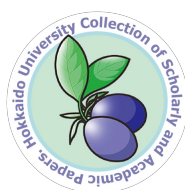




HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	アモルファス氷表面の構造とダイナミクス
Author(s)	深澤, 倫子
Citation	低温科学, 78, 135-140
Issue Date	2020-03-24
DOI	https://doi.org/10.14943/lowtemsci.78.135
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/77775
Type	departmental bulletin paper
File Information	16_p135-140.LT78.pdf



アモルファス氷表面の構造とダイナミクス

深澤 倫子^{1)*}

2019 年 11 月 7 日受付, 2019 年 11 月 8 日受理

星間分子雲では、気相中の水素、酸素、炭素、窒素等の元素が塵粒子表面に凝集し、氷や様々な分子を生成する。生成した単純な構造の分子は様々な過程を経て複雑な有機分子へと進化する。塵粒子表面を覆う氷は、星間分子雲における主要な反応場になると考えられているが、その多くはアモルファス状態であるため、表面構造や反応におよぼす機能等、不明な点が多く残されている。本稿では、最近の分子動力学計算による研究を中心に、アモルファス氷の表面構造およびプロトンの表面拡散について解説する。

Structure and dynamics of amorphous ice surface

Tomoko Ikeda-Fukazawa¹

In interstellar molecule clouds, various elements are deposited onto dust grains, and amorphous ice and various other molecules are formed. Because the molecules undergo chemical evolution through processes that take place on amorphous ice, the surface structure of the ice is an important factor governing the chemical evolution of organic molecules in molecular clouds. This paper reviews the structure of and proton diffusion on the surface of amorphous ice.

キーワード：アモルファス氷, 表面, 分子動力学計算

Amorphous Ice, Surface, Molecular dynamics calculation

1. はじめに

星間分子雲には、水素、酸素、炭素、窒素等の元素が気相として存在する。これらの元素は星間塵として浮遊する微粒子表面に凝集し、水 (H₂O) や二酸化炭素 (CO₂)、アンモニア (NH₃)、ホルムアルデヒド (H₂CO)、メタノール (CH₃OH) 等、様々な分子を形成する (Ehrenfreund and Charnley, 2000; Keane et al., 2001; Pontoppidan et al., 2003)。星間分子雲で形成した単純な構造の分子は、原

始太陽系星雲、微惑星を経て隕石母天体に至る過程で複雑な構造の有機物へと進化する (Oro, 1961; Kissel and Krueger, 1987; Greenberg and Hage, 1990)。この分子進化の過程を理解するためには、星間分子雲において主要な反応場として機能する微粒子表面の構造を明らかにすることが重要となる。

星間分子雲に存在する微粒子物質としては、ケイ酸塩鉱物、炭素質物質、氷が知られているが、これらの物質の表面構造に関する研究はあまり報告されていない (Jenniskens et al. 1993)。その理由としては、これらの物質の多くが原子配列に長距離の周期性をもたないアモルファス (非晶質) 状態であることが挙げられる。著者らは、アモルファス状態の微粒子表面の構造と物性を明らかにするため、分子動力学 (Molecular Dynamics: MD) 法を用いた研究を進めている (Ikeda-Fukazawa, 2016; Kumagai and Ikeda-Fukazawa, 2017; Nishizawa and Ikeda-Fukazawa, 2018; Kubo et al., 2018; Nishizawa and

*連絡先

深澤 倫子

明治大学理工学部応用化学科

〒214-8571 川崎市多摩区東三田 1-1-1

e-mail: fukazawa@meiji.ac.jp

1) 明治大学理工学部

Department of Applied Chemistry, Meiji University,
Kawasaki, Japan

Ikeda-Fukazawa, 2019; Aoki et al., 2019). 本稿では, 星間分子雲における主要な微粒子物質の一つであるアモルファス氷の表面構造と表面拡散について紹介する.

