

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 4 日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2011～2014

課題番号：23684045

研究課題名(和文) 氷星間塵表面での光化学反応素過程の解明

研究課題名(英文) Investigation of elementary processes in photochemical reaction on icy grain surface

研究代表者

藪下 彰啓 (YABUSHITA, AKIHIRO)

九州大学・総合理工学研究科(研究院)・准教授

研究者番号：70371151

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 22,300,000円

研究成果の概要(和文)：星間塵表面を覆っている氷マントルは星間物質における分子生成反応において重要な役割を果たしている。氷星間塵表面での光化学反応素過程の解明するため、10 K以下の氷の光分解によって気相中に生成した化学種の並進、振動、回転エネルギーを測定する装置を開発した。H₂O、CO₂、CO、CH₃OH氷、もしくはH₂O氷表面にこれらの分子が吸着した氷に真空紫外光を照射し、生成したフラグメントを共鳴多光子イオン化して飛行時間分布を測定した。また同時に赤外反射吸収分光法を用いて氷の構造、吸着物、生成物を分析した。表面反応ダイナミクスの観点から氷星間塵表面での光化学反応を研究することができた。

研究成果の概要(英文)：The presence of icy mantles on interstellar dust grains plays a key role in the formation of molecules in the interstellar medium. To reveal the details of the elementary processes in photochemical reaction on icy grain surface, a instrument to measure translational and ro-vibrational energy of gaseous products formed by photolysis of ices at low temperatures below 10 K was developed. The 157 nm photodissociation of neat H₂O, CO₂, CO, CH₃OH ice or these molecules adsorbed on water ice was investigated by analyzing the time-of-flight (TOF) mass spectra of photofragments such as H, OH, CO, etc by resonance-enhanced multiphoton ionization techniques. IR reflection absorption spectroscopy (IRAS) was utilized for characterization of water ice structures as well as for analysis of adsorbates and products on the ice surface. Photochemical processes on icy grain surface were successfully studied from a surface reaction dynamics' point of view.

研究分野：物理化学

キーワード：宇宙化学 物理化学 光化学反応 星間化学 天文学 反応ダイナミクス 表面反応 氷

1. 研究開始当初の背景

宇宙には高密度の星間ガスや星間塵が集まる星間分子雲と呼ばれる領域が存在する。赤外・ミリ波・マイクロ波分光などを駆使した観測により、星間分子雲では活発な化学反応が起こり、星や惑星の誕生の場となっていることが明らかになってきた。これまで約 140 種以上の分子が観測されており、そこには H_2 や CO のような単純な分子から、 $HC_{11}N$ のような大きな有機物まで含まれる。しかし、最近の宇宙物理モデルは、気相反応を考慮しただけでは、観測されているような豊富な種類の分子の生成は説明できないことを示している。例えば、星間空間に豊富に存在している、水素分子、アンモニア、メタノールなどは気相化学反応だけでは説明ができない。これらの分子の起源やより複雑な分子の存在には、(1)星間塵表面上での生成反応と、(2)生成した分子の表面からの脱離反応によって気相中に存在していると考えられる。

2. 研究の目的

星間分子雲の構成要素である星間塵では光化学反応が起こっている。それゆえ、これまで氷星間塵を模した氷星間塵に紫外光を照射し、生成した様々な物質を赤外反射吸収分光法により測定する手法で研究がなされてきた。しかしながら、生成物を測定するだけでは反応素過程に関する情報があまり得られない。氷に光を照射すると氷内部で光反応が進むだけでなく、氷表面から様々なフラグメントが脱離する。脱離フラグメントの電子、振動、回転励起状態は光反応プロセスを反映しており、その脱離フラグメントのエネルギー状態を調べる事で、従来の「氷そのものの変化」を見る方法では手に入らない情報が得られる。そこで本研究では、氷表面生成物の同定のみならず、光照射によって気相中に脱離したフラグメントの内部エネルギーと並進エネルギーを計測する。それにより、氷星間塵表面上で生成した分子の生成熱の分配や反応素過程が明らかとなり、観測研究、理論モデル研究においても有用な実験データが得られる。

