



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	氷表面の光分解から生成する振動回転励起した水素分子
Author(s)	藪下, 彰啓; 飯田, 大輔; 羽馬, 哲也 他
Description	1章 分子雲における氷と低温化学過程
Citation	低温科学, 66, 23-30
Issue Date	2008-03-31
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/34705
Type	departmental bulletin paper
File Information	YABUSITA.pdf





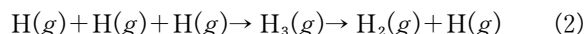
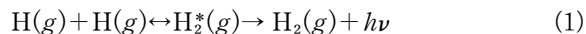
氷表面の光分解から生成する振動回転励起した水素分子

藪下 彰啓, 飯田 大輔, 羽馬 哲也, 川崎 昌博 京都大学

水素分子は地球大気中間圏から宇宙まで広く存在している。これら水素分子の生成源は気相反応だけでなく、固体表面での化学反応も重要である。地球大気中間圏には極域中間圏雲と呼ばれる氷微粒子が存在し、宇宙空間においては星間塵と呼ばれる表面を氷層で覆われた粒子が存在する。氷表面上で生成した水素分子の多くは振動回転励起した状態で気相に飛び出す。気相反応において、これらの励起水素分子は基底水素分子とは異なる役割をもつと考えられる。本稿では、氷表面上での光化学反応による水素分子生成機構について述べる。

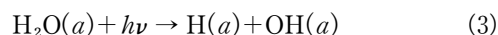
1. はじめに

宇宙には高密度の星間ガスや星間塵が集まる星間分子雲と呼ばれる領域が存在する。この星間分子雲中には、水素が $10^6 - 10^8 \text{ m}^{-3}$ の密度で存在している。また、地球大気中間圏においても水素分子が 10^8 m^{-3} 程度の密度で存在する¹⁾。これら、星間分子雲あるいは地球大気中間圏に豊富に存在する水素分子の生成起源として以下の気相反応がある。



ここで (g) は気相にあることを示す。反応 (1) の二体放射結合反応は非常に遅い反応であり、また (2) の三体反応は中間圏や星間などの低密度環境下では確率的に起こりにくい。したがって、これらの気相における反応だけでは、星間あるいは中間圏に存在する多量の水素分子の生成起源としては不十分である。

星間分子雲中には炭素やケイ酸塩を核とし、氷によって最表面を覆われた星間塵が存在する。冬の代表的な星座であるオリオン座の馬頭星雲が周りの天体より黒く見えることから分かるように、星間分子雲の構成要素である星間塵は光を吸収しており、その領域では星間塵が関与する光反応が活発に起こっている。また、地球上空 50-90 km の大気層である中間圏においても、高緯度地域では夏季になると極域中間圏雲と呼ばれる日没直後の太陽の光によって光る氷微粒子雲が観測され、その領域では太陽の紫外線による氷微粒子光化学反応が起こっている。宇宙空間には真空紫外光や電子線が、中間圏には Lyman- α 真空紫外光が存在するので、氷が真空紫外光や電子線を吸収し分解され、水素原子が氷表面あるいは氷内部で生成する。



ここで (a) は吸着していることを示す。水の分解反応によって生じた水素原子同士の再結合が氷表面で起こると 4.5 eV の反応熱が発生する。反応熱は氷表面によって完全には緩和されないため、気相に放出される水素分子は並進・回転・振動励起する。宇宙空間には振動励起した励起水素分子が多く存在することが観測により確認されており²⁾、固体表面で生成する際の水素分子の寄与が無視できない。また、この振動励起した水素分子は O 原子と非常に速く反応するため、OH ラジカル生成源となる可能性がある。

本稿 2 章において水素原子から水素分子が生成する反応機構と生成物の振動回転励起に関して述べ、3 章では氷の分解反応により生成する水素分子に関する最近のトピックスを紹介する。4 章において氷の光分解が中間圏における気相化学反応に及ぼす影響について論じ、5 章では有機物を含む氷の光分解によっても振動回転励起した水素分子が生成することを述べる。

2. 氷表面上での光化学反応による水素分子生成機構

氷表面上での水素分子の生成機構としては、主に水素原子の再結合反応と水分子からの引き抜き反応が考えられる。氷の真空紫外光分解においては高速の水素原子が生成し、続いてその水素原子の再結合反応または引き抜き反応がおこる。