2. アモルファス氷の構造

星間分子雲のような低温低圧環境下で凝集した水は, アモルファス氷とよばれる非晶質の固体となる. アモルファス氷は実験室でも生成することが可能で, 星間分子雲における生成過程と近い方法では, 真空中で冷却した基板に水蒸気を蒸着する方法(蒸着法)がある. 人工のアモルファス氷の生成方法としては, 蒸着法の他にも, 結晶氷を加圧する圧力誘起法(Mishima et al., 1984)や液体急冷法(Brüggeller and Mayer, 1980)が知られている.

Narten ら(1976)は, 蒸着法を用いてアモルファス氷を生成した場合, 蒸着温度に依存して密度が変化することを見出した. 低温(約 30 K 以下)で生成する密度 1.1 g cm^{-3} 付近の高密度の水を HDA (High Density Amorphous) 氷, 高温で生成する密度 0.94 g cm^{-3} 付近の水を LDA (Low Density Amorphous) 氷とよぶ. HDA 氷は, 水分子が歪んだ四面体配置を形成するため, LDA 氷に比べて密度が高くなる(Jenniskens et al., 1995).

アモルファス氷の構造は, 生成条件や生成後の温度・圧力履歴により変化する. 例えば, 蒸着法により温度 10 K で生成した HDA 氷を昇温した場合, LDA 氷の構造を経たのちに 145 K 付近で立方晶氷(cubic ice: Ic)に変化する. さらに温度を上げると, 157 K 付近で六方晶氷(hexagonal ice: Ih)に相転移する(Kouchi, 1990). 各相転移点については, 起源となる HDA 氷の生成条件や昇温速度によって異なるため, 完全な理解には至っていない. さらに最近, Kouchi ら(2016)は, マトリックス法により生成した高密度アモルファス氷(MS-HDA 氷)は 140 K 付近まで安定に存在し, LDA 相を経ることなく結晶氷 Ic に相転移することを示した. MS-HDA 氷は, H_2O と揮発性ガスの混合氷から揮発性ガスを昇華させることにより生成する.

3. アモルファス氷の表面構造

蒸着法によって生成したアモルファス氷は, 表面に凹凸構造を持つため, 大きな表面積をもつ(Mayer and Pletzer, 1986). その表面構造は生成条件に敏感なため, 実験では表面の状態を制御するのが困難である. 従って

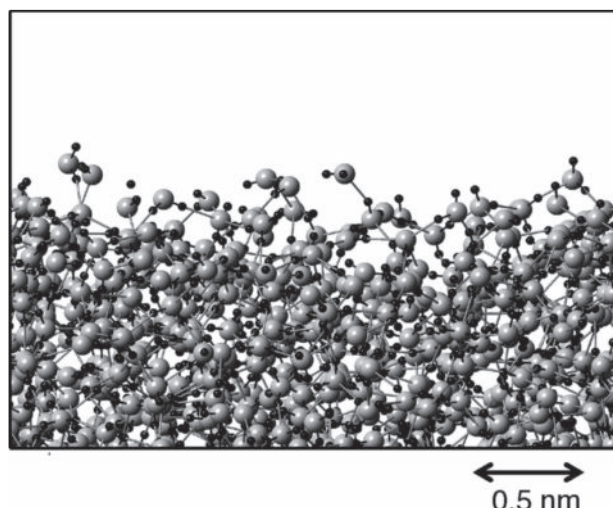


図1: 温度 10 K におけるアモルファス氷の表面構造(Kumagai and Ikeda-Fukazawa (2017)を改変). グレーと黒の球は水分子を構成する酸素と水素を示す.

アモルファス氷の表面構造に関しては, 理論計算による研究が先行している. Buch (1992)は, 水分子 450 個から成るアモルファス氷クラスターの MD 計算を行い, アモルファス氷表面に存在する水素結合に寄与しない O-H ボンド(ダングリングボンド)の存在が, 表面の凹凸構造の形成要因となることを示した. また Wilson ら(1995)は, MD 計算により結晶氷基板上に水蒸気が蒸着する過程を解析し, アモルファス氷表面の多孔質性を示した.

著者ら(Kumagai and Ikeda-Fukazawa, 2017)は, MD 計算によりアモルファス氷表面層の詳細な構造を解析した. 図1に温度 10 K におけるアモルファス氷の表面構造を示す. この図から, アモルファス氷表面は内部に比べて隙間の多い構造であることが分かる. 図2(a)に, 表面からの深さによる密度の変化を示す. ここで, 表面(距離 0 の面)は, 最表面の酸素原子の中心位置と定義した. 図2(a)より, 表面に近づくにつれて平均密度が減少することが分かる.