3. 研究の方法

真空チャンバー(10^{-7} Pa 以下)中央に Pt(111) 基板を設置した。基板は 4KGM 冷凍機とセラミックヒータにより、基板温度を 8 K から 700 K 程度まで自由にコントロールできるようにした。冷却した基板にノズルから試料ガス(H_2O , CO_2 , CO , CH_3OH など)を噴霧して蒸着させ、擬似氷星間塵を作成した。基板は X-Y-Z ステージに固定したコンピューターに装着して、微妙な位置調整を可能にした。

光化学反応用レーザー光には F_2 エキシマレーザー(157 nm)を使用した。表面光反応によって基板から気相中に飛び出した化学種を共鳴多光子イオン化し、飛行時間型質量分析計で検出することで、高感度・高選択的な

リアルタイム分析法を実現した。ここで高選択的とは、特定の振動・回転準位にある分子のみをイオン化できることを意味している。共鳴多光子イオン化には YAG 励起色素レーザーを用いた。光反応により基板から気相中に飛び出した成分がイオン化点まで飛行する時間を測定することで、その並進エネルギーを計算できる。つまり、光反応用レーザーと検出用レーザーの時間差が、基板から気相中に飛び出した成分がイオン化点まで飛行する時間に相当するため、レーザーの時間差を連続的にずらす事で脱離した成分の並進エネルギー分布を調べることができる。この方法により、脱離したある成分のエネルギー(並進・振動・回転エネルギー)を得た。また同時に赤外反射吸収分光法を用いて氷の構造、吸着物、生成物を分析した。

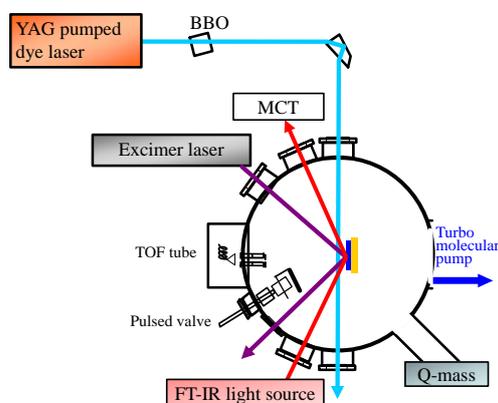


図 1 実験装置の模式図

4. 研究成果

H_2O , CO_2 , CO , CH_3OH 氷、もしくは H_2O 氷表面にこれらの分子が吸着した氷について、光化学反応素過程を調べた。ここでは主に H_2O 氷の光分解によって生成した H と OH 、ならびに H_2O 氷に吸着した CO の光脱離について記す。

4. 1. H_2O 氷の光分解によって生成した H と OH

アモルファス氷と多結晶氷の状態を確認するため、赤外反射吸収スペクトルを測定した。8 K に冷却した白金(111)基板上に水蒸気を蒸着させて測定したアモルファス氷のスペクトルを図 2(a)に示す。図 2(b)は基板温度 130 K で水蒸気を蒸着後 142 K で 30 分以上アニールし、その後 8 K に冷却して測定した多結晶氷のスペクトルである。アモルファス氷はマイクロポアを有しているため、dangling OH バンドに帰属される 3721 cm^{-1} と 3698 cm^{-1} に特徴的な吸収をもつ。 3400 cm^{-1} 付近にはアモルファス氷のバルク中 OH の振動伸縮に対応するピークがある。多結晶氷ではこのピークが低波数側にシフトし、ショルダーを有する。また、dangling OH は存在しない。

8 K のアモルファス氷と多結晶氷に真空紫外光を照射して計測した水素原子の飛行

時間分布を図3に示す。M-B分布を仮定するとアモルファス氷では平均並進温度 4750 K (A)、625 K (B)、100 K (C)の3成分でフィッティングできた。多結晶氷も同じ3成分であるが、その比は異なった。

