

星間分子雲における二酸化炭素生成に関する実験的研究

大場 康弘*・渡部 直樹*・香内 晃*
羽馬 哲也*・ピロネロ バレリオ**

(2011年4月19日受付, 2011年8月26日受理)

Experimental studies on the formation of carbon dioxide in interstellar molecular clouds

Yasuhiro OBA*, Naoki WATANABE*, Akira KOUCHI*,
Tetsuya HAMA* and Valerio PIRRONELO**

* Institute of Low Temperature Science, Hokkaido University
N19W8 Kita-ku, Sapporo, Hokkaido 060-0819, Japan

** Dipartimento di Fisica e Astronomia, Università di Catania,
95125 Catania, Sicily, Italy

Since the first detection in interstellar medium in 1989, solid CO₂ has been found in various lines of sight and regarded as one of the main constituent in icy grain mantles in interstellar clouds. Due to the low efficiency in the formation of CO₂ in the gas phase and relatively high abundance of CO in icy grain mantles, it is generally accepted that CO₂ forms on the surface of icy grain mantles in interstellar clouds. CO₂ formation on/in icy grain mantles has been extensively studied experimentally, with the aid of energetic sources such as UV or cosmic-rays, and also without them. In this review, we summarize experimental results on the formation of CO₂ on cold surfaces through energetic and non-energetic processes under the simulative conditions of interstellar molecular clouds.

Key words: Carbon dioxide, Hydroxyl radical, Carbon monoxide, Carbonic acid, Surface reaction, Dense molecular cloud,

1. 研究背景

地球上に存在する二酸化炭素 (CO₂) は、生物の呼吸や分解、化石燃料の燃焼や火山活動など、数多くの生物的・非生物のプロセスによって生成・放出される。一方、CO₂は光合成によって植物に取り込まれ (炭素固定)、生命に不可欠な酸素分子 (O₂) が放出される。このように、地球上における CO₂は、生物活動と密接に関係する重要な分子のひとつである。

地球外環境にも CO₂は存在する。太陽系惑星の中でも比較的地球に近い火星や金星では、CO₂が大気

主成分であることがわかっている (Connes *et al.*, 1967; Owen *et al.*, 1977)。一方、火星以遠の惑星 (木星・土星など) では、それらの大気成分として CO₂は検出されていない (Gautier and Owen, 1989) もの、土星のタイタンや海王星のトリトンなど、一部の衛星では、気体や固体の CO₂の存在が示唆されている (Cruikshank *et al.*, 1993; Flasar *et al.*, 2005)。さらに、彗星にも CO₂は存在する (Crovisier *et al.*, 1997)。彗星は、星間分子雲の固体微粒子が集まって形成されたもっとも始原的な天体の一つであるため、彗星に存在する CO₂も同様に星間分子雲が起源だと考えられる。

星間分子雲は宇宙空間で比較的密度の高い領域ではあるが、特に密度の高いところでも水素の数密度で

* 北海道大学低温科学研究所

〒060-0819 札幌市北区北19条西8丁目

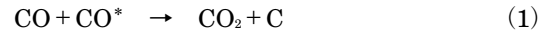
** カターニア大学

$10^5 \sim 10^6 \text{ cm}^{-3}$ 程度であり、さらに、その温度は10 K程度という、超高真空・極低温の環境である。分子雲の初期には、水素 (H)、酸素 (O)、炭素 (C)、窒素 (N) 原子等が気相に存在し、固体としてはケイ酸塩や炭素質物質などが微粒子 (星間塵) として存在している。時間の経過とともに、気相の原子・分子・ラジカル等が固体表面に吸着し、互いに反応することで、多くの分子種が形成される。その結果、ケイ酸塩などの固体を取り囲む、厚さが $0.1 \mu\text{m}$ 程度の氷の層 (星間塵アイスマントル) が形成される (Greenberg, 1998)。Table 1に、星間分子雲で観測されているアイスマントルを構成する主要な分子を示す (Gibb *et al.*, 2004)。一酸化炭素 (CO) 以外の主要な成分 (水 (H_2O), CO_2 , アンモニア (NH_3) など) は気相反応のみではその存在量を説明することができず、星間塵表面での反応で生成したと考えられている (Hasegawa *et al.*, 1992)。たとえば、主成分である H_2O は主に、O 原子、 O_2 、およびオゾン (O_3) への H 原子付加反応によって生成される (Tielens and Hagen, 1982; Miyauchi *et al.*, 2008; Ioppolo *et al.*, 2008; Oba *et al.*, 2009; Mokrane *et al.*, 2009; Dulieu *et al.*, 2010; Romanzin *et al.*, 2011)。 O_2 への H 原子付加反応による水生成に関する詳細は、大場ほか (2009) を参照されたい。

赤外線天文衛星 IRAS によって、星間空間の固体 CO_2 が最初に発見されたのは1989年のことであった (d'Hendecourt and Muizon, 1989)。これは、最初の固体 H_2O の発見 (Légar *et al.*, 1979) からおよそ10年後のことである。 CO_2 はアイスマントルの主要な構

成成分 (H_2O に対して10~30%, Gibb *et al.*, 2004; Pontoppidan *et al.*, 2008, Table 1) であるにもかかわらず、その発見が H_2O の発見から10年も遅れたのは、地上からの観測では、大気中 CO_2 の影響を排除することができなかったためであった (d'Hendecourt and Muizon, 1989)。アイスマントル中 CO_2 の存在量は気相反応のみでは説明することができず (Hasegawa *et al.*, 1992)、さらにその原料となる CO もアイスマントル中の主要な構成成分のひとつであるため (Table 1)、星間分子雲における CO_2 は星間塵表面での反応で生成されたと考えられている。ちなみに、気相の CO_2 量は固相 CO_2 量の5%未満である (van Dishoeck *et al.*, 1996)。また、 CO_2 を含む擬似星間塵アイスマントルへの紫外線 (UV) 照射によって、アミノ酸前駆物質の生成が確認されている (たとえば、Caro *et al.*, 2002)。このように、 CO_2 は、宇宙空間での前生物的な化学進化においても重要な役割を担うと考えられる。

星間塵表面での代表的な CO_2 生成経路として、CO 同士の反応、CO と O 原子の反応、そして CO とヒドロキシルラジカル (OH) との反応が考えられている。



CO^* は励起 CO 分子をあらわす。また、CO と H 原

Table 1 Relative abundances of major molecules found in interstellar clouds ($\text{H}_2\text{O} = 100$) (Gibb *et al.*, 2004).

Source	W33A	AFGL 989	Sgr A*	Elias 29
Type	massive YSO ^a	intermediate-mass YSO ^a	GC ^b	low-mass protostar
H_2O	100	100	100	100
CO	8.1	18.7	<12 ^c	5
CO_2	13.2	34	13.7	20
H_2CO	3.1	2.3	<2.4 ^c	<1.8 ^c
CH_3OH	16.8	23	<4 ^c	<4.4 ^c
CH_4	1.5	1.9	2.4	<1.5 ^c
NH_3	15	4.6	<4.9 ^c	<7.3 ^c

^a young stellar object

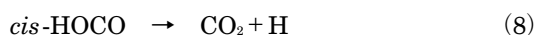
^b galactic center

^c upper limit

子との反応で生成される HCO と、O 原子が反応すると、CO₂が生成すると考えられている (Ruffle and Herbst, 2001)。



反応 (3) は、大気化学・燃焼化学の分野で理論的 (Yu *et al.*, 2001; Senosiain *et al.*, 2003; Song *et al.*, 2006)・実験的 (Frost *et al.*, 1993; Laster *et al.*, 2000) に研究されており、気相では不安定な中間体の生成を経て、以下の経路で進行することが明らかにされている。



各素過程のエネルギー障壁の高さはいまだ議論が続いているが、典型的なポテンシャルエネルギーダイアグラム (Yu *et al.*, 2001; Fig. 1) をみると、反応材料 (CO + OH) 系のエネルギーが、反応中間体や遷移状態のエネルギーと同等、もしくはそれ以上であるので、反応の進行に大きなエネルギーを必要としない。したがって反応 (3) は、励起分子が必要な反応 (1) や、大きな活性化エネルギーが必要な反応 (2) (Goumans *et al.*, 2008) よりも起こりやすいと推測