2.1 水素原子同士の再結合機構



氷表面上で水素原子同士が再結合することによって水素分子が生成する再結合機構には、図 1 に示す

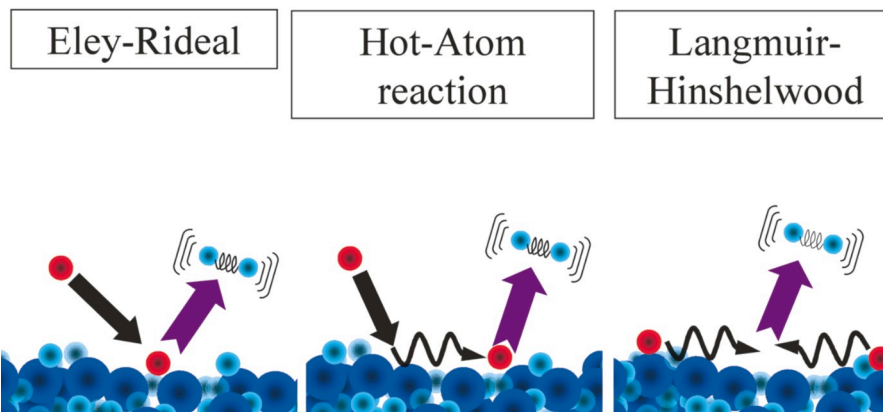


図1：固体表面上における水素原子の再結合による水素分子の生成機構。表面上に吸着している水素原子に別の水素原子が直接衝突し再結合する ER 機構。気相から氷表面に吸着した水素原子が表面上を拡散し、既に表面上に吸着している水素原子と再結合する HA 機構、表面上を拡散する水素原子同士の再結合する LH 機構の3種類がある。アモルファス氷は表面が荒れているので赤で示す水素原子はマイクロポア内で生成して反応する。

Langmuir-Hinshelwood (LH) 機構、Eley-Rideal (ER) 機構、Hot-atom (HA) 機構の3種類がある。気相から氷表面に衝突した水素原子は表面上を移動し、やがて低温表面に安定に存在する。LH 機構は表面上を拡散する水素原子同士の再結合機構である。ER 機構は表面上に吸着している水素原子に別の水素原子が直接衝突し再結合する反応機構である。HA 機構は、気相から氷表面に吸着した水素原子が表面上を拡散し、既に表面上に吸着している水素原子と再結合する反応機構である。

この水素原子同士の再結合反応により生じた反応熱の一部は氷により緩和される。余剰エネルギーによって、氷表面上で生成した水素分子は振動回転励起することが予想される。Takahashi が行った分子動力学計算によると、10 K と 70 K のアモルファス氷上では反応 (4) により生成した水素分子は、振動状態 $v=9$ をピークとして最大 $v=13$ まで振動励起する³⁾。

2.2 水分子からの引き抜き反応

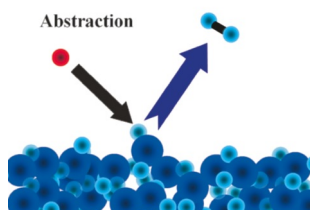
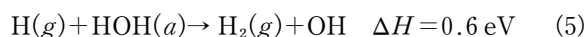
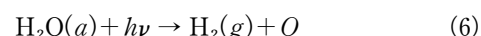


図2：水分子からの水素原子引き抜き反応による水素分子生成機構。1.0 eV 以上のエネルギーを持った水素原子が水分子に衝突したとき、水分子の水素原子を引き抜きが起こり、水素分子が生成する。アモルファス氷は表面が荒れているので赤で示す水素原子はマイクロポア内で生成して反応する。

高いエネルギーを有する水素原子が氷表面に衝突する際、その一部は図2に示すように水分子から直接水素原子を引き抜き、水素分子を生成する。反応 (5) の引き抜き反応は吸熱反応であり、活性化エネルギーは 1 eV である。Zhang *et al.*らの量子化学計算結果によると、振動回転励起した水素分子はほとんど生成せず、大半が振動基底状態 $\text{H}_2(v=0)$ である⁴⁾。

2.3 その他の反応

氷表面上での水素分子の生成機構に関して、宇宙空間に元来存在する水素原子の寄与に加え、水が真空紫外光や電子線を吸収し、反応 (6) によって水素分子を直接生成する可能性がある。



水素分子直接生成反応の気相における量子収率は、光子エネルギーが 8.5 eV 以下では 0.1% 以下であるが、10.2 eV では 10% となる⁵⁾。この反応によって生成する水素分子の振動回転状態については、我々の知る限りにおいては報告されていない。