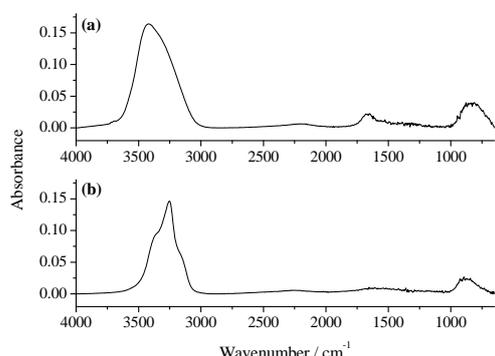


図 2 (a) アモルファス氷と(b)多結晶氷の 8 Kでの赤外反射吸収スペクトル

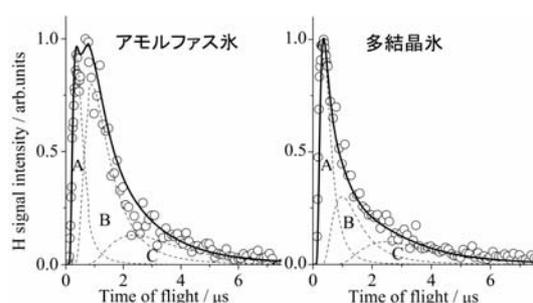


図 3 157 nm パルス光照射によって 8 K の氷から脱離した水素原子の飛行時間分布。破線はそれぞれ平均並進温度(A) 4750 K, (B) 625 K, (C)100 K の M-B 分布を示す。

多結晶氷表面に Ar を 3 L 吸着させると最も高い平均並進温度成分(A)の割合が減少し、成分(B)、(C)の割合はほとんど変化しなかった。この結果より、成分(A)は氷薄膜の最表面に存在する水分子が光分解して直接的に脱離した水素原子である。この結果は、アモルファス氷と比較して多結晶氷において成分(A)の割合が大きいことと一致する。

基板温度(氷の温度)を 8 K から 130 K まで変化させて、水素原子の飛行時間分布を測定した。基板温度を変化させても成分(A)、(B)の平均並進温度は変化しなかった。成分(C)の平均並進温度は基板温度が 70 K までは変化しなかったが、それ以上では平均並進温度が氷温度とともに上昇した(成分(C'))。その温度は氷温度に数十 K 加えた値であるため、氷表面近傍のマイクロポア中に存在する水分子が光分解して生成した水素原子が、まわりの水分子と衝突しながら氷温度まで並進エネルギー緩和して、最終的に表面から脱離したと考えられる。氷温度が 70 K 以下では、この成分は割合が小さくなり、成分(C)との区

別は困難であった。

アモルファス氷において、成分(A)、(B)の信号強度積算値は基板温度 8 ~70 K でほぼ一定であった。理論計算によるとアモルファス氷表面 4 層からの水素原子の光脱離確率は 10~70 K でほぼ一定となっていることから、成分(B)は氷表面数層のバルク層から脱離した水素原子である。成分(B)より並進温度の低い成分 (C)は、バルク層のさらに深い位置から脱離した水素原子である。

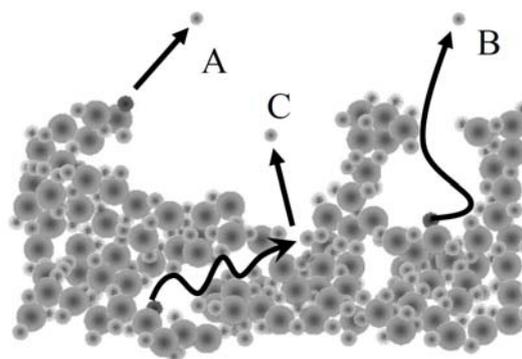


図 4 氷の光分解によって生成した水素原子の脱離過程

8 K のアモルファス氷表面から光脱離した OH の飛行時間スペクトルは平均並進温度 4500 K と 1500 K の 2 成分で構成されていた。H 原子で観測された 100 K 程度の低い平均並進エネルギーをもつ成分は観測されなかった。このことは OH が氷にトラップされるか、もしくは反応してしまうことを示している。氷表面や内部の OH の再結合反応により H_2O_2 が生成することが報告されている。そこで氷表面に H_2O_2 が蓄積するのを防ぐため、基板温度 8 K で水を蒸着させながら OH の飛行時間スペクトルを測定したところ、平均並進温度の高い成分の寄与が小さくなった。この結果から平均並進温度の高い成分は光照射によって氷表面に生成した H_2O_2 由来であり、平均並進温度の低い成分は H_2O の光分解由来と考えられる。

