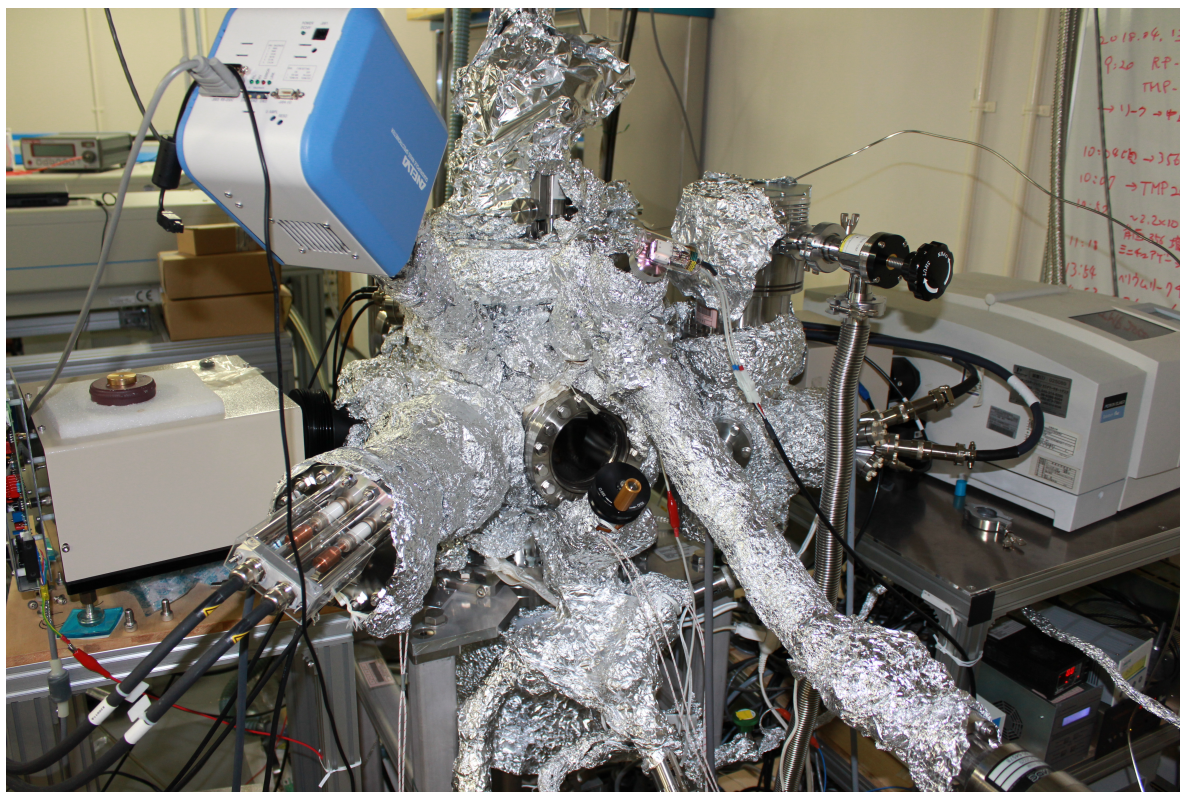


図 2.6 Cs⁺ イオンピックアップ実験装置の外観.

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、基板側は電氣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 320 K 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、基板の電氣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、サファイアディスク、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 $\sim 60^{\circ}\text{C}$ の理由は、このインジウム箔の耐熱温度が高くな

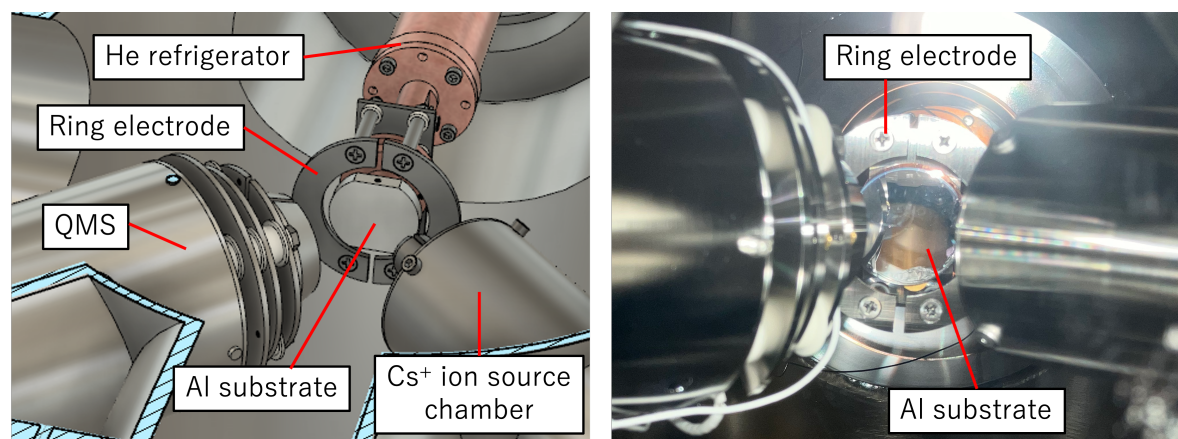


図 2.7 左：メインチャンバーに設置されている基板周辺の模式図．右：実際の写真

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氣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ترون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．

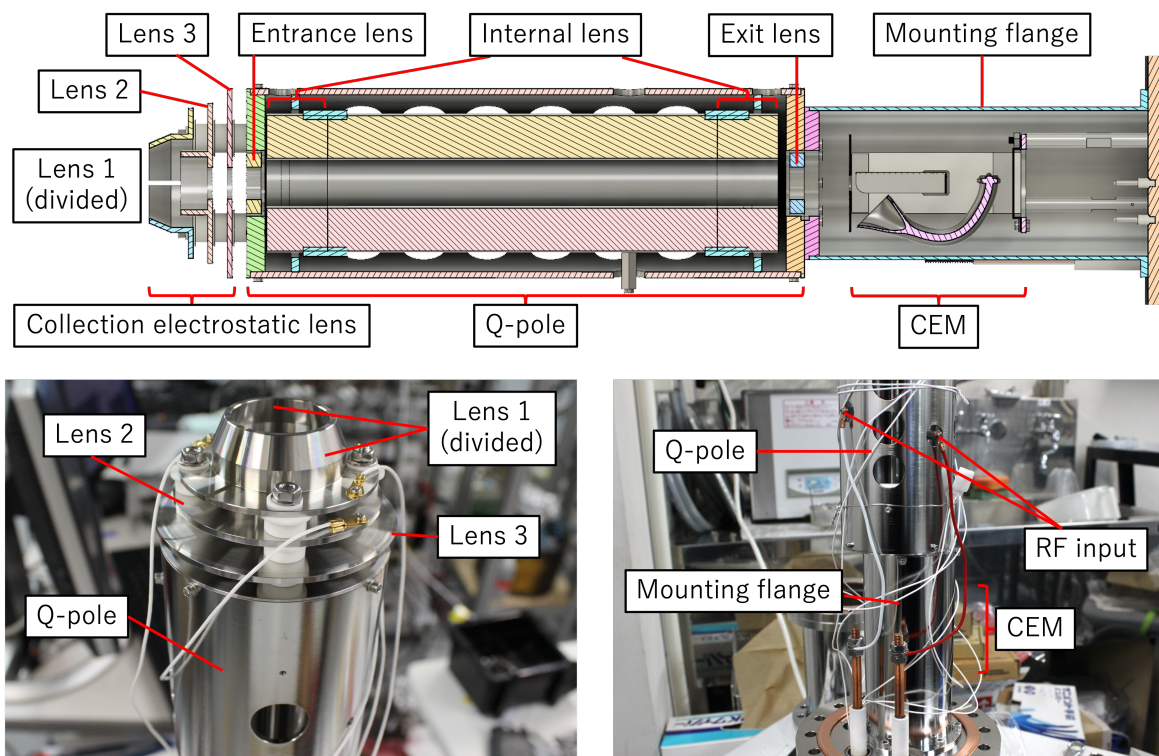


図 2.8 上：QMS の模式図，下：実際の写真

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 ($\sim 20 \text{ V}$) 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持つエネルギーが数 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 ($\sim 20 \text{ V}$) 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对称の関係にある。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 $6 \times 10^{-8} \text{ Pa}$ 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 ($v = \sqrt{2E_{\text{ion}}/m}$: E_{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 E_{ion} 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, $70 \times 10 \times 1 \text{ (mm)}$), 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 ^{87}Rb (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对ずつと、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对設置されている。

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

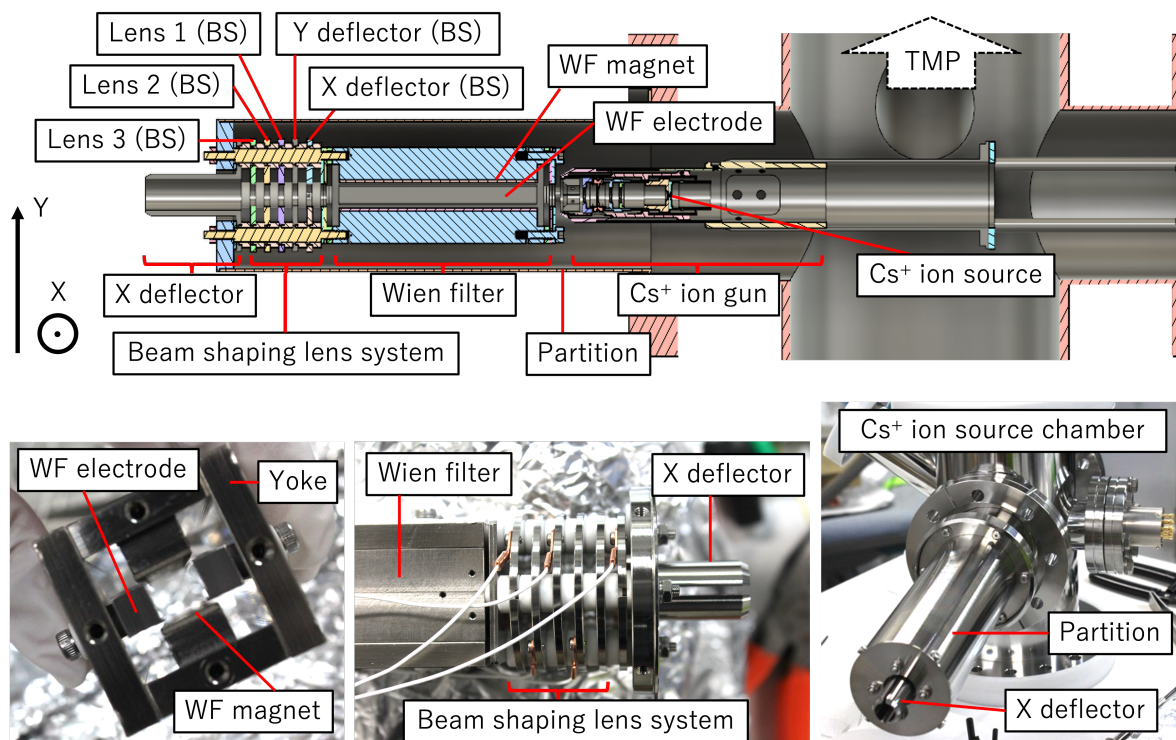


図 2.9 上：Cs⁺ イオン源チャンバーの模式図。下：実際の写真

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氣的に絶縁しており、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 $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ と見積もられる [68]．

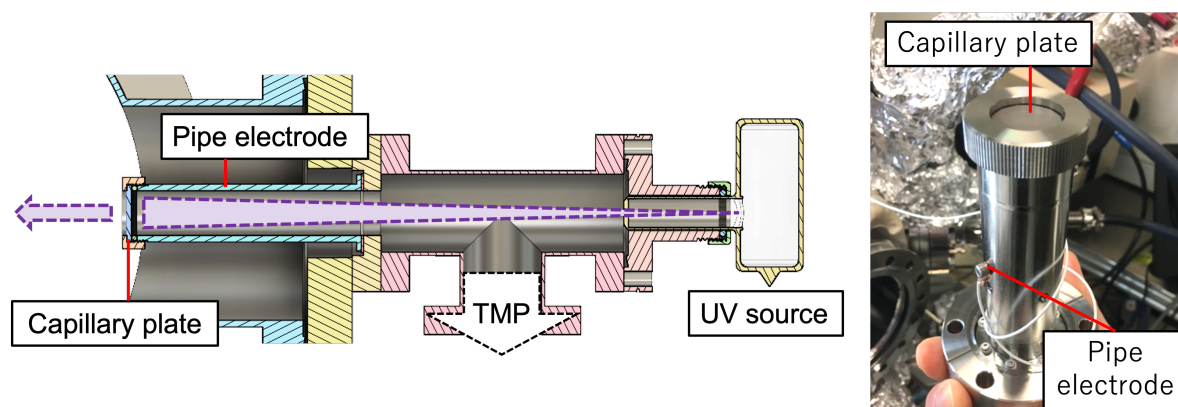


図 2.10 左：UV 光源チャンバーの模式図．右：実際の写真

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．

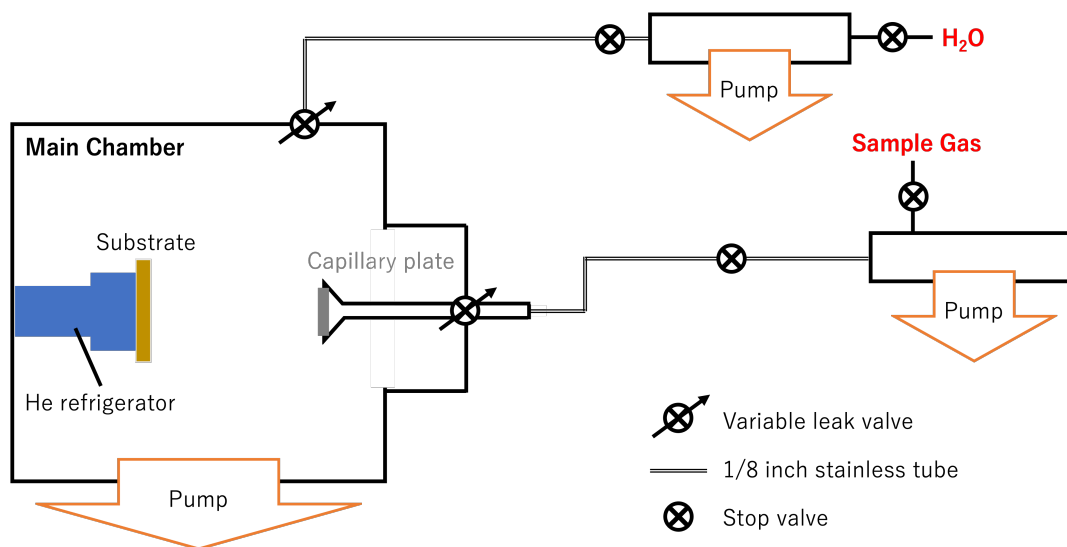


図 2.11 2 種類のガスラインチャンバーと、メインチャンバーへの接続の模式図

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 N₂ 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]。

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

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ー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。

$$V_s = V_{Al} + V_{charge} \quad (2.2)$$

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。

1. 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)。
2. 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_{Al} 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_{Al} 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	Irradiation	Stand-by	Ion count system	
Energy (V_{source})	40 eV	40 eV	CEM BIAS	-3.5 kV
Source	0.82 V	0.40 V	CEM deflector	0 V
Grid	0 V	50 V	C F DISC threshold	0.20
Extract	85 V	85 V		
Focus	35 V	35 V		