また、水が真空紫外光や電子線を吸収し水素原子が氷内部で生成し、反応 (3), (4), (5) により水素分子を生成する。氷内部で生成した水素分子は、周りの水分子との衝突により内部エネルギーが緩和して最終的にトラップされる。

3. 再結合反応による振動励起した水素分子の生成

中間圏雲や宇宙空間に存在する星間塵について考える。極域中間圏雲は氷微粒子であり、炭素とケイ酸塩か

らなる星間塵の多くはその最表面を氷に覆われている。彗星コマも氷の塊である。これまで氷の分解反応によって生成する水素分子を確認する試みとしては、アモルファス氷に電子線を照射したのち昇温脱離法により検出する実験が行われている⁶⁾。また、Kimmel *et al.* は重水アモルファス氷に電子線を照射し、共鳴多光子イオン化法を用いて振動回転励起した D_2 分子の選択的検出を行っている⁷⁾。宇宙空間あるいは中間圏には電子線のみならず真空紫外光も存在する。そこで我々のグループは真空紫外レーザーを用いて氷を分解し、共鳴多光子イオン化法を用いて生成した水素分子の直接検出実験を行った。

実験に用いた装置は、光分解用エキシマーレーザー、検出用色素レーザー、イオン検出系で構成されている。液体窒素温度に冷却したサファイア基板に水を吸着させてアモルファス氷を作成する。157 nm のパルス真空紫外レーザー光をアモルファス氷表面に照射し氷を光分解し、生成した H_2 をパルス色素レーザー光で共鳴多光子イオン化して検出する。検出レーザー光は氷表面から約 2 mm 離れた点に集光している。実験の模式図を図 3 に示す。この装置は氷表面から光イオン化点までの飛行時間を水素分子の回転・振動準位を選択して測定することができる。得られた水素分子の飛行時間スペクトルについて、Maxwell-Boltzmann 分布を仮定して並進エネルギー分布を知ることができる。また、検出用色素レーザー波長を変化させて、振動・回転準位の分布を測定するこ

とができる。同様に水素原子についても検出が可能である。

まずはじめに氷の真空紫外波長の吸収スペクトルについて述べる。氷や水液体の光吸収スペクトルは、180 nm からはじまる気相の水スペクトルと比べて短波長側にシフトしている。この理由は、水分子同士が水素結合すると基底状態にある水分子は電子的に安定化するため、電子遷移に必要なエネルギーが増加するからである。バルク氷の強い連続的な光吸収は 160 nm から始まるが、180–210 nm にも弱い光吸収帯をもち、この長波長の吸収強度は氷の厚さにはよらない。このことは、200 nm あたりの吸収は氷最表面に存在する水分子によることを示している。結晶氷の基本単位である $(H_2O)_6$ モデルクラスターの一つの水分子がもつ自由 OH 基に、別の H_2O を水素結合させた $(H_2O)_{6+1}$ 構造における水分子の電子励起エネルギーを量子化学計算してみた。その結果、電子励起エネルギーは低い値となった。つまり、氷表面に水分子がつくと通常のバルク氷とは異なった光吸収スペクトルを持つことになる。その理由は、氷表面に吸着した水分子についている氷側の水分子がドナーとして働くため、180–210 nm に弱い連続的な光吸収帯をもつのである^{8,9)}。

水分子が光分解すると反応 (3) のように水素原子が生成する。氷の最表面にある水分子から生成した水素原子と、氷バルクの水分子が光分解して生成した水素原子とは、それらの並進エネルギー分布を計測することで判別で