される。

これまでに、反応 (5) を除く3つの CO₂生成反応 (1) ~ (3) が、星間雲を模した極低温・超高真空条件下で実験的に検証され、どの反応においても CO₂生成が報告されている (たとえば, Watanabe and Kouchi, 2002)。それらの先行研究の大部分は、CO を含む擬似星間塵アイスマントルへの UV や高エネルギーイオン照射によって、CO₂生成反応を進行させていた。実際の星間雲環境でも、UV や宇宙線などのエネルギー源が普遍的に存在し (Prasad and Tarafdar, 1983; Tielens, 2006)、かつ CO は星間塵アイスマントルの主要な構成分子である (Gibb *et al.*, 2004; Table 1) ため、これら反応 (1) ~ (3) は星間雲でも起こりうるであろう。一方、反応 (5) はいまだ実証はされていないものの、エネルギー障壁無しに進行することが、理論計算によって予想されている (Ruffle and Herbst, 2001)。

一方で、近年、光の届きにくい高密度分子雲内部でも CO₂の存在が確認されており、UV 照射などによらない CO₂生成経路の存在が示唆されている (Bergin *et al.*, 2005; Knez *et al.*, 2005; Whittet *et al.*, 2007)。そうした環境で CO が UV や宇宙線により電子励起することは現実的でなく (たとえば, CO* (a³Π) のエネルギー: ~580 kJ/mol, Bennett *et al.*, 2009)、反応 (1) は期待できない。したがって、その他の CO₂生成反応 (2), (3) が UV 等のエネルギー源なしに起こるかどうか興味を持たれる。

本総説では、これまでに行われている、星間雲を模した環境下、低温固体表面での CO₂生成に関する実験的な研究を紹介する。その上で、本稿はさらにそれらの先行研究を、UV 等エネルギー源を用いたもの (2 章)、およびそれらエネルギーを用いないもの (3 章) に分けて紹介する。3 章では特に、最近筆者らが成果をあげた、エネルギー源を用いない CO₂生成に関する実験結果を、その実験条件とともに詳しく紹介する。最後に、エネルギー源を必要としない CO₂生成の天文学的意義を考察する (4 章)。

2. エネルギー照射による CO₂生成

2.1 多成分氷

1989年に天文観測で固体 CO₂が発見される以前から、10~20 K に冷却された H₂O や CO などを含む多成分氷へのエネルギー照射によって、固体 CO₂が生成することはよく知られていた (たとえば, Hagen *et*

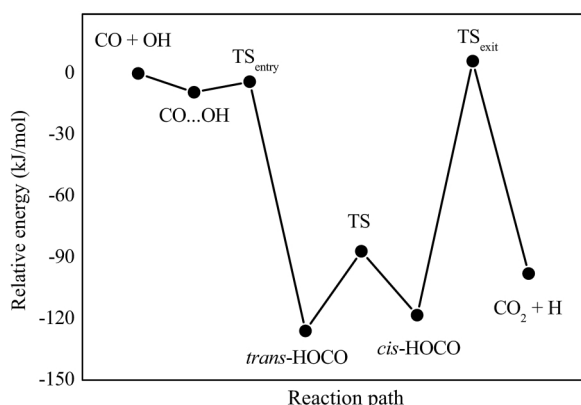


Fig. 1 A possible pathway to the formation of CO₂ initiated by reactions of CO with OH. All energies are relative to CO + OH, which are derived from theoretical calculations by Yu *et al.* (2001). TS: Transition state.

al., 1979; Moore *et al.*, 1983; d'Hendecourt *et al.*, 1986)。Hagen *et al.* (1979) および d'Hendecourt *et al.* (1986) は、CO/CH₄/NH₃/H₂O からなる 10 K の多成分氷を光分解し、CO₂だけでなく、ホルムアルデヒド (H₂CO) や O₃, そして一酸化窒素 (NO) などの窒素化合物の生成を確認した。Allamandola *et al.* (1988) はさらに上記の研究を発展させ、さまざまな炭素化合物を含む多成分氷 (たとえば、H₂O/メタノール (CH₃OH)/NH₃/CO/C₃H₈) を光分解し、CO₂をはじめとする種々の生成物を同定した。Moore *et al.* (1983) は、1 MeV のプロトンエネルギー源として同様の実験を 20 K の多成分氷で行い、UV 照射実験と同様に、CO₂など種々の化合物の生成を確認した。Table 2に、模擬実験で用いられた多成分氷の組成の例と、その氷がエネルギー照射された後の生成物をまとめた。ちなみに、同じ組成を持つ多成分氷への UV 照射と高エネルギーイオン照射実験では、生成物の生成効率は両者のエネルギーの大きさによって異なるものの、生成物の種類に大きな違いは見られない (Gerakines *et al.*, 2000; Moore *et al.*, 2001)。

星間塵アイスマントルの組成を模した多成分氷へのエネルギー照射実験によって、CO や H₂O, NH₃ のような単純な無機分子から、H₂CO や CH₃OH, さらに分子量数千の複雑有機物が生成される。そのように実験室内で生成した複雑有機物を酸加水分解すると、種々のアミノ酸が生成される場合もある (たとえば、Caro *et al.*, 2002; Takano *et al.*, 2004)。この事実

は、星間分子雲における化学進化のみならず、炭素質隕石中アミノ酸の起源、さらには地球上での生命の起源を解明する上で非常に重要であろう。一方で、この種の実験には大きな欠点がある。それは、氷が多成分であるために、ある生成物の生成プロセスを特定することが非常に困難だという点である。たとえば、Hagen *et al.* (1979) による CO/CH₄/NH₃/H₂O 氷への UV 照射では CO₂が生成されたが、その炭素は、CO と CH₄のどちらか、もしくは両方が起源である可能性があるものの、答えははっきりしない。たとえ CO と CH₄のどちらかの分子の炭素を同位体標識しても、明確な答えを得ることは難しいだろう。星間分子雲での化学進化解明には、反応素過程を明らかにすることが重要であり、そのためには次に紹介する、単成分および二成分氷の実験が必要になる。

2.2 単成分・二成分氷

10 K に冷却された固体 CO に波長~122 nm の UV (光子エネルギー~10 eV) を照射すると、CO₂に加えて C₂O, C₃O, C₃が生成された (Gerakines *et al.*, 1996)。これらの生成物の特徴から、反応 (1) が進行したと予想できる。反応 (1) による CO₂生成は、10 K 程度に冷却された固体 CO への 200 keV プロトン照射 (Loeffler *et al.*, 2005), および 5 keV 電子線照射 (Jamieson *et al.*, 2006; Bennett *et al.*, 2009) 実験でも確認されている。また、UV 照射による単位エネルギーあたりの CO₂生成効率は、プロトンや電子線照射のそれに比べて低かった (Gerakines *et al.*,

Table 2 Examples of ice composition before and after energetic processes.

References	Allamandola <i>et al.</i> (1988)		d'Hendecourt <i>et al.</i> (1986) Hagen <i>et al.</i> (1979)	Moore <i>et al.</i> (1983)
Energy source	UV		UV	H ⁺
Ice composition	H ₂ O	H ₂ O	H ₂ O	H ₂ O
	CH ₃ OH	CH ₃ OH	CO	NH ₃
	NH ₃	NH ₃	CH ₄	CH ₄
	CO	CO C ₃ H ₈	NH ₃	
New species formed	H ₂ CO	H ₂ CO	CO ₂	CO ₂
	CH ₄	CH ₄	H ₂ CO	C ₂ H ₆
	CO ₂	CO ₂	O ₃	CO
	HCO	HCO	NO	C ₂ H ₄
			NO ₂	

1996; Loeffler *et al.*, 2005)。Palumbo *et al.* (1998) は CO/窒素分子 (N_2) 混合氷への keV イオン照射を行い、生成される CO_2 の赤外吸収スペクトル形状を分析した。 CO/N_2 氷は二成分であるが、 CO_2 生成に N_2 は関与しないので、CO 単成分氷と同様に反応 (1) によって CO_2 が生成されたといえる。この実験での発見は、単成分 CO 氷と CO/N_2 氷とでは、UV 照射して生成した CO_2 のピーク形状がそれぞれ異なったことである。この結果を天文観測で得られた CO_2 のピーク形状と比較し、アイスマントル中 CO_2 の存在状態が議論されている (Palumbo *et al.*, 1998)。

反応 (2) に関連して、Fournier *et al.* (1979) は一酸化二窒素 (N_2O)/CO/アルゴン (Ar) 混合氷 (7 K) への UV 照射実験を行った。Ar は反応に関与しないので、ここではこの混合氷を二成分氷として扱う。この $N_2O/CO/Ar$ + UV 実験で、UV 照射後に温度を上げると CO_2 が生成したと報告している。後年 Grim and d'Hendecourt (1986) が、 N_2O ではなく O_2 を用いて、Fournier *et al.* (1979) と類似の実験を行ったところ、UV 照射直後には同様に CO_2 生成が確認された。しかし、Fournier *et al.* (1979) による結果とは異なり、UV 照射直後に反応基板温度を上げて、さらなる CO_2 生成が確認されなかった。これは、混合氷中に存在するであろう O 原子と CO が、基板温度を上昇させても反応しなかったためである。したがって、反応 (2) が起こるためには UV 等のエネルギー源が必要であり、反応 (2) にはかなり大きなエネルギー障壁が存在すると考えられた (Grim and d'Hendecourt, 1986)。両者の結果が異なる原因についてははっきりとした結論はでていないが、 CO_2 の検出方法の違いや、O 原子を供する分子 (N_2O vs. O_2) が異なることなどが関連すると予想される。