4. 2. H_2O 氷に吸着した CO の光脱離

図5は 8 K に冷却した多結晶 H_2O 氷に 1 ML 未満の CO を吸着させ、157 nm を照射する前と後の赤外反射吸収スペクトルである。157 nm を照射する前は、 3240 cm^{-1} に H_2O の吸収ピークが、 2140 cm^{-1} に CO が確認できる。157 nm を照射すると、 2350 cm^{-1} に CO_2 、 1050 cm^{-1} に CH_3OH に対応するピークが生成した。

H_2O 氷は 157 nm の光を吸収して H と OH に光分解する。CO も 157 nm の光を吸収するが、 $\text{A}1\pi \leftarrow \text{X}1 \Sigma^+$ 遷移であるため光分解しない。CO は H 原子付加反応を起こすため、生成した CH_3OH は CO に H 原子が 4 個連続的に付加する反応により生成したと考えられる。また CH_3OH は多結晶 H_2O 氷よりもアモルファス H_2O 氷に 157 nm を照射したときの方が生成しやすかった。 H_2O 氷に 157 nm 光

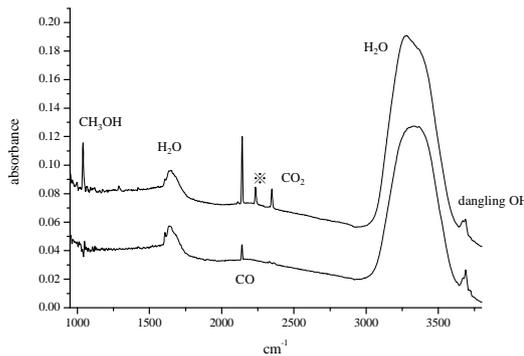


図5 157 nm 照射前後の多結晶 H₂O 氷に 1 ML 未満の CO を吸着させた氷の赤外反射吸収スペクトル(※は未同定)

を照射すると OH が生成するため、OH と CO が反応して CO₂ が生成したと考えられる。

157 nm における吸収断面積は、CO 氷の方が H₂O 氷に比べて 5~8 倍大きいので、主に CO が光吸収してそのエネルギーによって脱離していると考えられる。8 K に冷却した多結晶 H₂O 氷に 1 ML 未満の CO を吸着させ、157 nm を照射して CO($\nu=0$)の飛行時間スペクトルを図 6 に示す。このスペクトルに Maxwell-Boltzmann(M-B)分布を仮定してフィッティングを行うと、平均並進温度 2600 ± 200 K (A)、500 ± 50 K (B)、100 ± 20 K (C) の 3 成分で構成されていた。それぞれの成分の割合は、15 ± 4 % (A)、58 ± 13 % (B)、26 ± 10 % (C) であった。それぞれの成分の回転温度を調べるため、157 nm レーザーと検出用レーザーの時間差を 2, 8, 14 μ s に固定して回転スペクトルを測定した。PGOPHER を用いてシミュレーションを行うと、各成分の回転温度はそれぞれ 750 ± 50 K(A)、400 ± 100 K(B)、200 ± 60 K (C) であった。並進温度と回転温度には正の相関がみられた。

CO($\nu=1$)の飛行時間分布は CO($\nu=0$)とほとんど同じであったが、信号強度は約 1/10 程度

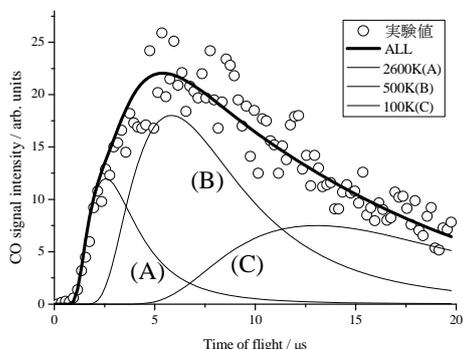


図6 多結晶 H₂O 氷に 1 ML 未満の CO を吸着させ、157 nm を照射して得られた CO($\nu=0$)の飛行時間分布。実線は本文中に示した並進温度の M-B 分布を表す。