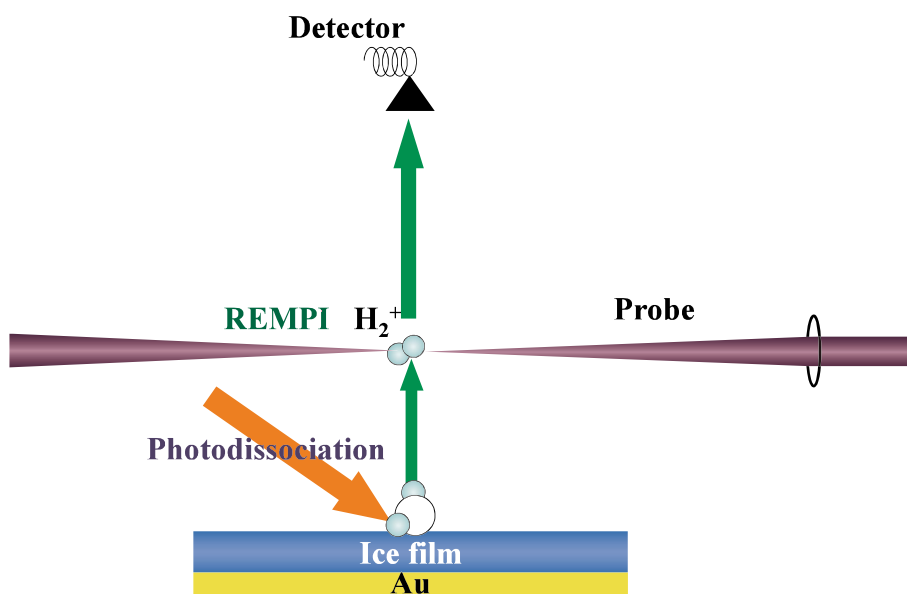


図 3：パルス真空紫外エキシマーレーザー光により氷を分解し、数 μ s 後に分解して生じた水素原子や水素分子をパルス色素レーザーでイオン化し検出する。エキシマーレーザーと色素レーザーの時間差は、光分解によって生じた水素が基板からイオン化点までの飛行時間に対応しており、この時間差を変えることで表面からの飛行時間分布を測定する。

きる。なぜなら最表面で生成する水素原子は直接に真空に飛び出すため緩和が強く起こらないため並進速度は大きい。一方、氷内部で生成した水素原子は緩和が強く起こった後に表面から真空に飛び出すため並進速度は小さくなる。図4に193 nmのレーザーを用いて弱い連続的な光吸収帯を励起し、最表面に存在する水分子のみを光分解させたときに得られたH原子の飛行時間分布を示す。この水素原子の並進速度は単一の分布をしており大きい。次に、おもに氷バルクにある水分子を励起する157 nmレーザーを用いたときに得られたH原子の飛行時間分布を示す。この水素原子の並進速度には速い成分とともに遅い成分が観測された。この遅い成分は氷バルクで生成したH原子が気相に移動したものである。このように氷を真空紫外光で励起するとH原子がかなりの並進エネルギーをもって氷の表面や内部に生成することが実証できた。これらの光分解過程で生成する水素原子が反応して水素分子を生成する¹⁰⁾。

続いて、 $H_2(v=0-5, J=0-17)$ まで振動回転励起した水素分子を検出した。典型例として図5に $H_2(v=3, J=3)$ と $H_2(v=3, J=13)$ の飛行時間スペクトルを示す。曲線はMaxwell-Boltzmann分布を仮定してフィットした並進エネルギー分布であり、速い成分は並進温度1800 Kと高く、遅い成分は氷温度とほぼ同じ110 Kであることがわかった。この図の左右を比べると、回転分布が低い準位 $H_2(J=3)$ は並進エネルギーが高い成分の寄与がより大きく、一方、回転分布が高い準位 $H_2(J=13)$ は並進エネルギーが高い成分の寄与がよりすくない。すなわち、並進エネルギー+回転エネルギーの和が一定値になろうとしている。これは、余剰エネルギーが一定の反応においては当然のことといえる。

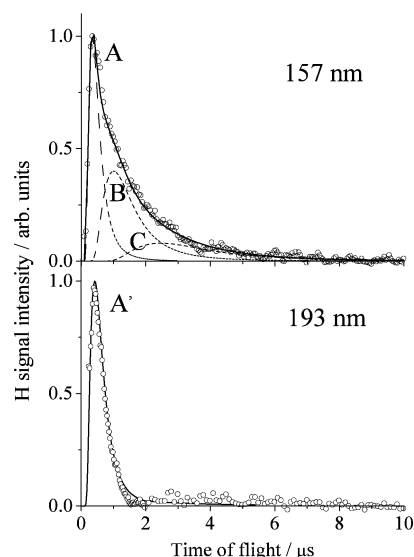


図4：上図：157 nmレーザーを用いて氷バルクの水分子を分解するときに得られたH原子の飛行時間分布。並進温度は成分Aが4750 K, B 625 K, C 110 K。下図：193 nmのレーザーを用いて最表面に存在する水分子のみを光分解させたときに得られたH原子の飛行時間分布。並進温度は単一成分の2400 K。この温度が上図成分Aの4750 Kと比べて低い理由は、193 nm分解光エネルギーが157 nmと比べ低いからである。

