

氷表面に吸着したCOの真空紫外光脱離

松田 晶平^{*1}・山崎 元気^{*2}・原田 明^{*3}・薮下 彰啓^{*3,†}

(平成30年1月5日 受理, 平成30年1月9日 掲載決定)

Vacuum ultra-violet photodesorption of CO adsorbed on water ice

Shohei MATSUDA, Motoki YAMAZAKI, Akira HARATA,
and Akihiro YABUSHITA

[†]E-mail of corresponding author: yabushita.akihiro.773@m.kyushu-u.ac.jp

Photodesorption of CO is suggested as a possible process which maintains a measurable amount of gaseous CO in cold interstellar clouds. In this study, the 157 nm photodesorption of CO($\nu = 0$) adsorbed on amorphous solid water and polycrystalline ice were investigated at 8–170 K. Photodesorbed CO($\nu = 0$) was detected by (2+1) resonance enhanced multiphoton ionization technique. Time-of-flight spectra of CO($\nu = 0$) reveal the translational energy distributions, from which the possibility of three photodesorption processes are deduced. When the temperature is increased, photodesorption of CO($\nu = 0$) shows four peaks at around 20–30 K, 40–60 K, 65–75 K, and 145–160 K, which are due to CO-bonded OH, CO-dangling OH, structural change from high density to low density amorphous ice, and H₂O desorption, respectively.

Key words: carbon monoxide, amorphous solid water, polycrystalline ice, adsorption state, temperature-programmed desorption, photodesorption, vacuum ultra-violet

1. 結 言

星間空間の分子雲には炭酸質物質やケイ酸塩を核とし、表面がH₂O, CO, CO₂, CH₃OH, NH₃などの分子で覆われた星間塵氷マントルが存在する¹⁾。分子雲の温度は10–100 Kであり、星間塵は宇宙線や真空紫外光などに曝される²⁾。COの熱脱離が起こらない低温領域でも気相にCOが観測されていることから³⁾、光脱離がその起源の一つとして考えられている⁴⁾。そのため、星間塵を模した氷試料を実験室で再現し、光脱離確率^{4,6)}や光脱離機構⁷⁻⁹⁾、昇温脱離¹⁰⁾などが調べられてきた。

Öbergら^{4,5)}は1光子あたりの光脱離確率を 2.7×10^{-3} molecules photon⁻¹とMuñoz Caroら⁶⁾は $(3.5-6.4) \times 10^{-2}$ molecules photon⁻¹と見積っている。Muñoz Caroらはこれらの差は測定方法に起因すると説明している。

光脱離機構に関して、Fayolleらは脱離したCOの信号強度スペクトルが、照射した真空紫外領域のCOの吸収スペクトルとよく一致することから、COの脱離過程を電子遷移誘起脱離であると考えた⁷⁾。これは、固体

表面に光などが入射した際に原子や分子が電子励起し、その後の緩和過程を経て表面から脱離する現象である。CO氷の光脱離機構を明らかにするため、van Hemertらは分子動力学計算により、200–1200個のCO分子からなるクラスターについて、構成する1分子のCOに対して真空紫外光に相当する8.7–9.5 eVのエネルギーを与えて、その脱離機構を調べた⁸⁾。その結果、COの光脱離には二つの機構があることを明らかにした。一つは、光子を吸収したCO分子が脱離する直接脱離機構である。これは、真空紫外光のエネルギーを受けて、CO分子が $A^1\Pi \leftarrow X^1\Sigma^+$ 遷移により電子励起状態となり、その後、内部転換により電子基底状態に戻る。この際に高い振動準位をもち、ある不安定な角度の配置となったときに脱離するという機構である。もう一つの脱離機構は、Kick-out機構と呼ばれるものである。励起したCOが近傍に位置する別のCO分子に衝突し、はじき出すことで脱離が起こる。この場合には低い振動準位のCOが脱離すると考えられる。