QMS for pickup method			
Divided lens 1 (FTIR side)	8.0 V	Q-pole Bias	i) 0.63 V (25.2 V)*, ii) 0.57 V (22.8 V)*
Divided lens 1 (MCT side)	-19.5 V	Q-pole ΔM	0 V
Lens 2	i) 27.0 V, ii) 23.2 V	Q-pole ΔRES	0 V
Lens 3	10.6 V		
Entrance lens (Q-pole)	-8.0 V		
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		UV collimator
Al substrate (V_{Al})	i) 23.0 $\rightarrow$ 4.0 V**, ii) 23.0 V	Pipe electrode
Ring electrode (FTIR side)	15.0 V	5.0 V
Ring electrode (MCT side)	35.2 V	

**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 V	Y deflector (BS) (upper side)	0.2 V
X deflector (FTIR side)	2.4 V	Y deflector (BS) (lower side)	Ground***
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	± 5.28 V

*** これらの電極は接地しており，可変できない.

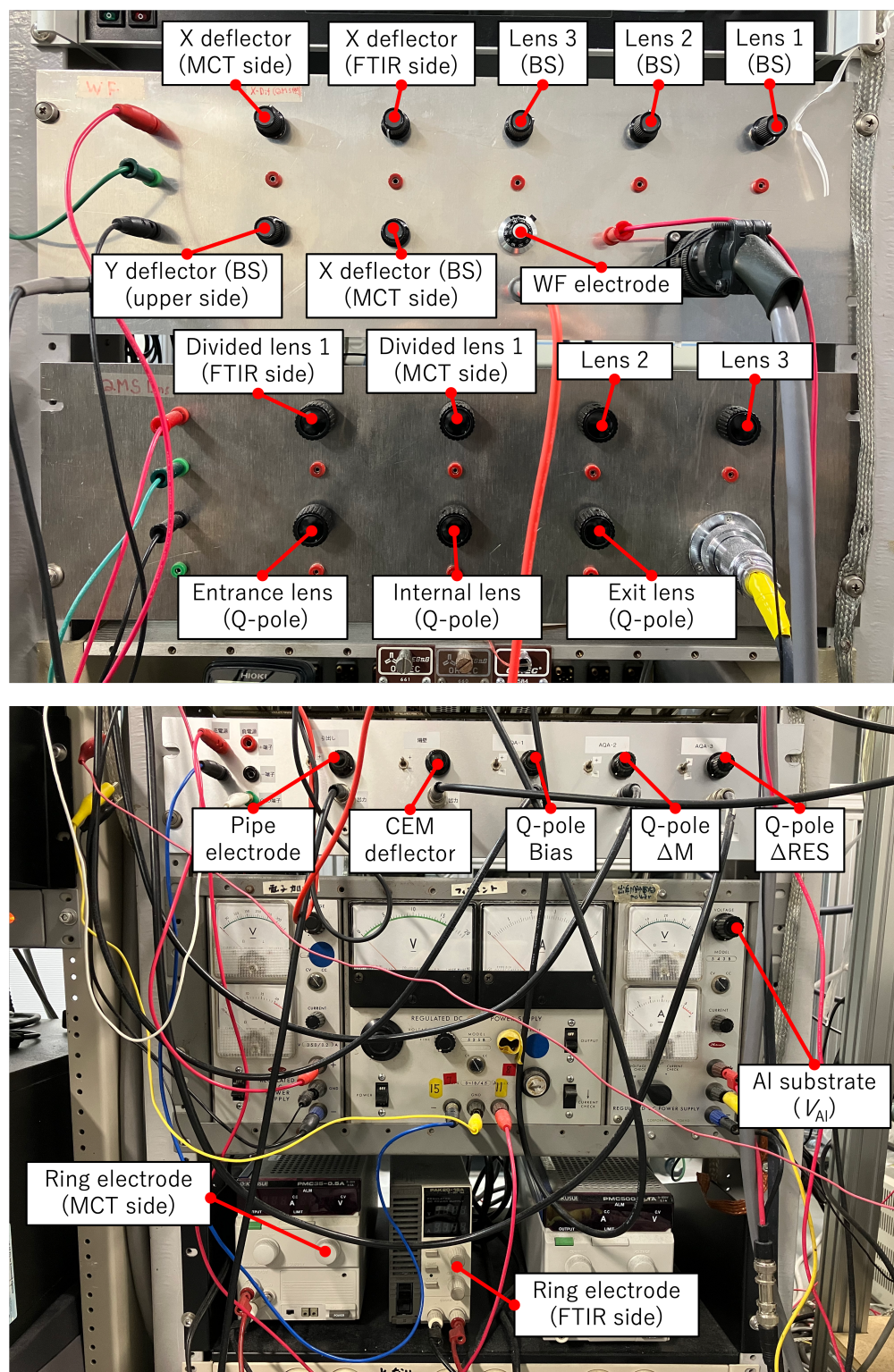


図 2.12 表 2.1 の各装置パラメータに対応する入力

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; HCOOCH_3) の効率的な形成経路について明らかにした研究内容について示す。MF は、 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ 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。 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ 分子の 3 つの構造異性体は、MF、酢酸 (AA; CH_3COOH)、およびグリコールアルデヒド (GA; HCOCH_2OH) 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 H_2O 氷上に吸着した微量 CH_3OH 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、 H_2O 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 H_2O の存在は、 CH_3OH 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; $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OH}$) 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 H_2CO 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].



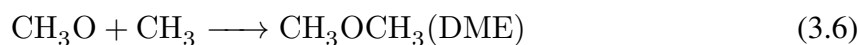
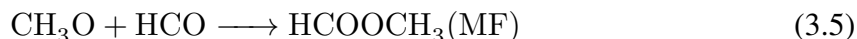
しかし、反応 (3.1) の活性化エネルギー障壁が大きく気相プロセスではその存在量を説明できないことが Horn らの研究で明らかになった [75]. 最近、星形成領域における MF のもっともらしい気相形成プロセスが提案されているものの [76], 依然として氷星間塵表面におけるラジカル間の会合反応 [36] は、MF を含む COMs の形成プロセスとして重要であると考えられている. 特に近年、MF は 10 K 程度の低温の分子雲でも発見されている [38, 41, 42]. これらは、氷星間塵由来の分子であるメタノールが強く検出された速度成分のみで検出されており、このことから MF の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 CH_3OH と多くの COMs の間の相関 [82] から、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; $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) とエタノール (EtOH; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) が大量に生成され

ることから [59,81,83], 光生成された CH_2OH 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.



一方で, MF とジメチルエーテル (DME; CH_3OCH_3) の収率は主要ではなく, これらの COMs は CH_3O ラジカルによる次の反応で生成すると考えられている.



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].

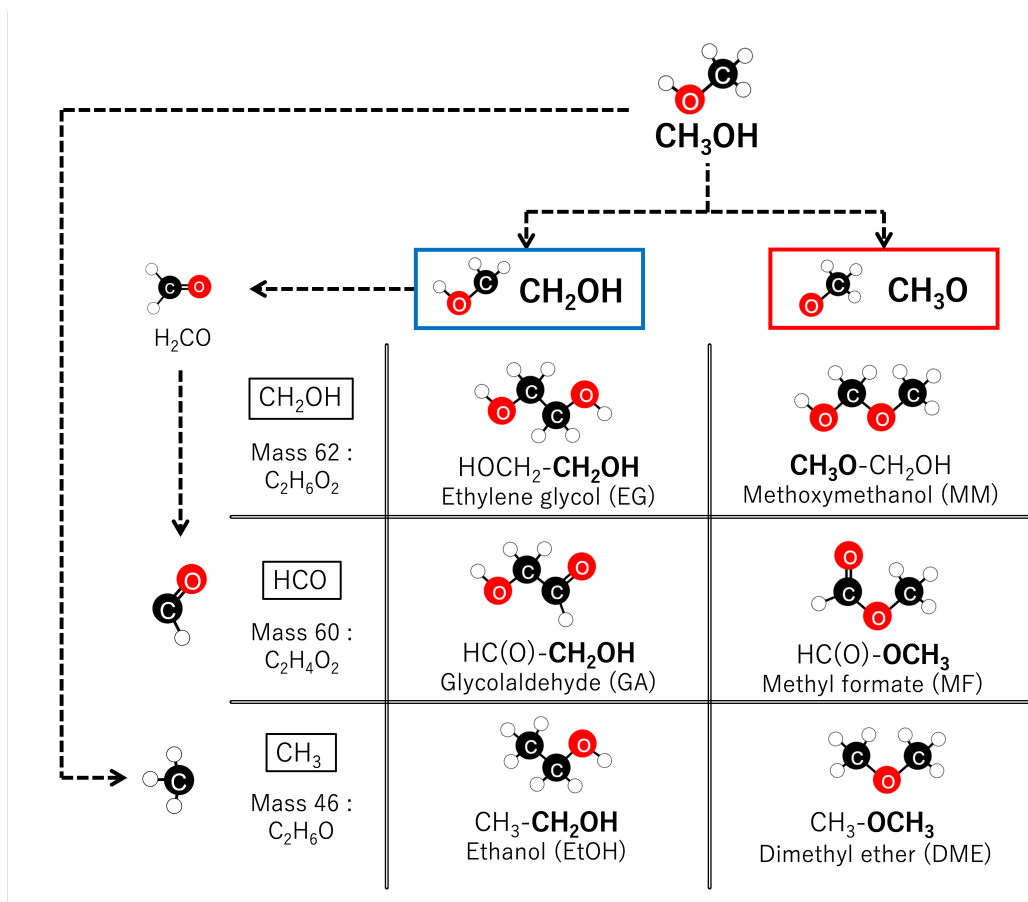


図 3.1 メタノールの光分解により形成したラジカル同士の反応による, COMs 形成のパターン一覧.

これらの先行研究は、 CH_3OH 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ツ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 凍結段階に氷マンツル上へ急速に堆積した CO は、氷マンツ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、 H_2O 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 CH_3OH が形成すると、星間塵表面は CH_3OH が豊富な環境となる。そのため、氷星間塵上の CH_3OH は、 H_2O に富む環境 ($\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O} \sim 10\text{-}30\%$) に存在するものの [85–87]、 H_2O とは隣接せず、CO や H_2CO 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 H_2O 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、 H_2O 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、 H_2O 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 (H_2CO や CH_3OH) は H_2O 分子と互いに隣接する可能性が高い。このような、 H_2O が豊富にある条件における光化学プロセスは、純粋な CH_3OH 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、 H_2O が豊富で CH_3OH が少ない条件下の実験では、その条件を作るのに CH_3OH 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、 H_2O 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。

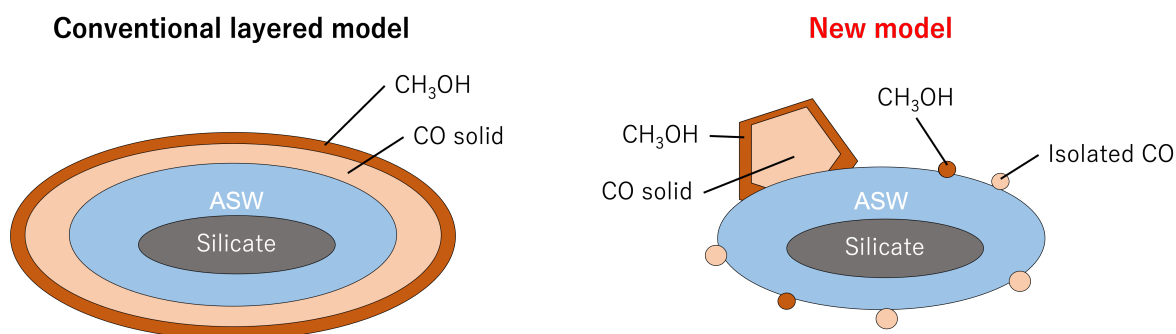


図 3.2 左：これまで提案されていた層状の星間塵モデル [24, 84]、右：Kouchi らによって新しく提案された星間塵モデル [88, 89] の比較。

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; $1 \text{ ML} = \sim 10^{15} \text{ molecules cm}^{-2}$) のメタノールを、およそ 10 ML 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 H_2O 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; $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OH}$)、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 TPP スペクトルと比較した。 H_2O 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。 H_2O 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 H_2CO) が含まれていたため、リファレンス TPP 測定用の MM 試料は、 H_2CO と CH_3OH 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_{Al} 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 CH_3OH 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 H_2O および CH_3OH 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 $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$ に起因するものである。加えて、複数の H_2O と CH_3OH 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 H_2CO と CO に対応する。さらに、Mass 17 に OH, 29 に HCO (または ^{13}CO)、および 31 に CH_3O または CH_2OH (または H_2^{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 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ と $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ 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 CH_3 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、 CH_3 ラジカルから生成される可能性のある CH_4 (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 H_2CO 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, 全 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.

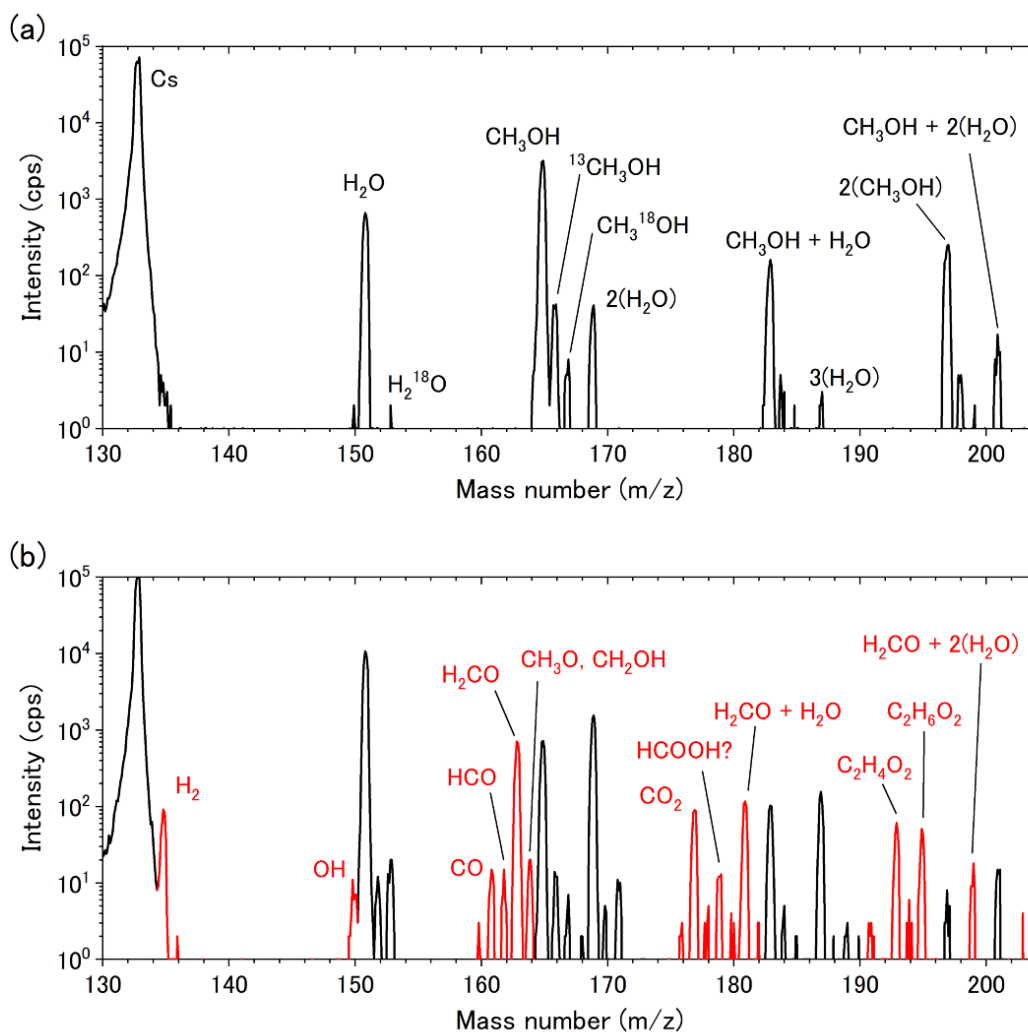


図 3.3 (a) 3 時間の UV 照射前および (b) 照射後における, 10 K での ASW (10 ML) 上の CH_3OH (0.3 ML) の質量スペクトル. Cps: 秒あたりのカウント数. 赤色で示されているピークは UV 照射により新たに出現したものである.