Roser *et al.* は、アモルファス氷表面上にD原子を照射して、再結合反応により生成した D_2 の飛行時間スペクトルを測定している。アモルファス氷の温度が10 Kにおいて、並進温度は16 Kであった¹¹⁾。Hornkear *et al.* も同様の実験を行い、並進温度は45 Kであると報告している¹²⁾。両実験において、氷の温度と生成した水素分子の並進温度はほぼ等しい。我々は基板温度100 Kで、並進温度1800 Kと110 Kの成分が得られた。反応(4)に示す再結合反応では4.5 eVもの発熱があるにもかかわらず

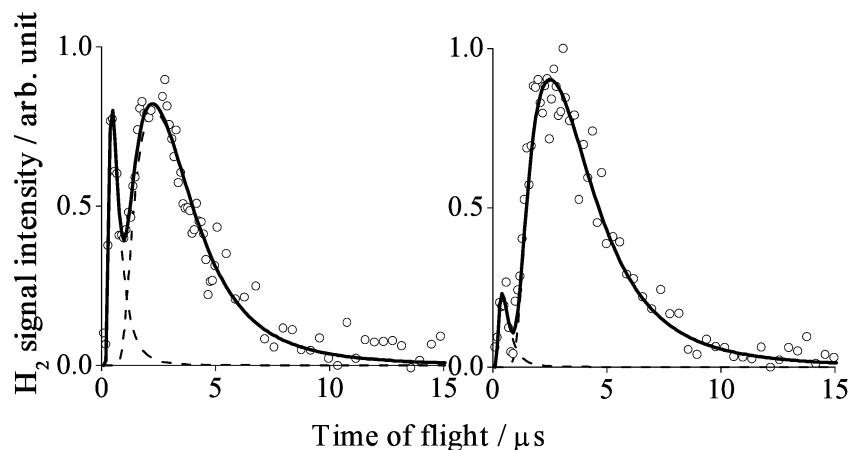


図5：157 nmによるアモルファス氷の光分解から生成した水素分子の飛行時間スペクトル。振動回転状態は $H_2(v=3, J=3)$ （左図）と $H_2(v=3, J=13)$ （右図）。曲線はMaxwell-Boltzmann分布を仮定した水素分子の並進エネルギー分布を示し、各々のスペクトルにおいて並進温度が高い成分が1800 K、低い成分が110 Kを表す。

らず、 H_2 の並進エネルギーが基板温度とほぼ同じになる原因は並進緩和が起こっているからである。したがって、アモルファス氷光分解における水素原子同士の再結合反応は、氷のマイクロポア中で起こっていると予想される。マイクロポア中では水素原子がトラップされやすいからである。一方、図5の速度分布において分布割合が少ないながらも高温成分がみられたのは、氷の最表面上に水素原子が生成し、そこで再結合して生成した水素分子は基板温度よりもかなり高い並進温度をもって気相に飛び出したからである。次に、検出レーザー光波長を変化させ共鳴多光子イオン化法により振動準位・回転準位の水素分子を選択的に検出した。このとき、並進速度の速い成分と遅い成分を分離して計測した実験結果を図6に示す。この図の上下を比べると、並進エネルギーが低い H_2 においては回転分布が高い準位まで分布しており、一方、並進エネルギーが高い H_2 においては回転分布が低い準位までしか分布しない。すなわち、並進エネルギー+回転エネルギーの和が一定値になろうとしている。この結果も余剰エネルギーが一定の反応においては当然のことといえる。得られた回転準位分布に Boltzmann 分布を仮定した結果、 $H_2(v=3)$ では $\langle E_{\text{rot}} \rangle = 0.54$ eV になった。反応熱の12%が回転エネルギーに、36%が振動エネルギーとして保持されている。

星間の質量の約1%を構成している星間塵は、主に炭素とケイ酸塩で構成されている。Price *et al.* は 10–50 K に冷却されたグラファイトの表面上に水素原子を照射した。その結果、グラファイト表面上で水素原子同士が再結合することにより振動励起した $H_2(v=0-4)$ の生成が確認された¹³⁾。表面温度 15 K の氷からの $H_2(v=2)$ の