二成分氷へのエネルギー照射実験は、 CO/H_2O 氷でも行われている。Allamandola *et al.* (1988) と Palumbo and Strazzulla (1993) は CO/H_2O 氷 (10 K) にそれぞれ UV, 3 keV He イオン照射を行い、反応生成物に CO_2 を確認した。しかし、両研究では反応素過程は注目されなかった。

Watanabe and Kouchi (2002) は CO/H_2O 氷への UV (~ 126 nm) 照射実験をあらためて行い、初めて CO_2 生成経路の特定とその定量的な議論を行った。この実験系では反応 (1) ~ (3) のすべてが起こりうる。しかし、前述の通り反応 (1) は UV 照射では効率的ではなく (Gerakines *et al.*, 1996; Loeffler *et al.*,

2005)、さらに H_2O の光分解 (126 nm) では、H + OH が主要な分解生成物であるため (Dutuit *et al.*, 1985)、OH が関係する反応 (3) によって CO_2 が生成したと結論された (Watanabe and Kouchi, 2002)。

H_2O の光分解で生成する OH が持つエネルギーを正確に測定することは容易でない。しかし、波長 126 nm の UV の光子エネルギーは ~ 9.8 eV、 H_2O の O-H の結合エネルギーは ~ 5.2 eV であるので、生成した OH は、おおよそ $(9.8 - 5.2)/18 = \sim 0.3$ eV (~ 25 kJ mol $^{-1}$) 程度の余剰エネルギーを持つと計算できる (Watanabe and Kouchi, 2008)。実験的には、波長 157 nm の UV でアモルファス H_2O 氷を分解したときに生成する OH の並進エネルギーが見積もられている (~ 22 kJ mol $^{-1}$; Hama *et al.*, 2009)。このエネルギーは反応 (3) の進行に十分であろう。実際の星間雲環境では、UV や宇宙線などのエネルギー源が普遍的に存在し (Prasad and Tarafdar, 1983; Tielens, 2006)、かつ CO と H_2O は星間塵アイスマントルの主要な構成分子であることから (Gibb *et al.*, 2004; Table 1)、反応 (3) による CO_2 生成は非常に有利であると考えられている (Watanabe and Kouchi, 2002)。また、 CO/H_2O 氷 (12~16 K) への高エネルギーイオン照射による固体 CO_2 生成も定量的に議論されており、UV 照射同様に、星間雲で起こりうる反応だと結論されている (Ioppolo *et al.*, 2009)。

これまでに紹介した単成分・二成分氷へのエネルギー照射による CO_2 生成実験では、CO が炭素源として用いられている。一方で、CO 以外の炭素を含む分子単体、およびその H_2O との混合氷へのエネルギー照射による CO_2 生成実験も行われている。代替の炭素源として、 CH_3OH (Allamandola *et al.*, 1988; Palumbo *et al.*, 1998; Ioppolo *et al.*, 2009)、 CH_4 (Palumbo *et al.*, 1998; Ioppolo *et al.*, 2009)、Hydrogenated carbon grains (Mennella *et al.*, 2004, 2006) などを用いて実験が行われ、いずれにおいても CO_2 生成が確認されている。これらの結果は、 CO_2 は星間塵表面で容易に生成されうる分子であることを示す重要なものである。一方で、CO を用いた場合と異なり、 CO_2 生成に至るまでの反応素過程ははっきりしないため、今後さらに詳細な研究が必要とされる。

3. エネルギー源を用いない CO_2 生成

2章では、UV 等のエネルギー源を用いた CO_2 生成

に関する多くの研究例を紹介した。一方、エネルギーを用いない CO_2 生成に関する研究は非常に少ない。反応 (2) ~ (4) のようなラジカルや原子が関与する反応では、それらの反応性が高い化学種の取り扱いが非常に困難であるという、実験上の難しさが一因であろう。そのような制約のもとでも2000年以降、エネルギーを用いない反応 (2) ($\text{CO} + \text{O}$)、反応 (3) ($\text{CO} + \text{OH}$) に関する研究が行われているので、それぞれ3.1., 3.2. で紹介する。なお、反応 (5) ($\text{HCO} + \text{O}$) に関しては、 HCO を実験に用いることが現在のところ極めて困難であるため、これまでに検証された例はない。

3.1 $\text{CO} + \text{O}$

反応 (2) に関して、Roser *et al.* (2001) はマイクロ波放電で O_2 をプラズマ状態にして O 原子を作製し、 CO とともに5 K に冷却された反応基板上に蒸着させた。しかし、反応基板温度を上げてても CO_2 は生成されなかった。これは、反応 (2) に必要な活性化エネルギー ($\sim 20 \text{ kJ mol}^{-1}$, Goumans *et al.*, 2008) を得る前に、反応基板から CO と O 原子が脱離してしまったためだと解釈された。ところが、同じ CO/O 混合氷を作製し、その上にさらに ~ 100 分子層 (1 分子層 = 10^{15} 個/ cm^2) の H_2O 氷を蒸着したのちに反応基板温度を上昇させると、 CO_2 が生成したと報告している。ただ、その CO_2 生成は昇温脱離法のみで確認しているため、生成温度に関する情報を得ることができず、また S/N 比も悪かった。実験的に求められた反応 (2) の活性化エネルギーはおよそ 2.4 kJ mol^{-1} であり、理論計算で得られた値 ($\sim 20 \text{ kJ mol}^{-1}$, Goumans *et al.*, 2008) とは隔たりがある。最近、反応 (2) が理論的に再検証され、20 K 程度の星間塵表面上では、反応 (2) は効率的に進まないことが示された (Goumans and Andersson, 2010)。実際、筆者らが Roser *et al.* (2001) と同じ実験を行っても、 CO_2 生成を確認することはできなかった (Oba *et al.*, unpublished data)。一方で、 CO と O 原子が弱く結合した複合体と、 H 原子との反応による、 CO_2 生成経路が提案された (Goumans and Andersson, 2010)。

3.2 $\text{CO} + \text{OH}$

3.2.1 H_2O プラズマ $\text{CO/H}_2\text{O}$ 氷への UV ($\sim 126 \text{ nm}$) 照射では、 CO と OH の反応によって CO_2 が生成された (Watanabe and Kouchi, 2002)。 H_2O の光分解で生成される OH が大きな余剰エネルギーを持つことは前述した。これに対し、余剰エネルギーをほ

とんど持たない低温の OH を実験的に生成することは容易でなく、これまで UV などのエネルギー源なしに、反応 (3) を検証することができなかった。

我々は最近、 H_2O をマイクロ波放電によってプラズマ状態 (本稿では、 H_2O プラズマと呼ぶことにする) にして OH を生成し、それを100 K に冷却して、極低温固体表面で反応材料として用いることに成功した (Oba *et al.*, 2010a, 2010b, 2011)。Fig. 2 および3 にそれぞれ、実験装置の概要と CO-OH 同時蒸着に関する説明を示す。

実験装置は複数のターボ分子ポンプで排気され、その到達真空度は 10^{-10} Torr 程度である。 OH はガラス管を出た後、同軸上に設置されたテフロンチューブ、およびアルミニウム (Al) パイプを通して Al 基板 (10 or 20 K) 上に蒸着される。Al パイプは100 K に冷却されており、通過する OH はパイプ内壁との衝突により十分に冷却される。本実験では、実験装置の制約により、 OH のエネルギー状態を直接測定することはできない。生成直後の OH は、振動・電子励起しているかもしれないが、100 K に冷却された Al パイプ内壁との多数回衝突によって、Al 基板到達前に、振動基底状態に落ちるはずである。この場合、 OH は電子励起もしていないことになる。これは、振動励起している OH が、気相で常温の CO 分子と衝突して、サブミリ秒オーダーで基底状態に落ちるという実験結果 (Kohn *et al.*, 2011) から、容易に想像できる。また、我々は、 H_2 ガスをプラズマ状態にして H 原子を作製し、100 K に冷却された Al パイプを通過させると、その H 原子はパイプ温度まで十分に冷却されていることを確かめている (Nagaoka *et al.*, 2007)。

基板上的の反応生成物はフーリエ変換型赤外 (FTIR) 分光計によってその場分析される。また、反応基板から脱離した分子は四重極型質量分析計 (QMS) にて検出される。実験装置・条件のさらなる詳細については Watanabe *et al.* (2006) や Nagaoka *et al.* (2007), Oba *et al.* (2010a) を参照されたい。