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 ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$) のピークは GA または MF に起因し、Mass 62 ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) 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; CH_3OOCH_3) 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 H_2CO 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 ($T \sim 90$ 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.

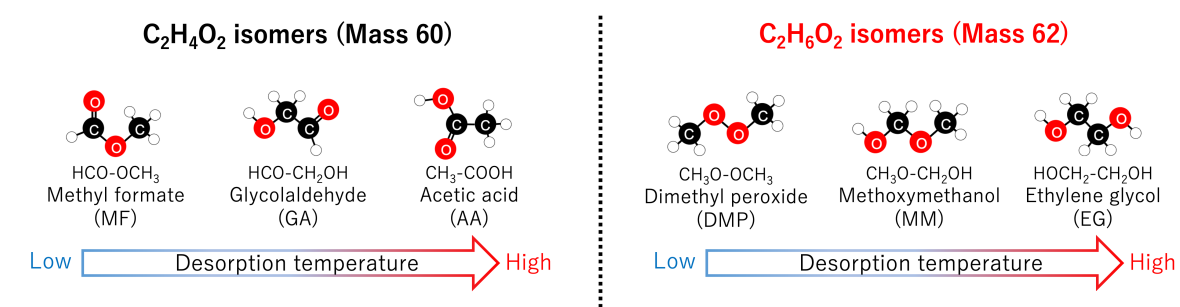


図 3.4 $C_2H_4O_2$ (Mass 60) および $C_2H_6O_2$ (Mass 62) の構造異性体と脱離温度の関係。

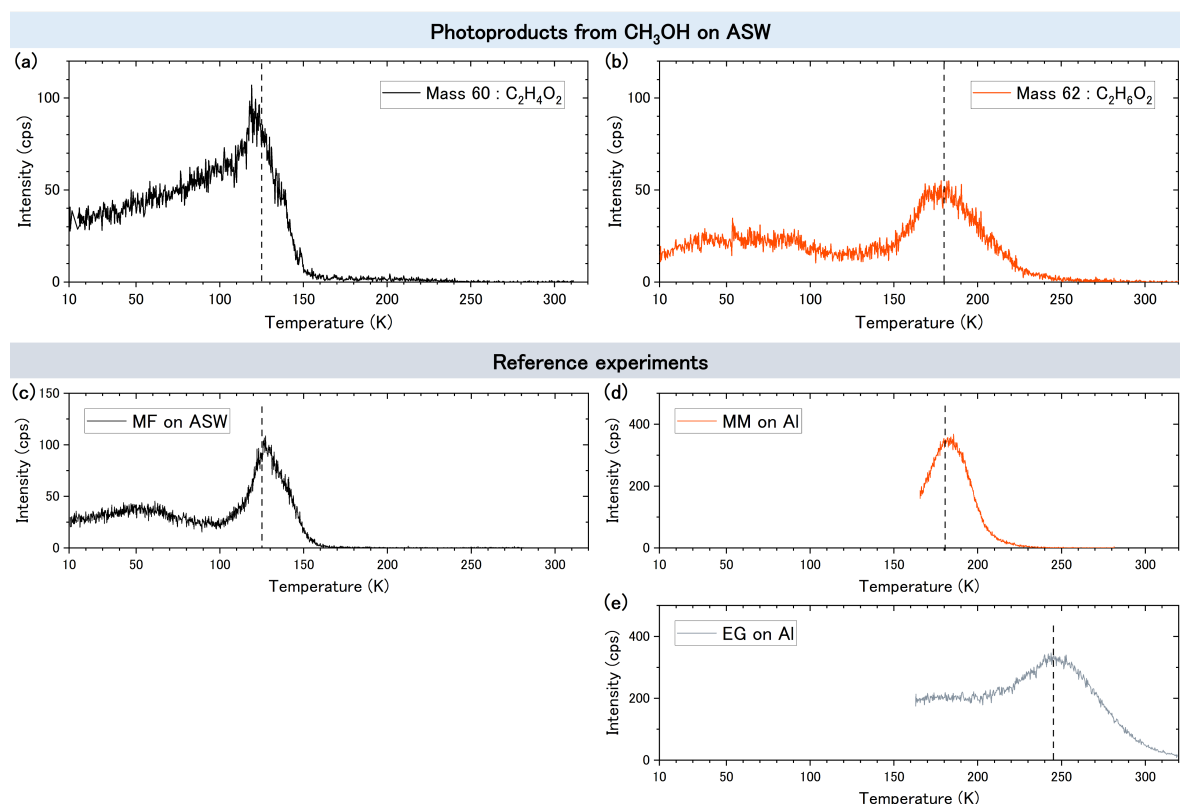


図 3.5 ASW (1.5 ML) 上の CH₃OH (0.3 ML) からの (a) Mass 60 および (b) Mass 62 での光生成物の TPP スペクトル, および (c) ASW 上の MF, (d) Al 上の MM, (e) Al 上の EG のリファレンス実験. 破線は脱離温度を意味する。

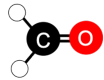
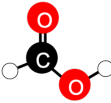
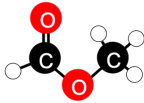
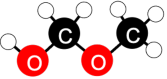
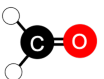
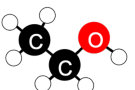
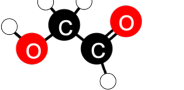
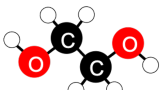
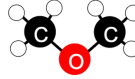
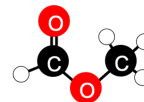
Methanol on ASW		Mass 46	Mass 60	Mass 62
 CO Carbon monoxide	 H ₂ CO Formaldehyde	 HC(O)-OH Formic Acid	 HC(O)-OCH ₃ Methyl Formate (MF)	 CH ₃ O-CH ₂ OH Methoxy Methanol (MM)
Pure solid methanol		Mass 46	Mass 60	Mass 62
 CO Carbon monoxide	 H ₂ CO Formaldehyde	 CH ₃ -CH ₂ OH Ethanol (EtOH)	 HC(O)-CH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

図 3.6 各 Mass において主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，逐次反動的な振る舞いを検出した。

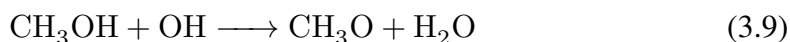
MF 形成について説明する前に，MF の前駆体のような振る舞いを見せた MM の形成について考察する。前述のように，ASW 表面で生じる反応は，純粋なメタノール固体で生じる反応とは異なるはずである。EG および MM は，反応 (3.3) および次の反応 (3.7) によって，それぞれ形成されると推測される。



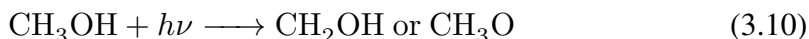
つまり，MM と EG の収率は，表面の CH₃O ラジカルと CH₂OH ラジカルの存在比に依存する。純粋なメタノール固体の場合，CH₃O ラジカルに由来する光生成物と比較して，

EG やエタノールなどの CH_2OH 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 $\text{CH}_2\text{OH} > \text{CH}_3\text{O}$ 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 CH_3O 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与する反応を以下に示す.

• CH_3O 生成 [93–95]



• CH_2OH 生成 [96]



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 H_2O 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 CH_3O が生成される反応に加えて, H_2O の光解離により生成された OH が CH_3OH と反応して CH_3O を生成するという, 新たな CH_3O 生成経路が生じることで, $\text{CH}_3\text{O}/\text{CH}_2\text{OH}$ 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, CH_3O の生成は, OH ラジカル (つまり, H_2O 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 H_2O と CH_3OH 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, CH_3O と CH_2OH の存在比は, 試料の最表面の H_2O と CH_3OH の比によっておおよそ決められることになる (つまり, $\text{H}_2\text{O} > \text{CH}_3\text{OH}$ なので $\text{CH}_3\text{O} > \text{CH}_2\text{OH}$). 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 $\text{CH}_3\text{O} > \text{CH}_2\text{OH}$ であることを示唆している. ただし, 氷表面で CH_3O 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。



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 CH_3O 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 CH_3O が生成したとしても、反応 (3.11) により CH_2OH 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。



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_2CO 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_2CO 、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。

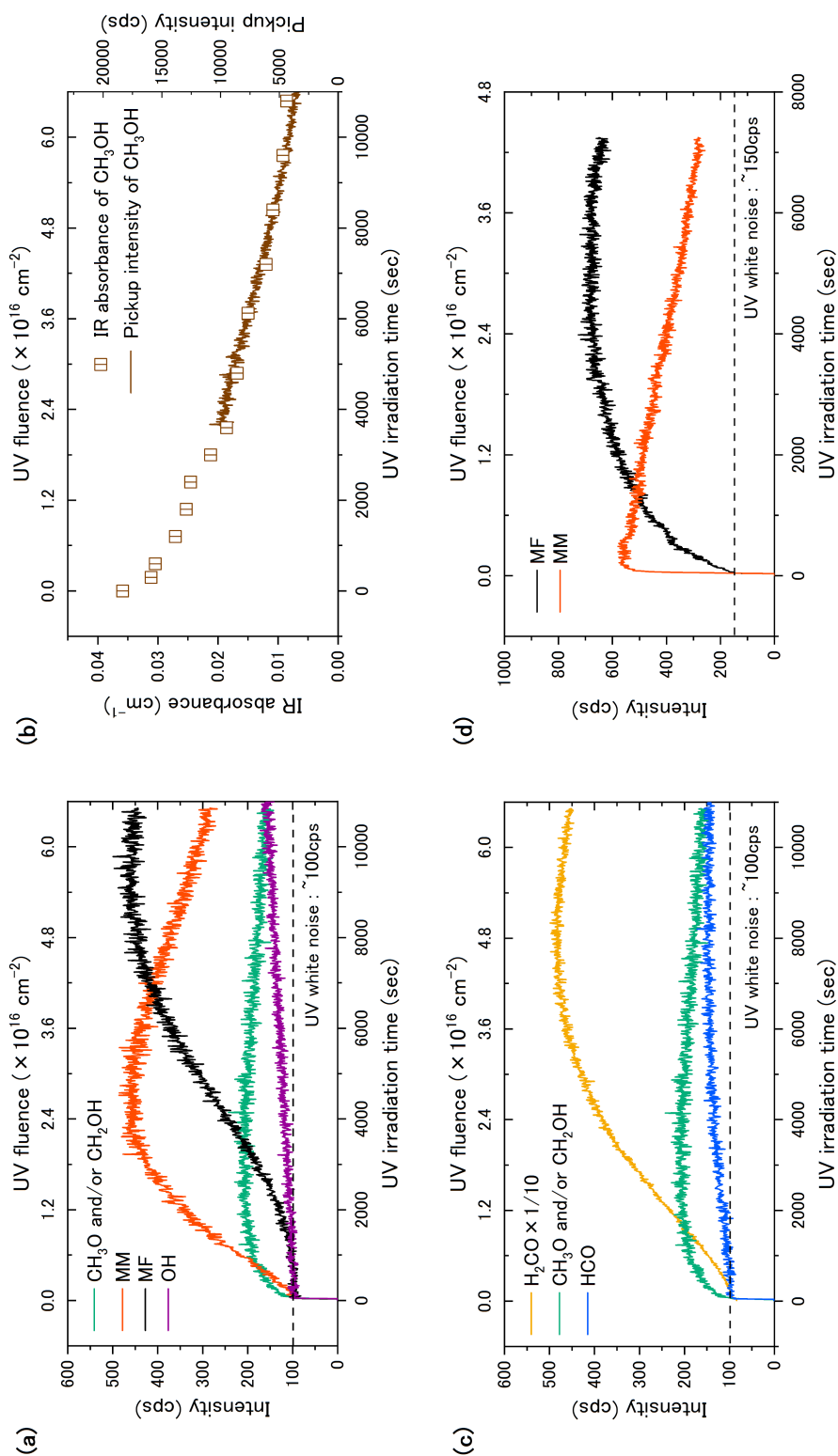


図 3.7 10 K での UV 照射中に生成された表面種の信号強度の変化. ASW (10 ML) 上の CH_3OH (0.3 ML) のサンプル. (a) 光生成物である MF, MM, CH_3O and/or CH_2OH , および OH のピックアップ信号. (b) CH_3OH の積分 IR 吸光度とピックアップ信号. 約 3600 秒より前のピックアップ信号は飽和しているため表示しなかった. (c) CH_3O and/or CH_2OH , HCO, および H_2CO のピックアップ信号. CH_3O と CH_2OH は H_2CO の同位体 (主に H_2^{13}CO) と質量数が同じであるため, H_2CO に天然存在比 (0.0118) を掛けけた値を差し引いて, CH_3O and/or CH_2OH のみのシグナルを取得した. 同様に, HCO は ^{13}CO (天然存在比 0.0115) と質量数が同じであるため, 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, Al 基板上の MM のサンプル. なお, 基板上で散乱した光子が検出器と衝突し, ASW で約 150 cps, Al で約 100 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 $\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_2\text{OH}$ 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 ($\sim 10^6$ 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 H_2O と CH_3OH 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_3 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、 CH_3O 由来の生成物 (MF, DME) が CH_2OH 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 CH_3O 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 CH_3OH と H_2O が長時間共存する必要がある。この状況は、時間と共に H_2O 層が CO と CH_3OH 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、この新しい氷マンツルの構造モデルを支持するものである。

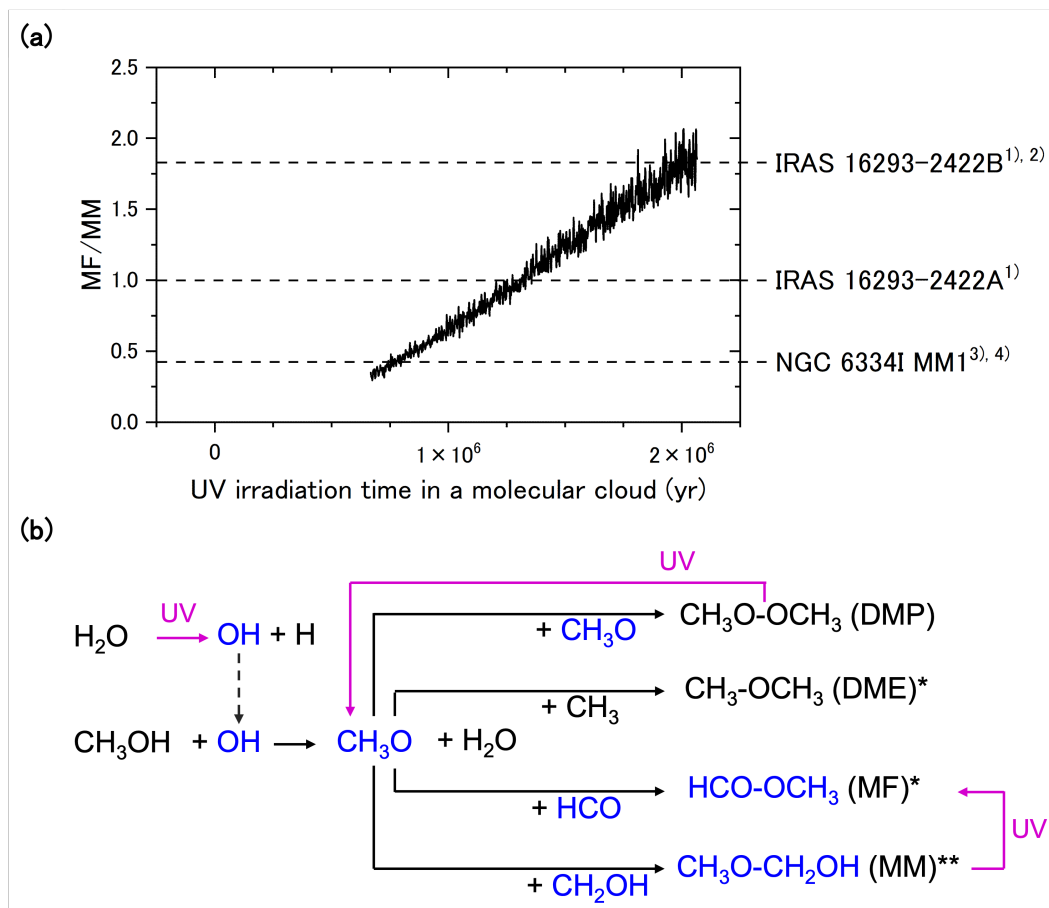


図 3.8 (a) 本実験で得られた MM および MF の相対比。横軸は実際の分子雲での UV フラックスを $10^3 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ と仮定した場合の UV 照射量に対応する分子雲の年齢である。ここで、MM と MF のピックアップ効率は同程度であると仮定した。水平の破線は観測相対存在量である。IRAS 16293-2422A での相対存在量は、(1) Manigand et al. (2020) [47] を参照。IRAS 16293-2422B および NGC 6344I MM1 の存在量は、MF については (2) Jørgensen 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 CH_3O 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 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ 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

