

## 8-70 Kにおいて氷の光分解後に表面に存在するOHラジカルの測定

<sup>1</sup>九大院理・総理工○西本寛彰<sup>1</sup>, 原田明<sup>1</sup>, 藪下彰啓<sup>1</sup>**Measurement technique to quantify OH radicals photochemically generated on the ice surface at 8-70 K**○Hiroaki Nishimoto<sup>1</sup>, Akira Harata<sup>1</sup>, Akihiro Yabushita<sup>1</sup><sup>1</sup> Faculty of Engineering Sciences, Kyushu University, Japan

**【Abstract】** More than 170 molecules have been detected in the interstellar medium. Interstellar molecular clouds are composed of gas and cold dust grains. It is presumed that reaction processes of many molecules are involved in oxidative atoms/molecules generated by photodecomposition of molecules adsorbed on cold dust grains. OH radicals are considered as one of them. However, it is difficult to directly quantify OH radicals generated on the ice surface. Theoretical and laboratory studies suggest an efficient  $\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$  due to its low activation energy barrier. In this study, we have tried to quantify OH radicals by measuring  $\text{CO}_2$  produced by the reaction of CO with photochemically generated OH radicals on the surface of ice film. In addition, we have tried to quantify OH radicals on the surface of the amorphous solid water and polycrystalline ice.

**【序】** 宇宙には惑星と恒星の間に漂う星間物質が存在しており、今まで170種類以上の分子が確認されている。その中でも星間物質であるガスや微粒子が高密度で存在する領域は星間分子雲と呼ばれ、その中には炭素やケイ素塩を核とし、表面が氷に覆われた氷星間塵が存在する。数多くの分子の生成過程に、氷星間塵表面の光分解で生成される反応性の高い分子および原子による固体表面反応の関与が推測されており[1]、その一つとしてOHラジカルが挙げられる。そこで本研究では、真空紫外光照射による氷の光分解後に表面に存在するOHラジカルの測定を試みた。OHラジカルはほとんど活性化エネルギーなしでCOと反応して $\text{CO}_2$ を生成する。この反応を利用して赤外吸収分光法では直接測定が困難な氷表面上に存在するOHラジカル量を $\text{CO}_2$ 生成量から見積もった。

アモルファス氷 (Amorphous solid water; ASW) は多孔質で非結晶の構造を持つ。昇温すると不可逆的に立方晶構造の多結晶氷 (Polycrystalline ice; PCI) に変化する[2]。同じ物質でもASW、PCIと構造が変化することによって、分子の吸着量の変化や異なる化学反応が起きることが報告されている。そこで $\text{H}_2\text{O}$ の構造変化と真空紫外光によるOHラジカル生成の関係性も調べた。

**【実験】** 実験は圧力 $\sim 1 \times 10^{-7}$  Paまで真空引きした超高真空チャンバー内で行った。チャンバー中心部に備え付けた白金基板をヘリウム冷凍機により8 Kまで冷却した。ASWは基板温度8 Kでリークバルブを用いて $\text{H}_2\text{O}$ をチャンバー内に導入することで、白金基板上に蒸着して10 ML作成した。氷星間塵は10~100 K程度の環境に存在するため、70 Kで蒸着した氷薄膜も作成した。PCIは基板温度142 Kで $\text{H}_2\text{O}$ を蒸着した後、基板温度153 Kに昇温して約30分アニールした後に8 Kに冷却して10 ML作成した。

基板上的の氷薄膜に発振波長 157 nm のエキシマレーザーを 4000 sec 照射した後、CO はパルスバルブを用いて超高真空チャンバー内に導入し、バックフィル法を用いて 3.6 ML 蒸着させた。8 K で CO 蒸着後に白金基板を 8 K から 32 K に昇温した。氷表面上に蒸着した H<sub>2</sub>O、CO 並びに生成した CO<sub>2</sub> の測定には赤外反射吸収(Reflection absorption infraed; RAIR)分光法を用いた。

