

原子衝突学会誌

しょうとつ

第 15 巻
第 1 号
2018 年

解 説

(若手奨励賞受賞研究)

低温 H₂O 氷の光分解と脱離に関する実験的研究
羽馬哲也



**THE ATOMIC COLLISION
SOCIETY OF JAPAN**

原子衝突学会賛助会員（五十音順）

アイオーピー・パブリッシング・リミテッド（IOP 英国物理学会出版局）

Institute *of* **Physics**

<http://journals.iop.org/>

アドキャップバキュームテクノロジー株式会社



<http://www.adcap-vacuum.com>

有限会社イーオーアール



Electronics Optics Research Ltd.

<http://www.eor.jp/>

イノベーションサイエンス株式会社



<http://www.innovation-science.co.jp/>

株式会社オプティマ

Optima Corp.

<http://www.optimacorp.co.jp/>

クリムゾン インタラクティブ プライベート リミテッド

The logo for enago features a stylized, red, curved shape resembling a comma or a drop to the left of the word "enago" in a bold, black, sans-serif font.

<http://www.enago.jp/>

<http://ulatus.jp/>

<http://www.voxtab.jp/>

株式会社サイエンス ラボラトリーズ



株式会社 サイエンス ラボラトリーズ

<http://www.scilab.co.jp/>

真空光学株式会社

真空光学株式会社 -Vacuum & Optical Instruments-

<http://www.shinku-kogaku.co.jp/>

スペクトラ・フィジックス株式会社

The logo for Spectra-Physics features a stylized, blue, circular icon resembling a "S" or a lens to the left of the text "Spectra-Physics" in a bold, blue, sans-serif font.

<http://www.spectra-physics.jp/>

A Newport Company

ソーラボジャパン株式会社



<http://www.thorlabs.jp/>

ツジ電子株式会社



<http://www.tsujicon.jp/>

ツジ電子株式会社
株式会社東京インスツルメンツ



<http://www.tokyoinst.co.jp/>

株式会社ナバテック

真空機器の未来と歩む



<http://www.navatec.co.jp/>

仁木工芸株式会社



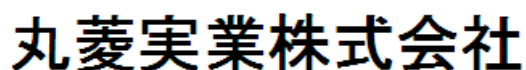
<http://www.nikiglass.co.jp/>

伯東株式会社



<http://www.g5-hakuto.jp/>

丸菱実業株式会社



MARUBISHI CORPORATION

<http://www.ec-marubishi.co.jp/>

株式会社ラボラトリ・イクイップメント・コーポレーション



<http://www.labo-eq.co.jp/>

原子衝突学会誌

しょうとつ

第 15 卷 第 1 号



THE ATOMIC COLLISION
SOCIETY OF JAPAN

目 次

解説（若手奨励賞受賞研究） 低温 H ₂ O 氷の光分解と脱離に関する実験的研究	羽馬哲也	... 4
「しょうとつ」原稿募集	編集委員会事務局	... 22
ユーザー名とパスワード		... 22

低温 H₂O 氷の光分解と脱離に関する実験的研究

羽馬哲也

北海道大学低温科学研究所 〒 060-1819 札幌市北区北 19 条西 8 丁目

hama@lowtem.hokudai.ac.jp

平成 29 年 8 月 25 日原稿受付

水 (H₂O) は、氷として地球を含む太陽系の天体や星間空間を漂う星間塵に大量に存在するため、その光化学反応は太陽系を含む宇宙の物質進化において大きな役割を担う。氷に真空紫外光を照射すると、H₂O の光分解反応をはじめ、さまざまな二次反応が起きる。その複雑な光反応機構について知るためには、光反応生成物のエネルギー状態 (電子・振動・回転・並進エネルギー) を明らかにすることが有効である。本稿では、氷に 157 nm レーザーを照射することで光脱離した H₂O を共鳴多光子イオン化法により検出し、得られた回転・並進エネルギーから H₂O の光脱離メカニズムについて考察する。さらに、光脱離した H₂O の核スピン異性体比とその天文学における意義についても議論する。

1. 序論

氷は宇宙で最も豊富に存在する固体物質である。宇宙の元素存在度は、水素 (H) を 1 とすると、次いでヘリウム (He, 8.5×10^{-2}), 酸素 (O, 4.9×10^{-4}) と続くが[1], 水素分子 (H₂) と He は超高真空環境である星間空間では固体としては安定に存在できない。一方、水 (H₂O) は H₂O 同士で水素結合を形成するため、氷として星間空間をはじめ宇宙のさまざまな領域に存在している [2-5]。

地球に氷が存在するのはもちろんのこと、天王星や海王星、彗星などはおもに氷で形成されている。また、星間雲 (interstellar cloud, H₂ でできたおよそ 10 ~ 100 K の低温なガス天体) のなかでも、とくに H₂ の数密度が濃く ($10^4 \sim 10^5 \text{ cm}^{-3}$), 低温 (およそ 10 K) な領域を分子雲 (dense molecular cloud) と呼ぶ (図 1)。分子雲では、星間塵 (鉱物や炭素質物質でできた塵) が漂っており、その表面はアモルファス氷をはじめ、一酸化炭素 (CO), メタノール (CH₃OH), アンモニア (NH₃) などのさまざまな固相分子で覆われている。この氷で覆われた星間塵が、彗星や惑星など太陽系を構成する材料物質になったと考えられている (図 2) [5]。

このように、氷は星間雲から太陽系に至るまで、



図 1: オリオン座の馬頭星雲 (Credit and copyright: N. A. Sharp/NOAO/AURA/NSF). 馬の頭のように見えることから名づけられた代表的な分子雲である。馬頭星雲が黒く見える理由は、多量の星間塵が外部の星からの光を遮っているためである。分子雲が重力で収縮することで星や原始惑星系円盤が誕生する。太陽系はそのようにして形成された惑星系のひとつである。

普遍的に存在する固体物質であるため、宇宙における氷の物理化学過程を理解することは、太陽系の起源や進化を知るために重要となる。とくに、低温な分子雲では氷の光化学反応が鍵となる [6]。

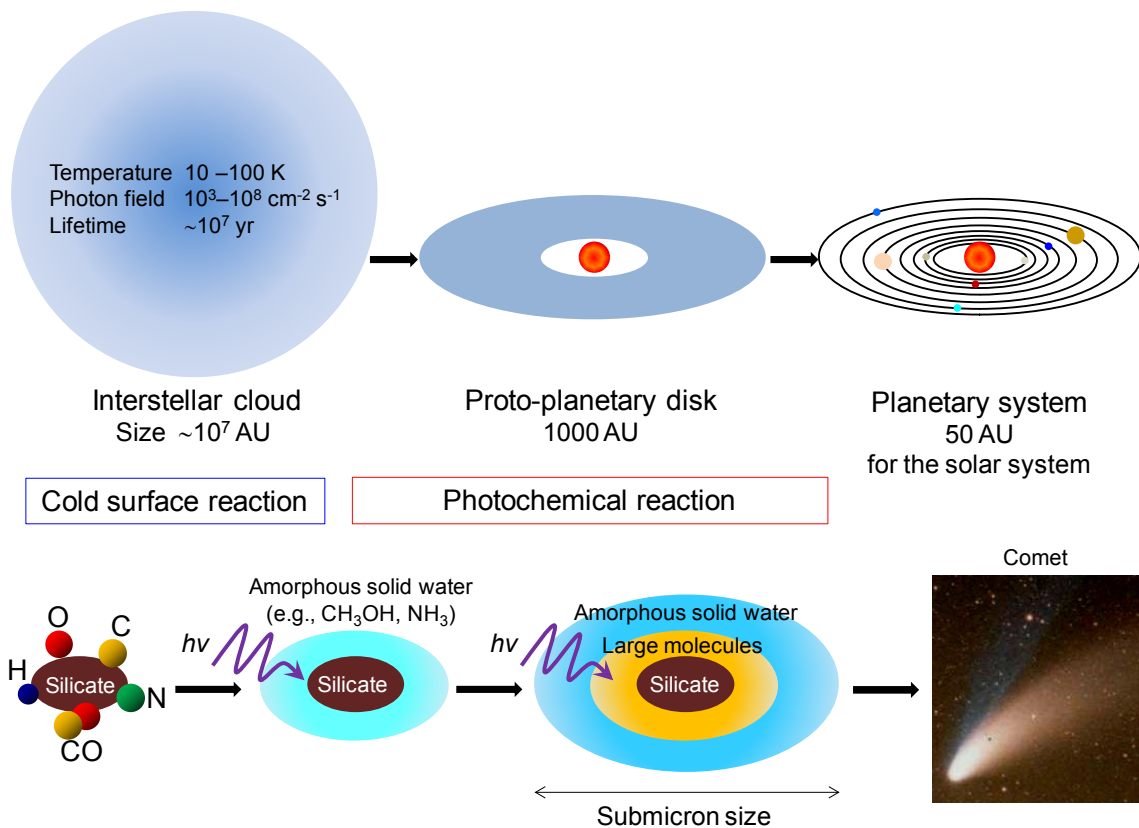
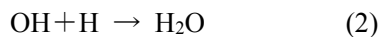


図 2: (上図) 星間雲から原始惑星系円盤, 太陽系までの天体の進化. (下図) 星間塵の化学進化.

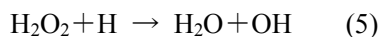
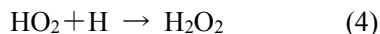
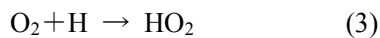
2. 氷の光化学・光脱離

宇宙の氷は, 分子雲内の低温な星間塵の表面で酸素と水素が化学反応をおこすことで生成する(図 2)[7]. 代表的な H_2O 生成反応は;

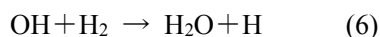
(a) 酸素原子への水素原子付加反応



(b) 酸素分子への水素原子付加反応



(c) OH ラジカルと水素分子の反応



である[6]. 10 K という低温環境では, O_2 や, H, O 原子はファンデルワールス力により星間塵の表面に吸着する(物理吸着). さらに, 星間塵が第三体として反応熱を吸収するため, 原子やラジカル同士の付加反応が障壁なく進む. 反応(5), (6)には, それぞれ 17, 25 kJ mol^{-1} ほどの活性化エネルギーが存在するが[8, 9], 水素の量子トンネル効果によって低温表面でも反応が進

むことが実験で明らかになっている[6, 10–13].

分子雲では, 外部の恒星からの強い光は遮蔽されるため, 星間塵の表面に生成した氷は光分解することなく安定に存在する. しかし, 分子雲で光化学反応が全く起きないわけではない. 高エネルギーの宇宙線が分子雲内へ入り込み(フラックスは $10 \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ 程度), 気相の H 原子や H_2 を励起し, 脱励起の際に Lyman- α (121.6 nm), Lyman and Werner bands (85 – 175 nm) の光子が生じる[14, 15]. これらの光子のフラックスは, 分子雲内部で $10^3 \sim 10^4 \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$, 低密度雲(diffuse cloud. H_2 の数密度, 温度はそれぞれおよそ 10^2 cm^{-3} , 100 K) で $10^8 \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ 程度である[16–18]. 氷の紫外光スペクトルは 165 nm (7.5 eV) から吸収があるため[5, 19], 星間雲の氷は光化学反応をおこす.

星間化学における氷の光化学反応の役割は二つに大別される. ひとつは星間分子の複雑化(化学進化)である. 例えば, 星間雲の氷の化学組成を模した氷 ($\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OH} + \text{NH}_3$ の混合氷など) に真空紫外光を照射し加熱すると, アミノ酸や糖が生成することが知られている[20, 21].