CH_3OH 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 CH_3OH および考えられる CH_3OH の解離フラグメント (OH , CH_3O , および CH_2OH) 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、 CH_3OH 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 CH_3OH 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、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、 CH_3O (または CH_2OH) 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。 H_2O 強度の増加は、チャンバー内の残留 H_2O 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、 CH_3 (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。

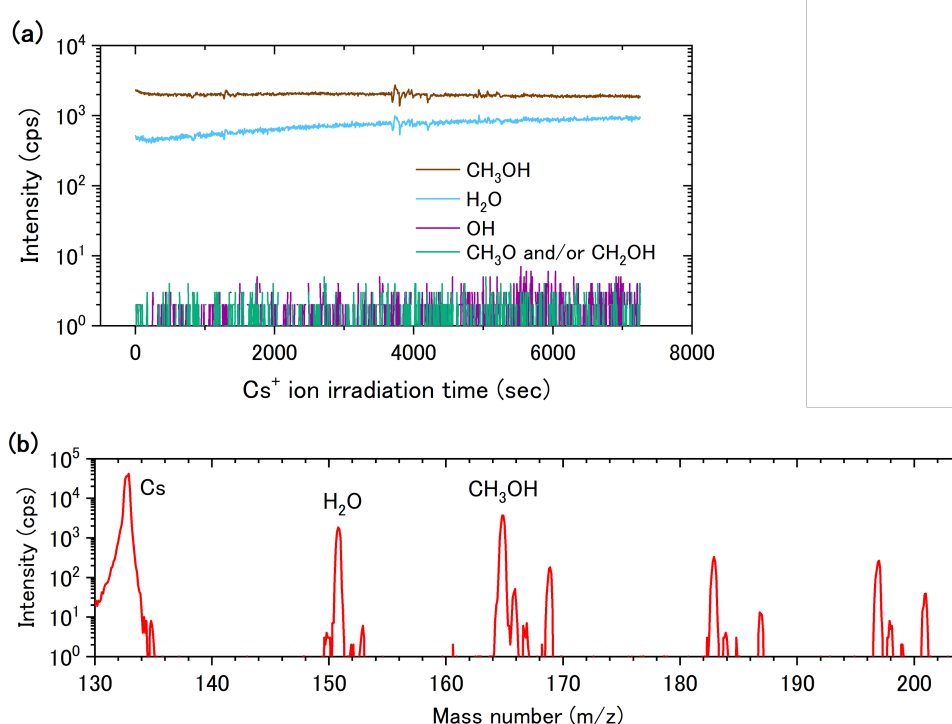


図 3.9 (a) UV 照射なしの ASW 上のメタノール試料における Cs^+ イオン照射中の CH_3OH , OH , H_2O , および CH_3O の Mass に対応するシグナルの時間変化. (b) Cs^+ イオンを3時間照射した後のピックアップ質量スペクトル.

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 H_2CO 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、 H_2O 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。

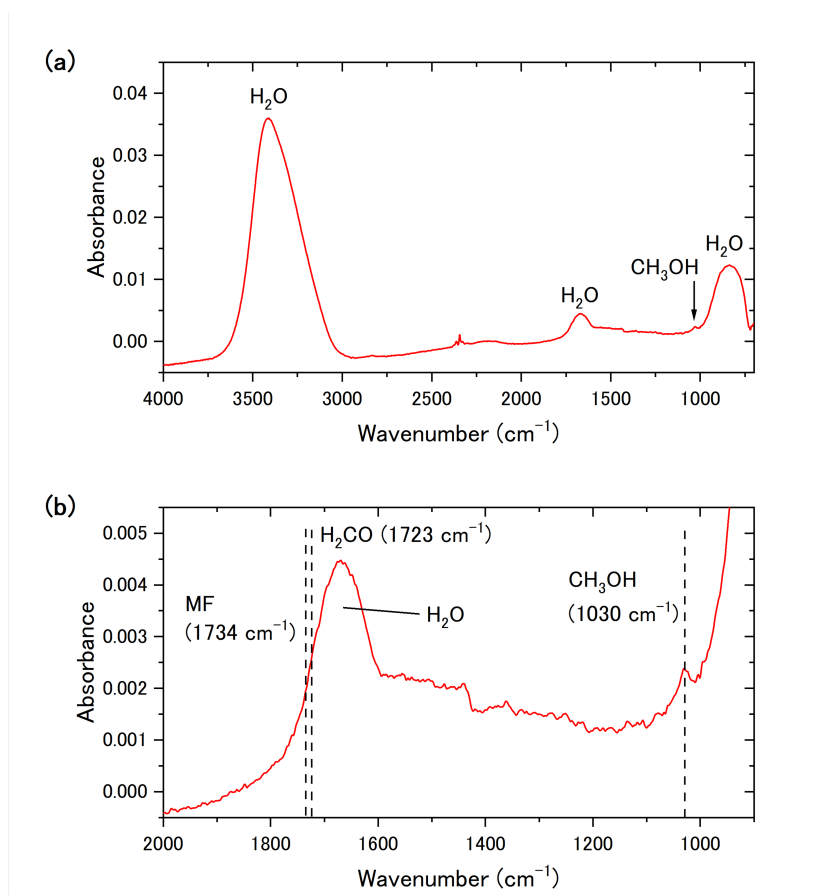


図 3.10 (a) 3 時間 UV 照射した後の ASW (10 ML) 上のメタノール (0.3 ML) 試料の IR スペクトル. (b) a における $900\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$ 領域の拡大図.

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, CH_3 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 CH_4 が検出されなかったこととも整合的である. この CH_3 が関与する反応の欠如は, ASW 上において CH_3 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.

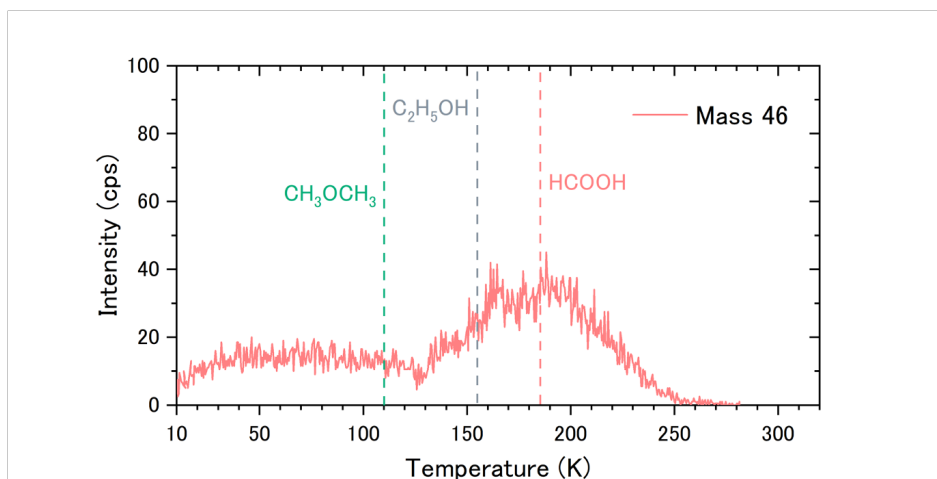


図 3.11 UV 照射後の ASW 上のメタノール試料において, Mass 46 に対応するシグナルの TPP スペクトル. 縦の破線は, DME (~ 110 K), EtOH (~ 155 K), および HCOOH (~ 185 K) の脱離温度を示す.

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、 H_2O の存在量が十分多いため、 H_2O 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 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ 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。

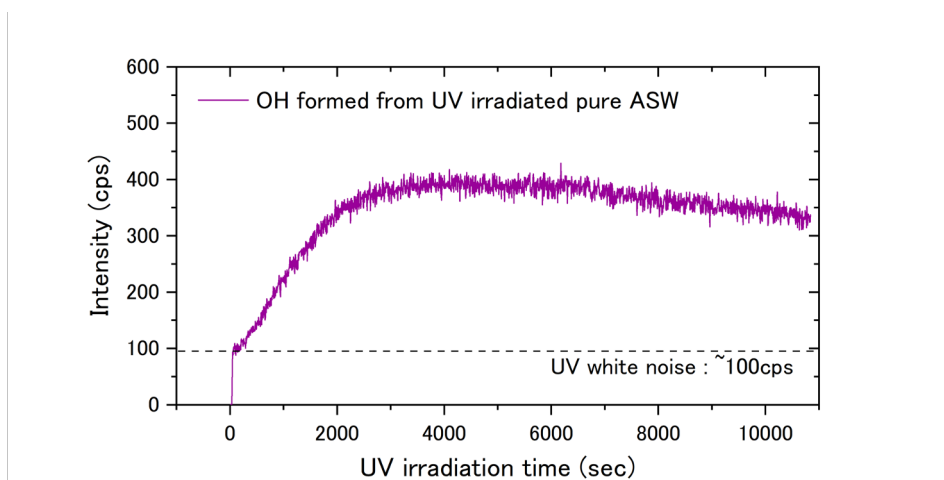


図 3.12 UV 照射による 10 K の純 ASW (10 ML) からの OH ラジカルの形成の時間変化。純 ASW の場合、UV 照射によって OH の量が急激に増加する。これは、図 3.4(a) の ASW 上のメタノールのサンプルで検出された OH の挙動とは明らかに異なる。なお、基板やチャンバーの壁で散乱した UV 光子がイオン検出器に到達し、約 100 cps の UV ホワイトノイズが発生する。

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 CH_3OH 消費過程として, CH_3OH の直接的な光解離に加えて, 反応 (3.9) による CH_3OH 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 CH_3OH の消費速度も増加するはずである. OH ラジカルは H_2O の光解離によって形成されるため, CH_3OH に隣接する H_2O 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 H_2O と CH_3OH 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, H_2O 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 CH_3OH 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, H_2O を含んだ反応系では CH_3O 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.

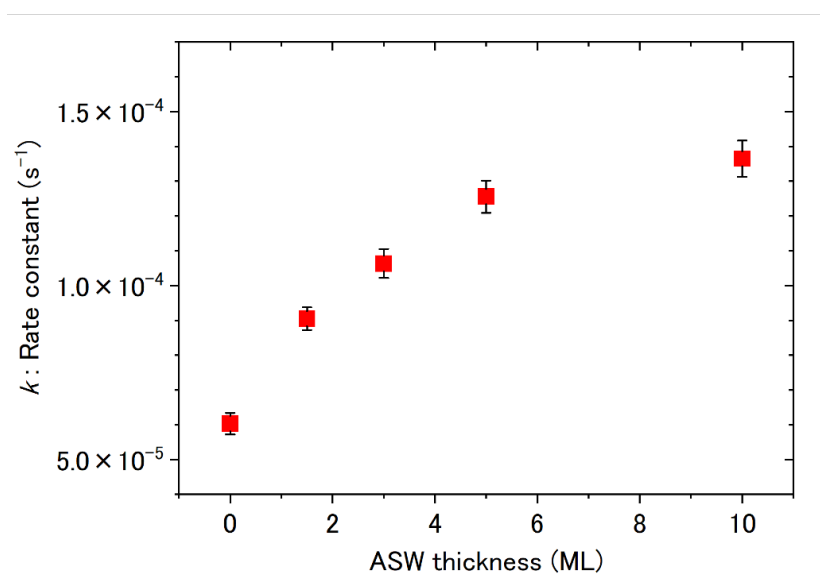


図 3.13 ASW 表面でのメタノールの光分解 (～0.3 ML): ASW 膜厚に対する CH_3OH の減衰率 k . k の値は, CH_3OH 吸光度の減少 (図 3.7(b) を参照) を $y = A \cdot \exp(-k \cdot t)$ でフィッティングすることによって得られた. ASW 膜厚が 0 ML の点は, 純粋なメタノール固体 (～3 ML) の結果である. ASW 膜厚が増加するにつれて, k は増加した.

第 4 章

10 K のアモルファス氷表面における $\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH}$ 反応分岐比の実験的決定

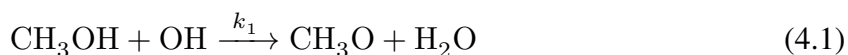
本章では、第 3 章で、氷星間塵上の COMs 形成において重要な役割を果たすことが示唆された、氷表面でのメタノールと OH ラジカルの反応について行った実験研究の結果を示す。この反応では、OH ラジカルによる水素原子引き抜き反応により、生成物として CH_3O (メトキシ) および CH_2OH (ヒドロキシメチル) ラジカルが形成する過程が存在する。これらラジカルをその生成起源とする複雑な有機分子 (COMs) は様々な天体に豊富に含まれており、この COMs の形成過程を調べる上で、塵上におけるそれらラジカルの存在比を知ることは必要不可欠である。しかし、実験的にも理論的にも、塵上における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 CH_3OH 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 CH_3O のみが生成されるという気相の計算結果とは異なり、 CH_2OH の生成が CH_3O 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 CH_3O と CH_2OH の存在比は, 近年観測で見つかっている HCOOCH_3 , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, CH_3OCH_3 , HCOCH_2OH , $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 等の多くの COMs 生成に制約を与えるため興味を持たれている. 低温環境下の氷星間塵上において, CH_3O と CH_2OH の存在比を決める, これらラジカルの生成過程として, (1) H_2CO 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, CH_3O 生成が支配的で, CH_2OH はほとんど生成しないと報告されている [103]. (2) の場合, CH_2OH 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 CH_3OH 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 , H_2CO , および/または CH_3OH) 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_3 などの CH_3O 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, H_2O 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, CH_3O 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]. H_2O と CH_3OH が近傍に存在する光化学反応系において CH_3O 由来の COMs の収率が優勢になるということは, H_2O が光解離することにより生成された OH と CH_3OH 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.