H_2O プラズマ中には、 OH 以外に O 原子・ H 原子・ H_2 ・ O_2 などとも含まれる (Timmermans *et al.*, 1998)。本稿では、 OH を含むこれら原子・分子・ラジカルを総称して、 H_2O フラグメントと呼ぶ。 H_2O フラグメントのみを10 K に冷却された基板上に蒸着させると、 H_2O フラグメント同士が反応し、過酸化水素 (H_2O_2) や O_3 などの分子が生成した (Fig. 4a)。ま

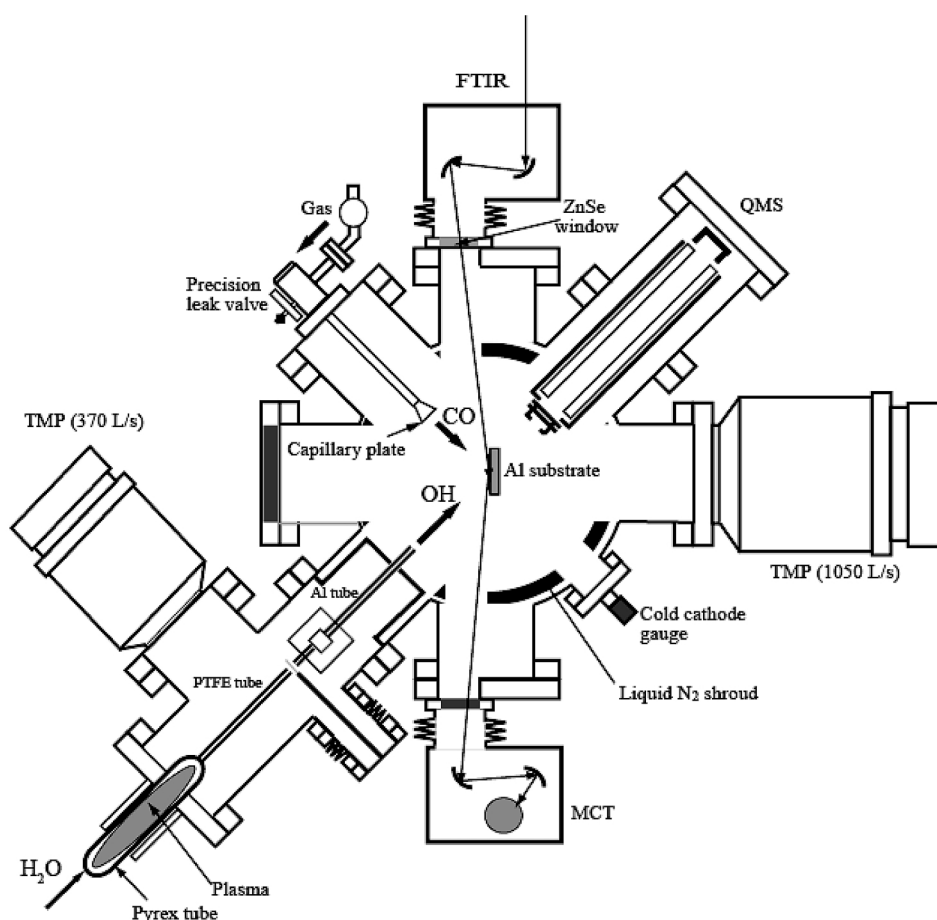


Fig. 2 Schematic illustration of the experimental apparatus ASURA used in this study.

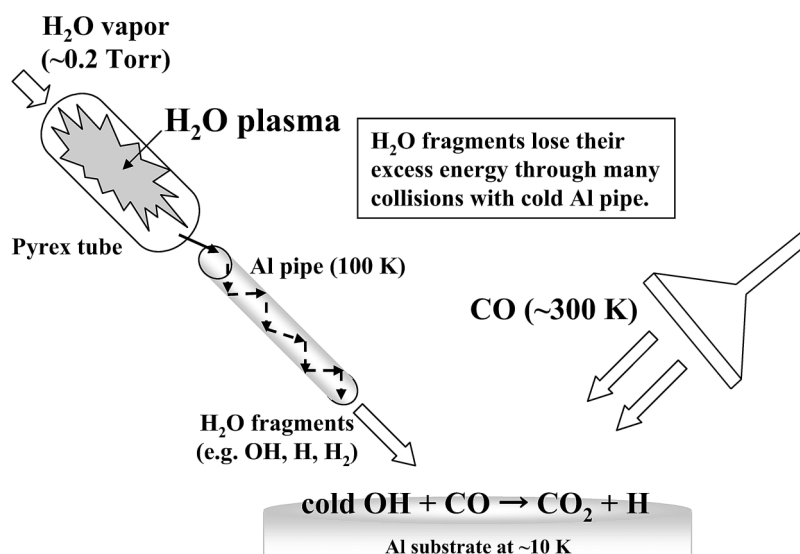


Fig. 3 Schematic illustration of CO-H₂O fragment codeposition experiments on the cold substrate. H₂O fragments are cooled to 100 K after many collisions with the inner wall of the Al pipe (100 K).

た、 H_2 と O_2 の生成は、QMSでの $m/z=2$ (H_2)と32 (O_2)の増加で確認された。 H_2O フラグメントのみを導入したブランク実験でのさまざまな化学反応は、Oba *et al.* (2011)で議論されている。

3.2.2 H_2O フラグメント+CO Fig. 4bに、 H_2O フラグメントとCOを基板(10 K)に同時蒸着させたときのIRスペクトルを示す。ブランク実験(Fig. 4a)と比較すると、 CO_2 由来のピークの強度が明らかに強い。これは、 H_2O フラグメントとCOとの反応で、 CO_2 が生成したことを示す。 H_2O フラグメントの成分を考慮すると、本実験条件では、COとO原子の反応(反応(2))、COとOHの反応(反応(3))、そしてもしH原子とCOの反応(反応(4))によってHCOが生成されれば、反応(5)による CO_2 生成も起こりうる。そこで、 O_2 プラズマ中O原子を100 Kに冷却し、COと基板上(10 K)へ同時蒸着させて、反応(2)を検証した。しかし、同条件で CO_2 は生成しなかったため、反応(2)は除外できる。また、 H_2O フラグメント中のH原子の反応性を評価するために、 H_2O フラグメントと O_2 を10 Kに冷却された基板上に同時蒸着させた。すると、生成した H_2O_2 、および H_2O 量は、ブランク実験でのそれらとほぼ同じであった。これは、一連の O_2 の水素化反応：



が O_2 - H_2O フラグメント同時蒸着実験で起こっていないことを示す。ここで、反応(4)が反応(9)に比べて非常に遅い(Watanabe and Kouchi, 2008)ことを考慮すると、COと H_2O フラグメントを同時に蒸着させても、反応 $\text{CO} + \text{H} \rightarrow \text{HCO}$ も反応(9)同様に起こらないと予想できる。実際、生成物のIRスペクトルにHCO、 H_2CO 、そして CH_3OH というCOの水素化反応に由来する化合物(Watanabe and Kouchi, 2008)のピークは見つかっていない(Fig. 4b)。したがって反応(5)も除外され、CO- H_2O フラグメント同時蒸着実験による CO_2 生成は、反応(3)によって起こったと結論された。筆者らが初めて実験的に証明した、この、エネルギー源を用いない固体表面反応(3)による CO_2 生成は、最新の理論計算研究でも、高密度星間分子雲内で非常に有効だ