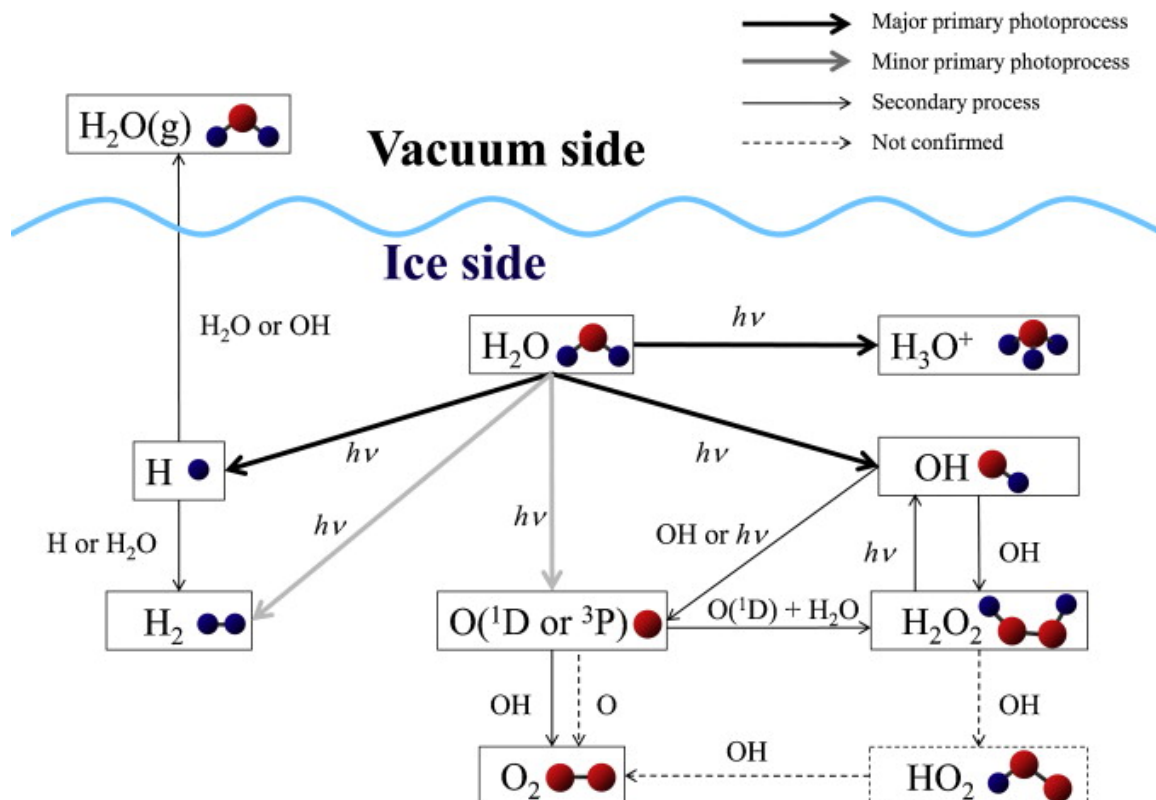


図 3: 157 nm レーザー照射による氷の光化学反応のまとめ. Reprinted with permission from ref [43]. Copyright 2013 Elsevier B.V.

しかし、混合氷を用いた実験は複雑系なため、現象論的なアプローチにとどまっている感もあり、氷の光反応素過程については不明な点が多い。

もうひとつは、光によって原子や分子が氷から気相へ放出されること(光脱離)である。10 K という分子雲では、 H_2O は氷として存在し、熱脱離はほぼ起きない(H_2O の熱脱離温度は 100 ~ 150 K)。しかし分子雲には、氷に対して 10^{-4} 程度の割合で気相 H_2O 分子が存在する[22]。このような宇宙の低温領域で観測されている気相 H_2O 分子の起源として、氷からの光脱離が有力な候補として考えられている。

1995 年に、Baragiola らが氷に Lyman- α を照射し、 H_2O の光脱離効率を定量する実験を行った。その結果、光脱離効率はおよそ 10^{-3} molecules photon $^{-1}$ であると報告している[23, 24]。この値は、分子雲の内部に存在する気相 H_2O 分子の存在量を説明するのに十分であるとされている[22]。現在では分子雲だけでなく、さまざまな低温領域で観測される気相 H_2O 分子は、

氷からの光脱離によって説明できると考えられており[25-27]、氷からの H_2O の光脱離は星間化学において非常に重要な物理化学過程である[5, 15]。しかし、光脱離のメカニズムに迫るための実験研究はほとんど行われてこなかった。

筆者は京都大学修士・博士課程での研究として、氷への真空紫外光照射による光脱離素過程を調べる実験をおこなった[28-38]。真空槽内に作製したアモルファス氷(90 K)に 157 nm レーザーを照射し、光脱離した原子やラジカル、分子を共鳴多光子イオン化(Resonance-enhanced multi-photon ionization, REMPI)法によって直接検出した。その結果、 $\text{H}(1s)$ 原子[39]、 $\text{O}(^3\text{P}_j, ^1\text{D}_2)$ 原子[33, 34]、 $\text{OH}(v=0, 1)$ ラジカル[32]、 $\text{H}_2(v=0-5, J=0-16)$ 分子[29, 30]、 $\text{H}_2\text{O}(v=0)$ 分子[31, 35, 37, 38]、 $\text{O}_2(X^3\Sigma_g^-, a^1\Delta_g)$ 分子[36]と、実にさまざまな種類の原子、ラジカル、分子が光脱離を起こしていることが明らかになった。本稿では、そのなかでも H_2O の光脱離メカニズムについて解説する(図 3)。

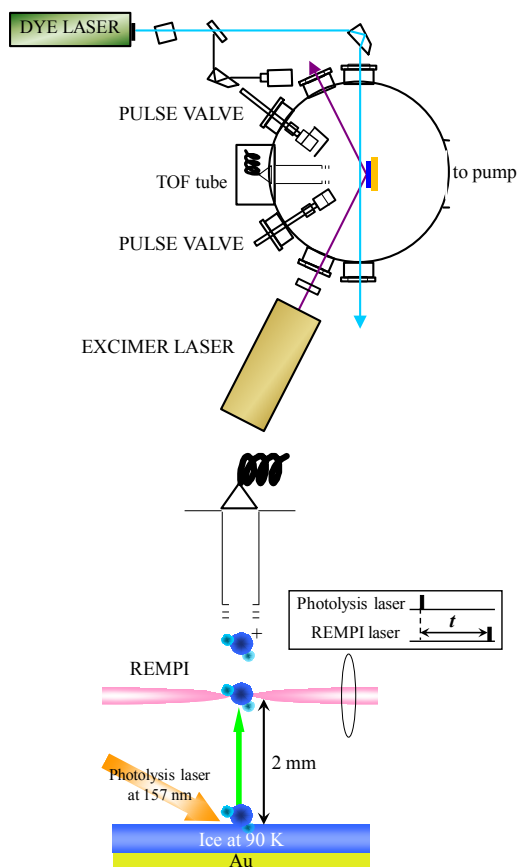


図 4: (上図) 実験装置の模式図. (下図) 実験のイメージ図. 氷に 157 nm の真空紫外レーザー光を照射し, 脱離した H_2O を共鳴多光子イオン化 (REMPI) 法により検出する. 下図中差し込み図は光分解レーザーと検出用レーザーの発振時間差 (t) を示している. t を $0 \mu\text{s}$ から $10 \mu\text{s}$ まで掃引して H_2O の REMPI 信号を測定することで, H_2O の飛行時間スペクトル (並進エネルギー分布) を得る.

また博士課程修了後, 北大低温研において 10 K のアモルファス氷から光脱離した H_2O の核スピン異性体 (オルソ/パラ) 比を調べる研究をおこなったので, あわせて紹介する [40–42]. H_2O 以外の光脱離機構については総説論文を参照されたい [43]. H 原子, H_2 [44] と, O 原子, OH [45] の光脱離機構については, 日本語の解説記事があるので, そちらを参照されたい.

3. 実験手法

図 4 に京大での実験装置の模式図を示す. 実験装置は, 光分解用 157 nm パルスエキシマーレーザー, 検出用パルス色素レーザー, 質量分析検出系で構成されており, 真空チャンバー中に設置した金基板は液体窒素により 90 K まで冷却できる [46]. パルスバルブから H_2O ガスを導

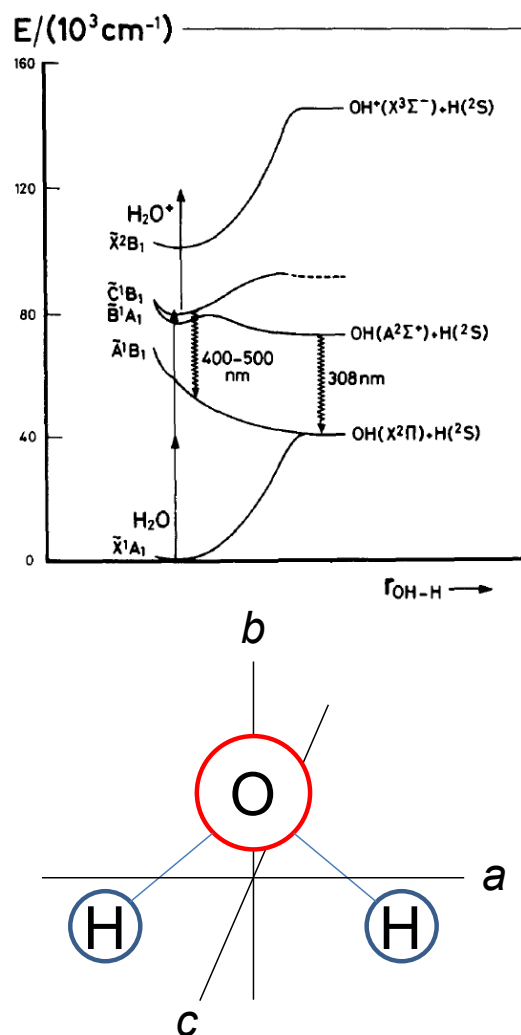


図 5: (上図) H_2O の 2+1 REMPI. Reprinted with permission from ref [47]. Copyright 1986 American Institute of Physics. (下図) 分子座標系における H_2O . C_{2v} 対称をもつ H_2O の回転状態は, 全角運動量子数 J と, a 軸, c 軸における射影量子数 K_a, K_c を用いて, J_{K_a, K_c} で表される.

入することで約 500 ML のアモルファス氷 (amorphous solid water, ASW) を作製する. 結晶氷を作製するときは, 130 K で蒸着し, その後さらに 30 min アニーリングさせることで作製する [39]. できた結晶氷は, 多結晶氷 (polycrystalline ice, PCI) である.

次に, 生成した ASW にパルス 157 nm レーザー ($<0.1 \text{ mJ cm}^{-2} \text{ pulse}^{-1}$) を照射し, 一定の遅延時間後に検出用波長可変パルス色素レーザー光を発振し, 氷表面からおよそ 2 mm 離れた点で集光する. 光脱離した H_2O をこの色素レーザーによって共鳴多光子イオン化し, 飛行時間型質量分析計で検出する.