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

$\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH}$ の反応実験は、10 K の ASW に吸着した OH に対して CH_3OH 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 H_2O 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、 H_2O 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、 CH_3OH またはその重水素置換体 (CD_3OH または CH_3OD) を、 H_2O 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 $\sim 1.3 \times 10^{11} \text{ molecules cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ 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 $\sim 10^{-4}$ 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

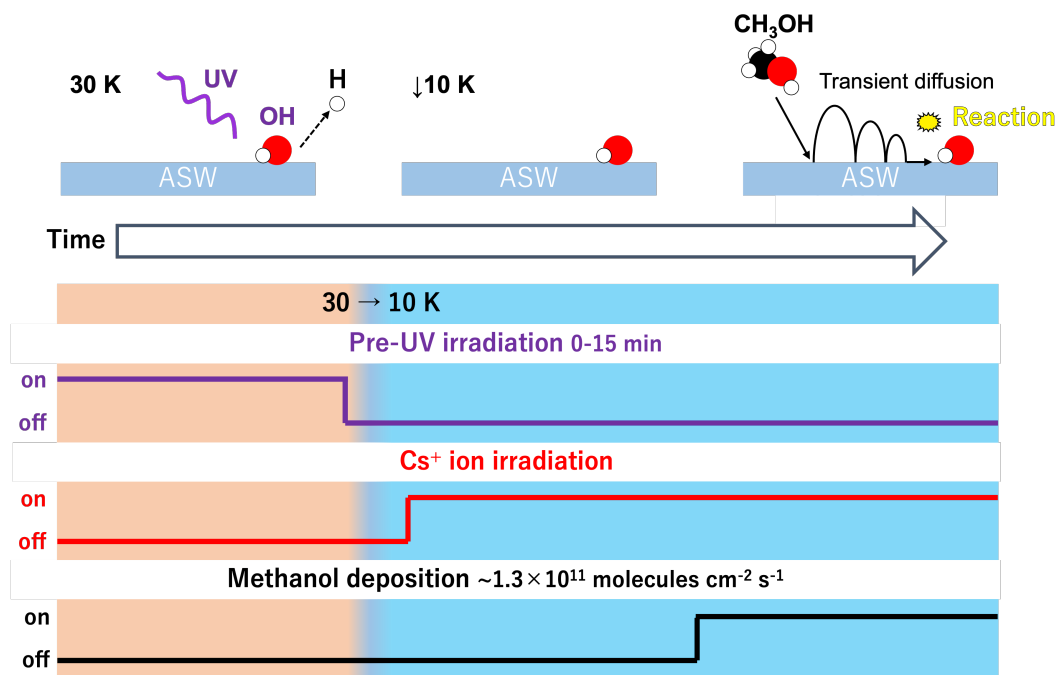


図 4.1 実験手順の概略図

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 未照射の水と UV 照射済みの水）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 H_2O 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 CH_3OD 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 H_2O 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 H_2O 蒸着によりチャンバー内に充満する H_2O が， CH_3OH 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 CH_3OH 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．

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 CH_3OH , CD_3OH , および CH_3OD , 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トラロン圧力変換器 (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。

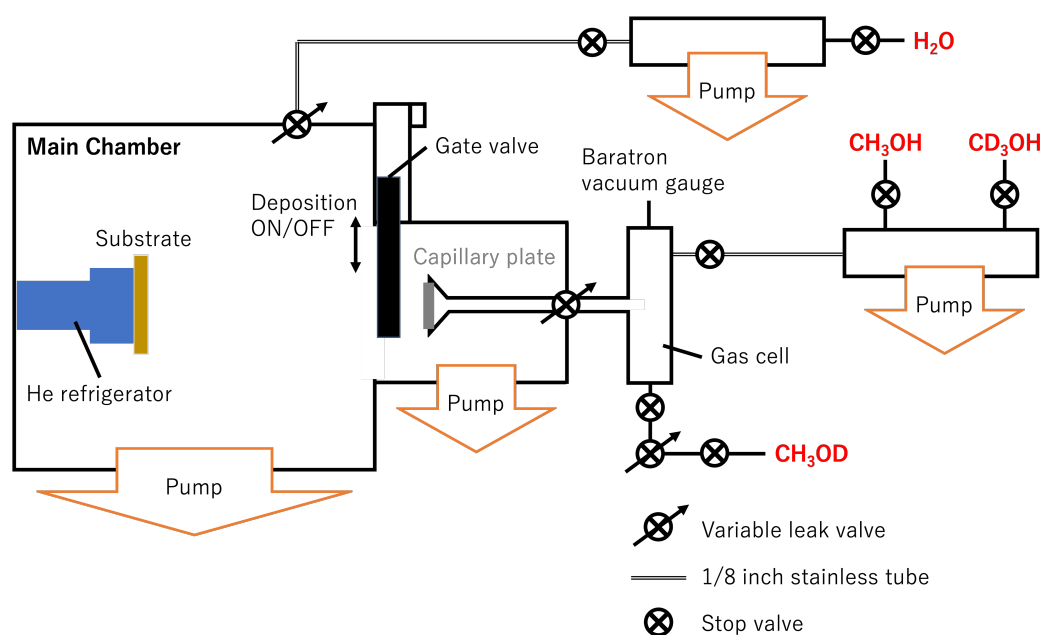


図 4.2 新造した同位体実験用ガスラインの模式図

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 CH_3OH 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 CH_3OH (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， CH_3O または CH_2OH に対応する質量数 (Mass 31) のシグナルが増加し，そのあとに， H_2CO 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， CD_3OH (Mass 35) および CH_3OD (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， CD_3OH を使った実験では， CD_3O (Mass 34) および CD_2OH (Mass 33) が（図 4.4(a)）， CH_3OD を使った実験では， CH_3O (Mass 31) および CH_2OD (Mass 32) （図 4.4(b)）が生成された．なお，上記で示した CD_3O ， CD_2OH ，および CH_2OD 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

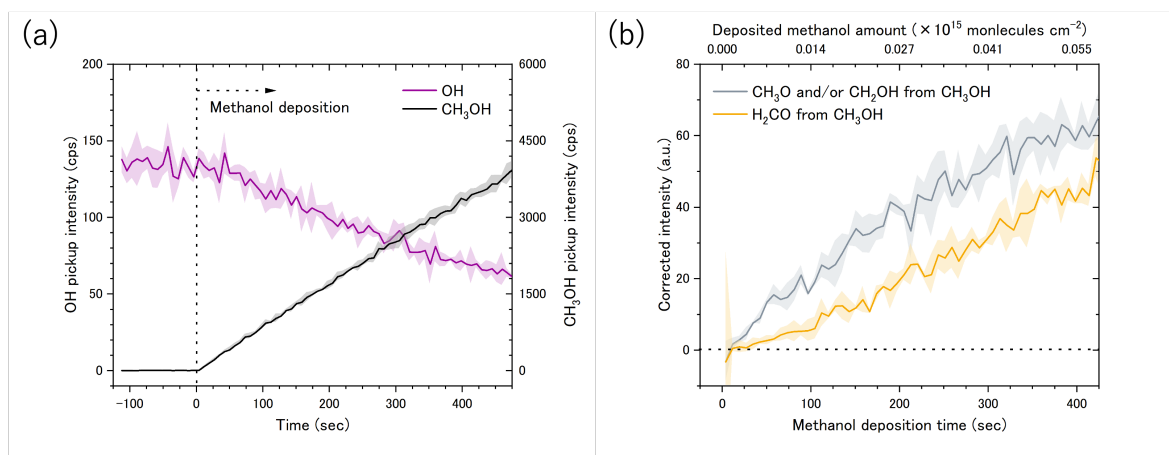


図 4.3 UV 照射を 15 min することで OH を事前に準備した ASW (10 K) に， CH_3OH を蒸着した最中のシグナル変化，(a) Mass 17: OH (紫)，32: CH_3OH (黒)，(b) 校正を施した Mass 30: H_2CO (橙)，31: CH_3O and/or CH_2OH (灰)．シグナルは 3 回の実験の平均値とエラー．メタノールの蒸着は $\sim 1.3 \times 10^{11} \text{ molecules cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ の速度で行われ，(a) に示した 0 sec にある縦点線は蒸着開始の意味である．(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 D_2CO (Mass 32) および H_2CO (Mass 30) であることがわかる（図 4.4(c)）。

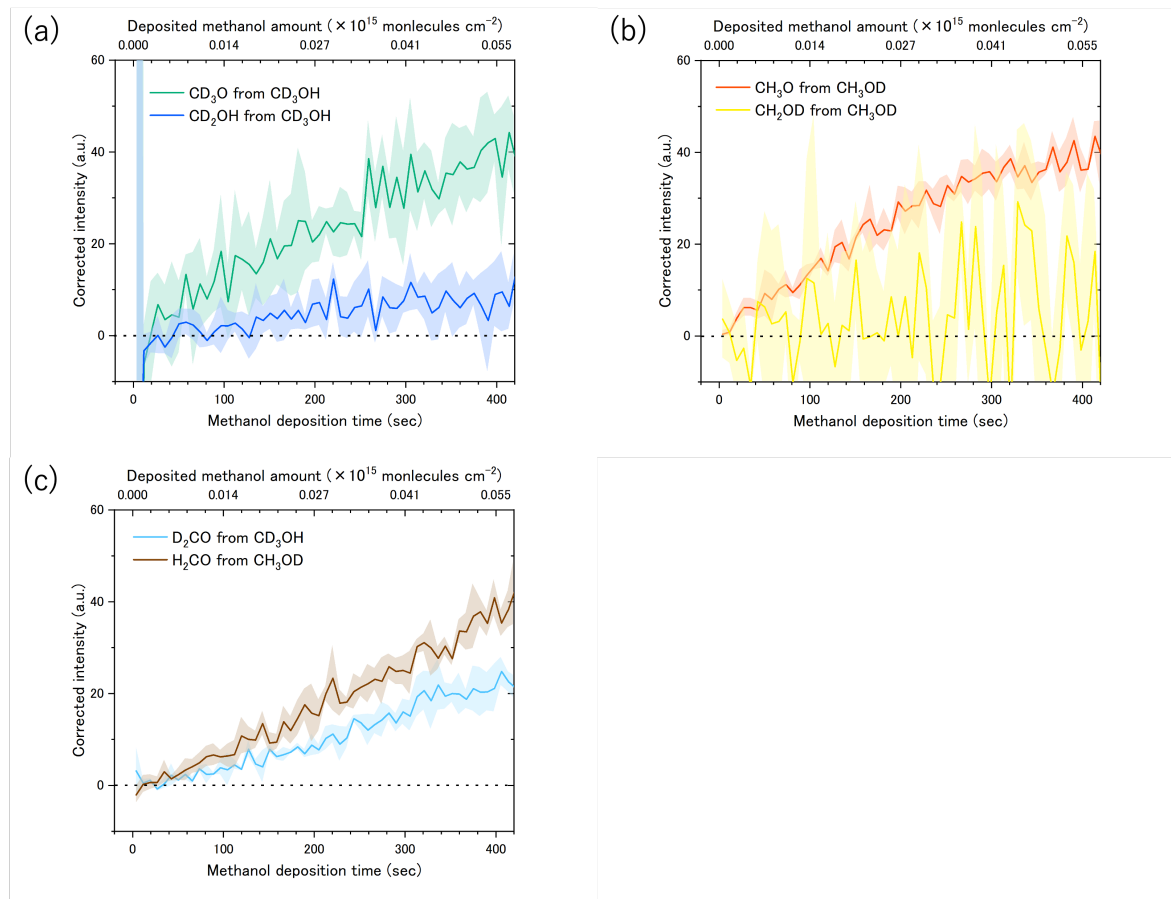
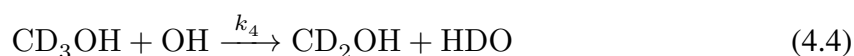
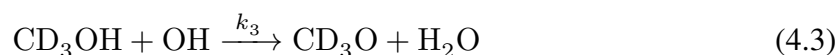


図 4.4 UV 照射を 15 min することで OH を事前に準備した ASW (10 K) に、メタノール重水素置換体分子を蒸着している最中における生成物のシグナル変化. (a) CD_3OH 蒸着中の CD_3O (緑) および CD_2OH (青). (b) CH_3OD 蒸着中の CH_3O (赤) および CH_2OD (黄). (c) CD_3OH および CH_3OD 実験それぞれで得られた, D_2CO (水) および H_2CO (茶). シグナルは 3 回の実験の平均値で影はエラー. なお, 横点線は校正ピックアップ強度の 0 である.

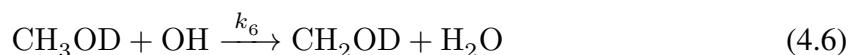
4.3.2 氷表面でメタノールと OH の反応により生じた生成物の反応経路調査

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．

・ CD_3OH 実験



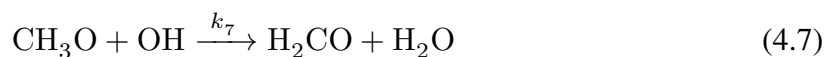
・ CH_3OD 実験



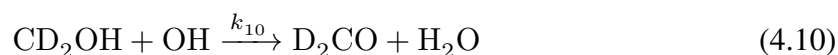
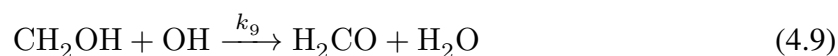
OH によりメタノールから引き抜かれる原子の官能基部位や引き抜かれる原子の種類によらずメトキシおよびヒドロキシメチルラジカルの生成が生じていることから，図 4.3(b) に示した CH_3OH 実験に見られる Mass 31 のシグナルには， CH_3O および CH_2OH の両方が存在していると考えられる．

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， H_2O ，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



・ ヒドロキシメチルラジカルの逐次反応



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 CH_3OH 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）.

$$[\text{CH}_3\text{O}] = \frac{k_1}{k_{1+2}}[\text{OH}]_0(1 - e^{-k_{1+2}t}) - \frac{k_1k_3}{2k_{1+2}^2}[\text{OH}]_0^2(1 - e^{-k_{1+2}t})^2 \quad (4.12)$$

$$[\text{CH}_2\text{OH}] = \frac{k_2}{k_{1+2}}[\text{OH}]_0(1 - e^{-k_{1+2}t}) - \frac{k_2k_4}{2k_{1+2}^2}[\text{OH}]_0^2(1 - e^{-k_{1+2}t})^2 \quad (4.13)$$

$$[\text{H}_2\text{CO}] = \frac{k_1k_3 + k_2k_4}{2k_{1+2}^2}[\text{OH}]_0^2(1 - e^{-k_{1+2}t})^2 \quad (4.14)$$

ここで， $k_{1+2} = k_1 + k_2$ ， $[\text{OH}]_0$ 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 t_a 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 $[\text{OH}]_0$ 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 $[\text{OH}]_0$ 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 $[\text{OH}]_0$ の対応については付録 4.A.6 を見よ）．図 4.5(a) に CD_3OH を，(b) に CH_3OD 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． CD_3O ， CD_2OH ，および CH_3O の生成量は $[\text{OH}]_0$ に対しておよそ線形に増加するのに対し， D_2CO および H_2CO の生成量は $[\text{OH}]_0$ に対して 2 乗の依存性を示した．なお， CH_2OD 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 $[\text{OH}]_0$ 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， $[\text{OH}]_0$ 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， $[\text{OH}]_0$ 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，10 K 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メチルラジカルのどちらの逐次反応が，ホルムアル

