

固体CH₃OHへの真空紫外光照射によるCOの脱離

¹九大院理・総理工

○薮下彰啓¹, 大橋一貴¹, 原田明¹

Desorption dynamics of CO from VUV-irradiated methanol ice

○Akihiro Yabushita¹, Kazutaka Ohashi¹, Akira Harata¹

¹Faculty of Engineering Sciences, Kyushu University, Japan

【Abstract】 The translational energies for photodesorbed CO ($v=0$) from CH₃OH ice have been measured at 157 nm to investigate photodesorption dynamics of CO ($v=0$) at the temperature of 8, 50 and 80 K. The reproduced time-of-flight (TOF) spectrum of CO ($v=0$) from amorphous CH₃OH ice at 80 K was composed of three different Maxwell-Boltzmann distributions. The TOF spectra at 8, 50 and 80 K were composed of a component (B), components (A) and (B) and components (A), (B) and (C) respectively. These components were described by a fast component (A) with $T_{\text{trans}} = 1250 \pm 250$ K, a middle component (B) with $T_{\text{trans}} = 450 \pm 50$ K and a slow component (C) with $T_{\text{trans}} = 90 \pm 30$ K. To reveal the origin of these components, photoproducts on CH₃OH ice were monitored by using Fourier transform reflection absorption infrared spectroscopy (FT-RAIRS). Based on the TOF spectra and RAIR spectra, it is probable that CO ($v=0$) was not directly from the photodissociation of CH₃OH, and presumably components (A) and (B) were produced from HCO and a component (C) was from CO₂, HCO and/or H₂CO.

【序】 星間分子雲内に存在している氷星間塵は、表面を主に H₂O で覆われており、その他にも様々な分子が存在している。この氷星間塵に Lyman- α 線が照射されると光化学反応が進行する。固体 CH₃OH は分子雲などで多く存在していることが確認されている。また近年気体のメタノール分子が原始惑星系円盤で発見されている[1]。メタノールは宇宙空間で複雑な有機分子が生成される上で出発分子となりうる重要な物質である。そのため固体メタノールの表面での光化学反応過程や光脱離についていくつか研究がなされている[2][3]。光脱離する分子には CO も含まれている。観測においても熱脱離が起こらない低温領域でも気相に CO が存在していることが報告されている[4]。しかしながら室内実験において固体 CH₃OH からどのような過程を経て CO が気相へ脱離されるのかは明らかになっていない。そこで本研究では、固体 CH₃OH に真空紫外レーザーを照射し、気相へと光脱離する CO の生成源の解明を試みた。

【方法 (実験・理論)】

超高真空チャンバー(1×10^{-7} Pa 程度)中央に設置した白金基板を 8 K まで冷却させ、その表面に気体の CH₃OH を蒸着させて、固体 CH₃OH の薄膜を作成した。そこに 157 nm (7.9 eV) のエキシマレーザーのパルス光を照射して、固体 CH₃OH から CO を分解・脱離させた。Nd:YAG レーザー励起した色素レーザーで気相へと脱離した振動基底状態の CO($v=0$)を共鳴多光子イオン化(REMPI: Resonance-enhanced multiphoton ionization)し、飛行時間型の質量分析計で測定した。得られた CO($v=0$)の飛行時間スペクトルに対して、Maxwell-Boltzmann(M-B)分布を仮定してフィッティングを行うこと

で平均並進エネルギーを見積もった。さらに分子雲の温度領域である 50 K と 80 K でも同様の実験を行った。固体 CH_3OH の構造や光照射生成物は赤外反射吸収分光法を用いて測定した。