REMPI 法では、中性分子が多光子吸収を起こしイオン化する際に、実在する共鳴準位を介する。今回用いた 2+1 REMPI 法では、光脱離した H_2O がまず 2 光子吸収することで電子基底状態 ($\tilde{X}^1\text{A}_1$) から励起状態 ($\tilde{C}^1\text{B}_1$) の共鳴準位まで励起する。この共鳴準位にある H_2O がさらに 1 光子吸収することでイオン化を起こす (図 5) [47]。共鳴準位を介さない一般的な多光子イオン化法と比べ、REMPI 法はイオン化する際に同時に吸収する光子数が実効的に少なくなるため、イオン化効率が高くなる。本研究では、 $\tilde{C}^1\text{B}_1$ ($v=0, J'_{Ka,Kc}$) ← $\tilde{X}^1\text{A}_1$ ($v=0, J_{Ka,Kc}$) 遷移によって、電子・振動基底状態の H_2O ($v=0$) を検出した。

2+1 REMPI では H_2O が、回転準位まで区別した $\tilde{C}^1\text{B}_1$ ($v=0, J'_{Ka,Kc}$) ← $\tilde{X}^1\text{A}_1$ ($v=0, J_{Ka,Kc}$) 遷移に相当する波長の光を吸収したときのみイオン化がおきる。そのため、光脱離した H_2O の回転状態を選択的に検出できる。つまり、REMPI 用色素レーザーの波長を掃引することで、REMPI スペクトルが得られ、脱離した H_2O の回転エネルギー状態を調べることができる。また、REMPI 用色素レーザーの波長を固定し光分解レーザーと色素レーザーの発振タイミングをずらして測定することで H_2O の飛行時間スペクトル (並進エネルギー分布) を得ることができる。このようにして得られたエネルギー状態 (電子, 振動, 回転, 並進) から、光脱離メカニズムを調べることができる [44]。

4. 氷から光脱離した H_2O の回転・並進エネルギー

図 6 は 157 nm レーザーによって 90 K の (a) ASW と (b) PCI から光脱離した H_2O の REMPI スペクトルである。得られた REMPI スペクトルから、 H_2O の回転温度 (T_{rot}) を求めるために、電子基底状態 ($\tilde{X}^1\text{A}_1$) と励起状態 ($\tilde{C}^1\text{B}_1$) の H_2O の分光定数を用い、スペクトルシミュレーションを行った [48, 49]。さまざまな T_{rot} でシミュレーションを行った結果、実験で得たスペクトル (a), (b) は、 $T_{\text{rot}} = 350$ K でシミュレーションしたときのスペクトルと良く一致することがわかった (図 6(c))。

次に検出レーザー波長を 248.514 nm ($2_{02}-3_{21}$

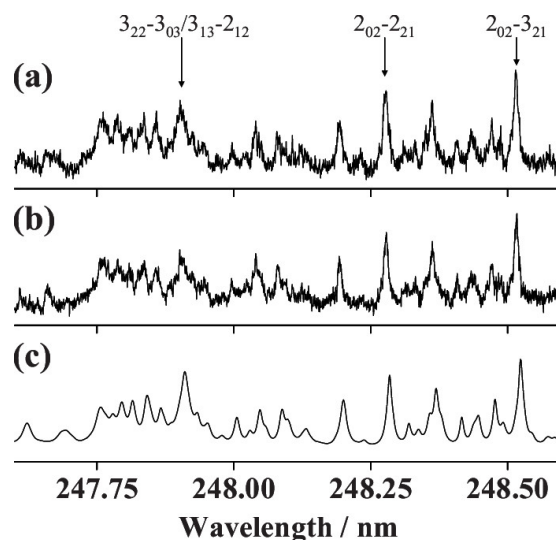


図 6: 氷に 157 nm レーザーを照射することで脱離した H_2O の 2+1 REMPI スペクトル。実験に用いた氷は (a) が ASW, (b) が PCI である。(c) は H_2O の回転温度を 350 K としたときのスペクトルシミュレーション。矢印は REMPI に用いた $\tilde{C}^1\text{B}_1$ ($v=0, J'_{Ka,Kc}$) ← $\tilde{X}^1\text{A}_1$ ($v=0, J_{Ka,Kc}$) 遷移の回転準位のアサインメントである。Reprinted with permission from ref [35]. Copyright 2010 American Institute of Physics.

line) に固定して、 H_2O の飛行時間スペクトルを測定した。図 7(a), (b) はそれぞれ ASW と PCI から光脱離した H_2O の飛行時間スペクトルである。実線は H_2O の並進温度 (T_{trans}) について Maxwell-Boltzmann 分布を仮定したフィッティング曲線であり、 $T_{\text{trans}} = 1800$ K でフィッティングしたときに実験データをよく再現することがわかった (黒線)。灰色線はエラーバーとして $T_{\text{trans}} = 2300, 1300$ K を表している。

本実験の結果で着目すべきは、検出された H_2O の回転・並進温度が基板温度 90 K と比べて明らかに高いことである。つまり、今回の実験で検出された H_2O は基板 (90 K) と熱平衡状態になる前に脱離をおこなっている。また、 H_2O の REMPI スペクトルや飛行時間スペクトルは ASW と PCI とで良く似ており、氷の表面構造は光脱離した H_2O のエネルギー状態に大きな影響を与えてはいない。これらの結果は、 H_2O は光脱離の際に、氷と衝突することなく脱離した (氷の最表面で脱離した) ことを示唆している (図 7(c))。 H_2O は氷と水素結合を形成するため、一度氷と衝突をしてしまうと再吸着してしまい、脱離することができないと推測される。

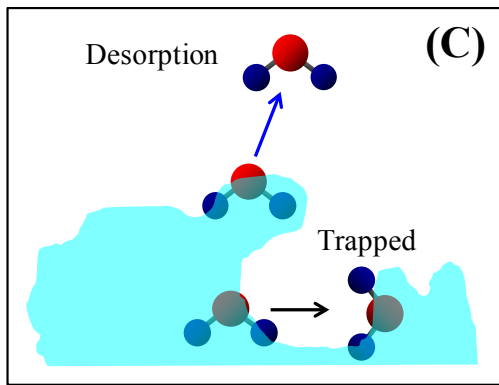
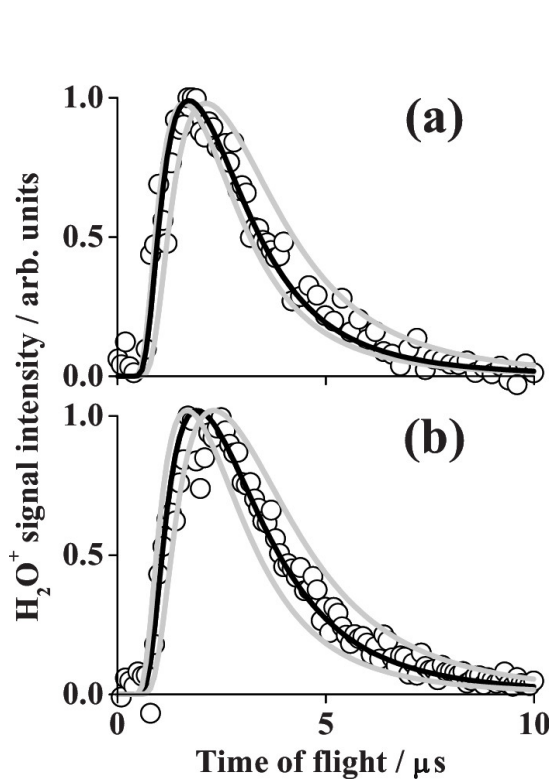
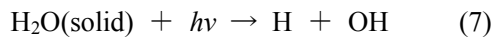


図 7: 氷に 157 nm レーザーを照射することで脱離した H₂O の飛行時間スペクトル. 実験に用いた氷は(a)が ASW, (b)が PCI である. 実線は H₂O の並進温度 (T_{trans}) を表すフィッティング曲線. 黒線は $T_{\text{trans}} = 1800$ K, 灰色線はエラーバーとして $T_{\text{trans}} = 2300, 1300$ K としたときの曲線である. Reprinted with permission from ref [35]. Copyright 2010 American Institute of Physics. (C) H₂O の光脱離のイメージ図.

H₂O の光脱離の実験結果は, H 原子の光脱離実験の結果と比較すると面白い. Yabushita らは今回と同様の装置を用いて 100 K の ASW に 157 nm レーザーを照射することで, H₂O の光分解により生成・脱離した H 原子の並進エネルギー (E_{trans}) を調べている[39, 50].



光分解反応(7)のエンタルピー変化(ΔH)は 542 kJ mol⁻¹ である[51, 52]. そのため 157 nm (762 kJ mol⁻¹)での光分解では, 220 kJ mol⁻¹の大き

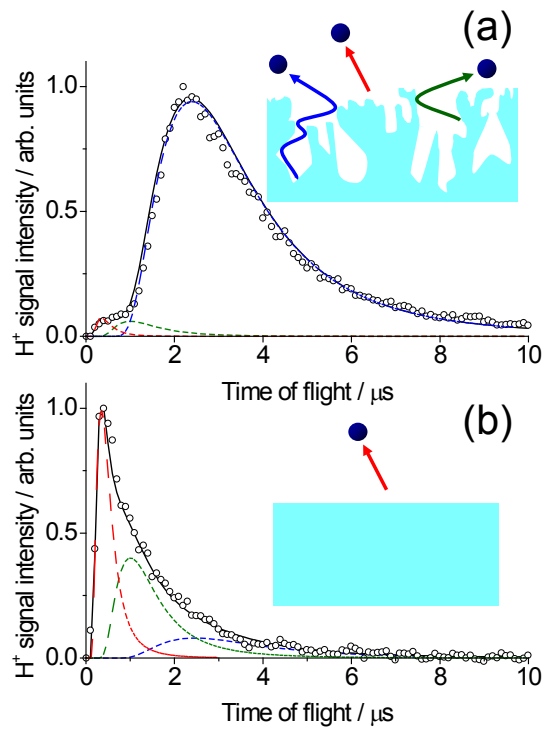


図 8: 氷に 157 nm レーザーを照射することで脱離した H 原子の飛行時間スペクトル. 実験に用いた氷は(a)が ASW, (b)が PCI である. 点線は H₂O の並進温度 (T_{trans}) を表すフィッティング曲線. 黒線は $T_{\text{trans}} = 4750$ K, 緑線は $T_{\text{trans}} = 625$ K, 青線は $T_{\text{trans}} = 110$ K としたときの曲線である. 黒実線は 3 つのフィッティング曲線の和. H 原子の REMPI には 2(s)←1(s)遷移を用いた.

な余剰エネルギーが発生し, 高い並進エネルギーをもった H 原子 (hot H 原子) が生成すると考えられる. 実際に, Yabushita らは 157 nm での氷の光分解で, $T_{\text{trans}} = 4750$ K ($E_{\text{trans}} = 2k_{\text{B}}T_{\text{trans}} = 79$ kJ mol⁻¹)という高い並進温度を持った H 原子を検出している (図 8). しかし, その割合は全体の 3%に過ぎず, 検出された H 原子のほとんど (92%) は基板温度の 110 K (2 kJ mol⁻¹)まで緩和していることを明らかにした[39]. この結果は, H₂O が光分解を起こすことで, まず hot H 原子が生成し, その後, 脱離するまでに氷と衝突を繰り返すことで並進エネルギーの緩和が起きていることを示している (図 8) [39, 43, 50].

さらに PCI を用いた実験では, ASW での実験と比べ hot H 原子の成分が大幅に増加する (図 8). この結果は, PCI と ASW では表面構造が大きく異なるため, H 原子が光脱離する際に氷と衝突する回数が, PCI の方が ASW よりも少ないことを示している. このように, 氷と水素結合を形成する H₂O とできない H 原子とでは光脱離のダイ

ナミクスが大きく異なることが、並進エネルギーの違いから示唆される。

本実験結果をさらに支持するものとして、Anderssonらは、氷からのH, OH, H₂Oの光脱離について分子動力学計算をおこなったところ、H原子は氷の最表面から6層下からでも脱離できるが、OHやH₂Oはほとんど最表面1層目からでしか脱離できないという計算結果を報告している(表1)[53, 54].

補足として、本研究のように固体表面から光脱離した分子の飛行時間スペクトルが基板温度と熱平衡状態になくともMaxwell-Boltzmann分布をしているように見える例は多くある[55, 56]. ZimmermannとHoはMenzel-Gomer-Redhead機構に代表される電子遷移誘起脱離モデルを用いて、光脱離した物質の飛行時間スペクトルが基板温度と熱平衡状態になくとも擬似的にMaxwell-Boltzmann分布で表現されることを説明している[55, 56].