であった。8 K から 24 K に基板温度を上昇させると CO 脱離量が増加した。これは昇温により CO が脱離しやすくなったためであると考えられる。ただし飛行時間分布にはほとんど変化がなかった。また昇温脱離の実験により、CO-H₂O 相互作用は CO-CO の相互作用が強いことがわかった。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 13 件)

10) Characteristics of atmospheric aerosols containing heavy metals measured on Fukue Island, Japan, Takehiro Hidemori, Tomoki Nakayama, Yutaka Matsumi, Takashi Kinugawa, Akihiro Yabushita, Masafumi Ohashi, Takao Miyoshi, Satoshi Irei, Akinori Takami, Naoki Kaneyasu, Ayako Yoshino, Ryota Suzuki, Yayoi Yumoto, Shiro Hatakeyama, *Atmospheric Environment* (査読有), **97**, 447-455 (2014), 10.1016/j.atmosenv.2014.05.008

9) Investigating the photo-oxidative and heterogeneous chemical production of HCHO in the snowpack at the South Pole, Antarctica, Paul D. Hamer, Dudley E. Shallcross, Akihiro Yabushita, Masahiro Kawasaki, Virginie Marécal, Christopher S. Boxe, *Environmental Chemistry*(査読有), **11**, 459-471 (2014), 10.1071/EN13227

8) Tropospheric aerosol as reactive intermediate, Agustin J. Colussi, Shinichi Enami, Akihiro Yabushita, Michael R. Hoffmann, Wei-Guang Liu, Himanshu Mishra, William A. Goddard, III, *Faraday Discussions*(査読有), **165**, 407-420 (2013), 10.1039/c3fd00040k

7) Photochemical reaction processes during vacuum-ultraviolet irradiation of water ice, Akihiro Yabushita, Tetsuya Hama, Masahiro Kawasaki, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*(査読有), **16**, 46-61 (2013), 10.1016/j.jphotochemrev.2013.01.001

6) Accounting for changes in particle charge, dry mass and composition occurring during studies of single levitated particles, Allen E. Haddrell, James F. Davies, Akihiro Yabushita, Jonathan P. Reid, *The Journal of Physical Chemistry A*(査読有), **116**, 9941-9953 (2012), 10.1021/jp304920x

5) Iodine emission in the presence of humic substances at the water's surface, Sayaka Hayase, Akihiro Yabushita, Masahiro Kawasaki, *The Journal of Physical Chemistry A*(査読有), **116**, 5779-5783 (2012),

4) *Ab initio* theoretical calculations of the electronic excitation energy of water clusters and

comparison with experimental studies, Hiroto Tachikawa, Akihiro Yabushita, Masahiro Kawasaki, *Physical Chemistry Chemical Physics*(査読有), **13**, 20745-20749 (2011), 10.1039/c1cp20649d

3) A theoretical and experimental study on translational and internal energies of H₂O and OH from the 157 nm irradiation of amorphous solid water at 90 K, Stefan Andersson, Carina Arasa, Akihiro Yabushita, Masaaki Yokoyama, Tetsuya Hama, Masahiro Kawasaki, Colin M. Western, Michael N. R. Ashfold, *Physical Chemistry Chemical Physics*(査読有), **13**, 15810-15820 (2011), 10.1039/C1CP21138B

2) Surface abundance change in vacuum ultraviolet photodissociation of CO₂ and H₂O mixture ices, Takashi Kinugawa, Akihiro Yabushita, Masahiro Kawasaki, Tetsuya Hama, Naoki Watanabe, *Physical Chemistry Chemical Physics*(査読有), **13**, 15785-15791 (2011), 10.1039/C1CP20595A

1) Weak-acids enhance halogen activation on atmospheric water's surfaces, Sayaka Hayase, Akihiro Yabushita, Masahiro Kawasaki, Shinichi Enami, Michael R. Hoffmann, Agustin J. Colussi, *The Journal of Physical Chemistry A*(査読有), **115**, 4935-4940 (2011), 10.1021/jp2021775

[学会発表] (計 35 件)

15) Translational energy distributions of H atoms from the 157 nm photolysis of water ice at 8-130 K, Akihiro Yabushita, Motoki Yamazaki, Workshop for Interstellar Matter 2014, Institute of Low Temperature science Hokkaido University(Sapporo), 16-18 October, 2014