**【結果・考察】** 8 K で作成した ASW にエキシマレーザーを 4000 sec 照射した後、CO を蒸着させ、基板温度を 32 K に昇温させた。32 K に昇温した理由は、先行研究より ASW に吸着した CO は 30 K 付近で熱脱離し始めると報告されているため、CO が ASW 上を拡散すると期待したからである。昇温前にはほとんど確認できなかった CO<sub>2</sub> の逆対称伸縮振動である 2348 cm<sup>-1</sup> に吸収ピークが昇温後に現れた。昇温前後の CO<sub>2</sub> の吸収スペクトルを Fig. 1 に示す。期待通り昇温によって氷表面上の CO が拡散され、CO<sub>2</sub> が生成したと考えられる。CO<sub>2</sub> の生成量は柱密度に換算すると  $7.8 \times 10^{12}$  molecules · cm<sup>-2</sup> 程度であった。生成した OH 同士が再結合し、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> が生成した可能性も考えられるが、吸収ピークが存在する 2848 cm<sup>-1</sup> 付近にスペクトルは現れなかった。

H<sub>2</sub>O 蒸着時の基板温度変化による CO<sub>2</sub> 生成量を Fig. 2 に示す。基板温度を 8 K、70 K で蒸着した ASW の場合、CO<sub>2</sub> の生成量はそれぞれ  $7.8 \times 10^{12}$  molecules · cm<sup>-2</sup>、 $4.1 \times 10^{12}$  molecules · cm<sup>-2</sup> となった。この原因として 2 つの可能性が考えられる。1 つは表面積の減少である。ASW 表面は H 原子が水素結合せず表面から飛び出した dangling OH が存在し、これは氷表面の多孔質性の目安となる。ASW は 70 K 付近で密度変化に伴う dangling OH の再配列が始まる。実際に 8 K で観測した 3698 cm<sup>-1</sup> と 3721 cm<sup>-1</sup> の二つの dangling OH 吸収ピークは、70 K で蒸着した場合と比べて大きかった。このことは dangling OH の再配列が起こったことを示唆している。2 つ目は高温のため OH が光脱離しやすくなったためであると考えられる。続いて行った PCI の実験では、CO<sub>2</sub> の生成が確認できなかった。ASW の表面積は PCI と比較して約 8 倍大きいことが報告されている[3]。また PCI では H<sub>2</sub>O が規則正しく水素結合しているため光分解し難いことが原因ではないかと考えられる。

### 【参考文献】

- [1] T. Garrod *et al.* *Astr. Jour.* **682**, 284 (2008).
- [2] N. Watanabe *et al.* *Prog. Surf. Sci.* **83**, 439 (2008).
- [3] 大場康弘ら. *地球化学.* **43**, 124 (2009).

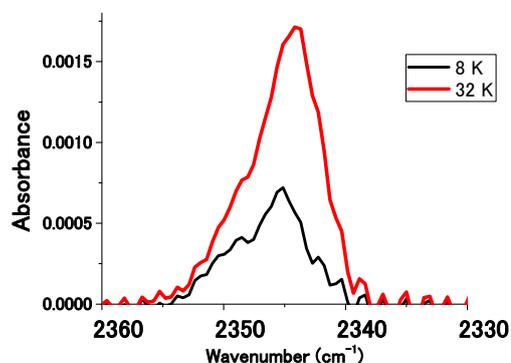


Fig. 1 RAIR spectra of CO<sub>2</sub> on amorphous solid water at 8 K and 32 K.

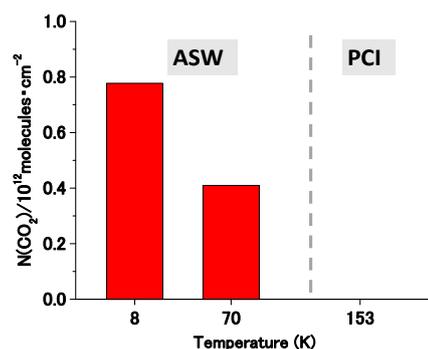


Fig. 2 Column density of CO<sub>2</sub> on amorphous solid water formed at 8 K and 70 K, and polycrystalline ice.