5. H₂Oの光脱離メカニズム

Baragiolaらは、H₂Oの光脱離メカニズムについて「氷の光分解によって、氷表面にラジカルが蓄積し、これらラジカルがさらに氷表面で反応を起こすことでH₂Oの光脱離を引き起こしている」と推測している[23, 24]. そこで、氷表面に蓄積したラジカルによってH₂Oの光脱離が引き起こされるかを検証するために、H₂OのREMPI信号強度について、157 nmレーザー照射時間依存を測定した(図9). 結果として、H₂OのREMPI信号強度は、157 nmレーザーの照射時間に依存せず一定であることがわかった. 90 Kの氷に157 nmレーザーを照射すると、氷表面にOHラジカルが蓄積することは別の実験で確認しているので[34], 図9の結果は、氷表面のラジカルがH₂O

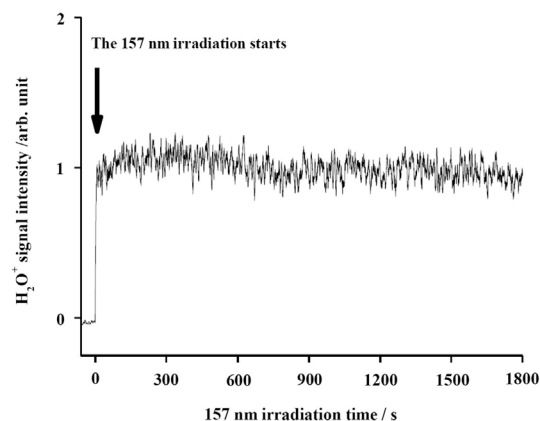
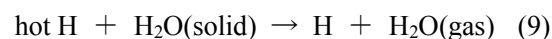
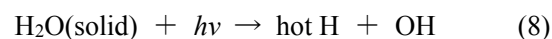


図9: 氷に157 nmレーザーを照射することで脱離したH₂OのREMPI信号強度の157 nmレーザー照射時間依存. 157 nmレーザーとREMPI用色素レーザーの発振時間差は2.5 μsに固定して測定した. Reprinted with permission from ref [37]. Copyright 2011 Elsevier B.V.

($\nu = 0$)の光脱離には大きく寄与していないことを意味している。

H₂Oの光脱離メカニズムとして、Anderssonらは分子動力学計算による研究から、反応(8), (9)で表される“kick-out機構”を提唱している(図10).



反応(9)の ΔH はおよそ45 kJ mol⁻¹である[51, 52]. 157 nmでの光分解反応(8)によってhot H原子が生成し、氷と衝突を起こすことは上述した通りである(図8)[39]. その際に、hot H原子から氷(H₂O)へと運動量移行がおこることでH₂Oが気相へと脱離するのがkick-out機構である(図10)[53, 54].

表1: Total probabilities of H atom, OH, and H₂O desorption (per absorbed UV photon) as functions of monolayer (ML) [54].

ML	H atom	OH radical	H ₂ O
1	0.92	0.024	7.3×10^{-3}
2	0.70	0.015	7.7×10^{-3}
3	0.51	4.0×10^{-3}	4.8×10^{-3}
4	0.30	0.00	3×10^{-4}
5	0.21	0.00	3×10^{-4}
6	0.12	0.00	0.00

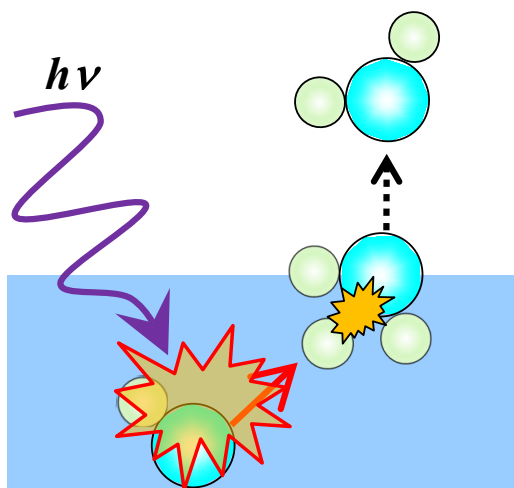


図 10: kick-out 機構のイメージ図.

Andersson らは氷から kick-out 機構で光脱離した H₂O の振動・回転・並進温度を計算している. その結果, 脱離した H₂O は振動基底状態にあり, その並進・回転温度は, それぞれ $T_{\text{trans}} = 1450 \pm 150 \text{ K}$, $T_{\text{rot}} = 300 \pm 150 \text{ K}$ であると報告している[35]. これらの値は, 実験で検出した振動基底状態の H₂O ($v = 0$) の並進・回転温度 ($T_{\text{trans}} = 1800 \pm 500 \text{ K}$, $T_{\text{rot}} = 350 \pm 150 \text{ K}$) と良い一致をしており, 本研究で光脱離した H₂O は kick-out 機構で脱離していることを示唆している[35].

さらに, kick-out 機構を検証するために以下のような実験をおこなった. まず D₂O 氷を作製し, その上に H₂S を 10 層ほど蒸着する. さらに, その上に D₂O を 10 層ほど蒸着させ, D₂O/H₂S/D₂O のサンドイッチ構造の混合氷を作製する. この混合氷に, 193 nm のレーザーを照射すると, H₂S が効率良く光分解をおこす(図 11).

$\text{H}_2\text{S}(\text{solid}) + h\nu \rightarrow \text{hot H} + \text{SH}$ (10)
 反応(10)の ΔH はおよそ 401 kJ mol^{-1} であるため [51, 52], 193 nm (620 kJ mol^{-1}) での光分解では 219 kJ mol^{-1} の余剰エネルギーが発生する. この値は 157 nm における氷の光分解反応の余剰エネルギー (220 kJ mol^{-1}) とほぼ同じであるため, kick-out を起こすに十分なエネルギーをもった hot H 原子が生成するはずである[57].

実際に実験をおこなってみたところ, Pure D₂O 氷に 193 nm レーザーを照射しても, D₂O の光吸収は微弱であるため D₂O の光脱離はおこらないが, D₂O/H₂S/D₂O 混合氷の場合, D₂O ($m/z =$

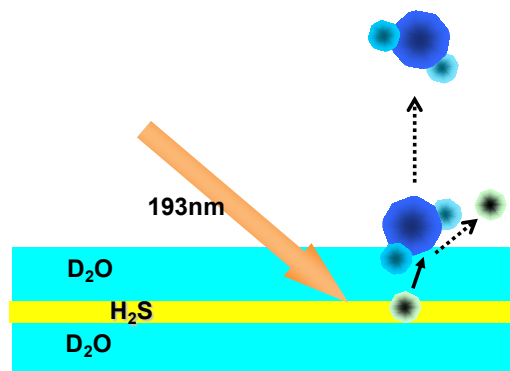
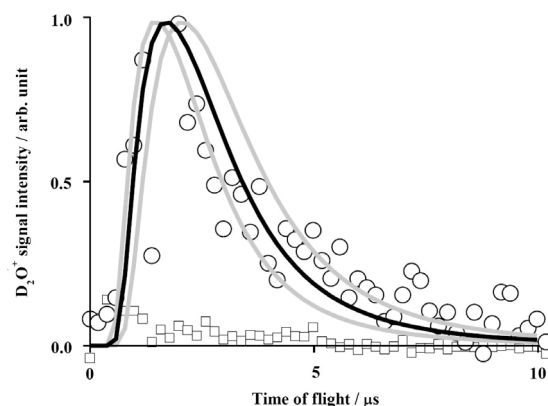


図 11: (上図) (○) 90 K の D₂O/H₂S/D₂O 混合氷に 193 nm レーザーを照射することで脱離した D₂O の飛行時間スペクトル. REMPI 波長は 247.865 nm (I_{01-220} line) に固定して測定した. 実線は D₂O の並進温度 (T_{trans}) を表すフィッティング曲線. 黒線は $T_{\text{trans}} = 2250 \text{ K}$, 灰色線はエラーバーとして $T_{\text{trans}} = 3000, 1500 \text{ K}$ としたときの曲線である. D₂O の REMPI スペクトルについては参考文献[35, 37]を参照. (□) 参照実験として測定した Pure D₂O 氷に 193 nm を照射したときの信号. Reprinted with permission from ref [37]. Copyright 2011 Elsevier B.V. (下図) D₂O/H₂S/D₂O 混合氷における kick-out 機構のイメージ図

20) の強い REMPI 信号が得られた(図 11). この結果は, H₂S の光分解によって生成した hot H 原子が, 上層部の D₂O を kick-out し, 脱離を引き起こしていることを示している[35].

$\text{hot H} + \text{D}_2\text{O}(\text{solid}) \rightarrow \text{H} + \text{D}_2\text{O}(\text{gas})$ (11)
 光脱離した D₂O の T_{trans} はおよそ 2250 K であった. この値は, 図 7 に示した 157 nm レーザーによって Pure H₂O 氷から光脱離した H₂O の T_{trans} (1800 K) よりも大きい. これは, 光分解反応の余剰エネルギーがほぼ同じ場合, H₂S (分子量 34) から生成した H 原子の並進エネルギーは, 運動量保存則から H₂O (分子量 18) から生成した H 原子の並進エネルギーよりも大きくなるためだと

推測される。

6. 水の核スピン異性体

2010年に博士課程を修了し、北大低温研で勤務するようになってからは、星間塵の表面で起きる光を使わない化学反応、とくに H 原子の量子トンネル効果による化学反応について実験をおこなった[58–60]。しかし光反応についても依然として興味を持っており、いつか実験をしたいと思っていた課題があった。それは「10 K の氷から光脱離した H₂O の核スピン異性体比の測定」である。というのも H₂O の核スピン異性体比は天文学で特別な意味を持っているためである[42]。

星間空間の気相 H₂O 分子の検出は、おもに電波や赤外線観測によって行われる。つまり、気相 H₂O 分子の回転遷移(赤外観測の場合は振動回転遷移)から、H₂O の存在量や温度を調べている。ここで注目すべきは、気相 H₂O 分子の回転状態分布には、核スピン統計が存在することである。

H₂O を構成する水素原子核(プロトン)は、半整数のスピンの ($I = 1/2$) をもつフェルミ粒子である。スピン I を持つ粒子には $(2I+1)$ 個の核スピン状態が存在し、空間固定座標系における z 軸の射影量子数 m_I ($m_I = I, I-1, \dots, -I$) を用いて、 $|I, m_I\rangle$ と書ける。プロトンの場合、その核スピン状態は

$$\alpha = \left| \frac{1}{2}, +\frac{1}{2} \right\rangle \quad (12)$$

$$\beta = \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \quad (13)$$

である。

H₂O は 2 つの核スピンが合成した系であるため、核スピン状態が $I = 1$ であるオルソ H₂O (三重項状態) と $I = 0$ であるパラ H₂O (一重項状態) の二種類が存在し、両者を核スピン異性体と呼ぶ。

オルソ H₂O の核スピン状態は α, β と Clebsch-Gordan 係数を用いて、

$$|1, +1\rangle = \alpha\alpha \quad (14)$$

$$|1, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \alpha\beta + \frac{1}{\sqrt{2}} \beta\alpha \quad (15)$$

$$|1, -1\rangle = \beta\beta \quad (16)$$

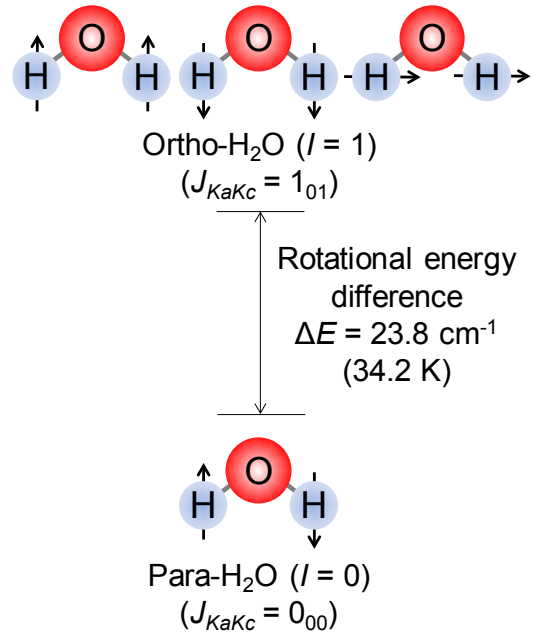


図 12: オルソ H₂O ($I = 1, J_{KaKc} = 1_{01}$) とパラ H₂O ($I = 0, J_{KaKc} = 0_{00}$)。気相における回転準位のエネルギー差 (ΔE) は 23.8 cm^{-1} (34.2 K) である。