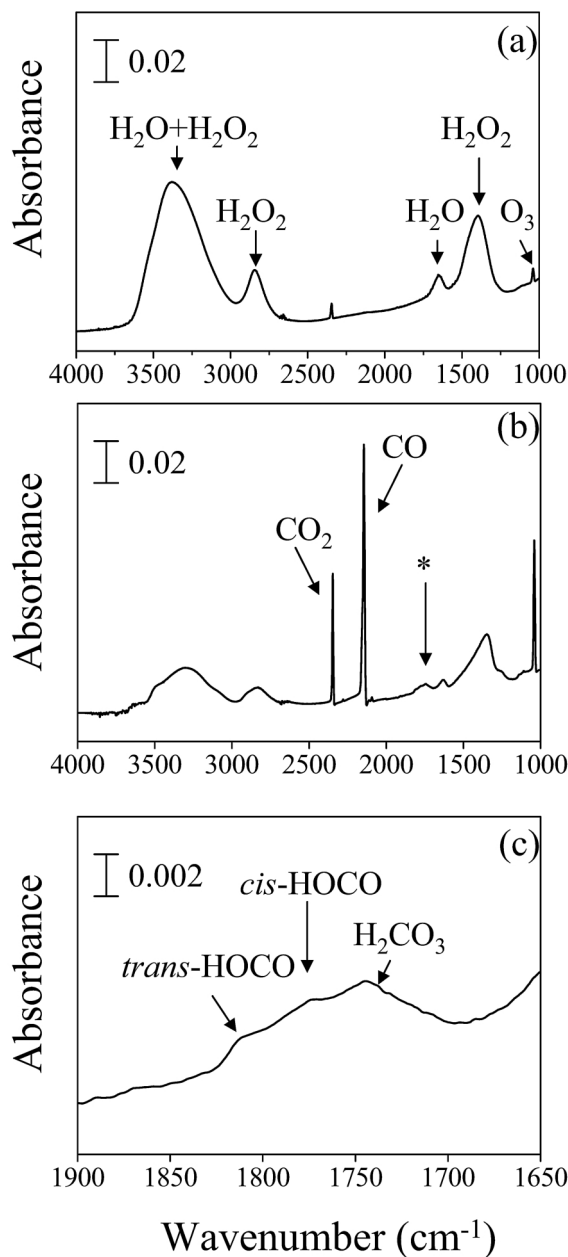


Fig. 4 IR spectra obtained after 120 min deposition of (a) H_2O fragments and (b) H_2O fragments and CO for OH/CO of 0.8 at 10 K. Asterisk in panel (b) represents absorption by carbon-bearing species which are further described in panel (c).

と指摘されている (Garrod and Pauly, 2011)。

生成物のIRスペクトルには CO_2 に加え、1745, 1774, そして 1812 cm^{-1} にブランク実験では見られなかった、炭酸(H_2CO_3)、*cis*-HOCO ラジカル、*trans*-HOCO ラジカルに由来するピークが検出された

(Fig. 4c) (Oba *et al.*, 2010a, b)。反応 (3) の中間体である両 HOCO ラジカルの検出は、CO₂が極低温固体表面上でも反応 (6) ~ (8) を経由して生成したことを強く支持する。H₂CO₃生成に関する詳細は、Oba *et al.* (2010b) を参照されたい。さらに、低温の OH と CO との反応が、10 K という極低温でも進化したという結果は、反応 (6) ~ (8) のエネルギー障壁は極めて小さい (もしくは、ない) ことを示唆する。また、H₂O の光分解で生成した余剰エネルギーを持った OH と CO の反応では、CO₂生成量に温度依存性は見られないが (Watanabe *et al.*, 2007)、本実験条件では、10 K と 20 K で CO₂生成量が大きく異なった (Oba *et al.*, 2010a)。H₂O/CO 氷への UV 照射実験 (Watanabe and Kouchi, 2002) では、光分解で生成した OH は振動回転励起しているために表面温度の熱エネルギーに比べはるかに大きいエネルギーを持ち、そのエネルギーを利用して、表面温度にかかわらず反応が速やかに進む。一方、エネルギー源を用いない Oba *et al.* (2010a) による実験では、OH が十分に冷えているため、表面温度が OH の表面拡散距離に影響し、反応の有無に大きく関与すると考えられる (Oba *et al.*, 2010a)。

筆者らが H₂O プラズマを利用して反応 (3) を検証した後に、ヨーロッパの2つの研究グループが、筆者らとは異なる方法で反応 (3) を実験的に検証している。Ioppolo *et al.* (2011) は、CO/O₂氷を低温 (15 or 20 K) 基板上に作成し、そこへ H 原子を照射して、CO₂生成が起こるか検証した。OH は反応 (11) などで生成され、その後、近接する CO と反応して CO₂を生成する、と提案している。Noble *et al.* (2011) は、Ioppolo *et al.* (2011) の実験に加え、CO/O₂氷 + H 原子という実験も行っている。O₃が H 原子と反応すると、O₂と OH が生成する (Tielens and Hagen, 1982; Mokrane *et al.*, 2009; Romanzin *et al.*, 2011)。



反応 (12) で生成した OH が、近接する CO と反応するというメカニズムは、CO/O₂ + H 実験と同じである。

しかし、ここで注意したいのは、反応 (11), (12) ともに 150 ~ 300 kJ/mol 程度の発熱をとまう点である (Keyser, 1979; Koussa *et al.*, 2006)。したがって、各反応で生成される OH は、その生成直後、非常に大きな余剰エネルギーを持つはずである。した

がって、現段階では、彼らの結果を筆者らの実験結果 (Oba *et al.* 2010a) と同様の、“低温 OH と CO の反応による CO₂生成実験”として扱うことはできない。

4. 低温 OH と CO の反応による CO₂生成の天文学的意義

Infrared Space Observatory (ISO) による赤外線天文観測によって、星間分子雲における大部分の固体 CO₂は、H₂O に富む環境に存在することが明らかにされた (Gerakines *et al.*, 1999)。さらに H₂O, CO₂ともに気相ではなく星間塵表面で生成したと考えられるため (Hasegawa *et al.*, 1992)、両分子は同時期に生成すると考えられている (Whittet *et al.*, 2007)。

筆者らの研究で、CO₂が低温の OH と CO との反応 (3) で生成することを示した (Oba *et al.*, 2010a, 3.2.2参照)。同様に H₂O も、OH と H 原子や H₂の反応で生成すると考えられている (Tielens and Hagen, 1982)。



高密度星間分子雲内では H₂ > H であるため、エネルギー障壁がない反応 (13) よりも、およそ 17.5 kJ mol⁻¹ (Atkinson *et al.*, 2004) のエネルギー障壁がある反応 (14) のほうが有利だという報告がある (Cuppen and Herbst, 2007)。しかし、10 K の高密度星間分子雲では、上記のエネルギー障壁を越える熱的な反応はまず起こらない。すなわち、反応 (14) は量子的なトンネル反応によって進むと考えられる。現在我々のグループでは反応 (14) を実験的に検証しており、この仮説を支持する結果が得られている (Oba *et al.*, unpublished data)。一方、前述の通り、反応 (3) のエネルギー障壁は非常に小さい (もしくは、ない) ため、単純にエネルギー障壁の大きさのみを比較すれば、反応 (3) は反応 (14) よりも起こりやすいといえる。実際には H₂は CO よりも圧倒的に多いので、H₂O 生成が卓越する (Ruffle and Herbst, 2001) が、CO₂生成も H₂O 生成に比べて頻度は低いが起こると考えられ、結果として H₂O に富む環境での CO₂が生成可能である。また、CO/H₂O 氷への UV やイオンなどのエネルギー照射 (たとえば、Watanabe and Kouchi, 2002) でも、H₂O に富む環境で CO₂を生成可能である。しかし、そのためには

H₂O が CO₂ より先に星間塵上で存在している必要があり、かつ、高密度星間分子雲内部では寄与が少ない UV 等のエネルギー源を必要とする。一方、低温の OH と CO による反応は、H₂O や UV 等エネルギー源を必要としない CO₂ 生成経路である。

では、低温の OH と CO の反応による CO₂ 生成が、実際の高密度星間分子雲でどれほどの寄与があるのだろうか？ Fig. 5 に示すように、反応 (3) による CO の CO₂ への変換効率 ($R_{\max}$) は OH/CO 比に比例して増加する傾向を示し、反応基板上へ蒸着された OH と CO の比 (OH/CO) が 4.2 でおおよそ 10% となった (Oba *et al.*, 2010a)。もし、高密度星間分子雲で星間塵表面での OH/CO 比がわかれば、CO + OH による CO₂ 生成反応の寄与をおおまかに推測できる。固体 CO 量は、さまざまな星間雲で見積もられている (たとえば, Gibb *et al.*, 2004)。一方、OH は固相で見つかっておらず、その量は理論計算によって推定されているのみである (たとえば, Cuppen and Herbst, 2007)。したがって、現状では星間塵表面における正確な OH/CO 比ははっきりしない。そこで、反応 (13), (14) のように、1 分子の H₂O が一つの OH から生成すると仮定する。さらに、CO は気相からのみ供給されるとする。これらの場合、星間塵アイスマントル中に存在する H₂O と CO の量比は、実験での OH/CO 比と対比可能だと考えられる。星間塵アイスマントル中の固体 CO 量は、一般的に H₂O 量に対しておおよそ 25% もしくはそれ以下であるので (Gibb *et al.*, 2004), OH/CO > 4 となる。対応する $R_{\max}$ は、Fig. 5 に示す OH/CO 比との正の相関から 10% 以上だと

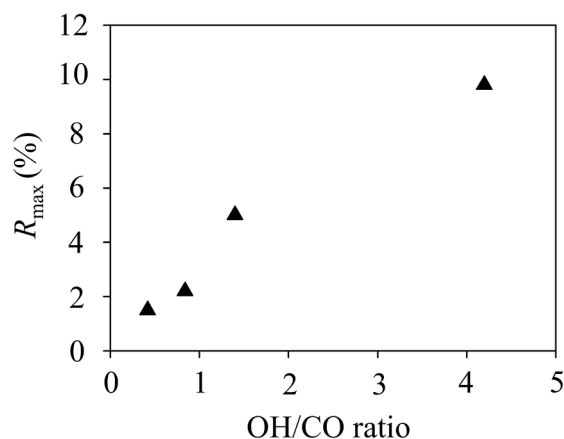
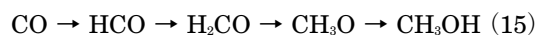


Fig. 5 Variations in the value of conversion factor of CO to CO₂ ($R_{\max}$) with OH/CO at 10 K.