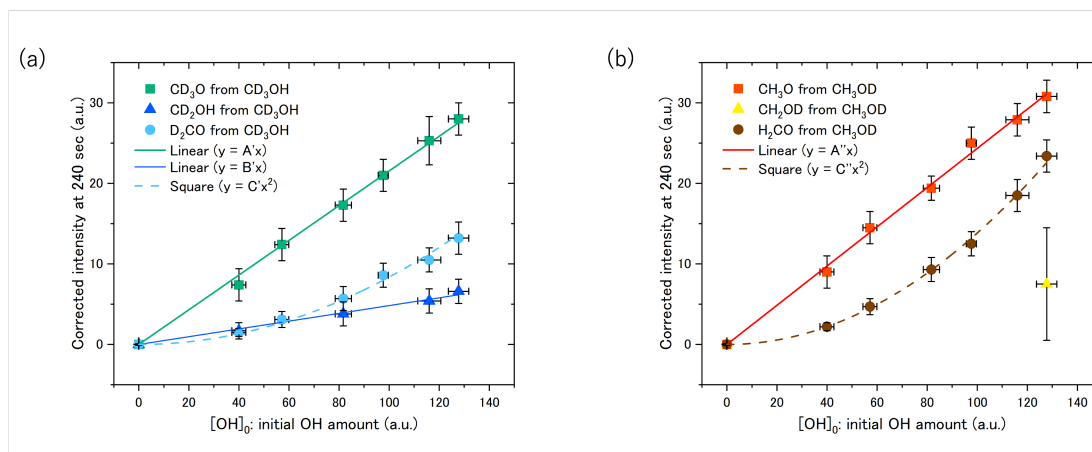


図 4.5 (a) : CD_3OH 実験で生成した CD_3O , CD_2OH および D_2CO のメタノール蒸着開始 240 sec 後におけるピックアップシグナル強度の $[\text{OH}]_0$ 依存性. CD_3O と CD_2OH は線形で, D_2CO は 2 乗に比例する. (b) : CH_3OD 実験における CH_3O および H_2CO の $[\text{OH}]_0$ 依存性. CH_3O は線形, H_2CO は 2 乗に比例する. CH_2OD はエラーが大きいため, UV 15 min 照射した実験結果のみ表示した. 各プロットとエラーバーは, 3 回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. CH_3O と CH_2OH 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 CH_2OH の値は, CH_3OH 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 ($\text{CH}_3\text{O} > \text{CH}_3\text{OH} > \text{CH}_2\text{OH}$) 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 $\text{CH}_3\text{O}/\text{CH}_2\text{OH}$ 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 ($\text{CH}_3\text{O}/\text{CH}_2\text{OH}$) 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 CD_3O と CD_2OH のピックアップ信号比から $\text{CD}_3\text{O}/\text{CD}_2\text{OH} = \sim 4$ 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 CH_3O と CH_2OD のピックアップ信号比からも $\text{CH}_3\text{O}/\text{CH}_2\text{OD} = \sim 4$ 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 CH_3O および CD_2OH 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、 CH_3O および CD_2OH 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 $[\text{OH}]_0$ に対して 2 乗の依存性を持つことから、 $[\text{OH}]_0$ 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、 $[\text{OH}]_0$ 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）．

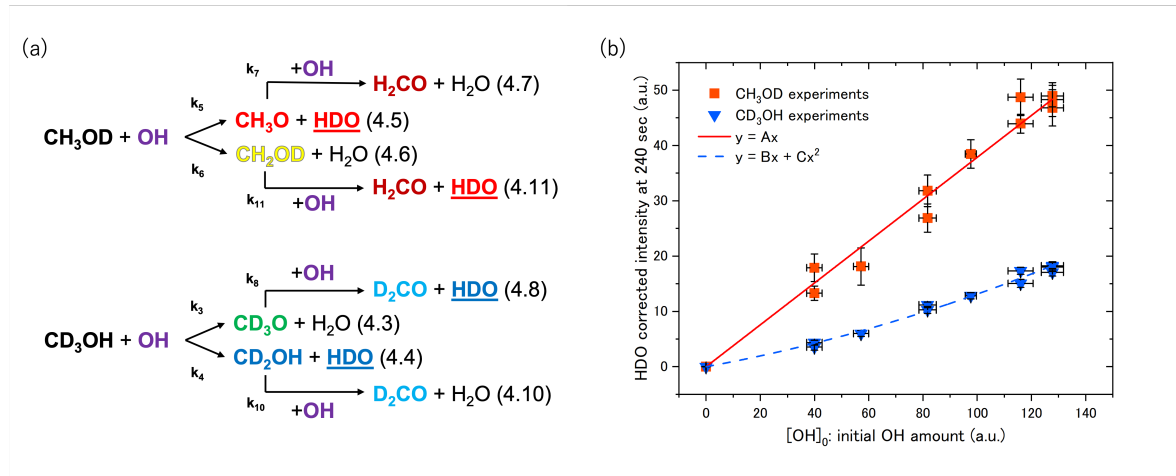


図 4.6 (a) : CH_3OD 実験および CD_3OH 実験において発生する反応のスキーム．(b) : CH_3OD 実験（赤■）および CD_3OH 実験（青▼）において生成される HDO の 240 sec における強度の $[\text{OH}]_0$ 依存性．反応 (4.11) の寄与が小さいため、 CH_3OD 実験を $y = Ax$ （実線）で、 CD_3OH 実験を $y = Bx + Cx^2$ （破線）でフィットし、その線形成分の比 (A/B) から、 $\text{CH}_3\text{O}/\text{CH}_2\text{OH}$ 分岐比 = 4.3 ± 0.6 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、 CH_3OD 実験および CD_3OH 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 $t = 240 \text{ sec}$ における HDO ピックアップ強度の $[\text{OH}]_0$ 依存性を示す。赤四角は CH_3OD 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 CD_3OH 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、 CD_3OH および CH_3OD 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_2^{17}O 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、 CD_3OH 実験で得られた HDO は $[\text{OH}]_0$ に対して二次関数的に増加する傾向がみられるが、 CH_3OD 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) $\gg$ 反応 (4.8, 4.7) および反応 (4.4, 4.6) $\gg$ 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) $\gg$ 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、 CH_3OD 実験で得られた HDO を直線 ($y = Ax$) で、 CD_3OH 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、 $\text{CH}_3\text{O}/\text{CH}_2\text{OH}$ 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 CD_3O ラジカルの約 14 % ($[\text{OH}]_{0_{\text{uv15min}}} \times C/A$ 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、 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH}$ 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 limit) 条件の下で行われた $\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH}$ の分岐比計算では、 $T < 80 \text{ K}$ の温度領域において CH_3O 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、氷表面上の反応において形成された 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 CH_3O 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 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH}$ 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りと考えられる。先行研究で行われた量子化学計算では、 CH_3OH 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 H_2O 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 CH_3O と CH_2OH 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 上における複数の 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、 CH_3OH の ASW への安定吸着は、 H_2O 分子と CH_3OH の水酸基との相互作用によることから [120]、 CH_3OH 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 CH_3OH の水酸基側と生じる頻度が高くなることで CH_3O 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、 CD_3OH および CH_3OD 実験で、それぞれ得られた CD_3O と CH_3O の形状およびシグナル

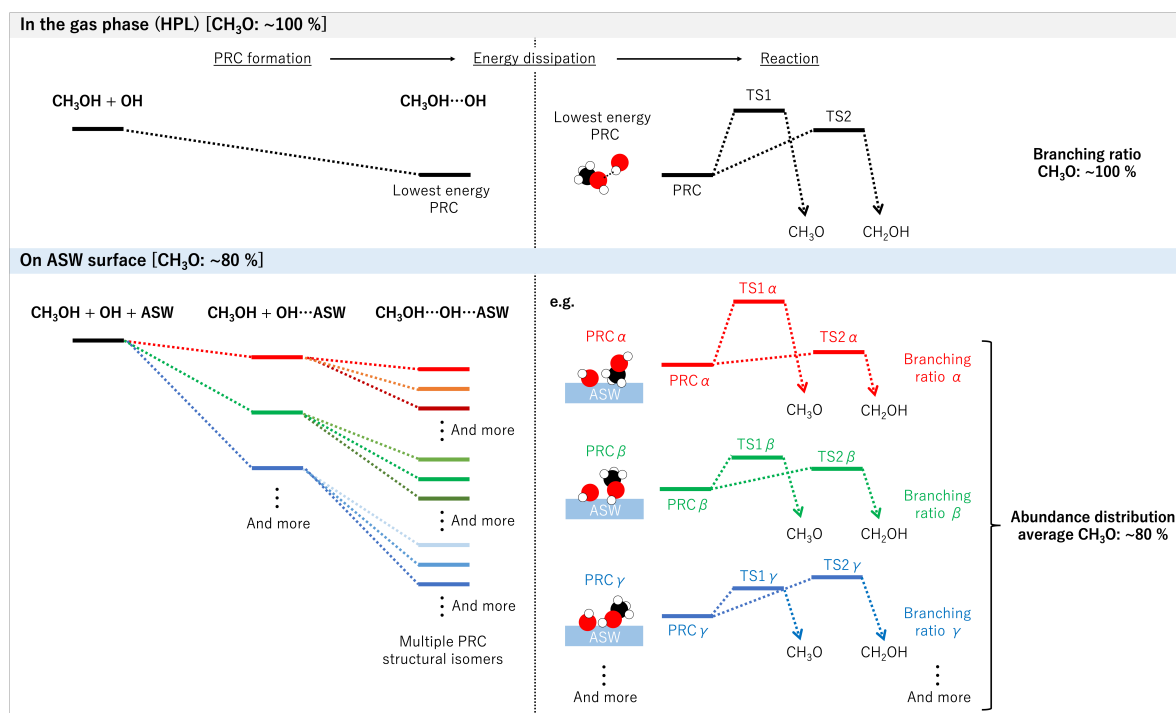


図 4.7 先行研究の計算 [93, 94, 109, 115] を参考にした $\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH}$ の反応障壁の模式図. 左: 気相 (HPL) では, 最低エネルギー PRC のみが考慮され, 分岐比は低温 $T < 80\text{ K}$ で $\text{CH}_3\text{O} \sim 100\%$ となる [109]. 右: ASW 表面では, $\text{PRC}\alpha$, β , γ などの多数の PRC が低温で安定に存在できるため, それぞれが異なる分岐比で反応すると考えられる. つまり, 得られた分岐比は, そ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, CD_2OH と CH_2OD 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)). 各ラジカル同位体分子間でピックアップの効率がお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, $T < 70\text{ K}$ 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 CH_3O または CH_2OH 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.

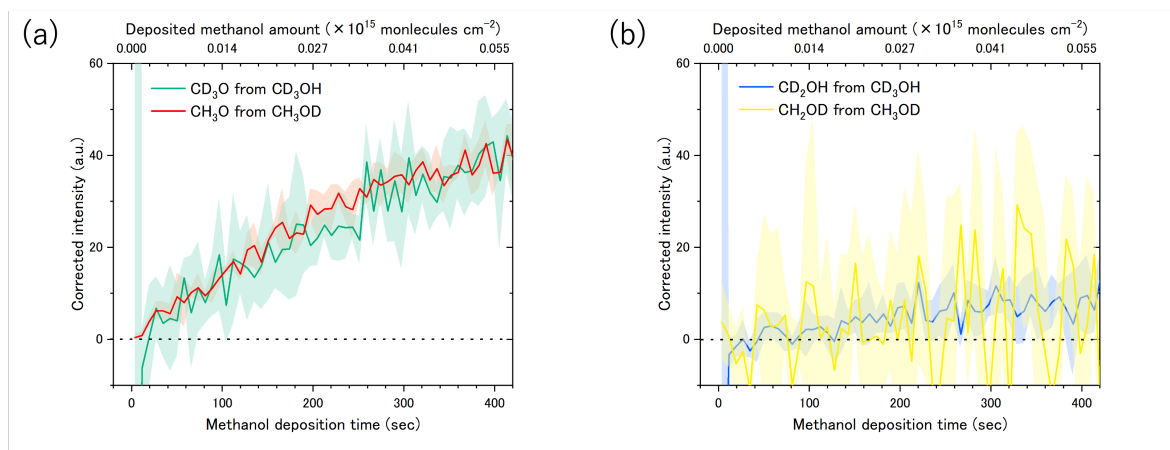


図 4.8 (a) CD_3OH および CH_3OD 蒸着実験において、それぞれ生成する CD_3O (緑) および CH_3O (赤) のシグナル変化の比較. (b) CD_3OH および CH_3OD 蒸着実験において、それぞれ生成する CD_2OH (青) および CH_2OD (黄) のシグナル変化の比較. シグナルは 3 回の実験の平均値で影はエラー. なお、横点線は校正ピックアップ強度の 0 である.

低温での CH_3O 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 CH_3O 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 $k_{1\text{gas}}$ および $k_{2\text{gas}}$ とし、 $k_{1\text{gas}} : k_{2\text{gas}} = 1000 : 1$ 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 $k_{3\text{gas}} : k_{4\text{gas}} = 10000 : 1$ および $k_{5\text{gas}} : k_{6\text{gas}} = 100 : 1$ となり、どの同位体でも分岐比はメトキシの生成が $\sim 100\%$ 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、 $k_{1\text{gas}} : k_{2\text{gas}} = 4 : 1$ 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 $k_{3\text{gas}} : k_{4\text{gas}} = 40 : 1$ および $k_{5\text{gas}} : k_{6\text{gas}} = 4 : 10$ 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 と 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、 $\text{PRC}\alpha$ 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、 $\text{PRC}\beta$ 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、 CH_3O と CH_2OH 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 CH_3OH は、 αCO 結晶表面を覆うように存在する。つまり、塵表面で CH_3OH と H_2O 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、 $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ 二成分氷を用いた紫外線照射実験において、 H_2O 表面存在度を増加させたとき、塵表面における CH_3OH 消費の速度定数が純 CH_3OH 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、 CH_3OH の消費過程として、 H_2O 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 CH_2OH 由来の COMs (HCOCH_2OH や $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ など) が CH_3O 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 CH_3O 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 CH_3O と CH_2OH 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用できるかどうかは、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 CH_3OH 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 CH_3O 生成が優勢であるという結果は、 $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ 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、 CH_3OH 以外が拡散する場合であっても、結果は大きく変わらないかもしれない。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、 CH_3OH 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 CH_3O 側に偏った値になるかもしれない。

本研究では、 CH_3OH と OH の反応で生成した CH_3O 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 CH_3O 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 CH_3O は、さらなる H 原子付加で CH_3OH 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 CH_3O 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 CH_3O 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、 CD_3OH および CH_3OD 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 ($\text{CH}_3\text{O}/\text{CH}_2\text{OH}$) 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、 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH}$ の反応で生じた CH_3O 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、 CH_3O や CH_2OH 形成、またはその後の逐次反応による H_2CO 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 CH_3O , CH_2OH および H_2CO 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.

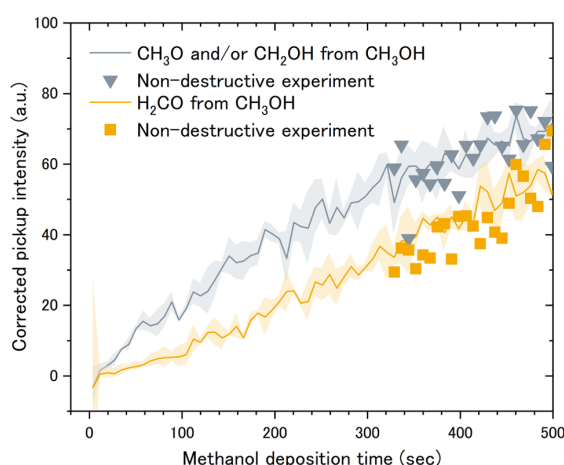


図 4.9 CH_3OH 蒸着中に、(Solid line) 連続測定した結果 (本文図 4.3(b) と同様) と、(Symbol) 蒸着初期は Cs^+ イオン照射せずに、 ~ 300 秒後から Cs^+ イオン照射を開始した H_2CO (橙), CH_3O and/or CH_2OH (灰) シグナル変化.

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．

Mass	UV ASW	UV CH ₃ OH	UV CD ₃ OH	UV CH ₃ OD
19	H ₂ ¹⁷ O	—	HDO, HDO _{GL} [*]	HDO, HDO _{GL} [*]
30	—	H ₂ CO	—	H ₂ CO
31	—	CH ₃ O, CH ₂ OH	—	CH ₃ O
32	O ₂	CH ₃ OH	D ₂ CO	CH ₂ OD, CH ₃ OH
33	HO ₂	¹³ CH ₃ OH	CD ₂ OH	CH ₃ OD
34	H ₂ O ₂	CH ₃ ¹⁸ OH	CD ₃ O, CHD ₂ OH	—
35	OH + H ₂ O	—	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	—	CH ₃ 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.