であり、パラ H₂O の核スピン状態は、

$$|0, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \alpha\beta - \frac{1}{\sqrt{2}} \beta\alpha \quad (17)$$

である。

パウリの原理から、同じフェルミ粒子を対称な位置に含む分子 (H₂, H₂O, NH₃, CH₄ など) の全波動関数(電子・振動・回転・核スピンの波動関数の積)は、粒子の交換操作に対して反対称にならなければならない。結果として、電子振動基底状態 [\tilde{X}^1A_1 ($v = 0, J_{KaKc}$)] の H₂O は、オルソ H₂O は $K_a + K_c$ が奇数の回転状態 ($J_{KaKc} = 1_{01}$ など) に存在し、パラ H₂O は $K_a + K_c$ が偶数の回転状態 ($J_{KaKc} = 0_{00}$ など) に存在する(図 12)[61]。この詳細については日本語の解説記事を記したので、そちらを参照されたい[42]。光放出や分子との非反応性衝突による気相 H₂O 分子の核スピン(オルソ・パラ)転換は極めて遅い[62, 63]、このことから、天文学では両者は別々の分子として扱われることが多い。

7. 天文学における水の核スピン温度

天文学では、オルソ/パラ比 (Ortho-to-Para Ratio, OPR) を表すために、核スピン温度 (T_{spin}) を用いることが多い。 T_{spin} とは、OPR を熱力学的平衡を仮定したときに表される温度のことである。

$$\text{OPR} = \frac{3 \sum (2J+1) \exp\left(\frac{-E_o(J_{K_a, K_c})}{k_B T_{\text{spin}}}\right)}{\sum (2J+1) \exp\left(\frac{-E_p(J_{K_a, K_c})}{k_B T_{\text{spin}}}\right)} \quad (18)$$

$E_o(J_{K_a, K_c})$ と $E_p(J_{K_a, K_c})$ はそれぞれオルソ H₂O とパラ H₂O の回転準位のエネルギーである。分子・分母の $(2J+1)$ はそれぞれオルソ・パラ H₂O の各回転状態の縮退、分子の3はオルソ H₂O の核スピン状態の縮退を考慮したものである(図13)[64, 65]。熱力学平衡を仮定すると、十分高温(> 50 K)においては H₂O の OPR は3(核スピン統計重率)となる。しかし 50 K 以下では、オルソ H₂O, パラ H₂O は、両者ともほぼ最低回転準位(それぞれ $J_{K_a, K_c}=1_{01}$ と 0_{00})に存在し、その回転エネルギー差 [$\Delta E = 23.8 \text{ cm}^{-1}$ (34.2 K)] から OPR は3より小さくなる。

星間空間の H₂O の OPR は3より低い値が観測されている。例えば、原始惑星系円盤(うみへび座 TW 星)における H₂O の OPR は0.8という非常に小さな値であると報告されている(図14)[66]。この値(OPR = 0.8)は、 T_{spin} に焼き直すとおよそ14 Kとなる。原始惑星系円盤などの低温な星間空間では、星間塵の表面で氷が生成したのち、真空紫外光によって H₂O が気相へ脱離していることは上述した通りである。天文学では、H₂O の核スピン転換が気相では極めて遅いことと、OPR が温度(T_{spin})に焼き直せることから「宇宙の H₂O の OPR (T_{spin})は星間塵で氷が生成した時点で決まり、OPR を観測することで氷生成

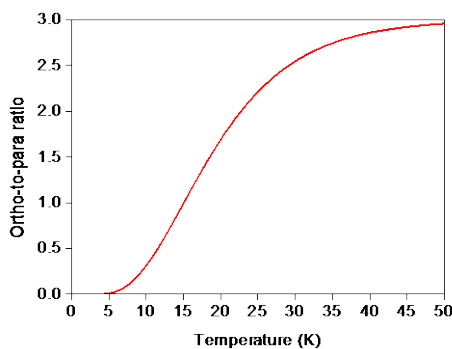


図13: H₂O のオルソ/パラ比と核スピン温度。式(18)と気相の回転エネルギー準位から計算した[65]。

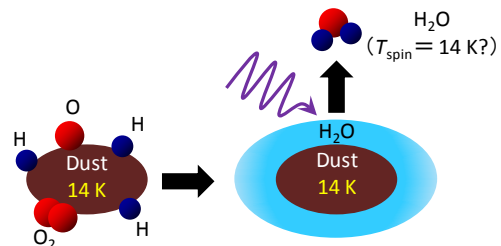
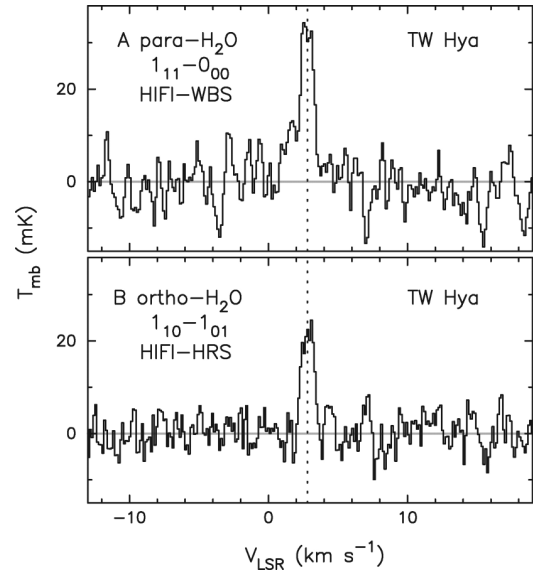


図14: (上図)原始惑星系円盤(うみへび座 TW 星)で観測された ortho-H₂O ($1_{10}-1_{01}$ at 557 GHz) と para-H₂O ($1_{11}-0_{00}$ at 1113 GHz)による輝線。Reprinted with permission from ref[66]. Copyright 2011 American Association for the Advancement of Science. (下図)天文学における OPR (T_{spin})の仮説。星間塵の表面で酸素と水素が反応し氷が生成される。星間塵から光脱離した H₂O の OPR (T_{spin})を観測することで、氷が生成したときの温度を知ることができるとされている。

時の環境温度(塵の温度)を知ることができる」と考えられている(図14)[64, 66, 67]。しかし、H₂O の OPR から氷生成時の温度環境を知ることができるかどうかは決して自明ではなく、実験による裏付けもない。そのため、宇宙でなぜ核スピン統計重率からずれた OPR の H₂O が観測されるのか、その起源は未だ不明であり、現在でも議論が続いている。

「H₂O の OPR から氷生成時の温度環境を知ることができる」という仮説の検証実験を行うためには、気相 H₂O 分子の OPR が3より小さくなる50 K 以下の低温表面で氷を生成させ、光脱離した H₂O の OPR を調べなければならない。京大時代では、基板の最低到達温度が90 Kであったため実験ができなかった。そこで北大低温研にお

いて、星間塵を想定した表面反応(O_2 分子への H 原子付加反応)により、氷を 10 K の基板にその場で生成し、そこから光脱離した H_2O の OPR を直接測定する実験を行った[41, 42].

8. 10 K の氷から光脱離する水の核スピン異性体比

図 15 は北大低温研の実験装置の概略図である。超高真空槽 (10^{-8} Pa) 内にアルミニウム基板が設置されている。基板上的の試料は、フーリエ変換型赤外分光器を用いて反射吸収スペクトルを測定することでその場分析できる。さらに、157 nm エキシマーレーザーと色素レーザーが備わっており、REMPI 法を用いた光脱離実験が可能である。京大での実験装置(図 4)と異なる点は、基板を最低 6 K まで冷却できることと、H 原子源を使用できる点である。H 原子は、パイレックスガラス管内に導入した H_2 ガスをマイクロ波放電で解離することによって生成した。パイレックスガラ

ス管から放出された H 原子は、同軸上に設置された 100 K のアルミニウムパイプ内を衝突しながら通過することで冷却され、その後基板に蒸着される。H 原子のフラックスはおおよそ 10^{14} atoms cm^{-2} s^{-1} である[68]。H 原子(+解離していない H_2 分子)蒸着中の真空槽内の全圧は $1-2 \times 10^{-4}$ Pa であり、酸素分圧はおおよそ 5×10^{-7} Pa である。

図 16 は、(A) 10 K の基板に H_2O を蒸着して作製したアモルファス氷の赤外スペクトル(参照スペクトル)と、(B) H 原子と O_2 分子を 7 時間同時蒸着した後の赤外スペクトルである。(A)の赤外スペクトルで示されるように、アモルファス氷は $3700-2800$ cm^{-1} , $1700-1500$ cm^{-1} , 1000 cm^{-1} より低波数領域に、それぞれ OH 伸縮振動, OH 変角振動, 分子間の束縛回転振動(libration)による吸収をもつ[69, 70]。これらの吸収は、(B)の赤外スペクトルにも存在するため、H 原子と O_2 分子を同時蒸着することでアモルファス氷(H_2O)が生成したことを示している。さらに(B)の赤外ス

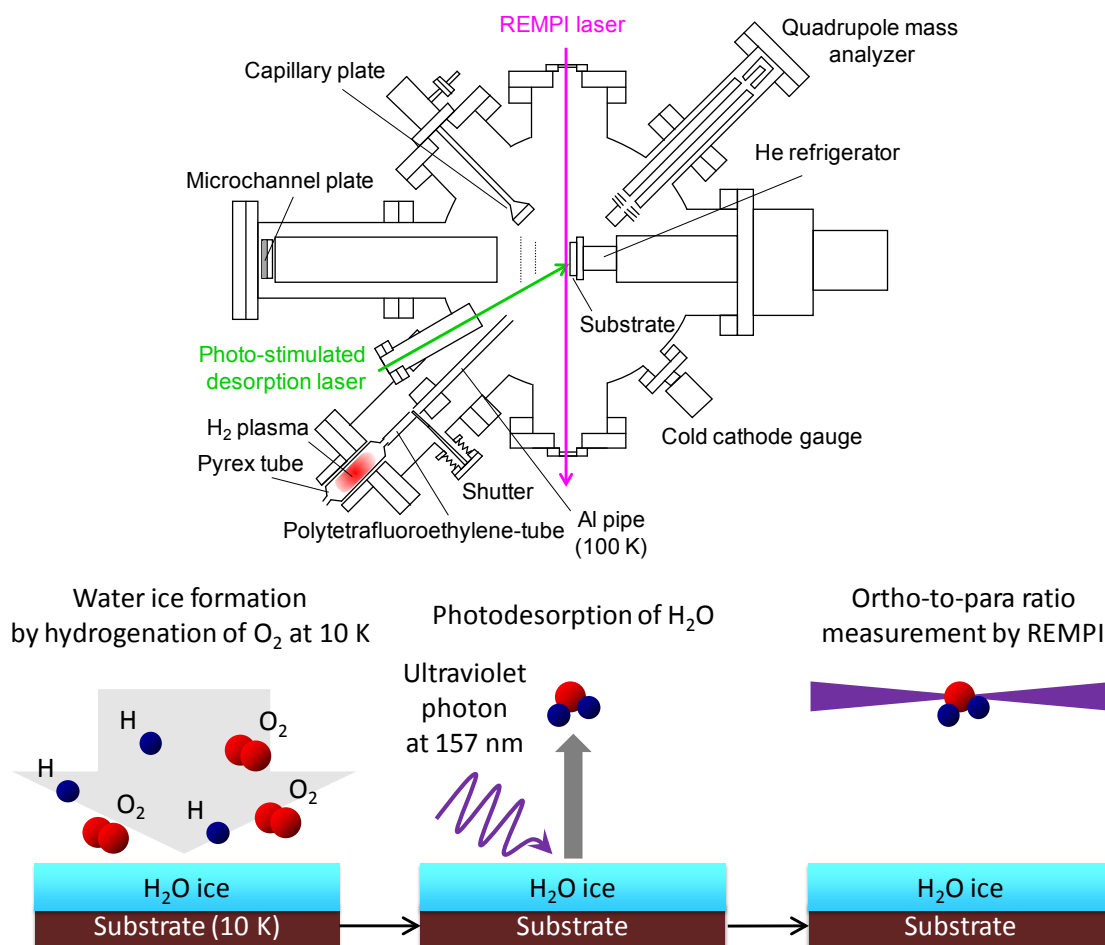


図 15: (上図)北大低温研で稼働している実験装置の模式図。(下図)実験のイメージ図。

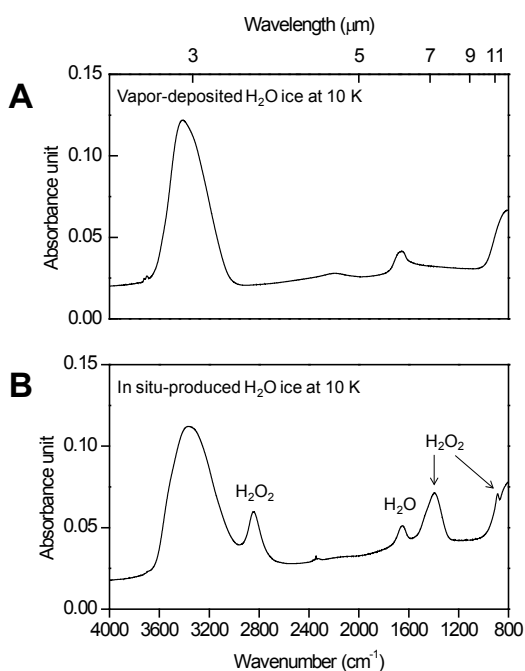


図 16: (A) ガス蒸着法により作製した 10 K のアモルファス氷の赤外スペクトル. (B) H 原子と O₂ 分子を同時蒸着することで作製した氷の赤外スペクトル. Reprinted with permission from ref [41]. Copyright 2016 American Association for the Advancement of Science.

ペクトルには、2800 cm⁻¹, 1400 cm⁻¹ に過酸化水素 (H₂O₂) による吸収も確認でき、O₂ 分子への H 原子付加反応(3)~(5)によって H₂O が生成したことを示唆している. この 10 K で生成した氷について、光脱離した H₂O の OPR を測定すれば、「H₂O の OPR から氷生成時の温度環境を知ることができる」かどうかを検証することができる.

図 17 は(A)ガス蒸着法により作製した 10 K の氷から光脱離した H₂O の REMPI スペクトル, (B)O₂ 分子への H 原子付加反応で作製した 10 K の氷から光脱離した H₂O の REMPI スペクトルである. 実験で得られたスペクトル(A), (B)は, (C)に示した $T_{\text{rot}} = T_{\text{spin}} = 200$ K (OPR = 3)のシミュレーションスペクトルと良く一致した. $T_{\text{rot}} = 200$ K という回転温度の値は, 90 K での実験値 ($T_{\text{rot}} = 350$ K)と比較して 150 K ほど小さいが(図 6), 分子動力学計算でも同様の傾向がみられており [71], 10 K においても H₂O は kick-out 機構で脱離していることを示している.

一方, $T_{\text{spin}} = 10$ K (OPR = 0.3)としたときのスペクトル(D)では, パラ H₂O の線強度が強く, 実

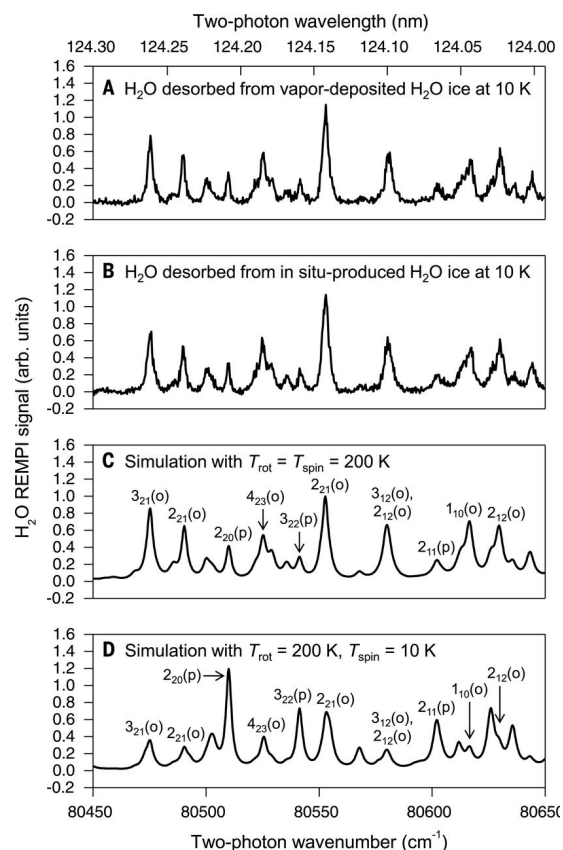


図 17: (A) ガス蒸着法により作製した 10 K のアモルファス氷に 157 nm レーザーを照射することで脱離した H₂O の REMPI スペクトル. (B) H 原子と O₂ 分子を同時蒸着することで作製した氷に 157 nm レーザーを照射することで脱離した H₂O の REMPI スペクトル. (C) $T_{\text{rot}} = T_{\text{spin}} = 200$ K (OPR = 3)としたときのスペクトルシミュレーション. (D) $T_{\text{rot}} = 200$ K, $T_{\text{spin}} = 10$ K (OPR = 0.3)としたときのスペクトルシミュレーション. 図中の $J_{Ka,Kc}(o \text{ or } p)$ は光脱離した H₂O の回転状態とオルソ・パラのアサインメントである. Reprinted with permission from ref [41]. Copyright 2016 American Association for the Advancement of Science.

験で得られたスペクトルと全く合わない. これらの結果から, 10 K の氷から放出された H₂O の OPR は, $T_{\text{spin}} = 10$ K に対応する 0.3 にはならず, 核スピン統計重率である 3 になることがわかった. この結果は, 氷から光脱離した H₂O の OPR から氷生成時の環境温度を知ることができないことを意味している.

9. 気相と固相における回転・核スピン状態の違い

今回の実験で, 宇宙の気相 H₂O 分子の OPR から氷生成時の星間塵の温度を知ることができないことが明らかになった. つまり, H₂O の OPR

についての今までの解釈は間違っており、観測結果を全て解釈し直す必要があることを意味している。

Kick-out 機構では、分子内の結合が保存されたまま H₂O は氷から気相へと脱離する。それにもかかわらず、なぜ OPR は 3 になるのであろうか？以下に、気相(孤立系)と固相(凝縮系)における H₂O の回転・核スピン状態の違いに着目しながら議論する。

気相では、H₂O は 2 つのプロトンのスピン ($I = 1/2$) が合成した系 (two spin1/2 系) であることは上述した通りである。H₂O には、核スピン状態が $I = 1$ のオルソ H₂O と $I = 0$ のパラ H₂O が存在し、その固有状態は式(14)~(17)の通りである。H₂O は自由回転をしているため、オルソ H₂O ($J_{Ka,Kc} = 1_{01}$) とパラ H₂O ($J_{Ka,Kc} = 0_{00}$) には大きな回転エネルギー差 [$\Delta E = 23.8 \text{ cm}^{-1}$ (34.2 K)] が存在する (図 18)。

一方、氷は非常に多くの H₂O が水素結合により凝縮した系である。ここで重要なのは、一般に凝縮系では、分子間の相互作用による回転束縛が存在するため、H₂O の回転エネルギー準位は気相のものとは大きく異なることである。例えば固体アルゴン (Ar) マトリックス内の H₂O は、ほぼ気相のように自由回転していることが、それでも Ar-H₂O 間のファンデルワールス力による弱い回転束縛が存在する。その結果、オルソ H₂O とパラ H₂O の最低回転準位におけるエネルギー

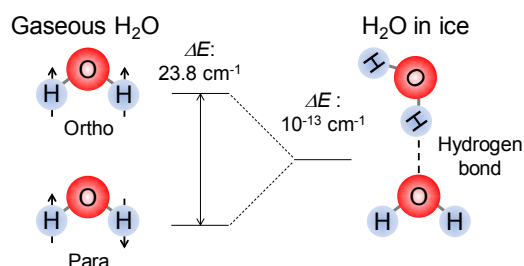


図 18: 気相(孤立系)と固相(凝縮系)における H₂O の回転状態の違い。気相では、H₂O は自由回転をしているため、オルソ H₂O ($J_{Ka,Kc} = 1_{01}$) とパラ H₂O ($J_{Ka,Kc} = 0_{00}$) には $\Delta E = 23.8 \text{ cm}^{-1}$ の回転エネルギー差が存在する。しかし、固相(氷)では、H₂O 分子同士で水素結合を形成しており、回転運動は強く束縛されている。結果として、 ΔE の値は 10^{-13} cm^{-1} と非常に小さくなる。この水素結合による ΔE の減少と、H₂O 分子間のプロトン磁気双極子相互作用によって、核スピン状態転換が起きる[75, 76]。

差 (ΔE) は、およそ 20 cm^{-1} (29 K) に減少する[72, 73]。

氷の場合、H₂O は水素結合ネットワークを形成している。その結果、H₂O の回転運動は非常に強く束縛されており、回転運動の活性化障壁は 55.7 kJ mol^{-1} (6700 K) と非常に大きい[74]。この結果、氷内でのオルソ H₂O とパラ H₂O の最低回転準位におけるエネルギー差 ΔE は、気相や固体 Ar マトリックス内と比べて極端に小さくなる。Buntkowsky と Limbach らは、氷の格子構造を模した H₂O 二量体 (図 19) について、 55.7 kJ mol^{-1} の回転束縛が存在したときの ΔE を計算しており、 $\Delta E = 10^{-13} \text{ cm}^{-1}$ と擬縮退をおこすと報告している (図 18) [75, 76]。

10. 強い回転束縛による核スピン状態の混合

さらに氷の核スピン状態を考えるにあたり重要なのは、プロトンが磁気モーメント ($1.41 \times 10^{-26} \text{ J T}^{-1}$) を持つことである[77]。氷では、H₂O 分子間のプロトン磁気双極子相互作用により空間的に不均一な外部磁場が生じるため、核スピン状態の混合が起こると考えられる[78, 79]。補足として、外部磁場が空間的に均一な場合は、核スピン状態の混合は誘起されない[78, 79]。

Buntkowsky と Limbach らは、H₂O 二量体 (four spin1/2 系) についての核スピン転換の計算を行ったところ、H₂O 分子間のプロトン磁気双極子相互作用の大きさ ($|\langle o|H_{12}|p\rangle| = 10^{-7}-10^{-6} \text{ cm}^{-1}$) が、回転エネルギー準位差 ($\Delta E = 10^{-13} \text{ cm}^{-1}$) よりも有意に大きいため、核スピン状態の混合が強くおこり、速やかな核スピン転換が起こり続けていると報告している (図 19) [75, 76]。

$$|\langle o|H_{12}|p\rangle| > \Delta E \quad (19)$$

このように気相と固相では、H₂O の回転・核スピン状態は全く異なるため、気相の T_{spin} の議論を安易に氷に適用してはいけない。

11. 氷の核スピン状態

Buntkowsky と Limbach らの計算は、H₂O 二量体についての計算である。ここでは、氷というプロトンが非常に多い系における核スピン状態について考える。