と推測される。これは、大胆な仮定に基づいて導かれた値であるため、実際の環境への適用には注意が必要だが、それでも高密度星間分子雲での低温 OH と CO の反応が、CO₂ 生成に重要であると結論するには十分な値である。

最後に、星間塵表面で熱的に、つまり、UV 等エネルギー源を必要とせず起こりうる、H・C・O に関する化学反応ネットワークを Fig. 6 にまとめた。CO₂ の生成経路として、HOCO ラジカルを中間体とする反応 (3) が実験的に確かめられた (Oba *et al.*, 2010a)。反応 (2) (CO + O) による CO₂ 生成は信頼できる結果がいまだ得られておらず、さらに研究が必要である。また、HOCO ラジカルと H 原子の反応でも CO₂ が生成されると考えられているが (Goumans *et al.*, 2008), 実験的にはいまだ確かめられていない。

CO は CO₂ を生成するだけでなく、H 原子との反応で H₂CO や CH₃OH を生成する (Hidaka *et al.*, 2004; Watanabe *et al.*, 2006)。



固体表面における CO および H₂CO への H 原子付加反応は、20 kJ mol⁻¹ 程度の活性化エネルギーを必要とする発熱反応であるが (Woon, 2002), 10 K という極低温でも UV 等エネルギー源なしに進行する。これは、量子的なトンネル効果によって説明可能である (Watanabe and Kouchi, 2008)。

OH は CO との反応で CO₂ を生成するだけでなく、そのほかにもさまざまな反応に関与しており、H₂O などの重要な分子の生成に用いられる重要な化学種である。OH の反応による H₂O 生成は、Oba *et al.* (2011) によって詳しく議論されているので、そちらを参照されたい。

最近の研究で、星間塵アイスマントルの主要な成分の一つである NH₃ (Gibb *et al.*, 2004; Table 1) が N 原子と H 原子との反応で生成され (Hidaka *et al.*, 2011), N を含めた化学反応ネットワークの発展が期待されている。N 原子の化学反応に関する研究がより進めば、生成される分子の種類は格段に増加する。さらに、Fig. 6 のような熱的な反応ネットワークに、UV や宇宙線照射によるエネルギー的な反応が加われば、より複雑で大きな分子 (たとえば、アミノ酸や核酸塩基などの生体関連分子) の生成が十分に期待できるだろう。

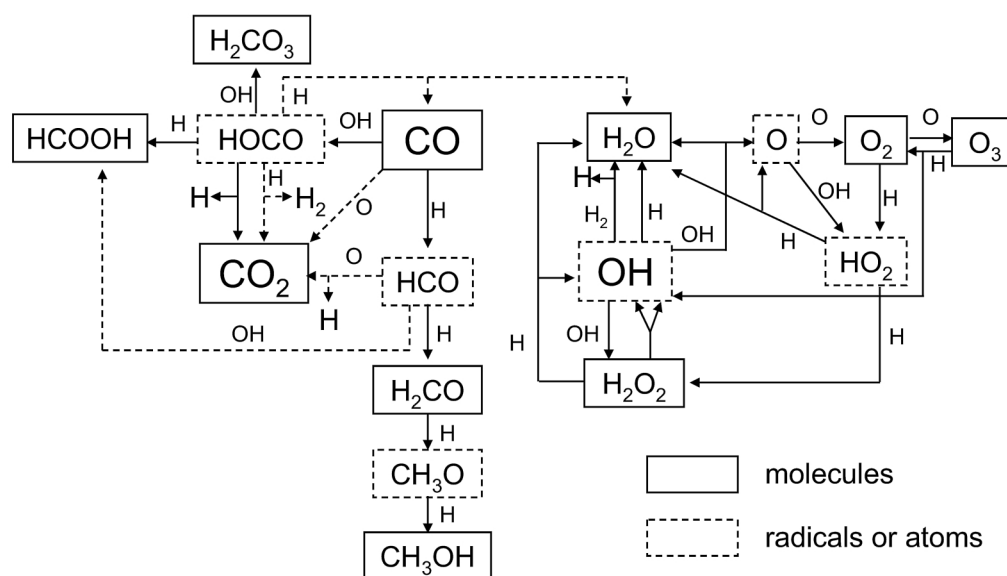


Fig. 6 Possible network for chemical reactions, related to C, H, and O atoms, which may thermally occur on interstellar icy grain mantles. Solid arrows indicate reactions which have been experimentally demonstrated to occur, and dashed arrows indicate reactions which are theoretically expected or under debate to occur.

謝 辞

谷篤史博士（大阪大学）および一名の匿名査読者から、本稿に対して有益なコメントをいただいた。本研究を行うにあたり、日本学術振興会からの科学研究費補助金の一部を使用した。

引用文献

- Allamandola, L. J., Sandford, S. A. and Valero, G. J. (1988) Photochemical and thermal evolution of interstellar/pre-cometary ice analogs. *Icarus*, **76**, 225–252.
- Atkinson, R., Baulch, D. L., Cox, R. A., Crowley, J. N., Hampson, R. F., Hynes, R. G., Jenkin, M. E., Rossi, M. J. and Troe, J. (2004) Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume I—gas phase reactions of O_x, HO_x, NO_x and SO_x species. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **4**, 1461–1738.
- Bennett, C. J., Jamieson, C. S. and Kaiser, R. I. (2009) An experimental investigation of the decomposition of carbon monoxide and formation routes to carbon dioxide in interstellar ices. *The Astrophysical Journal Supplement Series*, **182**, 1–11.
- Bergin, E. A., Melnick, G. J., Gerakines, P. A., Neufeld, D. A. and Whittet, D. C. B. (2005) *Spitzer* observations of CO₂ ice toward field stars in the Taurus molecular cloud. *The Astrophysical Journal*, **627**, L33–L36.
- Connes, P., Connes, J., Benedict, W. S. and Kaplan, L. D. (1967) Traces of HCl and HF in atmosphere of Venus. *The Astrophysical Journal*, **147**, 1230–1237.
- Crovisier, J., Leech, K., Bockelée-Morvan, D., Brooke, T. Y., Hanner, M. S., Altieri, B., Keller, H. U. and Lellouch, E. (1997) The spectrum of comet Hale-Bopp (C/1995 O1) observed with the Infrared Space Observatory at 2.9 astronomical units from the Sun. *Science*, **275**, 1904–1907.
- Cruikshank, D. P., Roush, T. L., Owen, T. C., Geballe, T. R., de Bergh, C., Schmitt, B., Brown, R. H. and Bartholomew, M. J. (1993) Ices on the surface of Triton. *Science*, **261**, 742–745.
- Cuppen, H. M. and Herbst, E. (2007) Simulation of the formation and morphology of ice mantles on interstellar grains. *The Astrophysical Journal*, **668**, 294–309.
- d'Hendecourt, L. B., Allamandola, L. J., Grim, R. J. A. and Greenberg, J. M. (1986) Time-dependent chemistry in dense molecular clouds II. Ultraviolet photoprocessing and infrared spectroscopy of grain mantles. *Astronomy and Astrophysics*, **158**, 119–134.
- d'Hendecourt, L. B. and Muizon, M. J. de (1989) The discovery of interstellar carbon dioxide. *Astronomy and Astrophysics*, **223**, L5–L8.
- Dulieu, F., Amiaud, L., Congiu, E., Fillion, J. -H., Matar, E., Momeni, A., Pirronello, V. and Lemaire, J. L. (2010) Experimental evidence for water formation on interstellar dust grains by hydrogen and oxygen atoms. *Astronomy and Astrophysics*, **512**, A30.