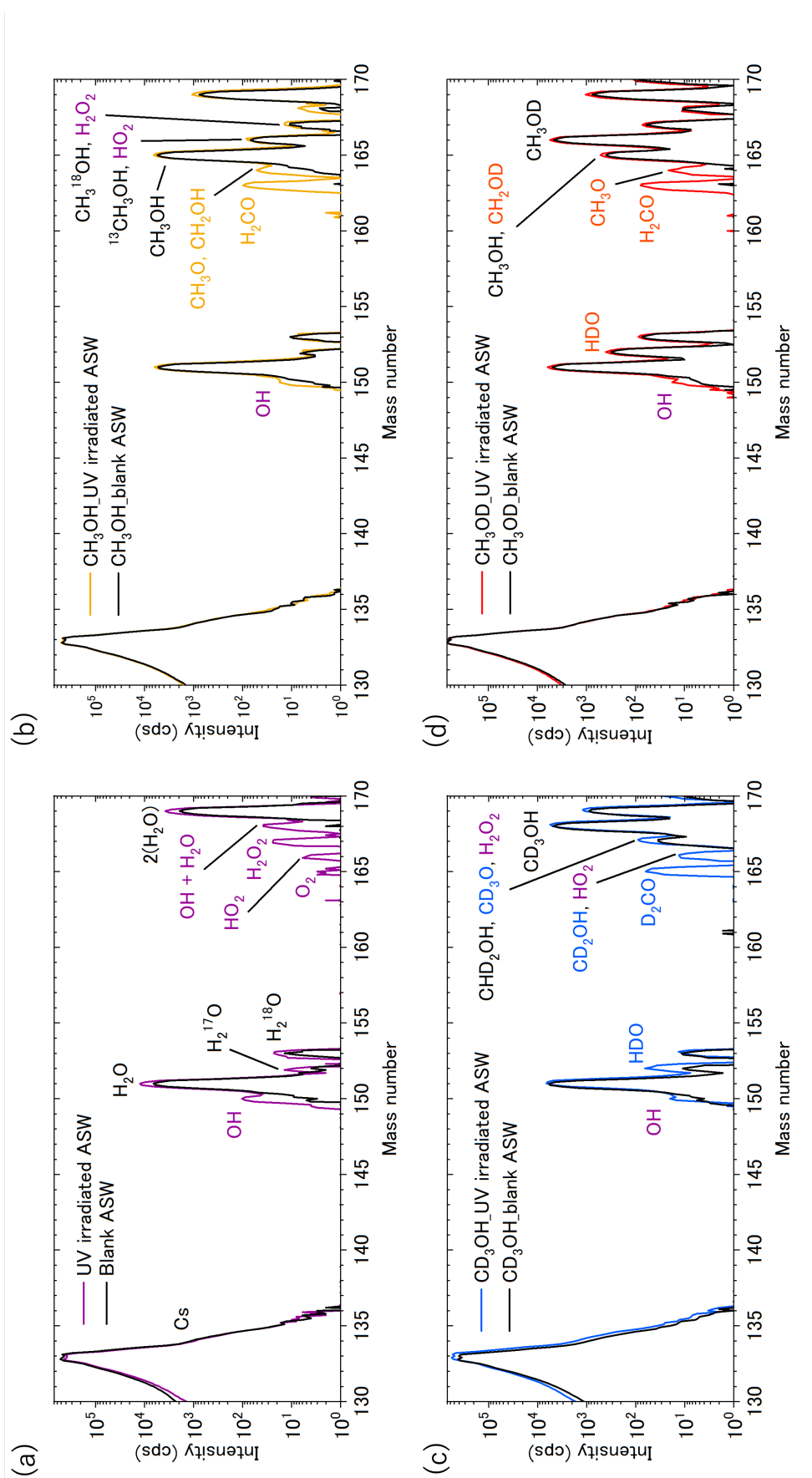


図 4.10 (a) 事前 UV 照射した ASW と UV 照射 なしの ASW のピックアップ質量スペクトル. (a) の試料に対してそれぞれ, (b) CH_3OH , (c) CD_3OH , (d) CH_3OD の蒸着を行なった試料のピックアップ質量スペクトル. ここで, ASW 生成と UV 照射は, 形成する H 原子を表面から除去するために, 30 K で行われた. その後, すべての測定とメタノール蒸着は 10 K で行われた.

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 H_2O 強度を用いた校正である。 H_2O 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、 H_2O 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、 H_2O 強度が低下してしまう。すなわち、 H_2O 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 H_2O 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、 H_2O 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)） $I_{\text{methanol}}(t)$ で、規格化する（つまり、 $I_x(t)/I_{\text{methanol}}(t)$ ）。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、 $I_{\text{methanol}}(t)$ 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)） $I_{\text{corrected}_x}(t)$ は、以

下の式で求められることとなる。

$$I_{\text{corrected_x}}(t) = I_{\text{x}}(t)/I_{\text{methanol}}(t) \times I_{\text{standard_methanol}}(t) \quad (4.15)$$

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 $I_{\text{normalized_methanol}}(t)$ の線形成長領域 ($< \sim 240$ sec) を線形フィットしている。

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

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 $I_{\text{H}_2\text{O}}$ 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 ($< \sim 240$ sec) の測定データのみを用いた。

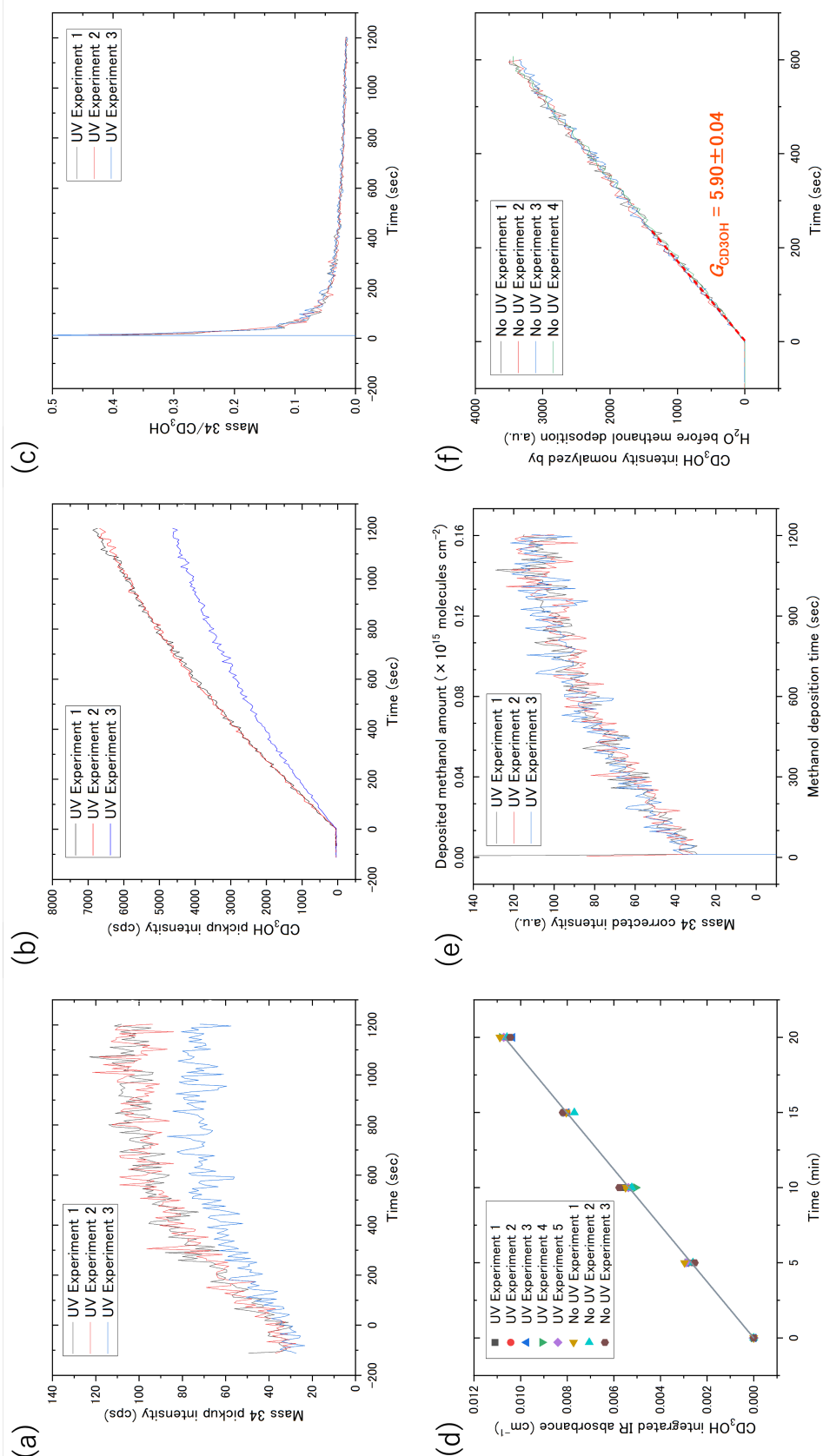


図 4.11 校正方法とその手順：(a) Mass 34 の生シグナル, (b) CD_3OH の生シグナル, (c) Mass 34 生シグナル a を同じ実験で測定した CD_3OH のシグナル b で割ったもの, (d) 蒸着時間に対する CD_3OH の IR 積分強度の線形成長, (e) 校正された Mass 34 シグナル, (f) UV 照射なしの実験における, CD_3OH シグナルの時間変化. 縦軸は CD_3OH 蒸着直前の H_2O 強度を 10^4 として規格化したものであり, 赤破線は CD_3OH シグナルの線形成長領域 (< 240 sec) で線形フィットしたものである. 傾きは, $G_{\text{CD}_3\text{OH}} = 5.90 \pm 0.04$ 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

CD_3OH 実験：コンタミネーションを除去した CD_3O （質量数 34）および CD_2OH （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 CD_3O のほかに、蒸着した CD_3OH に混在している CHD_2OH および、UV 照射時に生成された H_2O_2 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 CD_2OH 以外に、UV 照射により生成した HO_2 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

$$\text{CD}_3\text{O} = \text{質量数 34}[\text{CD}_3\text{OH 実験}] - \text{CHD}_2\text{OH}[\text{CD}_3\text{OH_Blank 実験}] - \text{H}_2\text{O}_2, \quad (4.17)$$

$$\text{H}_2\text{O}_2 = \text{質量数 34}[\text{CH}_3\text{OH 実験}] - \text{CH}_3^{18}\text{OH}[\text{CH}_3\text{OH_Blank 実験}] \quad (4.18)$$

・質量数 33 の場合

$$\text{CD}_2\text{OH} = \text{質量数 33}[\text{CD}_3\text{OH 実験}] - \text{HO}_2, \quad (4.19)$$

$$\text{HO}_2 = \text{質量数 33}[\text{CH}_3\text{OH 実験}] - {}^{13}\text{CH}_3\text{OH}[\text{CH}_3\text{OH_Blank 実験}] \quad (4.20)$$

図 4.12(c) に、上記方法によって CD_3O および CD_2OH を導出した結果を示す。まず、 CD_3OH を紫外線未照射の ASW に蒸着したとき（ CD_3OH ブランク実験）の質量数 34 のシグナル強度から CD_3OH に含有する CHD_2OH の割合を求めた（図 4.12(f)）。 $\text{CHD}_2\text{OH}/\text{CD}_3\text{OH}$ 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 CHD_2OH 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 H_2O_2 （質量数 34）および HO_2 （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、 H_2O_2 および HO_2 の質量数と重複する反応生成物が存在しない CH_3OH 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、 CH_3OH 実験では、質量数 34 と 33 には H_2O_2 と HO_2 以外に CH_3OH に含まれる同位体分子である $\text{CH}_3^{18}\text{OH}$ および ${}^{13}\text{CH}_3\text{OH}$ がそれぞれ存在する（図 4.12(d)）。そこで、 CH_3OH ブランク実験から、 CHD_2OH 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 H_2O_2 および HO_2 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 CD_3O および CD_2OH のみのシグナル変化（図 4.12(c)）が得られる。

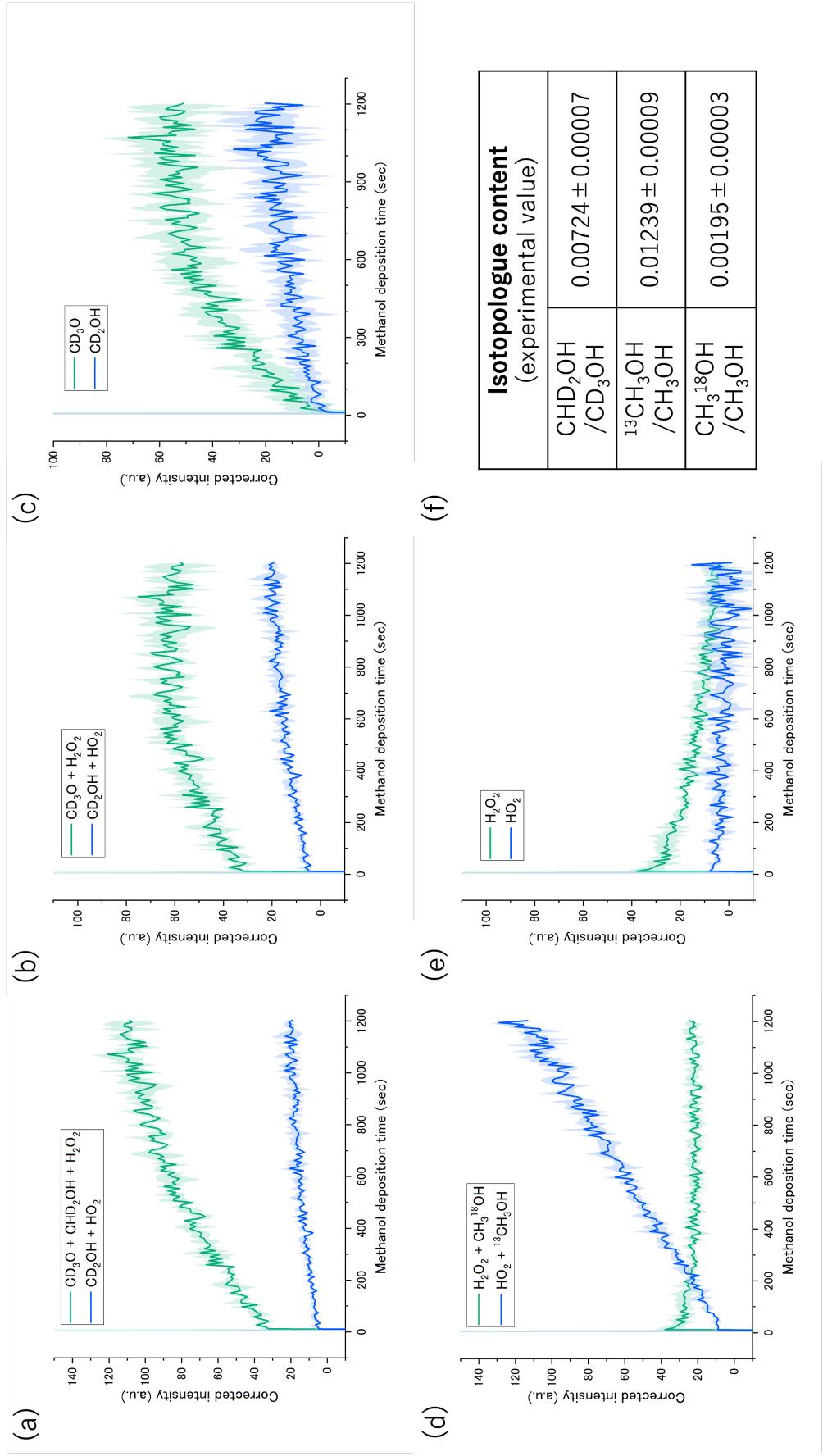


図 4.12 CD₃OH 実験で得られた Mass 34 および 33 のシグナルから、CD₃O および CD₂OH のみのシグナルを求める手順。 (a) Mass 34: CD₃O, CHD₂OH, H₂O₂, Mass 33: CD₂OH, HO₂, (b) a の Mass 34 からブラנק実験により求めた f を使い CHD₂OH の寄与を差し引いたシグナル, (c) b の Mass 34 から e の H₂O₂, b の Mass 33 から e の HO₂ の寄与をそれぞれ差し引いて得られた CD₃O, CD₂OH のみのシグナル, (d) CH₃OH 実験で得られた Mass 34 (: H₂O₂, CH₃¹⁸OH) および 33 (: HO₂, ¹³CH₃OH) のシグナル。 (e) d の Mass 34 から CH₃¹⁸OH, Mass 33 から ¹³CH₃OH の寄与をそれぞれ差し引いて得られた H₂O₂, HO₂ のみのシグナル。 (f) 実験的に得た同位体分子のピックアップシグナル値の比, すなわちピックアップ効率比 × 量比。