アモルファス氷 (Amorphous solid water; ASW) に吸着したCOの光脱離機構については、Bertinらが報

*1 物質理工学専攻博士課程

*2 京都大学大学院工学研究科

*3 物質科学部門

告している⁹⁾。Bertinらはシンクロトロン光を用いてH₂O氷上にCO層を作製した二層氷に対して7–14 eVの光子を照射し、脱離するCOを四重極質量分析計で計測した。1層に満たないCOをH₂O氷上に作製した場合、COの信号はほとんど検出されなかった。この要因として、CO-H₂O相互作用がCO-CO相互作用に比べて強いことと、氷表面のdangling OHが余剰振動エネルギーを効率的にバルクへ逃がすことを指摘している。しかしながら、照射した7–14 eVに比べて、COのASWへの吸着エネルギー (CO-H₂O相互作用) は0.08–0.13 eVと小さく¹¹⁾、COが直接H₂O氷表面へ吸着した場合でも光脱離は起こる可能性が考えられる。

そこで、本研究ではCOをこれまでの研究より高感度に検出するために、共鳴多光子イオン化法 (Resonance enhanced multi photon ionization; REMPI) と飛行時間型質量分析法を組み合わせた手法を用いて、ASW上に吸着したCOから光脱離するCOの検出に取り組んだ。そして、氷に直接吸着したCOの光脱離が起こるか明らかにし、その光脱離機構を解明することを目的とした。また、分子雲の温度領域での光脱離を調べた。これまでの昇温脱離法による熱脱離との比較から光照射を伴う場合の脱離温度を明らかにすることも目的とした。

2. 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パー内で行った。チャンパ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H₂Oを超高真空チャンパー内に導入することで、白金基板上に約200 L(ラングミュア)蒸着した。ここで 1×10^{-6} Torr s = 1 Lである。多結晶氷 (Polycrystalline ice; PCI) は、基板温度142 KでH₂Oを200 L蒸着した後、基板温度を153 Kに昇温させ、153 Kで約30分アニールすることで作製した。CO (>99.95%) はパルスバルブを用いて超高真空チャンパー内に導入した。パルスバルブと白金基板の間にはプレートを設置した。このようにパルスバルブをプレートに対向させることで導入ガス試料をチャンパー内に拡散させて真空蒸着を行った。冷却した基板上にH₂Oを蒸着させた後、次いでCOを蒸着させ、CO/H₂O氷を作製した。ここで、COの吸着量をしばしば「分子層 (Monolayer; ML) 相当」という表現で記したが、これは「当該分子層を形成する分子数と等しい蒸着量」という意味で用いた。ASWは多孔質な構造であり、その表面は粗く秩序だっていない。そのため、ASW上に1分子層相当のCOを蒸着しても、表面は完全には覆われていない。

真空紫外光照射には157 nmのF₂エキシマレーザーを用い、10 Hzでパルス発振させCO/H₂O氷に照射した。波長230 nmのYAG励起色素レーザー光を基板から距離3 mmの位置に集光し、 $B^1\Sigma^+(\nu=0) \leftarrow X^1\Sigma^+(\nu=0)$ 遷移を介する(2+1)共鳴多光子イオン化することで、脱離したCO($\nu=0$)をイオン化し、CO⁺を飛行時間型質量分析計で検出した。ASWに吸着したCOから光脱離が起こるかを確認する実験では、F₂エキシマレーザーと色素レーザーの発振遅延時間を8 μ sに固定し、230.0–230.3 nmを波長挿引してREMPIスペクトルを測定することで脱離するCOの検出を試みた。その後、真空紫外光源としてのエキシマレーザーと検出光用の色素レーザーの発振遅延時間を挿引することにより飛行時間分布を計測した。得られた飛行時間分布に対し、Maxwell-Boltzmann分布を仮定したフィッティングを行い平均並進温度を見積り、光脱離機構を考察した。昇温脱離および昇温光脱離の実験では、8 Kから基板温度を徐々に昇温し、脱離したCOを上記と同様にREMPI法でイオン化し検出した。昇温光脱離の実験では、真空紫外光を照射しながら基板温度の昇温を行った。以後、真空紫外光を照射しながら昇温を行うことを「昇温光脱離」と呼ぶ。

また、作製した氷試料の構造とCOの吸着状態、さらに昇温脱離スペクトルに現れるピークの由来を明らかにするために赤外反射吸収 (Reflection absorption infra-red; RAIR) スペクトルを測定した。赤外光の基板に対する入射角は80°となる配置とし、検出にはMCT検出器を用いた。典型的な測定条件は波数領域4000–1000 cm⁻¹、分解能1 cm⁻¹、積算1024回である。

3. 結果と考察

3.1 アモルファス氷に吸着したCOの光脱離

基板温度8 Kで作製したASW上にCOを0.8 L蒸着させた氷試料から光脱離したCO($\nu=0$)のREMPIスペクトルをFig.1に示す。230.1 nm付近のピークはCOの $B^1\Sigma^+(\nu=0) \leftarrow X^1\Sigma^+(\nu=0)$ 遷移を経由した(2+1)REMPI信号と一致する¹²⁾。また、エキシマレーザー照射をしない場合、信号は検出されなかった。このことから、ASWに直接吸着したCOの光脱離が起こることが示された。共鳴多光子イオン化法を用いたことで高感度なCOの検出が可能となり、ASW上に吸着したCOから光脱離するCOを測定できたと考えられる。

3.2 光脱離したCOの飛行時間分布とその機構

脱離したCOの平均並進エネルギーから、ASW氷表面に吸着したCOの光脱離過程を考察するために、脱離したCO($\nu=0$)の飛行時間分布を測定した。8 Kで作製

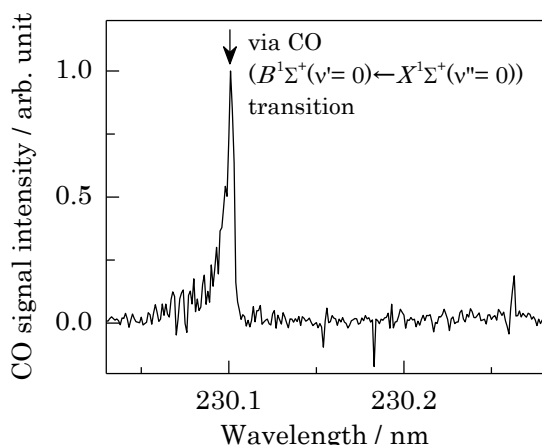


Fig. 1 REMPI excitation spectra of the CO [$B^1\Sigma^+(v'=0) \leftarrow X^1\Sigma^+(v''=0)$] transition from 0.8 L CO on amorphous solid water at 8 K at time-of-flight $t = 8 \mu\text{s}$. The arrow indicates the Q-head used for time-of-flight measurements in Fig. 2.

したASW上にCOを0.8 L (0.3 ML相当) 蒸着させた氷試料から光脱離したCO($v=0$)の飛行時間分布をFig. 2 (top)に示す。横軸は基板からイオン化点までのCOの飛行時間であり、縦軸は検出されたCOの信号強度である。得られた飛行時間分布に対してMaxwell-Boltzmann分布を仮定したフィッティングを行ったところ、平均並進温度 1800 ± 300 K (A), 400 ± 100 K (B), 100 ± 30 K (C)の3成分で構成されていた。平均並進温度の大きい成分から順にA, B, C成分と呼ぶ。このことから、真空紫外光によるASW表面に吸着したCOの光脱離は少なくとも3つの脱離過程をもつことが示唆された。COを6.3 L (3.4 ML相当) 蒸着させたときの飛行時間分布をFig. 2 (bottom)に示す。この場合、A, B, C成分の平均並進温度は変化しなかったが、最も高い平均並進温度 2800 ± 150 Kを持つ成分(A')が新たに現れた。また、Aを除いたA', B, Cの3成分だけでもフィットできる。

諸言で述べたvan HemertらとBertinらの報告を踏まえると^{8,9)}、振動緩和したCOの光脱離機構としては、光子を吸収した分子もしくはその光分解フラグメントが周囲の分子に衝突することで二次的にはじき出されるKick-out機構が最も可能性が高い。本研究では振動基底準位 $v=0$ まで緩和した $X^1\Sigma^+(v=0)$ のCOが測定されたため、観測された脱離COはKick-out機構によって光脱離したと考えられる。Yabushitaらは、ASWへの157 nm光照射により、 H_2O 分子の光解離により生成したH原子が H_2O をKick-out機構で脱離させることを報告している¹³⁾。そのため、H原子によるKick-outが起こる。加えて、COも157 nmを吸収するため、COによるKick-outも可能性として挙げられる。しかし、0.8 L

という少量のCOを蒸着させた場合、COによるKick-outはほとんど起こらないため、H原子によるKick-outが最も有力な機構だと推測される。諸言で述べたようにCO-COに比べてCO- H_2O 相互作用は強い。これによりAはA'よりも平均並進エネルギーが小さくなったと考えられる。Fig. 2 (bottom)では島状のCOが形成されており、CO-COによって吸着している。こういったCO分子に対してH原子が衝突することで、A'成分が脱離したと考えられる。一方、Fig. 2 (top)ではCO量が単層よりも少なく、COはCO- H_2O のように直接ASW表面と相互作用している。このようなCO分子にH原子が衝突すると、A成分が脱離したと考えられる。B, C成分に関しては平均並進温度が変化していないため、COの吸着量に関わらず同一の過程を経て脱離した成分であると考えられる。

3.3 アモルファス氷に吸着したCOの昇温光脱離

8 Kで作製したASWに0.2 LのCOを蒸着させた氷試料の昇温光脱離スペクトルをFig. 3 (top)に示す。黒点は真空紫外光照射かつ昇温中に計測した脱離したCO($X^1\Sigma^+(v=0)$)の信号強度である。黒点のプロットから、この計測の際、低温側から順に20–30, 40–60,

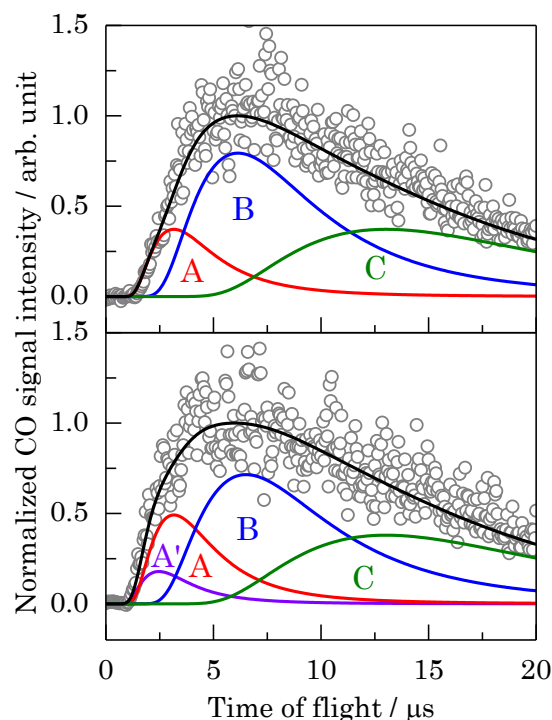


Fig. 2 Time-of-flight spectra of CO [$B^1\Sigma^+(v'=0) \leftarrow X^1\Sigma^+(v''=0)$] following 157 nm photoirradiation of (top) 0.8 L CO (bottom) 6.3 L CO on amorphous solid water at 8 K. The solid curves are fits to the data derived with $T_{\text{trans}} = 2800$ (A', purple), 1700 (A, red), 400 (B, blue), and 100 K (C, green).

65–75, 145–160 K付近に脱離したCOのピークが確認された。以後それぞれ順に(a), (b), (c), (d)と呼ぶ。また、赤色ひし形のプロットは157 nm光照射中のCO信号強度から一時的に光照射を停止させた時のCO信号強度を差し引いた値である。157 nm光を照射していないときの信号強度は、熱脱離のみに起因する。昇温光脱離の信号から熱脱離由来の信号を差し引くことで光脱離のみのCO信号強度を算出した。昇温脱離と光脱離を比較するとピーク位置が一致した。しかし、光脱離の信号強度は小さかった。このことから、昇温光脱離測定では光脱離の寄与は小さく、ほとんど熱脱離由来の脱離COを検出していることが示唆された。光の影響を除いた熱脱離スペクトルを確認するため、真空紫外光を照射しない条件で同様の実験を行った。Fig.3 (bottom)にはASWにCOを0.8 L蒸着した氷試料を8 Kから昇温させることで得たCOの昇温脱離スペクトルを示す。Fig.3 (top)と(bottom)の比較から、脱離ピーク(a), (b), (c)の温度がほぼ一致することが確認された。このこと

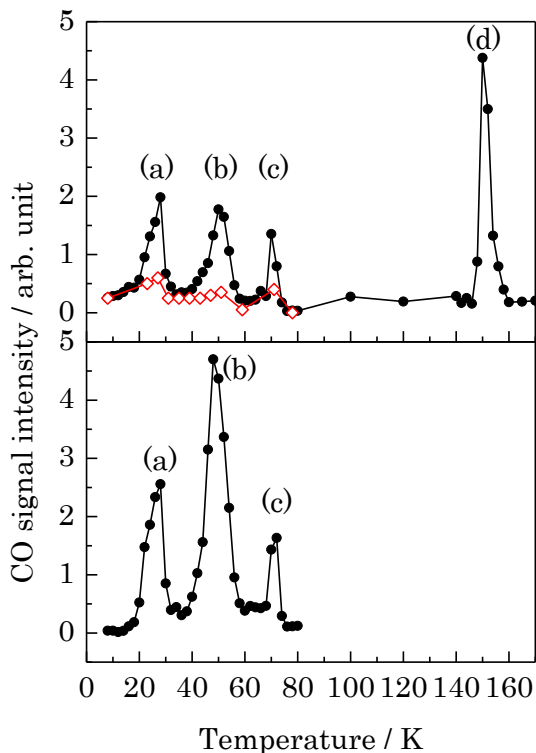


Fig.3 (top) The signal intensities of CO [$B^1\Sigma^+(\nu'=0) \leftarrow X^1\Sigma^+(\nu''=0)$] from 0.2 L CO on amorphous solid water for temperature-programmed photodesorption spectroscopy at time-of-flight $t = 2 \mu\text{s}$. Red diamonds show the signal intensities of photodesorbed CO [$B^1\Sigma^+(\nu'=0) \leftarrow X^1\Sigma^+(\nu''=0)$]. (bottom) A temperature-programmed desorption spectrum of CO [$B^1\Sigma^+(\nu'=0) \leftarrow X^1\Sigma^+(\nu''=0)$] from 0.8 L CO on amorphous solid water without 157 nm photoirradiation.

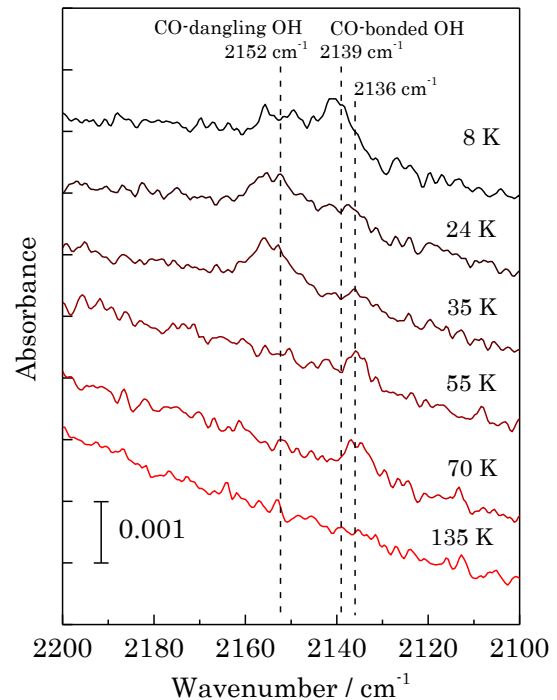


Fig.4 Temperature dependence of RAIR spectra of 0.5 L CO adsorbed on amorphous solid water at 8 K.

から、光脱離と熱脱離は脱離ピーク温度に差がないことが明らかになった。

昇温光脱離スペクトルで得られた脱離ピークの由来を明らかにするために、8 Kで作製したASWに0.5 LのCOを蒸着させ、COの吸着状態の温度変化を赤外反射吸収スペクトルを測定することで確認した。その結果をFig.4に示す。ASWは多孔質な構造をもち、その表面には、H原子が水素結合せず表面から飛び出したOH (dangling OH)をもつH₂O分子と、H原子が水素結合したOH(bonded OH)をもつH₂O分子が存在する¹⁴⁾。ASWにCOを吸着させた氷の赤外反射吸収スペクトルには、吸着したCOによる2152 cm⁻¹と2139 cm⁻¹の主に2つのピークが確認されている¹⁵⁾。これらのCOは主にASW表面のbonded OHとのみ相互作用する状態(2139 cm⁻¹の吸収)、あるいはdangling OHとも相互作用する状態(2152 cm⁻¹の吸収)にある¹⁶⁾。8 KではCO-bonded OH由来の吸収が強く、CO-dangling OH由来の吸収が弱かった。徐々に昇温すると、24 Kから35 KではCO-dangling OH由来の吸収の方が強くなった。Lauckらは15–23 KでCOがASW表面を拡散すると報告している¹⁷⁾。このことからCOの拡散が起こり、より安定なdangling OHサイトへ移ったと考えられる。また、CO由来全体のピーク面積が減少したことから一部脱離も起こったといえる。さらに、55 Kまで

昇温すると、 2136 cm^{-1} のピークだけが観測された。このピークは周囲を水分子で覆われたCO由来と報告されている¹⁵⁾。55 Kでは、氷表面のCOは脱離し終えるが、氷内部には閉じ込められたCOが残っていると考えられる。70 Kでのスペクトルは55 Kと類似しており、大きな変化は起こらなかったといえる。135 Kまで昇温するとCOの吸収ピークが完全に消失した。ただし、検出感度以下のCOが残存している可能性はある。

Fig.3とFig.4を比較することで、得られた昇温光脱離スペクトルにみられる脱離ピークと吸着状態の関係について考察する。RAIRスペクトルでは8 Kから24 Kへ昇温した際に 2139 cm^{-1} の吸収ピークが減少した。そのため、20–30 Kの脱離ピークは、CO-bonded OH由来のCOの脱離であると考えられる。24 Kや35 KのRAIRスペクトルでは 2152 cm^{-1} の吸収ピークが増加したことから、この温度ではCOのdangling OHサイトへの拡散も起こったといえる。40–60 Kの脱離ピークはdangling OH-COのCOによる脱離だと考えられる。低温で作製したASWの温度を上昇させると、70 K付近で氷の密度変化が起こり、高密度ASW (I_{hda}) から低密度ASW (I_{lda}) に変化する¹⁸⁾。65–75 K付近の脱離ピークは、ASWの高密度から低密度への構造変化による埋もれたCOの脱離だと考えられる。 H_2O 氷は約140 Kで結晶化することが知られている。そのため、145–160 Kの脱離ピークはASWからPCIへの構造変化に伴う脱離であるといえる。また、170 K以上の温度域においてCOのシグナルが得られた場合もあった。160 K付近で H_2O 氷の昇華が起こる。そのため、これに伴う残存したCOの脱離であると考えられる。

次にdangling OHと相互作用するCO量を少なくした場合を確認するために、PCI上にCOを0.3 L蒸着させた氷試料の昇温光脱離を行った。その結果をFig.5に示す。Fig.5からPCIにCOを吸着させた場合は20–50 K付近にのみ幅広い脱離ピーク(a)が現れることがわかった。また、ASWの場合に現れた(b), (c), (d)のピークは確認できなかった。PCIはdangling OHサイトの数が少ないため、主にCO-bonded OH由来の脱離が計測された。さらに、PCIはASWと異なり、昇温にともなった構造変化は起こらないため、高温域での脱離が観測されなかったと考えられる。

3.4 先行研究との比較

CollingsらはASW上にCOを $0.07\text{ }\mu\text{g cm}^{-2}$ (1.5 ML相当) 蒸着させた氷に関して、光を照射しない昇温脱離の研究を行った¹⁹⁾。彼らの結果では20–60, 140, 160 K付近でCOの脱離が観測された。ASW作製条件によって脱離ピーク温度は幾分変化するものの、CO蒸着量

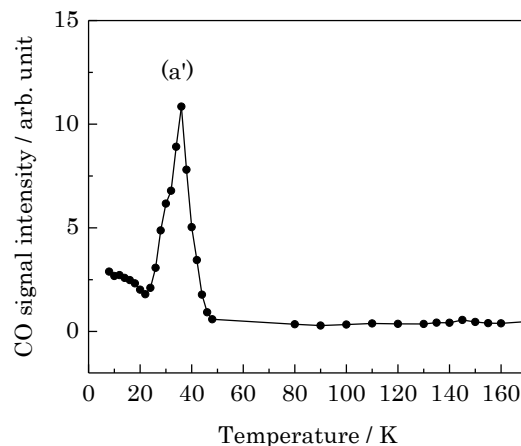


Fig.5 The signal intensities of CO [$B^1\Sigma^+(\nu'=0) \leftarrow X^1\Sigma^+(\nu''=0)$] from 0.3 L CO on polycrystalline ice for temperature-programmed photodetachment spectroscopy at time-of-flight $t = 7\text{ }\mu\text{s}$.

$0.35\text{ }\mu\text{g cm}^{-2}$ (7.5 ML相当) のRAIRスペクトルの温度依存性の実験結果などを踏まえ、ASWに吸着したCOの昇温脱離の挙動を報告している。Fig.6にASW (青色部) に吸着したCO (橙色部) の昇温による変化とCOの挙動を図示した。Fig.6の氷構造の模擬図の左にはCollingsらが示した昇温脱離スペクトルの各ピークの帰属を記した。右には本研究結果から考えられるCOの脱離過程を示した。Collingsらは10–25 Kにおいて、固体COの熱脱離や I_{hda} の細孔へのCOの拡散が起こると述べている。そこで、我々はASW上にCOを90 L (15 ML相当) 蒸着させた氷試料の昇温光脱離を行った。10–60 KにおいてCOの脱離が認められ、10–25 Kに多層CO由来と思われる脱離ピークが確認された。本研究では氷に直接相互作用したCOの光脱離に焦点を

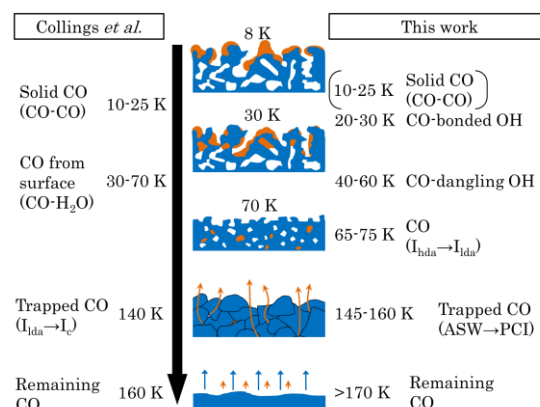


Fig.6 Cartoon illustrating the complex behavior of an ice comprising CO (orange) adsorbed on amorphous solid water (blue) with the temperature increasing. (Ref. 19)

あてているため、ここではデータを示していない。続いて30 Kでは、細孔のサイトにCOが吸着する。30–70 Kでは、ASWの表面からCOが脱離する。また、この温度領域において I_{nda} から I_{lda} への構造変化が起こり、部分的に細孔が崩壊する。結果的に、COの閉じ込めと脱離が同時に起こる。70 Kでは、 I_{lda} の内部に捕捉されたCOが氷に残存する。140 Kまでは、COの脱離は起こらず、140 K付近から I_{lda} からcubic ice (I_c)への構造変化が始まる。この氷の結晶化に伴って、氷表面に通じる経路が生じ、それを介し I_{lda} の内部に捕捉されたCOが脱離する。160 Kまで昇温すると、 H_2O 脱離が始まる。これにより、残存したCOの脱離が起こる。REMPI法を用いて脱離したCOを検出し、ASW表面上のCOの吸着状態を検討することで、Collingsらの研究では計測されていなかった65–75 K付近の氷の密度変化によるCOの脱離が起こることが新たに示された。