【結果・考察】

8 K での固体 CH_3OH から得られた $\text{CO}(v=0)$ の飛行時間スペクトルを Fig. 1 に示す。横軸は基板からイオン化点までの距離(3 mm)の飛行時間、縦軸は $\text{CO}(v=0)$ の信号強度を示している。平均並進温度 $T_{\text{trans}} = 475$ K の M-B 分布でフィッティングできた。このことは脱離過程が 1 つ存在することを示唆している。 $\text{CO}(v=0)$ が直接に固体 CH_3OH の光分解から生成したのか、それとも 2 次生成物から生成したのかを確認するため、エキシマレーザーと色素レーザーの時間差(遅延時間)を信号強度のピーク値である $6 \mu\text{s}$ で固定し、エキシマレーザーを照射しつつ $\text{CO}(v=0)$ 信号強度を測定した。照射開始時より $\text{CO}(v=0)$ の信号強度が徐々に増加することが確認されたことから、8 K において $\text{CO}(v=0)$ は 2 次生成物から生成したと考えられる。この 2 次生成物の同定のため、エキシマレーザー照射前後の赤外吸収スペクトルを測定した。いくつかの 2 次生成物が測定されたが、そのうち光照射によって直接気相へ $\text{CO}(v=0)$ を放出する可能性のある CO , CO_2 , H_2CO に対して、それらの存在量に対応する吸収ピークを積分した値と $\text{CO}(v=0)$ 信号強度の関係を調べたところ、全ての分子において $\text{CO}(v=0)$ 信号強度との間に正の相関が見られた。そこでそれぞれの分子を固体 CH_3OH 表面上へ蒸着させ、エキシマレーザー照射し、脱離する $\text{CO}(v=0)$ の飛行時間スペクトルを同様に計測した。

その結果、 H_2CO と H_2O を同時に蒸着させた場合に、1 成分でありかつ Fig. 1 で得られた並進温度に近い値が得られた。同じ実験条件下では、 H_2CO のみでは信号が得られなかったことから、8 K での脱離 $\text{CO}(v=0)$ は、 H_2O の光分解によって生成した OH と H_2CO が反応して生成した HCO の光分解に由来すると考えられる。 CH_3OH も 157 nm 光分解によって OH を生成する。50 K と 80 K でも同様の実験を行った結果、50 K では $\text{CO}(v=0)$ の飛行時間スペクトルは 2 成分($T_{\text{trans}} = 1250 \pm 250$ K, $T_{\text{trans}} = 450 \pm 50$ K)、80 K では 3 成分($T_{\text{trans}} = 1250 \pm 250$ K, $T_{\text{trans}} = 450 \pm 50$ K, $T_{\text{trans}} = 90 \pm 30$ K)で構成されていた。50 K と 80 K についても上記と同様の実験を行い、50 K では 2 成分とも HCO 、80 K では並進温度の高い 2 成分は HCO であり、最も並進温度の遅い成分は CO_2 , HCO , H_2CO のどれかもしくは全ての光分解により生成している可能性が示唆された。

【参考文献】

- [1] C. Walsh *et al. Astrophys. J. Lett.*, **823**, L10 (2016)
- [2] K. I. Öberg *et al. Astron. Astrophys.*, **504**, 891-913 (2009)
- [3] G. A. Cruz-Diaz *et al. Astron. Astrophys.*, **592**, A68 (2016)
- [4] E. A. Bergin *et al. Astrophys. J.* **570**, L101 (2002)

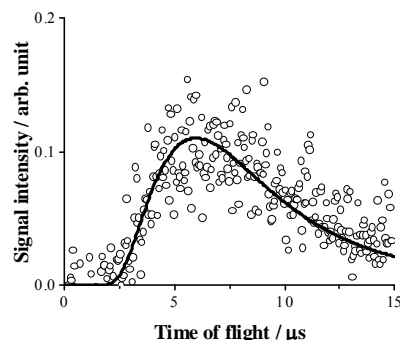


Fig. 1. Time-of-flight spectra of CO [$B^1\Sigma^+(v'=0) \leftarrow X^1\Sigma^+(v''=0)$] following 157 nm photoirradiation of amorphous solid methanol at 8 K. The solid curve is fit to the data derived with $T_{\text{trans}} = 475$ K.