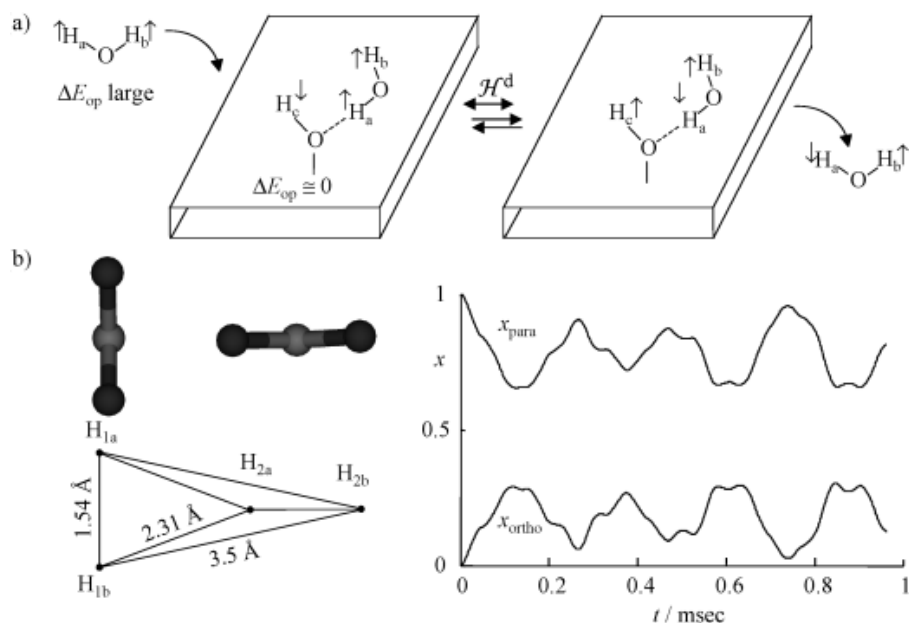


図 19: a) 気相 H_2O 分子は自由回転をしているため、オルソ H_2O とパラ H_2O の回転エネルギー差 (ΔE_{op}) は大きい。しかし、氷に吸着すると(水素結合を形成すると)、回転運動は強く束縛され、回転エネルギー差は非常に小さくなる。その結果、氷内の H_2O 分子間の磁気双極子相互作用 (H^d) により核スピン転換が誘起される。b) (左図) 氷の格子構造を模した H_2O 二量体。(右図) H_2O 二量体についての核スピン転換の密度行列計算。計算開始から 0.1 ms (100 μs) で核スピン転換がおきる計算結果を得ている。Reprinted with permission from ref [75]. Copyright 2006 John Wiley and Sons.

氷内でも、水素結合による回転エネルギー準位差の減少 ($\Delta E = 10^{-13} \text{ cm}^{-1}$) と、 H_2O 分子間のプロトン磁気双極子相互作用 ($10^{-7}\text{--}10^{-6} \text{ cm}^{-1}$) によって、核スピン状態の混合が起きている。ここで注意が必要なのは、 H_2O は周囲の H_2O のプロトン全てと相互作用しているため、オルソ状態・パラ状態はもはや固有状態ではなくなっていることである。しかし、氷内のすべてのプロトンとの相互作用を考慮して核スピンの固有状態を記述することは、氷ほどプロトンの多い系においては現実的には困難である。

一方、核磁気共鳴分光でよく知られているように、氷内のプロトンは、外部からの強い磁場がない場合は、巨視的な磁化をおこしていない[80–82]。つまり、外部磁場のない環境では、氷内のプロトンのスピンはそれぞれ任意の方向を向きながら乱雑に運動をしており、氷全体としては磁気モーメントを持たない(スピン偏極をおこしていない)ことを意味している。これは、氷内の H_2O の分子間磁気双極子相互作用の大きさ ($10^{-7}\text{--}10^{-6} \text{ cm}^{-1}$, およそ $10^{-7}\text{--}10^{-6} \text{ K}$) が、環境温度 (10 K) よりも十分に小さいためである[80]。そのため、氷はスピン偏極をおこしていない多ス

ピン系(プロトンの集合体)と近似できる[81]。

氷から H_2O 分子が気相へ光脱離すると、脱離した H_2O の回転温度 ($T_{\text{rot}} = 200\text{--}350 \text{ K}$) は、オルソ H_2O ($J_{Ka,Kc} = 1_{01}$) とパラ H_2O ($J_{Ka,Kc} = 0_{00}$) の回転エネルギー差(温度にして 34.2 K) よりも十分大きい。そのため、気相へ脱離した H_2O の核スピンの固有状態はオルソ・パラのどちらにもなり得る(式(14)~(17))。本実験の結果は、スピン偏極をおこしていない多スピン系である氷から、ふたつのスピンの取り出され結合した (H_2O が気相へと脱離した) とき、その OPR は核スピン統計重率に従って 3 になる、と説明できる。

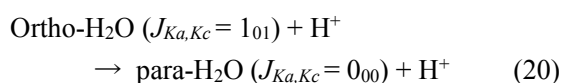
補足として、光脱離の時間スケールは 500 fs 程度であり[54]、核スピン転換に要する時間 (100 μs) よりも十分短いため[75]、光脱離中の核スピン転換は無視できる[41]。

12. まとめ

氷に真空紫外光を照射することで氷表面から脱離した H_2O を REMPI 法により検出し、光脱離メカニズムを調べる研究について解説した。光脱離した H_2O の内部エネルギー(電子・振動・回転)状態と並進エネルギーを調べることは、光脱

離という動的な過程のメカニズムを知るうえで有効なアプローチとなる。本研究で明らかになった kick-out 機構は、一光子過程であるため、実際の星間空間においても起きていると考えられる。

また、本研究手法の発展形として、光脱離した H₂O の核スピン状態についての研究も紹介した。宇宙の H₂O の OPR が小さい理由は残念ながら未だ不明である。筆者は、H₂O が氷から脱離した後に経験する気相化学反応が重要なのではないかと考えている。例えば、H₂O がプロトン(H⁺)と反応したとき、プロトンの交換による核スピン転換がおり得る。



この逆反応は、オルソ H₂O ($J_{Ka,Kc} = 1_{01}$)とパラ H₂O ($J_{Ka,Kc} = 0_{00}$)の回転エネルギー差 ($\Delta E = 34.2$ K) から吸熱となる。そのため 10 K では逆反応が遅くなり、OPR は小さくなる可能性がある。

反応(20)によって、宇宙の H₂O の OPR が説明できるかどうかを定量的に議論するためには、回転・核スピン状態を区別した極低温での反応速度定数が必要となる。しかし、反応物の核スピン状態を制御し、かつ生成物の核スピン状態を調べることは実験的に非常に困難であるため、あまり研究が進んでいないのが現状である[83]。宇宙の H₂O の OPR が何によって決まっているのかを理解するためには、上記のような核スピンまで考慮した気相反応についての研究が今後必須になるであろう。

また光脱離は、星間空間の気相 H₂O 分子だけでなく他の多原子分子の起源としても重要なのではないかと、最近よく議論されている。例えば、CH₃OH を含む氷から CH₃OH が光脱離をおこすかどうかは、現在積極的に研究が行われている[84]。本稿で紹介した REMPI を用いた手法は、氷以外の固体の光反応についても応用可能であり、固体メタノールについても研究例はある[85, 86]。光反応生成物を高感度に検出でき、そのエネルギー状態を調べることが出来るという REMPI 法独特の利点を活かすことで、まだ何か面白い研究ができるように感じている。

13. 謝辞

本解説で紹介した研究は多くの先生方や学生の協力によって達成されたものである。とくに川崎昌博先生(当時京都大学)、薮下彰啓先生(同上、現九州大学総合理工学研究院)、渡部直樹先生(北海道大学低温科学研究所)、香内晃先生(同上)に、この場を借りて厚く御礼申し上げます。また本研究は、日本学術振興会、文部科学省からの科研費の支援により遂行されたものである。

参考文献

- [1] M. Asplund, N. Grevesse, A. J. Sauval, and P. Scott, *Annu. Rev. Astron. Astrophys.* **47**, 481 (2009).
- [2] A. C. Cheung, D. M. Rank, C. H. Townes, D. D. Thornton, and W. J. Welch, *Nature* **221**, 626 (1969).
- [3] F. C. Gillett and W. J. Forrest, *Astrophys. J.* **179**, 483 (1973).
- [4] K. M. Merrill, R. W. Russell, and B. T. Soifer, *Astrophys. J.* **207**, 763 (1976).
- [5] E. F. Van Dishoeck, E. Herbst, and D. A. Neufeld, *Chem. Rev.* **113**, 9043 (2013).
- [6] T. Hama and N. Watanabe, *Chem. Rev.* **113**, 8783 (2013).
- [7] A. G. G. M. Tielens and W. Hagen, *Astron. Astrophys.* **114**, 245 (1982).
- [8] H. Koussa, M. Bahri, N. Jaïdane, and Z. Ben Lakhdar, *J. Mol. Struct.: Theochem* **770**, 149 (2006).
- [9] T. L. Nguyen, J. F. Stanton, and J. R. Barker, *J. Phys. Chem. A* **115**, 5118 (2011).
- [10] N. Miyauchi, H. Hidaka, T. Chigai, A. Nagaoka, N. Watanabe, and A. Kouchi, *Chem. Phys. Lett.* **456**, 27 (2008).
- [11] Y. Oba, N. Watanabe, T. Hama, K. Kuwahata, H. Hidaka, and A. Kouchi, *Astrophys. J.* **749**, 67 (2012).
- [12] 大場康弘, 宮内直弥, 千貝健, 日高宏, 渡部直樹, 香内晃, *地球化学* **43**, 117 (2009).
- [13] N. Watanabe, A. Kouchi, T. Hama, H. Hidaka, Y. Oba, and T. Chigai, *J. Surf. Sci. Soc. Jap.* **33**,