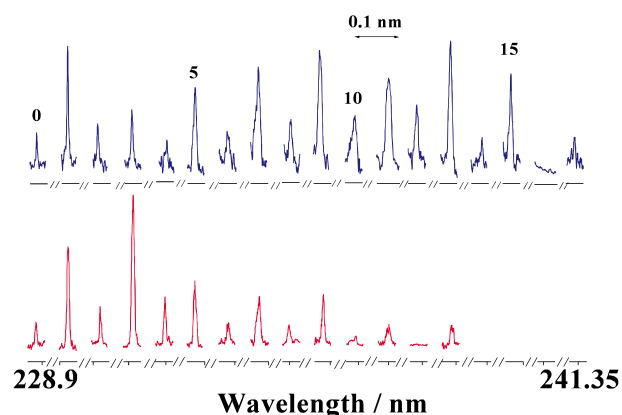


図6：157 nm によるアモルファス氷の光分解から生成した水素分子の回転スペクトル。共鳴遷移は $E, F^1\Sigma_g^+(v'=0, J' \leftarrow J'') \leftarrow X^1\Sigma_g^+(v'=3, J'')$ である。上図は並進エネルギーの小さい成分のスペクトルを示し、下図は並進エネルギーの大きい成分のスペクトルである。ピーク上にある数字は回転量子数 J'' を表す。

回転温度は 364 ± 37 K、他の振動準位も 300 K 程度であると報告されている。我々の氷光分解実験結果では回転温度が非常に高く、明らかに水素分子生成反応機構におけるエネルギー緩和機構が異なる。アモルファス氷の光分解ではやわらかい氷マイクロポア中での緩和が起こり、硬いフラットなグラファイト表面上では水素分子とグラファイト表面との相互作用が強くなることが両者の違いの原因として考えられる。

4. 地球大気中間圏および宇宙空間における振動励起した水素分子の反応の重要性

中間圏では夏季の方が気温は低くなり 150 K まで下がる。このために気相の水が凝集して高度 82 km あたりで氷微粒子が生成する。この氷微粒子は極域中間圏雲 (PMC) と呼ばれている。日が沈む頃に地平線直下にある太陽の光を散乱し光るため夜光雲とも称される。この PMC は 19 世紀末に初めて観測され、その観測頻度は年とともに上昇してきている。上昇の原因は、メタンの光分解によって生成した水素原子が酸化されて水分子となるからである。すなわち、産業革命以降大気中のメタン濃度の増加が起こり、これが中間圏まで上昇し、そこで真空紫外光分解反応によって水素を放出する。この水素が水にまで酸化された結果、中間圏での水の混合比が上昇したのである。最近の衛星観測の結果では、PMC は北極を中心としてあたかも王冠のように極域全体をぐるりと取り囲むように存在することが分かり、いままで考えられてきた地域限定ではなくて広い範囲で発生していることが判明した。PMC が発生する夏季中間圏では太陽からの真空紫外光も存在するため光分解反応 (3) により水素原子が生成し、主に再結合反応 (4) が起こり振動励起した水素分子が生成する。振動励起したホット分子とそうでないコールド分子とでは、それらの反応性に大きな違いのあることが理論研究からわかってきた。ホット分子の反応の一例として、反応 (7) による OH の生成反応がある。



$H_2(v=0)$ の O 原子との反応速度定数は、100 K においては $7 \times 10^{-24} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と非常に低い値である。しかし振動励起 $H_2(v=3)$ の反応速度定数は 11 乗倍も大きくなる¹⁴⁾。

Murray *et al.* による中間圏大気化学モデル計算によると、中間圏での酸素原子の密度は 10^9 cm^{-3} であり、熱圏での酸素原子のそれが 10^{11} cm^{-3} であるのに比べると

極端に低い値となる。しかし、彼らのモデルでは酸素原子の消失過程が解明されるまでには至っていない。光分解反応により生成するラジカルの寄与の重要性が示されているに留まっている。そこで我々は Murray らによる中間圏でのモデルの反応群に氷微粒子からの振動励起した水素分子の生成とそれらが関与する反応 (7) を組み込んで計算してみたが、酸素原子の減少にほとんど影響を与えないことがわかった¹⁵⁾。理由は、空気との衝突による励起水素分子の振動緩和が非常に速く起こるからである。むしろ、光分解の際に H 原子とともに生成する OH ラジカルの気相への生成量子収率が 0.03 以上あれば酸素原子の減少に影響を与えることがわかった。

5. 星間塵に含まれる有機物の光分解

星間分子雲に多く存在する星間塵は最表面を氷によって覆われている。これらの氷は水のみで覆われているわけではなく、多くの有機物を含んでいることが明らかになっている。含まれている有機物の中で代表的なものはメタノールであり、宇宙氷中に最大で 30% 含まれていることが観測で報告されている¹⁶⁾。そこで、メタノール氷について 3 章で述べたのと同様の実験を行い、水素分子の振動回転スペクトルの測定を行った。生成してくる H₂ の振動状態は $v=0-6$ 、回転状態は $J=0-17$ までと非常に高い状態まで内部励起した水素分子が確認された。結果の一部を図 7 に示す。回転振動状態が非常に高いことから反応 (4) によって水素分子が生成したと考えられる。