CH_3OD 実験：コンタミネーションを除去した CH_2OD （質量数 32）シグナルの導出
 CH_2OD シグナルを以下に示す式および手順に従い導出する．

$$\text{CH}_2\text{OD} = \text{質量数 32}[\text{CH}_3\text{OD 実験}] - \text{CH}_3\text{OH}[\text{CH}_3\text{OD_Blank 実験}] \quad (4.21)$$

CH_3OD 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 CH_3OH 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 CH_3OH 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、 $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_3\text{OD}$ 比は時間とともに変化する．そこで、まず CH_3OD を用いたブランク実験で得られた CH_3OH シグナルを式 (4.15) を用いて校正を行い、 CH_3OD 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 CH_2OD のみのシグナルを得た．

CH_3OD および CD_3OH 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： CH_3OD （図 4.13 赤） or CD_3OH 実験（図 4.13 青）

$$\begin{aligned} \text{HDO} = & \text{質量数 19}[\text{CH}_3\text{OD or CD}_3\text{OH 実験}] \\ & - (\text{HDO}_{\text{GL}} + \text{H}_2^{17}\text{O})[\text{CH}_3\text{OD or CD}_3\text{OH_Blank 実験}] \end{aligned} \quad (4.22)$$

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 H_2O 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 H_2^{17}O 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 CH_3OD 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 CH_3OD 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 CD_3OH 実験（青）および CD_3OH 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 H_2^{17}O 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、 CH_3OD および CD_3OH 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（空白実験 → UV 15 min 実験 × 3 回 → 空白実験 → UV 10 min 実験 × 3 回 → 空白実験 → … 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。

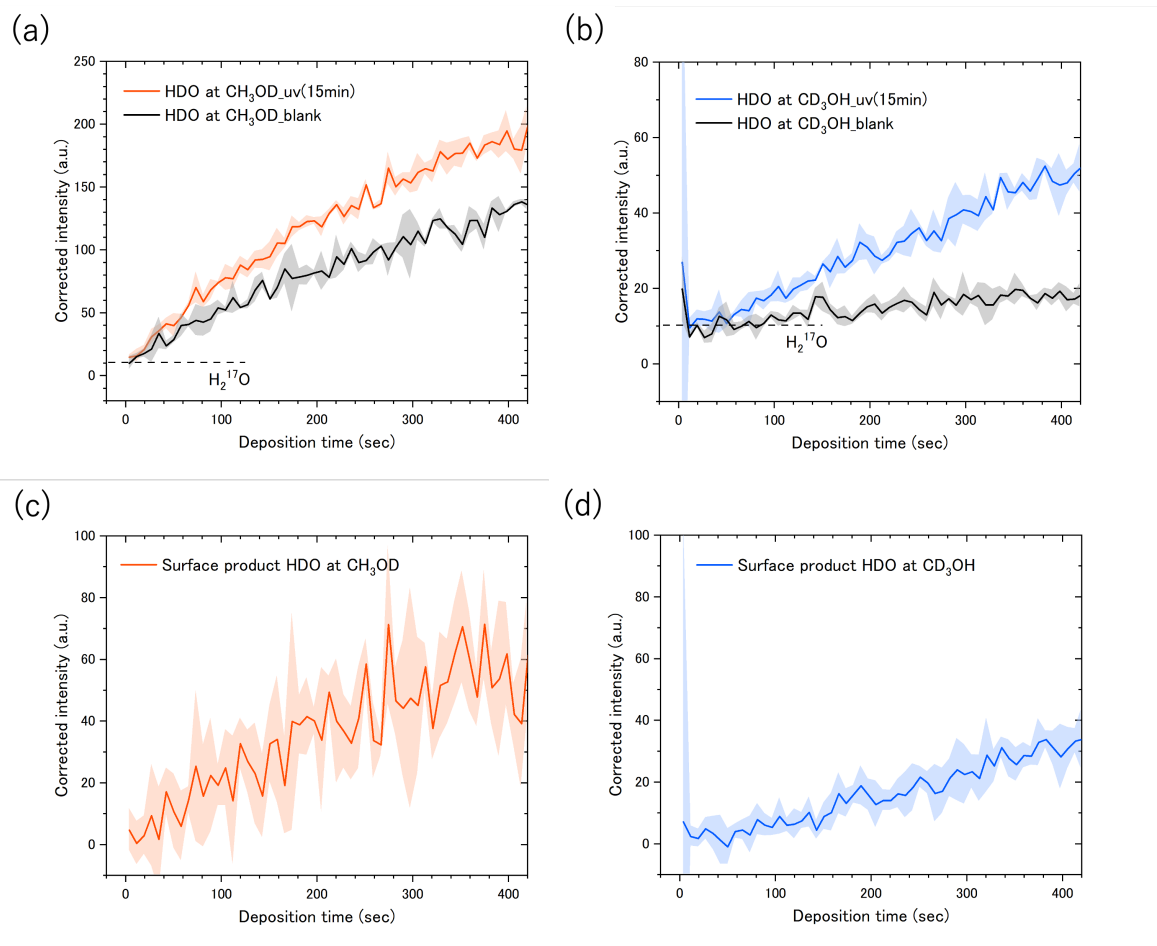


図 4.13 図 4.4 と同じ条件の実験における HDO のシグナル変化. (a) : CH_3OD 蒸着実験における、事前 UV 15 min 照射した ASW 実験の HDO シグナル（赤）と、空白実験における HDO シグナル（黒）の変化. (b) : CH_3OD 蒸着実験において、空白実験の寄与、すなわちコンタミネーションの寄与を差し引いた、反応生成のみの HDO シグナル変化. (c) : CD_3OH 蒸着実験における、事前 UV 15 min 照射した ASW 実験の HDO シグナル（青）と、空白実験における HDO シグナル（黒）の変化. (d) : CD_3OH 蒸着実験において、空白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、空白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。10 K の ASW 上では、メタノールおよび OH と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。

$$\frac{d[\text{OH}]_t}{dt} = -(k_1 + k_2)[\text{OH}]_t - k_3[\text{CH}_3\text{O}]_t[\text{OH}]_t - k_4[\text{CH}_2\text{OH}]_t[\text{OH}]_t \quad (4.23)$$

$$\frac{d[\text{CH}_3\text{O}]_t}{dt} = k_1[\text{OH}]_t - k_3[\text{CH}_3\text{O}]_t[\text{OH}]_t \quad (4.24)$$

$$\frac{d[\text{CH}_2\text{OH}]_t}{dt} = k_2[\text{OH}]_t - k_4[\text{CH}_2\text{OH}]_t[\text{OH}]_t \quad (4.25)$$

$$\frac{d[\text{H}_2\text{CO}]_t}{dt} = k_3[\text{CH}_3\text{O}]_t[\text{OH}]_t + k_4[\text{CH}_2\text{OH}]_t[\text{OH}]_t \quad (4.26)$$

ただし、本実験系における、 k_1 (k_2 も同様) は分解すると次のように解釈できる。

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

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。

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

ここで、 k_1' は CH_3OH 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.

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

$$[\text{CH}_3\text{O}]_t = \frac{k_1}{k_3} [1 - \exp\{-\frac{k_3}{k_{1+2}} [\text{OH}]_0 (1 - e^{-k_{1+2}t})\}] \quad (4.30)$$

$$[\text{CH}_2\text{OH}]_t = \frac{k_2}{k_4} [1 - \exp\{-\frac{k_4}{k_{1+2}} [\text{OH}]_0 (1 - e^{-k_{1+2}t})\}] \quad (4.31)$$

$$\begin{aligned} [\text{H}_2\text{CO}]_t = & [\text{OH}]_0 (1 - e^{-k_{1+2}t}) - \frac{k_1}{k_3} [1 - \exp\{-\frac{k_3}{k_{1+2}} [\text{OH}]_0 (1 - e^{-k_{1+2}t})\}] \\ & - \frac{k_2}{k_4} [1 - \exp\{-\frac{k_4}{k_{1+2}} [\text{OH}]_0 (1 - e^{-k_{1+2}t})\}] \end{aligned} \quad (4.32)$$

さらに、式(4.30)から(4.32)の $\exp\{-\frac{k_3 \text{ or } k_4}{k} [\text{OH}]_0 (1 - e^{-kt})\}$ 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 $[\text{OH}]_0$ 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 H_2O ピックアップ強度を用いて以下の式で行った.

$$I_{\text{corrected_}[\text{OH}]_0} = I_{[\text{OH}]_0} / I_{\text{H}_2\text{O}} \times 10^4 \quad (4.33)$$

OH シグナルは、すべての実験で H_2O シグナルが 10^4 cps で検出されたと仮定して校正されるため、 H_2O 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、 $\sim 1\%$ と推定される. また、この存在量は、先行研究の報告とおおよそ一致している [122].

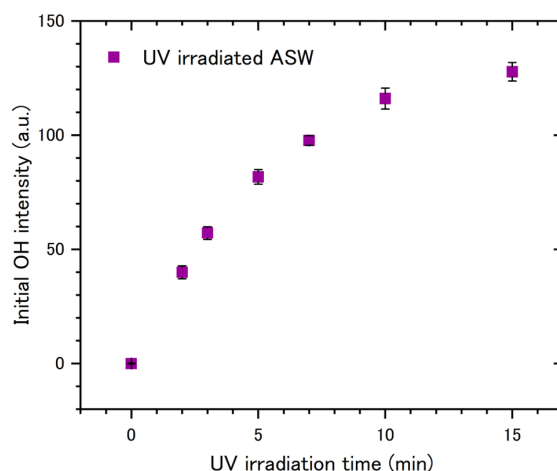


図 4.14 $[\text{OH}]_0$ の紫外線照射時間依存性. $[\text{OH}]_0$ のシグナルは H_2O の強度で規格化されている. それぞれのプロットとエラーバーは 6 回以上の実験から得られている.

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 $\text{CD}_2\text{OH} + \text{HO}_2 \longrightarrow \text{DCOOH} + \text{HDO}$ 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、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 本実験で起こ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 ₃ OH + X	CD ₃ OH + X	CH ₃ OD + X
O ₂ [124]	Non	Non	Non
HO ₂ [125]	Non	Non	Non
H ₂ O ₂	Non ?	Non ?	Non ?
O [126]	CH ₃ O + OH or CH ₂ OH + OH	CD ₃ O + OH or CD ₂ OH + OD	CH ₃ O + OD or CH ₂ OD + OH
H ₃ O ⁺ [127]	CH ₃ OH ₂ ⁺ + H ₂ O	CD ₃ OH ₂ ⁺ + H ₂ O	CH ₃ ODH ⁺ + H ₂ O
Sequentially reactions			
	CH ₃ O + X	CD ₃ O + X	CH ₃ O + X
O ₂ [128, 129]	H ₂ CO + HO ₂	D ₂ CO + DO ₂	H ₂ CO + HO ₂
HO ₂ [124]	CH ₃ OH + O ₂ or H ₂ CO + H ₂ O ₂	CD ₃ OH + O ₂ or D ₂ CO + HDO ₂	CH ₃ OH + O ₂ or H ₂ CO + H ₂ O ₂
H ₂ O ₂ [125]	CH ₃ OH + HO ₂	CD ₃ OH + HO ₂	CH ₃ OH + HO ₂
O	H ₂ CO + OH ?	D ₂ CO + OD ?	H ₂ CO + OH ?
Methoxy [130–132]	H ₂ CO + CH ₃ OH	D ₂ CO + CD ₃ OD	H ₂ CO + CH ₃ OH
Hydroxymethyl	H ₂ CO + CH ₃ OH ?	D ₂ CO + CD ₃ OH ?	H ₂ CO + CH ₃ OD ?
	CH ₂ OH + X	CD ₂ OH + X	CH ₂ OD + X
O ₂ [133, 134]	H ₂ CO + HO ₂	D ₂ CO + HO ₂	H ₂ CO + DO ₂
HO ₂ [124]	CH ₃ OH + O ₂ or H ₂ CO + H ₂ O ₂ or HCOOH + H ₂ O	CHD ₂ OH + O ₂ or D ₂ CO + H ₂ O ₂ or DCOOH + HDO	CH ₃ OD + O ₂ or H ₂ CO + HDO ₂ or HCOOD + H ₂ O
H ₂ O ₂ [125]	CH ₃ OH + HO ₂	CHD ₂ OH + HO ₂	CH ₃ OD + HO ₂
O	H ₂ CO + OH ?	D ₂ CO + OH ?	H ₂ CO + OD ?
Hydroxymethyl	H ₂ CO + CH ₃ OH	D ₂ CO + CHD ₂ OH	H ₂ CO + CH ₂ DOD

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 CH_3O と CH_2OH 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

- [1] 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] Öberg, 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 $\text{CO-H}_2\text{CO-dn-CH}_3\text{OH-dm}$ 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., Wiström, E. S., and Charnley, S. B. FORMATION AND RECONDENSATION OF COMPLEX ORGANIC MOLECULES DURING PROTOSTELLAR LUMINOSITY 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., Margulès, 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 ($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OH}$) and dimethyl peroxide (CH_3OOCH_3) 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 CH_3OH and $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. *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 CH_3OH between 22 and 64 K: modeling the gas phase production of CH_3O in Barnard 1b. *The Astrophysical Journal*, Vol. 823, No. 1, p. 25, 2016.
- [96] Tachikawa, H. Reaction mechanism of the radical isomerization from CH_3O to CH_2OH 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 ($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OH}$). *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 $\text{H}_2\text{CO} + \text{H}$ 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. CH_3O 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 CH_3OH 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 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH}$ 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 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH}$ 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 $\text{OH} + \text{CH}_3\text{OH}$ 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 CH_3OH 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 Photobiology 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 CH_2OH or CH_3O with HO_2 . *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 $\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{HO}_2$ 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 CH_3OH 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 H_3O^+ with CH_3OH and $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. *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 $\text{CH}_3\text{O}^\bullet + \text{O}_2 (^3\Sigma^-)$ 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 $\text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2$ 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 $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ in the field of a pulsed CO_2 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., Schoemaeker, C., Vereecken, L., and Fittschen, C. The reaction of fluorine atoms with methanol: yield of $\text{CH}_3\text{O}/\text{CH}_2\text{OH}$ and rate constant of the reactions $\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_3\text{O}$ and $\text{CH}_3\text{O} + \text{HO}_2$. *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 $\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2$ 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 $\cdot\text{CH}_2\text{OH} + {}^3\text{O}_2$ 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、木村勇氣 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、平川静 技術補佐員、同じ学生という立場で研究生生活を共にした、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。