- 662 (2012).
- [14] R. Gredel, S. Lepp, and A. Dalgarno, *Astrophys. J.* **323**, L137 (1987).
- [15] K. I. Öberg, *Chem. Rev.* **116**, 9631 (2016).
- [16] S. S. Prasad and S. P. Tarafdar, *Astrophys. J.* **267**, 603 (1983).
- [17] W. A. Schutte, A. G. G. M. Tielens, and L. J. Allamandola, *Astrophys. J.* **415**, 397 (1993).
- [18] M. H. Moore, R. L. Hudson, and P. A. Gerakines, *Spectrochim. Acta A* **57**, 843 (2001).
- [19] M. Seki, K. Kobayashi, and J. Nakahara, *J. Phys. Soc. Jpn.* **50**, 2643 (1981).
- [20] M. P. Bernstein, J. P. Dworkin, S. A. Sandford, G. W. Cooper, and L. J. Allamandola, *Nature* **416**, 401 (2002).
- [21] C. Meinert, I. Myrgorodska, P. De Marcellus, T. Buhse, L. Nahon, and U. J. Meierhenrich, *Science* **352**, 208 (2016).
- [22] P. Caselli, E. Keto, E. A. Bergin, M. Tafalla, Y. Aikawa, T. Douglas, L. Pagani, U. A. Yıldız, F. F. S. van der Tak, C. M. Walmsley, C. Codella, B. Nisini, L. E. Kristensen, and E. F. van Dishoeck, *Astrophys. J.* **759**, L37 (2012).
- [23] M. S. Westley, R. A. Baragiola, R. E. Johnson, and G. A. Baratta, *Nature* **373**, 405 (1995).
- [24] M. S. Westley, R. A. Baragiola, R. E. Johnson, and G. A. Baratta, *Planet. Spa. Sci.* **43**, 1311 (1995).
- [25] J. C. Mottram, E. F. van Dishoeck, M. Schmalzl, L. E. Kristensen, R. Visser, M. R. Hogerheijde, and S. Bruderer, *Astron. Astrophys.* **558**, A126 (2013).
- [26] M. Schmalzl, R. Visser, C. Walsh, T. Albertsson, E. F. van Dishoeck, L. E. Kristensen, and J. C. Mottram, *Astron. Astrophys.* **572**, A81 (2014).
- [27] M. R. Hogerheijde, E. A. Bergin, C. Brinch, L. I. Cleaves, J. K. J. Fogel, G. A. Blake, C. Dominik, D. C. Lis, G. Melnick, D. Neufeld, O. Panic, J. C. Pearson, L. Kristensen, U. A. Yildiz, and E. F. van Dishoeck, *Science* **334**, 338 (2011).
- [28] A. Yabushita, T. Hama, D. Iida, and M. Kawasaki, *J. Chem. Phys.* **129**, 14709 (2008).
- [29] A. Yabushita, T. Hama, D. Iida, N. Kawanaka, M. Kawasaki, N. Watanabe, M. N. R. Ashfold, and H.-P. Looock, *Astrophys. J.* **682**, L69 (2008).
- [30] A. Yabushita, T. Hama, D. Iida, N. Kawanaka, M. Kawasaki, N. Watanabe, M. N. R. Ashfold, and H.-P. Looock, *J. Chem. Phys.* **129**, 44501 (2008).
- [31] A. Yabushita, T. Hama, M. Yokoyama, M. Kawasaki, S. Andersson, R. N. Dixon, M. N. R. Ashfold, and N. Watanabe, *Astrophys. J.* **699**, L80 (2009).
- [32] T. Hama, A. Yabushita, M. Yokoyama, M. Kawasaki, and S. Andersson, *J. Chem. Phys.* **131**, 54508 (2009).
- [33] T. Hama, A. Yabushita, M. Yokoyama, M. Kawasaki, and N. Watanabe, *J. Chem. Phys.* **131**, 114510 (2009).
- [34] T. Hama, A. Yabushita, M. Yokoyama, M. Kawasaki, and N. Watanabe, *J. Chem. Phys.* **131**, 114511 (2009).
- [35] T. Hama, M. Yokoyama, A. Yabushita, M. Kawasaki, S. Andersson, C. M. Western, M. N. R. Ashfold, R. N. Dixon, and N. Watanabe, *J. Chem. Phys.* **132**, 164508 (2010).
- [36] T. Hama, M. Yokoyama, A. Yabushita, and M. Kawasaki, *J. Chem. Phys.* **133**, 104504 (2010).
- [37] T. Hama, M. Yokoyama, A. Yabushita, M. Kawasaki, and N. Watanabe, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **269**, 1011 (2011).
- [38] S. Andersson, C. Arasa, A. Yabushita, M. Yokoyama, T. Hama, M. Kawasaki, C. M. Western, and M. N. R. Ashfold, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 15810 (2011).
- [39] A. Yabushita, D. Kanda, N. Kawanaka, M. Kawasaki, and M. N. R. Ashfold, *J. Chem. Phys.* **125**, 133406 (2006).
- [40] T. Hama, N. Watanabe, A. Kouchi, and M. Yokoyama, *Astrophys. J. Lett.* **738**, L15 (2011).
- [41] T. Hama, A. Kouchi, and N. Watanabe, *Science* **351**, 65 (2016).
- [42] T. Hama, A. Kouchi, and N. Watanabe, *J. Vac. Soc. Jpn.* **60**, 264 (2017).
- [43] A. Yabushita, T. Hama, and M. Kawasaki, *J. Photochem. Photobiol. C* **16**, 46 (2013).

- [44] 藪下彰啓, 飯田大輔, 羽馬哲也, 川崎昌博, 低温科学 **66**, 23 (2008).
- [45] 羽馬哲也, しょうとつ **7**, 5 (2010).
- [46] A. Yabushita, Y. Inoue, T. Senga, M. Kawasaki, and S. Sato, J. Phys. Chem. B **106**, 3151 (2002).
- [47] G. Meijer, J. J. ter Meulen, P. Andresen, and A. Bath, J. Chem. Phys. **85**, 6914 (1986).
- [48] C.-H. Yang, G. Sarma, J. J. ter Meulen, D. H. Parker, and C. M. Western, Phys. Chem. Chem. Phys. **12**, 13983 (2010).
- [49] C. M. Western, PGOPHER, a Program for Simulating Rotational Structure, University of Bristol; Available at <http://pgopher.chm.bris.ac.uk/>.
- [50] A. Yabushita, Y. Hashikawa, A. Ikeda, M. Kawasaki, and H. Tachikawa, J. Chem. Phys. **120**, 5463 (2004).
- [51] S. P. Sander, R. R. Friedl, D. M. Golden, M. J. Kurylo, G. K. Moortgat, P. H. Wine, A. R. Ravishankara, C. E. Kolb, M. J. Molina, B. J. Finlayson-Pitts, R. E. Huie, and V. L. Orkin, in *Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies, Evaluation Number 15* (Jet Propulsion Laboratory, California Institute of Technology, 2006).
- [52] M. K. Karapet'yants and M. K. Karapet'yants, *Thermodynamic Constants of Inorganic and Organic Compounds* (Ann Arbor-Humphrey Science Publishers, London, 1970).
- [53] S. Andersson, A. Al-Halabi, G.-J. Kroes, and E. F. van Dishoeck, J. Chem. Phys. **124**, 64715 (2006).
- [54] S. Andersson and E. F. van Dishoeck, Astron. Astrophys. **491**, 907 (2008).
- [55] F. M. Zimmermann and W. Ho, J. Chem. Phys. **100**, 7700 (1994).
- [56] F. M. Zimmermann and W. Ho, Surf. Sci. Rep. **22**, 127 (1995).
- [57] L. Khriachtchev, M. Pettersson, E. Isoniemi, and M. Räsänen, J. Chem. Phys. **108**, 5747 (1998).
- [58] T. Hama, K. Kuwahata, N. Watanabe, A. Kouchi, Y. Kimura, T. Chigai, and V. Pirronello, Astrophys. J. **757**, 185 (2012).
- [59] T. Hama, H. Ueta, A. Kouchi, N. Watanabe, and H. Tachikawa, J. Phys. Chem. Lett. **5**, 3843 (2014).
- [60] T. Hama, H. Ueta, A. Kouchi, and N. Watanabe, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **112**, 7438 (2015).
- [61] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure, Volume II: Infrared and Raman of Polyatomic Molecules* (Krieger, Florida, 1950).
- [62] P. Cacciani, J. Cosléou, and M. Khelkhal, Phys. Rev. A **85**, 12521 (2012).
- [63] A. Miani and J. Tennyson, J. Chem. Phys. **120**, 2732 (2004).
- [64] M. J. Mumma, H. A. Weaver, and H. P. Larson, Astron. Astrophys. **187**, 419 (1987).
- [65] J. Tennyson, N. F. Zobov, R. Williamson, and O. L. Polyansky, J. Phys. Chem. Ref. Data **30**, 735 (2001).
- [66] M. R. Hogerheijde, E. A. Bergin, C. Brinch, L. I. Cleaves, J. K. J. Fogel, G. A. Blake, C. Dominik, D. C. Lis, G. Melnick, D. Neufeld, O. Panić, J. C. Pearson, L. Kristensen, U. A. Yildiz, and E. F. van Dishoeck, Science **334**, 338 (2011).
- [67] M. J. Mumma, H. A. Weaver, H. P. Larson, D. Scott Davis, and M. Williams, Science **232**, 1523 (1986).
- [68] K. Kuwahata, T. Hama, A. Kouchi, and N. Watanabe, Phys. Rev. Lett. **115**, 133201 (2015).
- [69] V. F. Petrenko and R. W. Whitworth, *Physics of Ice* (Oxford University Press, New York, 1999).
- [70] カウズマン, アイゼンバーグ, 水の構造と物性 (みすず書房, 1975).
- [71] C. Arasa, S. Andersson, H. M. Cuppen, E. F. van Dishoeck, and G.-J. Kroes, J. Chem. Phys. **132**, 184510 (2010).
- [72] L. Abouaf-Marguin, A.-M. Vasserot, C. Pardanaud, and X. Michaut, Chem. Phys. Lett. **447**, 232 (2007).
- [73] P. Turgeon, J. Vermette, G. Alexandrowicz, Y. Peperstraete, L. Philippe, M. Bertin, J. Fillion, X. Michaut, and P. Ayotte, J. Phys. Chem. A **121**, 1571 (2017).
- [74] R. J. Wittebort, M. G. Usha, D. J. Ruben, D. E.

- Wemmer, and A. Pines, *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 5668 (1988).
- [75] H.-H. Limbach, G. Buntkowsky, J. Matthes, S. Gründemann, T. Pery, B. Walaszek, and B. Chaudret, *Chem. Phys. Chem.* **7**, 551 (2006).
- [76] G. Buntkowsky, H.-H. Limbach, B. Walaszek, A. Adamczyk, Y. Xu, H. Breizke, A. Schweitzer, T. Gutmann, M. Wachtler, J. Frydel, T. Emmler, N. Amadeu, D. Tietze, and B. Chaudret, *Z. Phys. Chem.* **222**, 1049 (2008).
- [77] P. J. Mohr, B. N. Taylor, and D. B. Newell, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **41**, 43109 (2012).
- [78] K. Fukutani and T. Sugimoto, *Prog. Surf. Sci.* **88**, 279 (2013).
- [79] 杉本敏樹, 福谷克之, *日本物理学会誌* **71**, 668 (2016).
- [80] A. Abragam, *Principles of Nuclear Magnetism* (Clarendon Press, Oxford, 1961).
- [81] M. H. Levitt, *Spin Dynamics: Basics of Nuclear Magnetic Resonance*, Second ed (John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2008).
- [82] 竹腰清乃理, *磁気共鳴-NMR—核スピンの分光学—* (サイエンス社, 2011).
- [83] D. Gerlich, F. Windisch, P. Hlavenka, R. Plasil, and J. Glosik, *Phil. Trans. R. Soc. A* **364**, 3007 (2006).
- [84] G. A. Cruz-Diaz, R. Martín-Doménech, G. M. Muñoz Caro, and Y.-J. Chen, *Astron. Astrophys.* **592**, A68 (2016).
- [85] T. Hama, M. Yokoyama, A. Yabushita, and M. Kawasaki, *J. Chem. Phys.* **130**, 164505 (2009).
- [86] T. Hama, M. Yokoyama, A. Yabushita, M. Kawasaki, P. Wickramasinghe, W. Guo, H.-P. Looock, M. N. R. Ashfold, and C. M. Western, *J. Chem. Phys.* **131**, 224512 (2009).

2017 年度 役員・委員会

会長

東俊行（理化学研究所）

幹事

長嶋泰之（東京理科大学）〔副会長〕 北島昌史（東京工業大学）

酒井康弘（東邦大学） 中野祐司（立教大学）

菱川明栄（名古屋大学）

運営委員

足立純一（高エネルギー加速器研究機構） 岡田邦宏（上智大学）

高橋正彦（東北大学） 星野正光（上智大学）

中野祐司（立教大学） 中村信行（電気通信大学）

菱川明栄（名古屋大学） 佐甲徳栄（日本大学）

平山孝人（立教大学） 小田切丈（上智大学）

渡部直樹（北海道大学） 本橋健次（東洋大学）

長嶋泰之（東京理科大学） 北島昌史（東京工業大学）

常置委員会

編集委員会 委員長：北島昌史（東京工業大学）

行事委員会 委員長：菱川明栄（名古屋大学）

広報渉外委員会 委員長：酒井康弘（東邦大学）

顕彰委員会 委員長：長嶋泰之（東京理科大学）

庶務委員会 委員長：中野祐司（立教大学）

編集委員 五十嵐明則, 岡田邦宏, 北島昌史, 高口博志, 冨田成夫,
中井陽一, 彦坂泰正, 間嶋拓也, 山崎優一



しょうとつ 第15巻 第1号 (通巻80号)

Journal of Atomic Collision Research

©原子衝突学会 2018

<http://www.atomiccollision.jp/>

発行: 2018年1月15日

配信: 原子衝突学会事務局 <acr-post@bunken.co.jp>