14) 氷表面上での気体オゾンとヨウ化物イオンの不均一反応、奥村将徳、藪下彰啓、大気・雪氷間の物質循環と南極への物質輸送に関する研究小集会、国立極地研究所(立川市)、2014年10月29日-30日

13) 大気-氷界面での気体オゾンとヨウ化物イオンの不均一反応に影響を及ぼす因子、奥村将徳、藪下彰啓、第20回大気化学討論会、府中グリーンプラザ(府中市)、2014年10月27日-29日

12) Translational energy distributions of hydrogen atoms from the 157 nm photodissociation of water ice at 8-130 K, 藪下彰啓、新学術領域研究「宇宙分子進化」第二回全体集会、東京都、東京大学本郷キャンパス 理学部 1号館小柴ホール(文京区)、2014年6月23日-24日

11) Desorption dynamics of hydrogen atoms

from the 157 nm photodissociation of water ice at 8-130 K, Motoki Yamazaki, Akihiro Yabushita, 第30回化学反応討論会、イーグレ姫路(姫路市)、2014年6月4日~6日

10) ヨウ化物イオンを含む凍結した水溶液からのヨウ素分子と一酸化ヨウ素の放出、奥村将徳、藪下彰啓、日本地球惑星科学連合2014年大会、パシフィコ横浜(横浜市)、2014年5月1日

9) 氷の光分解によって生成する水素原子の並進エネルギー分布、藪下彰啓、「宇宙における分子進化：星間雲から原始惑星系へ」平成25年度研究集会、北海道大学 低温科学研究所 3階講堂(札幌市)、2013年11月27日

8) 極低温氷の真空紫外光分解による水素原子の生成過程、山崎元気、奥村将徳、藪下彰啓、第7回分子科学討論会、京都テルサ(京都市)、2013年9月24~27日

7) Heterogeneous reaction of gaseous ozone with iodide on the surface of a frozen NaI solution, Akihiro Yabushita, Masanori Okumura, 第29回化学反応討論会、東北大学 片平キャンパス 片平さくらホール(仙台市)、2013年6月6日

6) 氷表面上での化学反応、藪下彰啓、第3回真空・表面科学若手勉強会、甲南大学ポートアイランドキャンパス(神戸市)、2012年11月13日

5) 凍結した水溶液表面上での気体オゾンとヨウ化物イオンの反応による気相中へのヨウ素生成、奥村将徳、藪下彰啓、第18回大気化学討論会、パーレンス小野屋(朝倉市)、2012年11月6日~8日

4) Surface abundance change in vacuum ultraviolet photodissociation of CO₂ and H₂O mixture ices, Akihiro Yabushita, Takashi Kinugawa, Masahiro Kawasaki, Tetsuya Hama, Naoki Watanabe, Workshop for Interstellar Matter 2012, Institute of Low Temperature science Hokkaido University(Sapporo), 17-19 October 2012

3) Photodesorption mechanisms for H₂O from the 157 nm irradiation of amorphous solid water at 90 K, Akihiro Yabushita, Stefan Andersson, Carina Arasa, Masaaki Yokoyama, Tetsuya Hama, Masahiro Kawasaki, Colin M. Western, Michael N. R. Ashfold, Workshop for Interstellar Matter 2012, Institute of Low Temperature science Hokkaido University(Sapporo), 17-19 October 2012

2) 凍結した水溶液表面上での気体オゾンとヨウ化物イオンの反応による気相中への

ヨウ素放出、藪下彰啓、大気・雪氷間の物質循環と南極への物質輸送に関する研究小集会、国立極地研究所(立川市)、2012年10月15日

1) レーザー分光による雪氷表面上での光化学反応過程の研究、藪下彰啓、川崎昌博、2012年度日本地球化学会年会、九州大学箱崎キャンパス文系地区(福岡市)、2012年9月11日

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計0件)

○取得状況(計0件)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

藪下 彰啓 (YABUSHITA, Akihiro)

九州大学・大学院総合理工学研究院・准教授

研究者番号：70371151

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし