



# 星际尘埃表面分子脱附能的实验室测量与模拟

何俊

深圳技术大学工程物理学院, 深圳 518118

E-mail: [hejiao@sztu.edu.cn](mailto:hejiao@sztu.edu.cn)

2024-11-27 收稿, 2025-03-16 修回, 2025-03-20 接受, 2025-03-24 网络版发表

深圳技术大学高精尖缺人才科研启动经费(GDRC202402)资助

**摘要** 脱附能是星际化学模型计算中的关键物理参数, 它决定了分子在什么温度下从固态转变为气态. 星际尘埃通常由无定形的硅酸盐或碳颗粒构成, 其表面常被由混合冰形成的冰幔所覆盖. 由于尘埃表面的复杂性, 星际分子的脱附过程也变得相当复杂, 这需要依赖大量的实验室测量来研究. 脱附能的实验室测量主要通过程序升温脱附 (temperature programmed desorption, TPD) 实验进行. 对 TPD 实验数据的分析主要采用 Polanyi-Wigner 方程. 本文简要介绍了 TPD 实验的流程及其技术细节, 并阐述了如何运用 Polanyi-Wigner 方程来拟合 TPD 实验数据, 进而获得脱附能的数值. 最后, 本文探讨了在脱附能测量的实验和理论计算方面存在的若干未解难题.

**关键词** 星际尘埃, 表面吸附, 星际介质, 星际化学, 脱附能

星际间目前已经探测到 300 多种分子, 且多数都属于有机分子; 这些分子如果能在恒星演化过程中被保存下来, 就有可能被传递到行星表面, 从而构成生命起源的物质基础<sup>[1]</sup>. 现有观测、理论和实验都表明这些分子很多都在星际尘埃的表面生成<sup>[2]</sup>. 简单分子和原子沉积在低温的尘埃颗粒表面, 从而形成一层包裹着尘埃颗粒的混合冰幔<sup>[3]</sup>. 通过天文观测与实验室测得的红外光谱的对照, 可以得知冰幔的主要成分为水、二氧化碳、一氧化碳、氨、甲烷、甲醇、甲醛等<sup>[4]</sup>. 目前星际分子的天文观测大多是基于气态分子的观测, 这意味着固态的分子在尘埃表面生成后需要脱附到气态才能被望远镜探测到. 在星际化学模型计算中, 分子的脱附也是一个关键的过程; 它决定着分子在气态和固态的相对分布. 本文简要介绍星际分子脱附过程的实验研究和相关的模型计算.

决定表面分子脱附的最重要参数是脱附能. 脱附能 (desorption energy) 是指吸附在固体表面 (例如尘埃颗粒或金属表面) 的分子或原子脱离该表面并进入气相

所需的能量<sup>[5]</sup>. 脱附能在天体化学模型计算相关的文献中也常常被称作结合能 (binding energy), 它反映了分子与表面之间的相互作用强度. 在表面物理或者物理化学领域通常以电子伏特 (eV) 或千焦每摩尔 (kJ/mol) 为单位表示. 在天文领域, 为了计算简便, 能量常常以开尔文 (K) 做单位 (乘以玻尔兹曼常数即得到能量), 脱附能也沿用此习惯. 高脱附能的分子与表面的相互作用强, 通常在低温下不会轻易脱附, 除非温度升高到足以克服这种作用力. 因此, 高脱附能的分子在冷环境中会长期留在固体表面. 而低脱附能的分子与表面的相互作用较弱, 在相对较低温度下就可能脱附进入气相.

脱附能的定量描述通常采用 Polanyi-Wigner 方程, 这是一个描述分子或原子从固体表面脱附速率的动力学方程. 该方程可以用于计算脱附速率, 并与实验数据 (例如程序升温脱附实验) 相结合, 确定脱附能. Polanyi-Wigner 方程如下:

$$\frac{d\theta(t)}{dt} = -\nu\theta(t)^n \exp\left(-\frac{E_{\text{des}}}{k_B T(t)}\right), \quad (1)$$

**引用格式:** 何俊. 星际尘埃表面分子脱附能的实验室测量与模拟. 科学通报, 2025, 70: 5138–5146

He J. Laboratory measurements and modeling of the desorption energy of molecules on interstellar dust (in Chinese). Chin Sci Bull, 2025, 70: 5138–5146, doi: [10.1360/TB-2024-1268](https://doi.org/10.1360/TB-2024-1268)

其中,  $\theta(t)$ 是在 $t$ 时刻的表面覆盖率. 这里表面覆盖率的定义是分子在表面的占据比例, 取值范围为0~1; 如果表面是平的, 铺满表面所需要的小分子的个数一般为 $10^{15}/\text{cm}^2$ 数量级. 为了简便起见, 通常定义1单分子层(monolayer)为 $10^{15}/\text{cm}^2$ , 1单分子层即为1覆盖率. 由此可见, 覆盖率 $\theta(t)$ 是一个无量纲的单位. 当尘埃具备多孔隙结构时, 分子能同时吸附在尘埃的外表面以及内部孔隙的表面, 完全铺满表面需要更多的分子. 这种情况下, 表面积增大, 但覆盖率的定义保持不变.  $\frac{d\theta(t)}{dt}$ 是单位时间内表面覆盖率的变化率, 其负值即为脱附速率(desorption rate);  $\nu$ 是频率因子(指前因子), 通常与分子振动频率或试探性频率相关, 单位为赫兹(Hz);  $n$ 是脱附的反应级数, 常见的情况有零级脱附( $n=0$ )、一级脱附( $n=1$ )以及二级脱附( $n=2$ ). 在零级脱附中, 脱附速率与表面覆盖率无关, 即不随表面吸附分子的数量变化. 零级脱附通常出现在表面被完全覆盖的情况, 即饱和和吸附. 当表面已被多层分子覆盖时, 脱附速率与冰层厚度(覆盖率)无关. 一级脱附中, 脱附速率与表面覆盖率成正比. 一级脱附适用于单分子脱附的情况, 即分子在表面上独立存在, 彼此之间相互作用忽略不计. 在二级脱附中, 脱附速率与表面覆盖率的平方成正比. 一个典型的例子是氢在金属表面上的脱附, 两个氢原子必须结合成氢气分子后才能脱附, 因此脱附速率与氢原子覆盖率的平方成正比.  $E_{\text{des}}$ 是脱附能, 表示分子从表面脱附所需的能量.  $k_{\text{B}}$ 是玻尔兹曼常数,  $T(t)$ 是表面在 $t$ 时刻的温度. 由Polanyi-Wigner方程可以看出, 脱附速率与温度呈指数关系. 随着温度升高, 脱附速率显著增加, 因为更高的温度提供了足够的热能, 使分子克服脱附能 $E_{\text{des}}$ 而离开表面. 在星际介质中, 绝大多数分子的脱附都属于一级脱附, 因此本文余下部分主要讨论一级脱附.

## 1 脱附能的重要性

脱附能在天体化学中意义重大, 它决定分子在气相和冰相的相对分布. 具体而言, 这有两方面意义: (1) 影响化学模型计算结果. 脱附能在天体化学模型中发挥关键作用, 它决定了分子脱离尘埃并进入气相的速率, 从而影响星云随时间的化学演化<sup>[6]</sup>. (2) 影响天文观测. 脱附能决定了哪些分子会出现在气相中, 哪些主要保留在冰相中. 例如, 高脱附能的分子(如水或甲醇)通常在冷环境中锁定在尘埃上, 而低脱附能的分子则

更容易在气相中被观测到. 在某些区域, 例如原行星盘中, 温度随空间的分布影响分子的丰度, 脱附能则是定量分析原行星盘分子分布的关键参数.

## 2 脱附能的实验测量

### 2.1 决定脱附能大小的因素

脱附能的大小取决于多个因素, 包括: (1) 分子与表面的相互作用类型. 包括范德华力、氢键、化学键等. 化学键的脱附能通常较高, 由化学键主导的分子与表面相互作用叫作化学吸附(chemisorption). 范德华力主导的脱附能较低, 这种吸附通常称为物理吸附(physisorption). 星际低温条件下的吸附主要是物理吸附, 本文也主要讨论物理吸附以及与之对应的脱附. (2) 表面性质. 不同材料的表面会影响分子的吸附强度. 星际尘埃主要有硅酸盐尘埃和碳尘埃两种<sup>[7]</sup>. 这两种材料的表面分子的吸附强度有所不同. 尘埃颗粒也可能存在复杂的表面形态, 比如多孔状结构, 有非常大的表面积/体积比例. 孔隙结构的存在也将影响吸附强度. 在星际间温度较低的区域, 尘埃表面通常被一层冰幔覆盖. 冰幔的主要成分是水, 其次还有二氧化碳、一氧化碳、氨、甲醇等<sup>[4]</sup>. 当尘埃颗粒的表面被冰覆盖时, 进一步吸附的分子与冰幔相互作用而不接触硅酸盐或碳的表面. 因此, 不仅需要考虑硅酸盐和碳表面的脱附能, 也需要考虑冰幔(比如水冰、二氧化碳冰、一氧化碳冰)表面的脱附能. (3) 覆盖率. 脱附能与覆盖率的关系体现在两方面: (a) 低覆盖率下, 挥发性分子在表面主要孤立存在, 分子间的相互作用忽略不计, 而高覆盖率下分子之间的相互作用明显, 会影响脱附过程; (b) 星际尘埃(包括冰幔)表面凹凸不平, 存在着不同的吸附位点, 覆盖率低时, 分子优先占据较强的吸附位点, 当较强吸附位点被占满时, 分子才占据较弱吸附位点, 导致脱附能随着覆盖率的增高而降低<sup>[8]</sup>.

### 2.2 测量脱附能的实验手段

程序升温脱附(temperature programmed desorption, TPD)实验是一种常用的实验方法, 用来测量分子从固体表面(如星际尘埃模拟物)脱附的能量. TPD实验中逐步升高温度(一般为线性升温), 观察分子的脱附行为, 从而确定其脱附能及相关的表面动力学参数. 在TPD实验中, 分子被吸附在极低温的表面上. 随着温度逐渐升高, 表面上分子的热运动增强, 达到一定温度时, 分

子将克服表面的束缚能量(即脱附能)而进入气相. 通过监测分子脱附的速率和表面温度, 可以确定该分子的脱附能.

TPD实验分为以下两个阶段: (1) 分子吸附阶段. 也叫沉积阶段. 在此阶段中, 将待测的表面样本降至低温, 将待测气体分子导入真空腔中, 使其吸附在冷冻的表面上. 表面所需达到的温度需要确保在该温度下分子没有明显的脱附. 星际间常见的例如一氧化碳、氮、甲烷等挥发性较强的分子在实验室条件下的脱附一般发生在25~50 K温度区间<sup>[8]</sup>, 表面最低温度一般取为10 K左右. (2) 程序升温脱附(TPD)阶段. 用高精度控温系统(通常是电阻加热)以恒定的升温速率升高样品的温度, 例如6~60 K/min, 一直到待测分子完全脱附. 与此同时, 使用质谱仪监测气相中的分子浓度, 从而得出分子从表面脱附的速率. 实验结果可以表示为脱附速率(或者气相分子浓度)随温度(或者时间)的变化, 也就是通常所说的TPD曲线. 图1展示的是TPD实验过程的示意图.

星际条件下, 大多数分子在表面的覆盖率很低. 以往研究中, 很多实验室测量了较高覆盖率条件下, 甚至是多层分子条件下的脱附能. 这些数据不适用于星际条件. 需要针对低覆盖率下分子的TPD进行精确测量. 低覆盖率下的TPD有如下实验技术上的难点: (1) 对质谱仪的测量灵敏度有更高的要求. 必须提高质谱仪的灵敏度, 才能检测到痕量分子的脱附. 实际上, 实验室采用的四极杆质谱仪的灵敏度受到经费预算的限制, 往往需要在实验的设计上提高设备整体性能. 例如, 通过在质谱仪的入口处外接一个喇叭形状的管子来增加质谱仪的有效接收面积(见图2(a)和(b)的对比)<sup>[9]</sup>. (2) 要求真空度更高. 真空腔中的残余气体从两方面影响

TPD实验结果. 其一, 残余气体在沉积阶段吸附在低温样本表面, 在TPD阶段脱附, 从而干扰待测的气体的信号; 其二, 残余气体一直存在于真空腔中, 在质谱信号中以背景噪音的形式存在, 从而使得低于背景噪音的真实信号被掩盖. (3) 要求分子仅仅吸附在样本表面. 如果分子吸附在样本表面以外的地方, 脱附时就会对真实信号产生干扰. 解决这一问题的方法主要是采用分子束沉积.

分子沉积的方式主要有两种: 背景沉积和分子束沉积. 背景沉积是指在真空腔体中引入一定压力的气体或蒸汽分子, 让这些分子均匀扩散并沉积在低温样品表面. 此过程不涉及对分子流的方向性控制, 主要依赖分子的热运动与表面的随机碰撞吸附. 目前多数天体化学实验室采用的都是背景沉积的方式. 分子束沉积利用专门的分子束产生高准直的分子束流, 将分子定向沉积到样品表面. 分子束的优点是沉积的方向性强, 分子沉积可以集中在样品的目标区域, 缺点是实验设备复杂且成本较高. 背景沉积因为没法控制分子沉积的方向和位置, 分子不仅覆盖在样品表面, 也会覆盖在和低温恒温器连接的其他低温部件上. 在随后的升温阶段, 其他低温部件的温度也会升高且与样品不同, 吸附的分子也会相应在不同的温度脱附, 从而在TPD曲线中呈现出复杂的脱附峰. 此外, 背景沉积将导致整个真空腔的真空度降低, 背景噪音明显升高. 图2(c)~(e)中所示的是背景沉积和分子沉积的示意图以及相应的TPD曲线示意图(非真实实验数据). 图中背景沉积曲线中的第一个峰代表温度低于衬底的表面的脱附, 第二个峰是衬底表面的脱附, 第三个峰是温度高于衬底的表面的脱附.

图3中是一氧化碳在致密无定形态水冰的表面

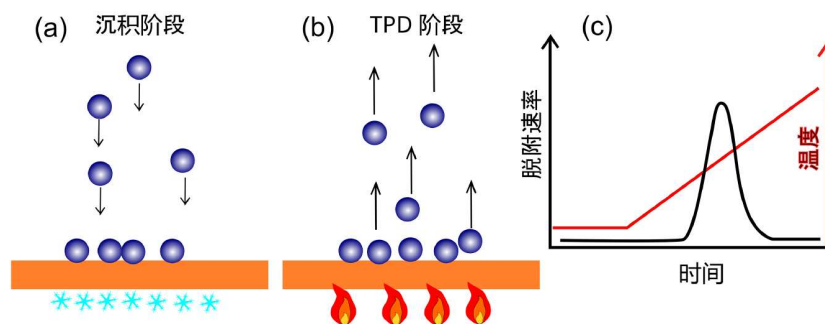


图1 (网络版彩色)程序升温脱附(TPD)实验的示意图. (a)和(b)分别为TPD实验的两个阶段; (c) 温度和脱附速率(质谱信号)随时间变化的示意图

Figure 1 (Color online) Schematics of temperature programmed desorption (TPD) experiment. (a) and (b) panels show the two stages of TPD experiment; (c) a schematic diagram of temperature and desorption rate (mass spectral signal) over time

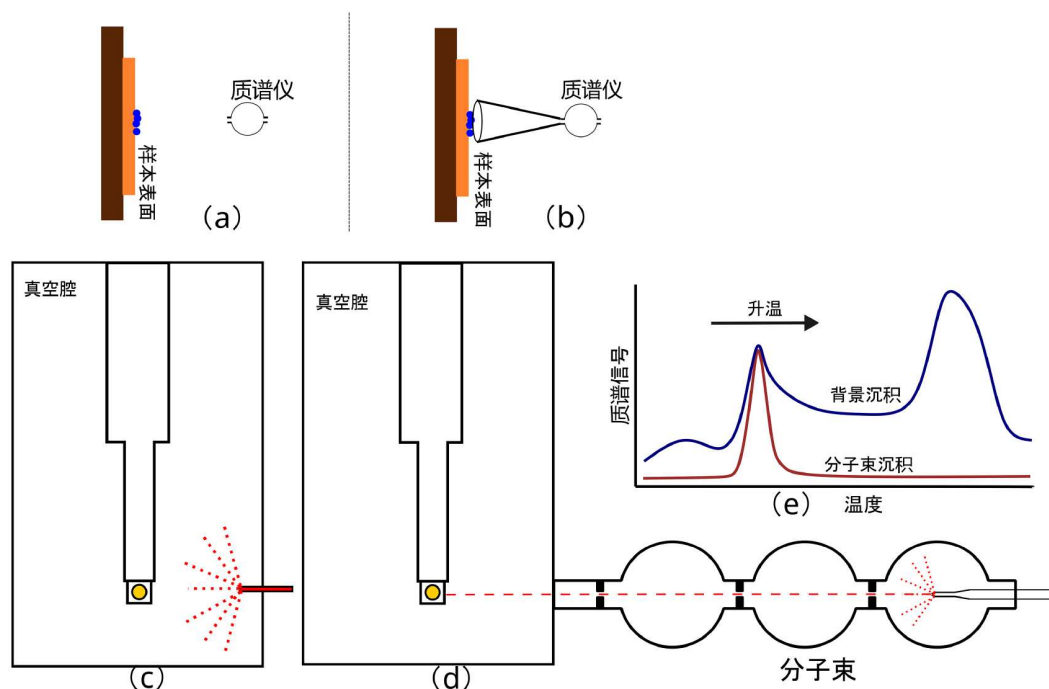


**图 2** (网络版彩色)提高程序升温脱附实验灵敏度的一个方法: (a) 常规的程序升温脱附实验设计示意图; (b) 改进后的设计, 在质谱仪的入口处连接喇叭状的管, 显著增大质谱仪的有效接受面积, 从而提高灵敏度. 背景沉积和分子束沉积的对比: (c) 背景沉积的示意图; (d) 分子束沉积的示意图; (e) 背景沉积和分子束沉积两种方式对应的程序升温脱附实验结果的示意图

**Figure 2** (Color online) A method to improve the sensitivity in temperature-programmed desorption experiments: (a) the conventional design; (b) the improved design. Connecting a flared tube to the inlet of the mass spectrometer significantly increases the effective receiving area of the mass spectrometer, thereby increasing the sensitivity. The comparison of background deposition and molecular beam deposition: (c) a schematic of background deposition; (d) a schematic of molecular beam deposition; (e) a schematic of the results of the temperature-programmed desorption experiments corresponding to both background deposition and molecular beam deposition

TPD实验的例子. 该实验的条件与He等人的实验条件接近<sup>[8]</sup>. 在此实验中, 致密无定形态水冰在130 K的衬底温度下通过背景气象沉积的方式生长. 水冰生长完成后, 将衬底温度降至15 K, 然后将一氧化碳分子通过一条三级差分抽真空的分子束沉积到水冰表面. 分子束沉积的时长由一个流量控制器来精确控制. 分子沉积结束后, 衬底的温度从15 K以30 K/min的速率升至65 K. 在65 K温度下, 一氧化碳的脱附已经完成. 脱附的一氧化碳的浓度由一个四极杆质谱仪来检测.

### 3 模型计算

实验室获取了TPD的数据, 需要结合模型计算才能分析并得出脱附能的值. 下文介绍Polanyi-Wigner方程的简单应用, 提供分析TPD实验结果的工具, 也加深读者对TPD的理论层面的认识. 如前所述, 脱附能的定量描述通常采用Polanyi-Wigner方程. 在方程(1)中, 令 $n=1$ , 得到:

$$\frac{d\theta(t)}{dt} = -\nu\theta(t)\exp\left(-\frac{E_{\text{des}}}{k_{\text{B}}T(t)}\right). \quad (2)$$

下面基于此方程进行一些数值计算, 探索方程中不同的参数如何影响TPD的结果. 在下面的计算中, 将 $\nu$ 的值取为 $10^{12} \text{ s}^{-1}$ , 这是一个很典型的值, 也是天体化学模型中最常采用的值.  $\theta$ 的值取为0~1之间. 在一个典型的TPD实验中, 最低温度通常为10 K, 假设温度随时间线性升高, 满足以下方程:

$$T(t) = T_0 + \beta t, \quad (3)$$

其中,  $T_0$ 是初始时刻的温度,  $\beta$ 是升温速率. 实验室条件下典型的 $\beta$ 值区间为1~0.1 K/s. 而在星际条件下, 前恒星核中升温速率很低, 可能需要 $10^4 \sim 10^6$ 年温度才升高200~300 K. 下面在一级脱附的假设下分析脱附峰值温度与脱附能、覆盖率以及升温速率的关系.

首先, 看一个最简单的情况, 即脱附能 $E_{\text{des}}$ 的值为一个孤立值, 取为1200 K. 假设 $T_0=10 \text{ K}$ ,  $\beta=1 \text{ K/s}$ , 初始

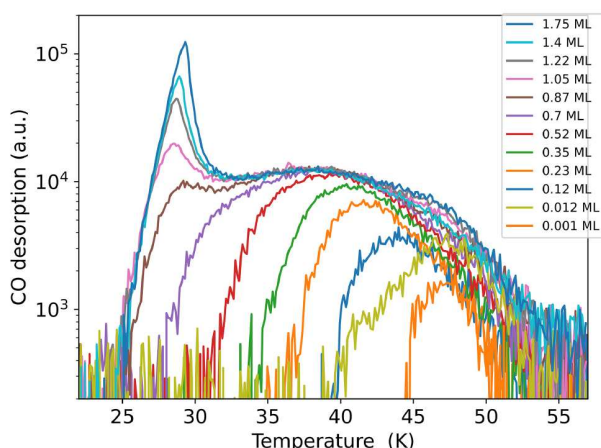


图3 (网络版彩色)实验室测得的一氧化碳在无定形态水冰表面的TPD. 一氧化碳的覆盖率(单分子层, ML)见图右上角标示

Figure 3 (Color online) Laboratory-measured TPD of carbon monoxide on the surface of amorphous water ice. Coverage of carbon monoxide (in monolayer, ML) is labeled in the upper right corner of the figure

覆盖率 $\theta(0)=0.5$  ML. 数值求解方程(2)可以得到图4(a)中所示的TPD曲线. 可以看出, 脱附的温度区间大致为36~46 K, 峰值温度为43 K左右.

接下来, 改变初始覆盖率 $\theta(0)$ 的值, 探究TPD曲线的形状和峰值温度与覆盖率的关系. 取 $\theta(0)$ 的值为0.9, 0.7, 0.5, 0.3和0.1 ML, 并求解方程(2), 得到图4(b)中所示的曲线. 可以看出, 仅改变初始覆盖率, 得到的TPD曲线形状和峰值温度不发生改变. 事实上, 这几条曲线在归一化后完全一致. 这点不难理解, 因为方程(2)的左右两边对覆盖率都是线性的.

接下来, 考虑脱附峰值温度 $T_{\text{peak}}$ 与脱附能 $E_{\text{des}}$ 的关系. 取 $E_{\text{des}}$ 为800, 1000, 1200, 1400, 1600 K, 初始覆盖率 $\theta(0)=0.5$  ML, 其他参数同上, 得到的计算结果如图4(c)所示. 可以看出, 随着 $E_{\text{des}}$ 的升高,  $T_{\text{peak}}$ 也增高, 与此同时, 脱附峰也变得更宽、更矮. 为了系统研究 $T_{\text{peak}}$ 与 $E_{\text{des}}$ 的关系, 取 $E_{\text{des}}$ 的值为500~4000 K, 并计算相应的 $T_{\text{peak}}$ , 结果如图4(c)的右上角的内嵌图所示. 可以看出,  $T_{\text{peak}}$ 与 $E_{\text{des}}$ 呈线性关系:

$$T_{\text{peak}} = 0.0339E_{\text{des}} + 2.0727, \quad (4)$$

其中的线性拟合参数与其他参数例如 $\beta$ 和 $v$ 相关.

以上计算中, 取升温速率 $\beta=1$  K/s, 这是实验室条件下的一个典型值. 在前恒星核中, 升温速率很低, 可能需要长达 $10^6$ 年温度才升高300 K, 由此得到的 $\beta$ 约为 $10^{-11}$  K/s. 为了分析升温速率 $\beta$ 如何影响脱附温度, 固

定其他参数, 取 $\beta$ 值为 $10^{-11}$ ,  $10^{-9}$ ,  $10^{-7}$ ,  $10^{-5}$ ,  $10^{-3}$ ,  $10^{-1}$ , 1 K/s,  $E_{\text{des}}$ 仍然为1200 K, 其余参数同上, 得到的TPD曲线如图4(d)所示. 可见, 当升温速率变慢时, 脱附峰值温度显著降低. 实验室条件下43 K左右脱附的分子, 在星际条件下可能在22 K左右就已经脱附了. 为了给不熟悉TPD的研究者提供简单且直观的分子在星际条件下的脱附温度的图表, 我们计算了脱附峰值温度与升温速率和脱附能的关系, 如图4(e)所示. 其中每条曲线最左端的数据点代表实验条件, 最右端代表星际条件下升温缓慢的情况, 最左端代表典型实验室条件下的升温速率. 需要指出的是, 此图仅适用于一级脱附以及 $v = 10^{12} \text{ s}^{-1}$ 的情况.

以上讨论都是基于一级脱附的假设, 并且分子在表面上不发生热扩散, 即分子不会在表面上移动, 分子吸附在哪个位点就从哪个位点脱附. 而实际上分子往往在表面做热扩散运动, 温度越高, 热扩散越快. 热扩散的能量势垒通常比脱附能低, 所以在分子脱附前就已经发生了热扩散. 星际环境下的尘埃(包括冰幔)表面是无定形态的, 且可能是多孔状的, 分布着各种各样的吸附位点. 分子热扩散的最终结果是分子更多吸附在较强的吸附位点. 当较强吸附位点被占据了, 才吸附在较弱的吸附位点. 这一现象在TPD实验中很常见, 例如一氧化碳在无定形态水冰表面的TPD就呈现这样的现象. 图3中展示的实验是不同覆盖率的一氧化碳吸附在无定形态水冰表面后的TPD曲线. 当分子覆盖率很低时, 脱附集中在47 K附近, 而当覆盖率逐渐升高时, 越来越多的分子开始从较低温度脱附, 一直到整个冰表面都被覆盖, TPD曲线转变为以零级脱附为主. 要从根本上解释这一现象, 就不能只考虑简单的一级脱附, 而应该考虑脱附和扩散两个过程的纠缠. 这是一个比较复杂的过程, 不管是理论还是实验, 相关研究还比较少. 其中一项工作对这两个过程做了一些探索<sup>[10]</sup>, 其模拟结果表明, 同时考虑脱附和扩散的计算确实能较好地描述例如图3中所示的实验结果. 在此, 我们不对脱附和扩散的纠缠进行深入探讨.

考虑到表面的非均一性, 必须引入脱附能的连续分布来代替单一的脱附能. 令这一分布为 $f(E_{\text{des}})$ , 它必须满足

$$\int f(E_{\text{des}}) dE_{\text{des}} = 1. \quad (5)$$

基于脱附能的连续分布进行数值模拟, 探索TPD

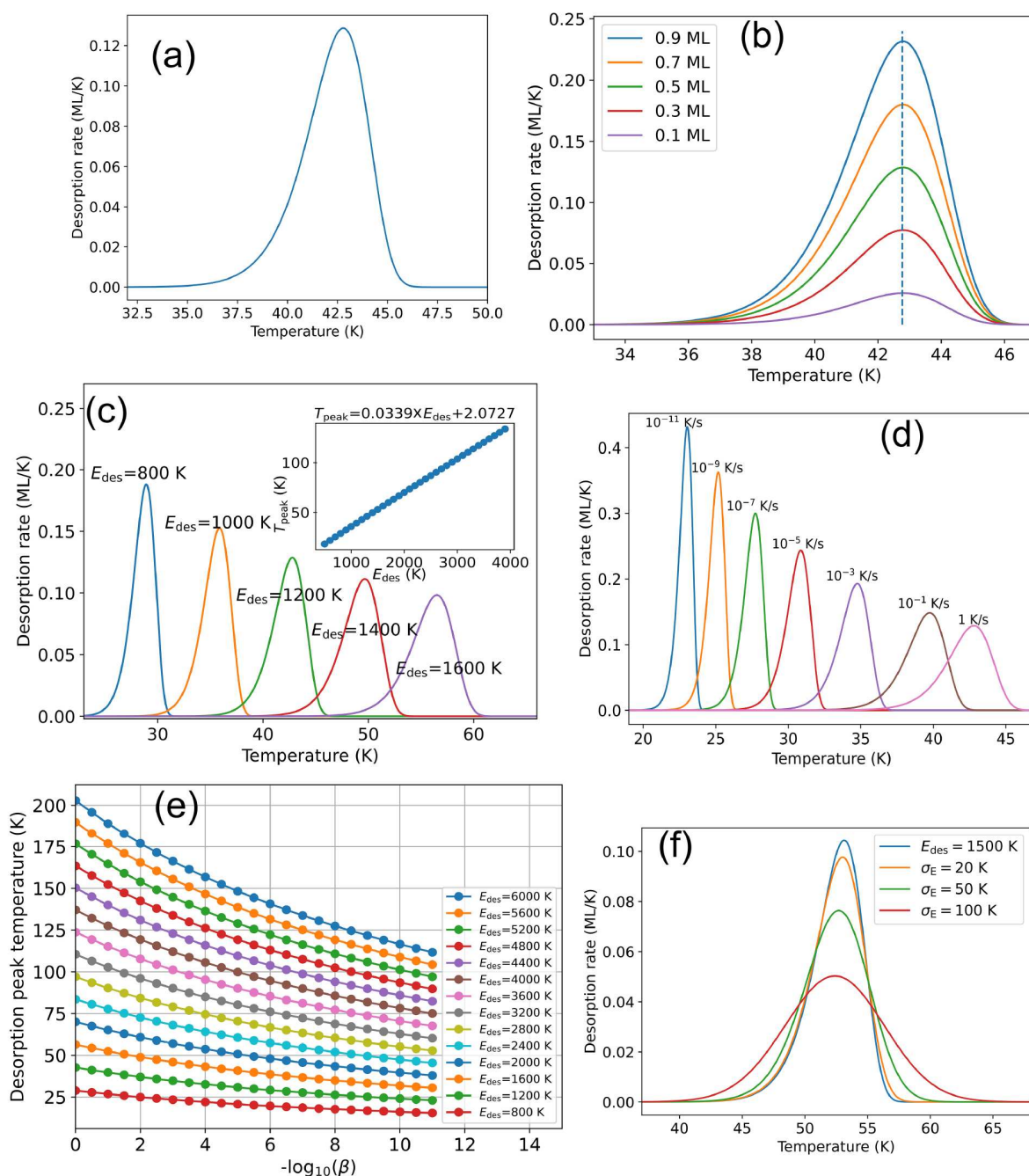


**图 4** (网络版彩色)模型计算结果. (a) 基于方程(2)模型计算的TPD曲线, 计算中假设一级脱附, 脱附能的值为1200 K, 初始覆盖率 $\theta(0)=0.5$  ML, 升温速率 $\beta$ 为1 K/s; (b) 不同初始覆盖率下的TPD曲线, 其中初始覆盖率 $\theta(0)$ 的取值为0.9, 0.7, 0.5, 0.3和0.1 ML,  $E_{\text{des}}$ 的值为1200 K,  $\beta$ 取为1 K/s; (c) 不同脱附能下的TPD曲线, 其中初始覆盖率 $\theta(0)$ 的取值为0.5 ML,  $E_{\text{des}}$ 的值为800, 1000, 1200, 1400和1600 K,  $\beta$ 取为1 K/s, 右上角内嵌图为TPD的峰值温度与脱附能的关系; (d) 升温速率 $\beta$ (于图中标出)对程序升温脱附(TPD)的影响,  $E_{\text{des}}$ 取值为1200 K; (e) TPD的峰值温度与脱附能和升温速率( $\beta$ )的关系; (f) 脱附能 $E_{\text{des}}$ 分布的标准偏差 $\sigma_E$ 对TPD曲线计算结果的影响, 其中蓝色曲线为取单一值 $E_{\text{des}}=1500$  K的计算结果

**Figure 4** (Color online) Model calculation results. (a) TPD curves calculated based on Eq. (2). The calculations assume first-order desorption with a value of 1200 K for the desorption energy, an initial coverage  $\theta(0)=0.5$  ML, and a warming rate  $\beta$  of 1 K/s. (b) TPD curves for different initial coverages.  $\theta(0)$  takes the values 0.9, 0.7, 0.5, 0.3 and 0.1 ML, and  $E_{\text{des}}$  is set to 1200 K,  $\beta$  is set to 1 K/s. (c) TPD curves at different desorption energies. The initial coverage  $\theta(0)$  is taken as 0.5 ML,  $E_{\text{des}}$  is taken as 800, 1000, 1200, 1400 and 1600 K, and  $\beta$  is taken as 1 K/s; the top right inset shows the peak temperature versus desorption energy for TPD. (d) Effect of warming rate  $\beta$  (indicated in the figure) on TPD.  $E_{\text{des}}$  is taken to be 1200 K. (e) Peak temperature of TPD versus desorption energy and warming rate ( $\beta$ ). (f) Effect of the standard deviation  $\sigma_E$  of the distribution of desorption energies  $E_{\text{des}}$  on the calculated results of the TPD curves. The blue curve is the result of calculations taking a single value of  $E_{\text{des}} = 1500$  K

曲线与脱附能分布的关系. 下面探究脱附能分布对 TPD 的影响. 假设脱附能的分布满足高斯函数, 平均值为 1500 K, 标准偏差  $\sigma_E$  取值为 20, 50 以及 100 K, 计算得到的 TPD 曲线如图 4(f) 所示. 这里仍然假设一级脱附, 并且不存在任何扩散过程. 图中同时展示的还有取单一脱附能值 1500 K 计算得到的结果. 可以看出, 脱附能的分布越宽, 得到的 TPD 的峰越宽. 实际上已有一些研究采用了准连续的脱附能分布来计算 TPD 曲线并和实验室数据对比, 从而获取脱附能的分布<sup>[11]</sup>.

引入扩散后 TPD 的数值模拟将变得较复杂. 如需更方便地从 TPD 实验数据获取脱附能的分布, 可以直接从不同覆盖率的 TPD 实验数据得到脱附能的分布. 对方程(2)进行改写可以得到:

$$E_{\text{des}}(\theta) = -k_B T \ln \left( -\frac{1}{\nu \theta} \frac{d\theta}{dt} \right). \quad (6)$$

式子等号右边的部分可以由实验数据来确定, 因此可以直接得出脱附能随覆盖率的关系. 将方程(6)应用于图 3, 即可得到一氧化碳在致密无定形态水冰表面的脱附能随覆盖率的变化趋势, 如图 5 所示. 其中彩色虚线是基于方程(6)的计算结果. 为了方便天体化学模型中使用这一实验结果, 采用拟合函数(7)来拟合图 5 中的虚线, 黑色实线是拟合结果. 拟合参数为  $E_1=860$  K,  $E_2=740$  K,  $a=0.55$ ,  $b=0.1$ . 这一结果与 He 等人的结果接近<sup>[8]</sup>.

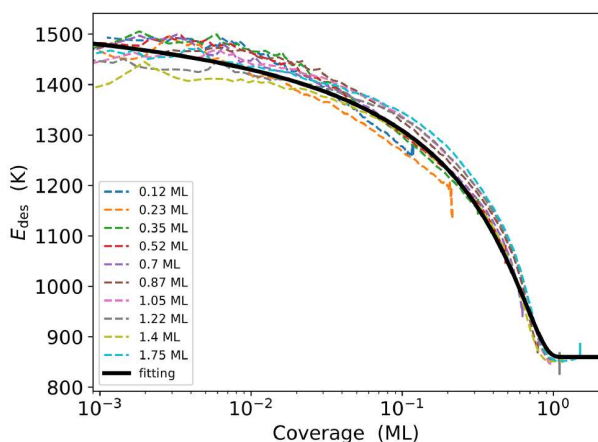


图 5 (网络版彩色) 一氧化碳在致密无定形态水冰表面的脱附能随覆盖率的变化趋势. 图中的脱附能曲线(虚线所示)是基于图 3 中的 TPD 曲线并用方程(6)计算得到的. 黑色粗实线是基于方程(7)的拟合结果. Figure 5 (Color online) Trends in the desorption energy of carbon monoxide on the surface of compact amorphous water ice as a function of coverage. The desorption energy curves in this figure (shown as dashed lines) are based on the TPD curves in Fig. 3 and calculated using Eq. (6). The thick black solid line is based on the fitting using Eq. (7).

$$E_{\text{des}}(\theta) = E_1 + E_2 \exp \left( -\frac{a}{\max(b - \lg(\theta), 0.001)} \right). \quad (7)$$

这一方法已经被应用于多项研究中. 需要指出的是, 这一方法的隐含假设是分子在表面的扩散足够快, 分子只有在完全覆盖较强吸附位点后才能开始占据较弱吸附位点. 这在 TPD 曲线中体现为不同覆盖率的 TPD 曲线的尾部(温度较高的部分)是重合的.

## 4 脱附能在模型中应用的难点

目前多数天体化学模型计算中使用脱附能数值的方式仍然比较原始. 为了计算简便, 通常都采用单一数值来代表某种分子的脱附能, 其不对表面的种类(水冰、硅酸盐、碳)和形态(多孔、致密)进行区分. 脱附能的值一般都是一个较宽的分布, 如果采用单一数值, 那么问题就在于该采用哪一个值. 许多模型中常常采用多分子层(零级脱附)对应的脱附能值. 星际条件下分子的覆盖率一般都比较低, 采用多分子层对应的值往往带来较大误差. 实验测得的 TPD 曲线如何用到模型计算中也是一个难点. 实验数据的解释中扩散和脱附耦合仍然是一个挑战, 目前并没有一个令人满意的通用的模型. 已有实验研究得出的脱附能分布也还没有被广泛应用于天体化学模型计算中. 主要原因是现有天体化学模型计算往往包含了数百种物质和数千个反应, 如分子的脱附能需要采用(准)连续分布, 势必将大大增加计算量. 如果还需考虑扩散和脱附的耦合, 势必更加复杂. 这一难题的解决还有待理论和实验两方面的努力.

另一难点来自实验. 目前脱附能的测量仍然主要局限于常见的稳定分子, 而缺乏对于不稳定分子和基团的脱附能值的测量. 非稳定分子和基团的制备较难, 而且它们之间很容易相互反应, 从而使得实验数据的解释变得很复杂. 以氧原子的脱附能测量为例. 氧原子在天体化学中起着举足轻重的意义, 水分子、二氧化碳、一氧化碳等重要星际分子都与氧原子有关. 然而, 从 20 世纪 80 年代到 2015 年左右, 因为没有可用的实验数据, 几乎所有模型计算都采用 Xander Tielens 的估计值 800 K<sup>[12,13]</sup>. 实验的主要难点在于氧原子很容易和其他氧原子或者氧分子反应, 生成氧分子和臭氧分子. 绝大多数的氧原子都在化学反应中消耗掉, 能独立存在的氧原子极少, 需要极灵敏的 TPD 实验才能测到微量的氧原子的脱附. 一直到 2015 年, 才在实验室首次测到

氧原子的直接脱附,测得的脱附能在无定形态水冰和无定形态硅酸盐的表面值分别为 $1660\pm 60$ 和 $1850\pm 90$  K<sup>[13]</sup>.

实验室还需要对更多的非稳定分子和基团的脱附进行测量.

## 参考文献

- 1 Fulvio D, Potapov A, He J, et al. Astrochemical pathways to complex organic and prebiotic molecules: experimental perspectives for *in situ* solid-state studies. *Life*, 2021, 11: 568
- 2 Öberg K I. Photochemistry and astrochemistry: photochemical pathways to interstellar complex organic molecules. *Chem Rev*, 2016, 116: 9631–9663
- 3 Linnartz H, Ioppolo S, Fedoseev G. Atom addition reactions in interstellar ice analogues. *Int Rev Phys Chem*, 2015, 34: 205–237
- 4 Boogert A C A, Gerakines P A, Whittet D C B. Observations of the Icy Universe. *Annu Rev Astron Astrophys*, 2015, 53: 541–581
- 5 Wakelam V, Loison J C, Mereau R, et al. Binding energies: new values and impact on the efficiency of chemical desorption. *Mol Astrophys*, 2017, 6: 22–35
- 6 Cuppen H M, Walsh C, Lamberts T, et al. Grain surface models and data for astrochemistry. *Space Sci Rev*, 2017, 212: 1–58
- 7 Mathis J S. Observations and theories of interstellar dust. *Rep Prog Phys*, 1993, 56: 605–652
- 8 He J, Acharyya K, Vidali G. Binding energy of molecules on water ice: laboratory measurements and modeling. *Astrophys J*, 2016, 825: 89
- 9 He J. Laboratory studies of gas-grain processes on cosmic dust analogues. Doctor Dissertation. Syracuse: Syracuse University, 2014
- 10 He J, Vidali G. Application of a diffusion–desorption rate equation model in astrochemistry. *Faraday Discuss*, 2014, 168: 517–532
- 11 He J, Frank P, Vidali G. Interaction of hydrogen with surfaces of silicates: single crystal vs. amorphous. *Phys Chem Chem Phys*, 2011, 13: 15803–15809
- 12 Tielens A, Hagen W. Model-calculations of the molecular composition of inter-stellar grain mantles. *Astron Astrophys*, 1982, 114: 245–260
- 13 He J, Shi J, Hopkins T, et al. A new determination of the binding energy of atomic oxygen on dust grain surfaces: experimental results and simulations. *Astrophys J*, 2015, 801: 120

Summary for “星际尘埃表面分子脱附能的实验室测量与模拟”

# Laboratory measurements and modeling of the desorption energy of molecules on interstellar dust

Jiao He

*College of Engineering Physics, Shenzhen Technology University, Shenzhen 518118, China*

E-mail: [hejiao@sztu.edu.cn](mailto:hejiao@sztu.edu.cn)

Desorption energy stands as a pivotal physical parameter in the realm of interstellar chemistry modeling, directly influencing the temperature at which molecules transition from the solid state to the gas phase. Interstellar dust primarily consists of amorphous silicate or carbon grains, typically coated with an icy mantle composed of mixed ices such as  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_4$ , and  $\text{CH}_3\text{OH}$ . The intricate nature of these dust surfaces renders the desorption process of interstellar molecules highly complex, necessitating comprehensive laboratory investigations. Laboratory measurements of desorption energy predominantly rely on temperature-programmed desorption (TPD) experiments. In these experiments, volatile molecules are deposited onto a substrate of interest, which is subsequently heated to facilitate desorption. A mass spectrometer monitors the desorption process, yielding TPD curves. This paper offers a concise overview of the TPD experimental procedure and its technical intricacies. Particular emphasis is placed on the significance of conducting TPD experiments at very low surface coverage and under ultra-clean conditions to ensure accurate and reliable results. The paper also critically examines the drawbacks and technical challenges associated with existing TPD experiments, proposing potential improvements to address these issues. As a representative case study, TPD data for CO molecules on a non-porous amorphous solid water surface are presented. In this experiment, CO molecules of varying coverage were deposited from a collimated molecular beam onto an amorphous water ice surface and subsequently heated for TPD measurement. At low coverage, the desorption curves exhibited a shared trailing edge. When coverage exceeded one monolayer (full surface coverage), the TPD curves displayed a typical zero-order desorption pattern, characterized by a common leading edge. The distribution of CO desorption energy was derived from the experimental data. TPD data analysis typically employs the Polanyi-Wigner equation. By comparing numerical solutions of this equation with experimental TPD data, the desorption energy value can be determined. This work explores how desorption curves depend on initial surface coverage, desorption energy (or its distribution), and heating ramp rate. Cosmic dust grains, composed of amorphous silicate or carbonaceous material, are naturally coated with amorphous water ice. Consequently, the corresponding desorption energy on these surfaces forms a continuous distribution rather than a single value. A direct inversion of the Polanyi-Wigner equation can be utilized to obtain the desorption energy distribution, and the impact of this broad distribution on TPD profiles is demonstrated. Laboratory TPD experiments typically span minutes to hours, whereas the warm-up timescale for interstellar clouds can extend to millions of years. Based on the Polanyi-Wigner equation, it is shown that desorption peak temperature correlates positively with the warm-up ramp rate. This implies that desorption temperatures under interstellar conditions are significantly lower than those observed in laboratory experiments. Establishing a relationship between desorption peak temperature and interstellar desorption temperature is not straightforward. Through simulations using the Polanyi-Wigner equation, this paper presented a figure from which one can easily look up the desorption temperatures at astronomical timescales, providing the desorption temperature at laboratory timescales. Finally, the discussion addresses some unresolved challenges in experimental measurement and modeling related to desorption energy.

**interstellar dust, surface adsorption, interstellar medium, interstellar chemistry, desorption energy**

doi: [10.1360/TB-2024-1268](https://doi.org/10.1360/TB-2024-1268)