- Dutuit, O., Tabche-Fouhaile, A., Nenner, I., Frohlich, H. and Guyon, P. M. (1985) Photodissociation processes of water vapor below and above the ionization potential. *The Journal of Chemical Physics*, **83**, 584–596.
- Flasar, F. M., Achterberg, R. K., Conrath, B. J., Gierasch, P. J., Kunde, V. G., Nixon, C. A., Bjoraker, G. L., Jennings, D. E., Romani, P. N., Simon-Miller, A. A., Bézard, B., Coustenis, A., Irwin, P. G. J., Teanby, N. A., Brasunas, J., Pearl, J. C., Segura, M. E., Carlson, R. C., Mamoutkine, A., Schinder, P. J., Barucci, A., Courtin, R., Fouchet, T., Gautier, D., Lellouch, E., Marten, A., Prangé, R., Vinatier, S., Strobel, D. F., Calcutt, S. B., Read, P. L., Taylor, F. W., Bowles, N., Samuelson, R. E., Orton, G. S., Spilker, L. J., Owen, T. C., Spencer, J. R., Showalter, M. R., Ferrari, C., Abbas, M. M., Raulin, F., Edgington, S., Ade, P. and Wishnow, E. H. (2005) Titan's atmospheric temperatures, winds, and composition. *Science*, **308**, 975–978.
- Fournier, J., Deson, J., Vermeil, C. and Pimentel, G. C. (1979) Fluorescence and thermoluminescence of N_2O , CO, and CO_2 in an argon matrix at low temperature. *The Journal of Chemical Physics*, **70**, 5726–5730.
- Frost, M. J., Sharkey, P. and Smith, I. W. M. (1993) Reaction between hydroxyl (deuteroxyl) radicals and carbon monoxide at temperatures down to 80 K: experiment and theory. *The Journal of Physical Chemistry*, **97**, 12254–12259.
- Garrod, R. T. and Pauly, T. (2011) On the formation of CO_2 and other interstellar ices. *The Astrophysical Journal*, **735**, 15.
- Gautier, D. and Owen, T. (1989) The composition of outer planet atmospheres. In: *Origin and Evolution of Planetary and Satellite Atmospheres* (eds. Atreya et al.), The University of Arizona Press, Tuscon, 487–512.
- Gerakines, P. A., Moore, M. H. and Hudson, R. L. (2000) Carbonic acid production in H_2O : CO_2 ices-UV photolysis vs. proton bombardment. *Astronomy and Astrophysics*, **357**, 793–800.
- Gerakines, P. A., Schutte, W. A. and Ehrenfreund, P. (1996) Ultraviolet processing of interstellar ice analogs I. Pure ices. *Astronomy and Astrophysics*, **312**, 289–305.
- Gerakines, P. A., Whittet, D. C. B., Ehrenfreund, P., Boogert, A. C. A., Tielens, A. G. G. M., Schutte, W. A., Chiar, J. E., van Dishoeck, E. F., Prusti, T., Helmich, F. P. and de Graauw, Th. (1999) *Infrared Space Observatory* with the observations of solid carbon dioxide in molecular clouds. *The Astrophysical Journal*, **522**, 357–377.
- Gibb, E. L., Whittet, D. C. B., Boogert, A. C. A. and Tielens, A. G. G. M. (2004) Interstellar ice: The *Infrared Space Observatory* legacy. *The Astrophysical Journal Supplement Series*, **151**, 35–73.
- Goumans, T. P. M. and Andersson, S. (2010) Tunneling in the O + CO reaction. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, **406**, 2213–2217.
- Goumans, T. P. M., Uppal, M. A. and Brown, W. A. (2008) Formation of CO_2 on a carbonaceous surface: a quantum chemical study. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, **384**, 1158–1164.
- Greenberg, J. M. (1998) Making a comet nucleus. *Astronomy and Astrophysics*, **330**, 375–380.
- Grim, R. J. A. and d'Hendecourt, L. B. (1986) Time-dependent chemistry in dense molecular clouds IV. Interstellar grain surface reactions inferred from a matrix isolation study. *Astronomy and Astrophysics*, **167**, 161–165.
- Hagen, W., Allamandola, L. J. and Greenberg, J. M. (1979) Interstellar molecule formation in grain mantles: the laboratory analog experiments, results and implications. *Astrophysics and Space Science*, **65**, 215–240.
- Hama, T., Yabushita, A., Yokoyama, M., Kawasaki, M. and Andersson, S. (2009) Desorption of hydroxyl radicals in the vacuum ultraviolet photolysis of amorphous solid water at 90 K. *The Journal of Chemical Physics*, **131**, 054508.
- Hasegawa, T. I., Herbst, E. and Leung, C. M. (1992) Models of gas-grain chemistry in dense interstellar clouds with complex organic molecules. *The Astrophysical Journal Supplement Series*, **82**, 167–195.
- Hidaka, H., Watanabe, N., Shiraki, T., Nagaoka, A. and Kouchi, A. (2004) Conversion of H_2CO to CH_3OH by reactions of cold atomic hydrogen on ice surfaces below 20 K. *The Astrophysical Journal*, **614**, 1124–1131.
- Hidaka, H., Watanabe, M., Kouchi, A. and Watanabe, N. (2011) FTIR study of ammonia formation via the successive hydrogenation of N atoms trapped in a solid N_2 matrix at low temperatures. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **13**, 15798–15802.
- Ioppolo, S., Cuppen, H. M., Romanzin, C., van Dishoeck, E. F. and Linnartz, H. (2008) Laboratory evidence for efficient water formation in interstellar ices. *The Astrophysical Journal*, **686**, 1474–1479.
- Ioppolo, S., Palumbo, M. E., Baratta, G. A. and Mennella, V. (2009) Formation of interstellar solid CO_2 after energetic processing of icy grain mantles. *Astronomy and Astrophysics*, **493**, 1017–1028.
- Ioppolo, S., van Boheemen, Y., Cuppen, H. M., van Dishoeck, E. F. and Linnartz, H. (2011) Surface formation of CO_2 ice at low temperatures. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, **413**, 2281–2287.
- Jamieson, C. S., Mebel, A. M. and Kaiser, R. I. (2006) Understanding the kinetics and dynamics of radiation-induced reaction pathways in carbon monoxide ice at 10 K. *The Astrophysical Journal Supplement Series*, **163**, 184–206.
- Keyser, L. F. (1979) Absolute rate constant and temperature dependence of the reaction between hydrogen (^2S) atoms and ozone. *The Journal of Physical Chemistry*, **83**, 645–648.
- Knez, C., Boogert, A. C. A., Pontoppidan, K. M., Kessler-Silacci, J., van Dishoeck, E. F., Evans, II. N. J.,