4. 結 言

これまで光脱離がほとんど起こらないと考えられてきたASWに直接相互作用するCOの光脱離について研究を行った。より高感度に計測するため、従来とは異なる共鳴多光子イオン化法と飛行時間型質量分析法を組み合わせた手法を用いて、脱離したCOの検出を行った。その結果、単層以下のCOをASWに吸着させた氷試料からも脱離したCOを検出することに成功した。そのため、今後は低温における氷に直接吸着したCOから光脱離確率を定量的に評価し、宇宙化学モデル計算に加える必要があることが示唆された。COの飛行時間分布を測定することにより、ASWに直接吸着したCOの真空紫外光脱離には3つの過程があることが明らかになった。赤外反射吸収分光法と昇温光脱離の結果から、20–30 K付近と40–60 K付近の脱離ピークはそれぞれCO-bonded OH、CO-dangling OH相互作用由来であることが示された。さらに、高密度ASWから低密度ASWに構造変化が起こる際の65–75 KにCOの熱及び光脱離が起こることを初めて計測することができた。

謝 辞

本研究は、JSPS科研費 25108002 “宇宙における分子進化：星間雲から原始惑星系へ”の助成を受けたものであり、深く感謝致します。

参 考 文 献

- 1) E. L. Gibb, D. C. B. Whittet, A. C. A. Boogert, A. G. G. M. Tielens, *Astrophys. J. Suppl. Ser.*, **151**, 35 (2004).
- 2) D. J. Burke and W. A. Brown, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 5947 (2010).
- 3) E. A. Bergin, J. Alves, T. Huard, C. J. Lada, *Astrophys. J.* **570**, L101 (2002).
- 4) K. I. Öberg, G. W. Fuchs, Z. Awad, H. J. Fraser, S. Schlemmer, E. F. van Dishoeck, H. Linnartz, *Astrophys. J.* **662**, L23 (2007).
- 5) K. I. Öberg, E. F. van Dishoeck, H. Linnartz, *Astron. Astrophys.* **496**, 281 (2009).
- 6) G. M. Muñoz Caro, A. Jiménez-Escobar, J. Á. Martín-Gago, C. Rogero, C. Atienza, S. Puertas, J. M. Sobrado, J. Torres-Redondo, *Astron. Astrophys.* **522**, A108 (2010).
- 7) E. C. Fayolle, M. Bertin, C. Romanzin, X. Michaut, K. I. Öberg, H. Linnartz, J.-H. Fillion, *Astrophys. J. Lett.* **739**, L36 (2011).
- 8) M. C. van Hemert, J. Takahashi, E. F. van Dishoeck, *J. Phys. Chem. A* **119**, 6354 (2015).
- 9) M. Bertin, E. C. Fayolle, C. Romanzin, K. I. Öberg, X. Michaut, A. Moudens, L. Philippe, P. Jeseck, H. Linnartz, J.-H. Fillion, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 9929 (2012).
- 10) M. P. Collings, J. W. Dever, H. J. Fraser, M. R. S. McCoustra, *Astrophys. Space Sci.* **285**, 633 (2003).
- 11) L. J. Karssemeijer, S. Ioppolo, M. C. van Hemert, A. van der Avoird, M. A. Allodi, G. A. Blake, H. M. Cuppen, *Astrophys. J.* **781**, 16 (2014).
- 12) S. Wurm, P. Feulner, D. Menzel, *J. Chem. Phys.* **105**, 6673 (1996).
- 13) A. Yabushita, T. Hama, M. Yokoyama, M. Kawasaki, S. Andersson, R. N. Dixon, M. N. R. Ashfold, N. Watanabe, *Astrophys. J.* **699**, L80 (2009).
- 14) V. Buch, J. P. Devlin, *J. Chem. Phys.*, **94**, 4091 (1991).
- 15) H. J. Fraser, M. P. Collings, J. W. Dever, M. R. S. McCoustra, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **353**, 59 (2004).
- 16) A. Al-Halabi, H. J. Fraser, G. J. Kroes, E. F. van Dishoeck, *Astron. Astrophys.*, **422**, 777 (2004).
- 17) T. Lauck, L. Karssemeijer, K. Shulenberger, M. Rajappan, K. I. Öberg, H. M. Cuppen, *Astrophys. J.* **801**, 118 (2015).
- 18) N. Watanabe, A. Kouchi, *Prog. Surf. Sci.* **83**, 439 (2008).
- 19) M. P. Collings, J. W. Dever, H. J. Fraser, M. R. S. McCoustra, D. A. Williams, *Astrophys. J.* **583**, 1058 (2003).