水分子から生成した水素分子も、メタノールから生成した水素分子も、同様に振動励起しており、回転温度もほぼ等しい。このことから、生成する H₂ の内部エネルギーは反応 (4) で発生する反応熱 4.5 eV によって決定されることが考えられる。エタノールやアセトアルデヒドなど、星間塵に含まれるメタノール以外の有機物の光分解からも同様のホット水素分子が生成することが予想でき

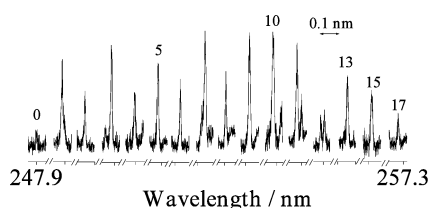


図 7 : 157 nm によるメタノール氷の光分解から生成した速い成分の水素分子の回転スペクトル。共鳴遷移は $E, F^1\Sigma_g^+$ ($v'=0, J'=J'' \leftarrow X^1\Sigma_g^+(v'=5, J'')$) である。ピーク上にある数字は回転量子数 J'' を表す。

る。

Watanabe *et al.* の昇温脱離実験によると、12 K の純水氷の光分解で内部に閉じ込められた H₂ の生成収率は 126 nm では 0.02 と低い値である¹⁷⁾。しかし、天然の水微粒子の表面はメタノールやアンモニアが含まれており、この場合には 0.35 と大きな値となる¹⁸⁾。これらの物質は吸光断面積が大きく、水素原子が効率よく生成する。それゆえ表面反応による H₂ 生成量子収率が高いのである。

6. おわりに

低温な固体表面から回転振動励起した水素分子が生成する化学反応、並びにそれらが中間圏および宇宙での役割について述べた。化学反応についての研究は実験・理論の両面から進みつつあるが、不均一系反応により生成した回転振動励起分子が大気化学や宇宙化学に及ぼす影響についての研究はまだ始まったばかりであるといえる。氷やグラファイト、有機物などの大気化学や宇宙化学などで重要な固体表面上の反応機構については、基礎データが不足している。本稿で述べた不均一系反応による振動回転励起分子の化学は、大気化学や宇宙化学にとって魅力的な分野でありこれからの研究の発展が期待される。

謝辞

星間空間における宇宙化学の解釈にあたり、北海道大学低温科学研究所渡部直樹先生にご教授いただきました。また、実験の遂行にあたり横山正明君に協力いただきました。

参考文献

- 1) S. C. Creighan, J. S. A. Perry, & S. D. Price, *J. Chem. Phys.* **124** (2006) 114701.
- 2) E. Habart, M. Walmsley, L. Verstraete, S. Cazaux, R. Maiolino, P. Cox, F. Boulanger, & G. P. Des Forêts, *Space Sci. Rev.* **119** (2005) p.71.
- 3) J. Takahashi, *Earth Planets Space* **51** (1999) p.1215.
- 4) D. H. Zhang, *J. Chem. Phys.* **125** (2006) 133102.
- 5) L. J. Stief, W. A. Payne, & R. B. Klemm, *J. Chem. Phys.* **62** (1975) p.4000.
- 6) W. Zheng, D. Jewitt, & R. I. Kaiser, *Chem. Phys. Lett.* **435** (2007) p.289.
- 7) G. A. Kimmel, R. G. Tonkyn, & T. M. Orlando,