- Augereau, J. -C., Blake, G. A. and Lahuis, F. (2005) Spitzer mid-infrared spectroscopy of ices toward extincted background stars. *The Astrophysical Journal*, **635**, L145–L148.
- Kohno, N., Izumi, M., Kohguchi, H. and Yamasaki, K. (2011) Acceleration of the reaction $\text{OH} + \text{CO} \rightarrow \text{H} + \text{CO}_2$ by vibrational excitation of OH. *The Journal of Physical Chemistry A*, **115**, 4867–4873.
- Koussa, H., Bahri, M., Jaïdane, N. and Ben Lakhdar, Z. (2006) Kinetic study of the reaction $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{OH}$ by *ab initio* and density functional theory calculations. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, **770**, 149–156.
- Laster, M. I., Pond, B. V., Anderson, D. T., Harding, L. B. and Wagner, A. F. (2000) Exploring the $\text{OH} + \text{CO}$ reaction coordinate via infrared spectroscopy of the OH-CO reactant complex. *The Journal of Chemical Physics*, **113**, 9889–9892.
- Légar, A., Klein, J., de Cheveigne, S., Guinet, C., Defourneau, D. and Belin, M. (1979) The $3.1\ \mu\text{m}$ absorption in molecular clouds is probably due to amorphous H_2O ice. *Astronomy and Astrophysics*, **79**, 256–259.
- Loeffler, M. J., Baratta, G. A., Palumbo, M. E., Strazzulla, G. and Baragiola, R. A. (2005) CO_2 synthesis in solid CO by Lyman - α photons and 200 keV protons. *Astronomy and Astrophysics*, **435**, 587–594.
- Mennella, V., Baratta, G. A., Palumbo, M. E. and Bergin, E. A. (2006) Synthesis of CO and CO_2 molecules by UV irradiation of water ice-covered hydrogenated carbon grains. *The Astrophysical Journal*, **643**, 923–931.
- Mennella, V., Palumbo, M. E. and Baratta, G. A. (2004) Formation of CO and CO_2 molecules by ion irradiation of water ice-covered hydrogenated carbon grains. *The Astrophysical Journal*, **615**, 1073–1080.
- Miyauchi, N., Hidaka, H., Chigai, T., Nagaoka, A., Watanabe, N. and Kouchi, A. (2008) Formation of hydrogen peroxide and water from the reaction of cold hydrogen atoms with solid oxygen at 10 K. *Chemical Physics Letters*, **456**, 27–30.
- Mokrane, H., Chaabouni, H., Accolla, M., Congiu, E., Dulieu, F., Chehrouri, M. and Lemaire, J. L. (2009) Experimental evidence for water formation via ozone hydrogenation on dust grains at 10 K. *The Astrophysical Journal*, **705**, L195–L198.
- Moore, M. H., Donn, B., Khanna, K. and A'Hearn, M. F. (1983) Studies of proton-irradiated cometary-type ice mixtures. *Icarus*, **54**, 388–405.
- Moore, M. H., Hudson, R. L. and Gerakines, P. A. (2001) Mid- and far-infrared spectroscopic studies of the influence of temperature, ultraviolet photolysis and ion irradiation on cosmic-type ices. *Spectrochimica Acta Part A*, **57**, 843–858.
- Muñoz Caro, G. M. M., Meierhenrich, U. J., Schutte, W. A., Barbier, B., Arcones Segovia, A., Rosenbauer, H., Thiemann, W. H. -P., Brack, A. and Greenberg, J. M. (2002) Amino acids from ultraviolet irradiation of interstellar ice analogues. *Nature*, **416**, 403–406.
- Nagaoka, A., Watanabe, N. and Kouchi, A. (2007) Effective rate constants for the surface reaction between solid methanol and deuterium atoms at 10 K. *The Journal of Physical Chemistry A*, **111**, 3016–3028.
- Noble, J. A., Dulieu, F., Congiu, E. and Fraser, H. J. (2011) CO_2 formation in quiescent clouds: an experimental study of the $\text{CO} + \text{OH}$ pathway. *The Astrophysical Journal*, **735**, 121.
- 大場康弘・宮内直弥・千貝健・日高宏・渡部直樹・香内晃 (2009) 極低温星間塵表面原子反応による水分子生成. 地球化学, **43**, 117–131.
- Oba, Y., Miyauchi, N., Chigai, T., Hidaka, H., Watanabe, N. and Kouchi, A. (2009) Formation of amorphous H_2O ice by codeposition of hydrogen atoms with oxygen molecules on grain surfaces. *The Astrophysical Journal*, **701**, 464–470.
- Oba, Y., Watanabe, N., Kouchi, A., Hama, T. and Pirronello, V. (2010a) Experimental study of CO_2 formation by surface reactions of non-energetic OH radicals with CO molecules. *The Astrophysical Journal*, **712**, L174–L178.
- Oba, Y., Watanabe, N., Kouchi, A., Hama, T. and Pirronello, V. (2010b) Formation of carbonic acid (H_2CO_3) by surface reactions of non-energetic OH radicals CO molecules at low temperatures. *The Astrophysical Journal*, **722**, 1598–1606.
- Oba, Y., Watanabe, N., Kouchi, A., Hama, T. and Pirronello, V. (2011) Experimental studies of surface reactions among OH radicals that yield H_2O and CO_2 at 40–60 K. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **13**, 15792–15797.
- Owen, T., Biemann, K., Rushneck, D. R., Howarth, D. W. and Lafleur, A. L. (1977) The composition of the atmosphere at the surface of Mars. *Journal of Geophysical Research*, **82**, 4635–4639.
- Palumbo, M. E., Baratta, G. A., Brucato, J. R., Castorina, A. C., Satorre, M. A. and Strazzulla, G. (1998) Profile of the CO_2 bands produced after ion irradiation of ice mixtures. *Astronomy and Astrophysics*, **334**, 247–252.
- Palumbo, M. E. and Strazzulla, G. (1993) The $2140\ \text{cm}^{-1}$ band of frozen CO: laboratory experiments and astrophysical applications. *Astronomy and Astrophysics*, **269**, 568–580.
- Pontoppidan, K. M., Boogert, A. C. A., Fraser, H. J., van Dishoeck, E. F., Blake, G. A., Öberg, K. I., Evans, II. N. J. and Salyk, C. (2008) The c2d Spitzer spectroscopic survey of ices around low-mass young stellar objects. II. CO_2 . *The Astrophysical Journal*, **678**, 1005–1031.
- Prasad, S. S. and Tarafdar, S. P. (1983) UV radiation field inside dense clouds: its possible existence and chemical implications. *The Astrophysical Journal*, **267**, 603–609.
- Romanzin, C., Ioppolo, S., Cuppen, H. M., van Dishoeck, E. F. and Linnartz, H. (2011) Water formation by surface O_3

- hydrogenation. *The Journal of Chemical Physics*, **134**, 084504.
- Roser, J. E., Vidali, G., Manicò, G. and Pirronello, V. (2001) Formation of carbon dioxide by surface reactions on ices in the interstellar medium. *The Astrophysical Journal*, **555**, L61–L64.
- Ruffle, D. P. and Herbst, E. (2001) New models of interstellar gas-grain chemistry - III. Solid CO₂. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, **324**, 1054–1062.
- Senosiain, J. P., Musgrave, C. B. and Golden, D. M. (2003) Temperature and pressure dependence of the reaction of OH and CO: Master equation modeling on a high-level potential energy surface. *International Journal of Chemical Kinetics*, **35**, 464–474.
- Song, X., Li, J., Hou, H. and Wang, B. (2006) *Ab initio* study of the potential energy surface for the OH + CO → H + CO₂ reaction. *The Journal of Chemical Physics*, **125**, 094301.
- Takano, Y., Ohashi, A., Kaneko, T. and Kobayashi, K. (2004) Abiotic synthesis of high-molecular-weight organics from an inorganic gas mixture of carbon monoxide, ammonia, and water by 3 MeV proton irradiation. *Applied Physics Letters*, **84**, 1410–1412.
- Tielens, A. G. G. M. (2006) *The physics and chemistry of the interstellar medium*. Cambridge University Press, Cambridge, pp. 495.
- Tielens, A. G. G. M. and Hagen, W. (1982) Model calculations of the molecular composition of interstellar grain mantles. *Astronomy and Astrophysics*, **114**, 245–260.
- Timmermans, E. A. H., Jonkers, J., Thomas, I. A. J., Rodero, A., Quintero, M. C., Sola, A., Gamero, A. and van der Mullen, J. A. M. (1998) The behavior of molecules in microwave-induced plasmas studied by emission spectroscopy. 1. Plasmas at atmospheric pressure. *Spectrochimica Acta B*, **53**, 1553–1566.
- van Dishoeck, E. F., Helmich, F. P., de Graauw, Th., Black, J. H., Boogert, A. C. A., Ehrenfreund, P., Gerakines, P. A., Lacy, J. H., Millar, T. J., Schutte, W. A., Tielens, A. G. G. M., Whittet, D. C. B., Boxhoorn, D. R., Kester, D. J. M., Leech, K., Roelfsema, P. R., Salama, A. and Vandenbussche, B. (1996) A search for interstellar gas-phase CO₂ Gas: solid state abundance ratios. *Astronomy and Astrophysics*, **315**, L349–L352.
- Watanabe, N. and Kouchi, A. (2002) Measurements of conversion rates of CO to CO₂ in ultraviolet-induced reaction of D₂O(H₂O)/CO amorphous ice. *The Astrophysical Journal*, **567**, 651–655.
- Watanabe, N. and Kouchi, A. (2008) Ice surface reactions: A key to chemical evolution in space. *Progress in Surface Science*, **83**, 439–489.
- Watanabe, N., Mouri, O., Nagaoka, A., Chigai, T. and Kouchi, A. (2007) Laboratory simulation of competition between hydrogenation and photolysis in the chemical evolution of H₂O-CO₂ ice mixtures. *The Astrophysical Journal*, **668**, 1001–1011.
- Watanabe, N., Nagaoka, A., Hidaka, H., Shiraki, T., Chigai, T. and Kouchi, A. (2006) Dependence of the effective rate constants for the hydrogenation of CO on the temperature and composition of the surface. *Planetary and Space Science*, **54**, 1107–1114.
- Whittet, D. C. B., Shenoy, S. S., Bergin, E. A., Chiar, J. E., Gerakines, P. A., Gibb, E. L., Melnick, G. J. and Neufeld, D. A. (2007) The abundance of carbon dioxide ice in the quiescent intracloud medium. *The Astrophysical Journal*, **655**, 332–341.
- Woon, D. E. (2002) Modeling gas-grain chemistry with quantum chemical cluster calculations. I. Heterogeneous hydrogenation of CO and H₂CO on icy grain mantles. *The Astrophysical Journal*, **569**, 541–548.
- Yu, H. -G., Muckerman, J. T. and Sears, T. J. (2001) A theoretical study of the potential energy surface for the reaction OH + CO → H + CO₂. *Chemical Physics Letters*, **349**, 547–554.