- Nucl. Instrum. Meth. B* **101** (1995) p.179.
- 8) 薮下彰啓, 川崎昌博, 日本写真学会誌, **66** (2003) p.320.
- 9) A. Yabushita, Y. Hashikawa, A. Ikeda, M. Kawasaki, & H. Tachikawa, *J. Chem. Phys.* **120** (2004) p.5463.
- 10) A. Yabushita, D. Kanda, N. Kawanaka, M. Kawasaki, & M. N. R. Ashfold, *J. Chem. Phys.*, **125** (2006) 133406.
- 11) J. E. Roser, S. Swords, G. Vidali, G. Manicò, & V. Pirronello, *Astrophys. J.* **596** (2003) p.L55.
- 12) L. Hornekær, A. Baurichter, V. V. Petrunin, D. Field, & A. C. Luntz, *Science* **302** (2003) p.1943.
- 13) F. Islam, E. R. Latimer, & S. D. Price, *J. Chem. Phys.* **127** (2007) 064701.
- 14) R. A. Sultanov & N. Balakrishnan, *Astrophys. J.* **629** (2005) p.305.
- 15) モデル計算を行った次の条件. 単位面積 (cm²)・単位時間 (s) あたりの Lyman- α 光子数 (122 nm) = $3.6 \times 10^{11}/\text{s cm}^2$, 気相単位体積 (cm³) に存在する氷粒子の全有効表面積 = $5.0 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{cm}^3$, 振動励起水素分子が生成する量子収率 = 0.01–0.1, これらのパラメータを用いて計算した振動励起水素分子の気相単位体積 (cm³) あたり生成速度 = 180–1800/s cm³.
- 16) C. J. Bennett, S.-H. Chen, B.-J. Sun, A. H. H. Chang, & R. I. Kaiser, *Astrophys. J.* **660** (2007) p. 1588.
- 17) N. Watanabe, T. Horii, & A. Kouchi, *Astrophys. J.* **541** (2000) p.772.
- 18) S. A. Sandford & L. J. Allamandola, *Astrophys. J.* **409** (1993) p.L65.

(2007 年 12 月 6 日 改訂受付)

Release of hot hydrogen molecules from vacuum ultraviolet photodissociation of water ice: atmospheric and astrophysical implications

Akihiro Yabushita, Disuke Iida, Tetsuya Hama and Masahiro Kawasaki
Kyoto University

abstract:

The formation mechanisms of molecular hydrogen by ultraviolet photolysis of water ice and the importance of vibrationally excited H₂ to atmospheric and astrophysical chemistry are reviewed. There are two important candidates for molecular hydrogen formation from the photodissociation of H₂O + $h\nu \rightarrow \text{H} + \text{OH}$, *that is*, H + H₂O $\rightarrow \text{H}_2 + \text{OH}$ (abstraction reaction) and H + H $\rightarrow \text{H}_2$ (recombination reaction). The abstraction reaction is 0.6 eV endothermic, and it can proceed for energetic H atoms above the threshold energy of 1 eV (c.m.). The recombination reaction can produce the H₂ molecule on ice surface, and is 4.5 eV exothermic. Using quantum state-selective detection of the H₂ photoproduct, two mechanisms were characterized by which molecular hydrogen is formed following 157 nm photodissociation of amorphous water ice at 100 K. Abstraction of a hydrogen atom from H₂O by the photolytically produced H-atom is observed to lead to internally “cold” H₂ products, whereas recombination of two hydrogen atoms is observed to produce internally “hot” H₂. The formation of vibrationally excited H₂ products following photodissociation of ice could thus lead to a significant acceleration of oxygen chemistry in the interstellar medium.

Kyoto University, Department of Molecular Engineering
Kyotodaigakukatsura, Nishikyo-ku, Kyoto 615-8510, Japan
Telephone: ++81-75-383-2575
Facsimile: ++81-75-383-2573

数下彰啓

〒615-8510 京都市西京区京都大学桂一番地
京都大学 大学院工学研究科 分子工学専攻
URL: http://www.moleng.kyoto-u.ac.jp/~moleng_06/index-j.htm
e-mail: yabushita@ges.mbox.media.kyoto-u.ac.jp
Telephone: 075-383-2575 Facsimile: 075-383-2573

飯田大輔

〒615-8510 京都市西京区京都大学桂一番地
京都大学 大学院工学研究科 分子工学専攻
URL: http://www.moleng.kyoto-u.ac.jp/~moleng_06/index-j.htm
e-mail: iida.daisuke@t02.mbox.media.kyoto-u.ac.jp
Telephone: 075-383-2575 Facsimile: 075-383-2573

羽馬哲也

〒615-8510 京都市西京区京都大学桂一番地
京都大学 大学院工学研究科 分子工学専攻
URL: http://www.moleng.kyoto-u.ac.jp/~moleng_06/index-j.htm
e-mail: kimura.tetsuya@t03.mbox.media.kyoto-u.ac.jp
Telephone: 075-383-2575 Facsimile: 075-383-2573

川崎昌博

〒615-8510 京都市西京区京都大学桂一番地
京都大学 大学院工学研究科 分子工学専攻
URL: http://www.moleng.kyoto-u.ac.jp/~moleng_06/index-j.htm
e-mail: kawasaki@photon.mbox.media.kyoto-u.ac.jp
Telephone: 075-383-2572 Facsimile: 075-383-2573