表面層では, 個々の水分子が形成する水素結合数が減少するため(図2(c)), 水分子の熱振動の振幅が大きくなる. 熱振動の振幅については, 原子変位パラメータ(Atomic displacement parameter: ADP)を指標とすることができる. 図2(b)に示すように, 表面層の ADP 値は内部に比べて高い. このことから, 表面層における密度減少は凹凸構造のみでは説明できず, 水分子の熱振動の振幅の増加に起因したものであると考えられる. 表面層の水分子の平均水素結合数(2.67 本)は液体状態の水の値(温度 283 K で 2.3 本(Stillinger, 1980))に近い. このことから, アモルファス氷の表面層は, 弱い水素結

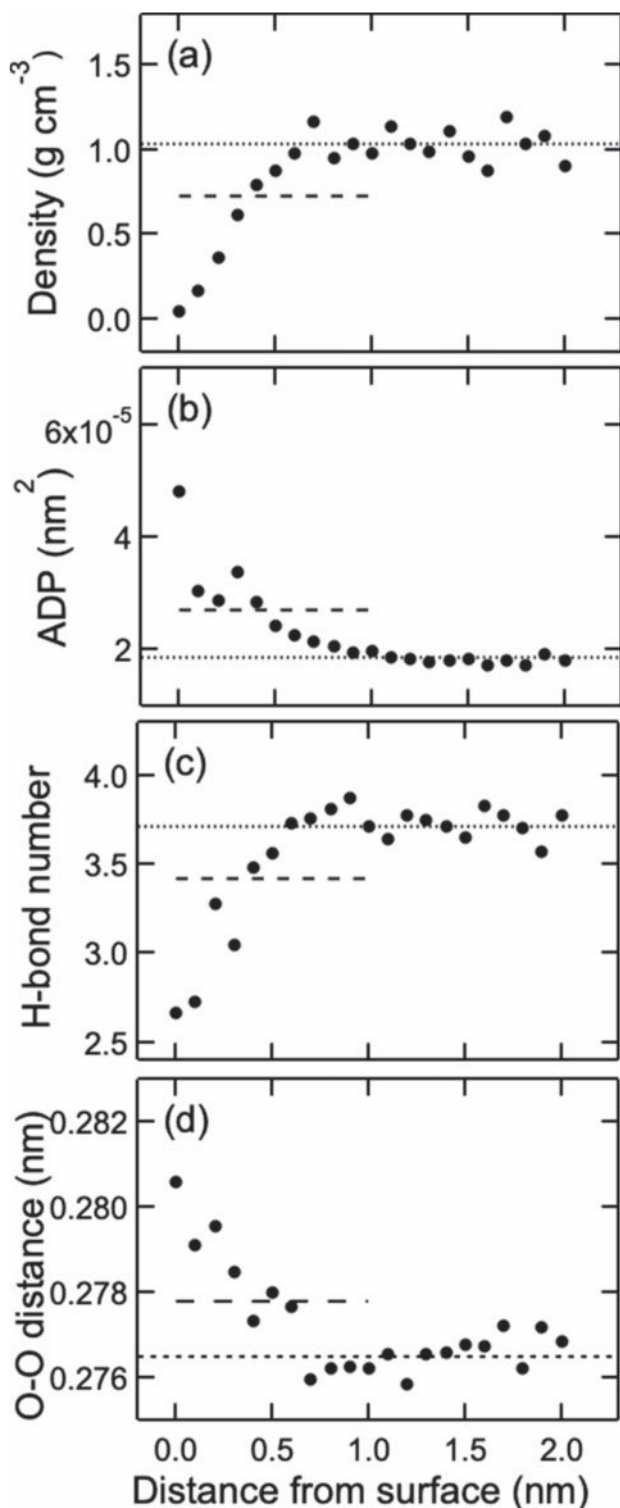


図2：温度 10 K におけるアモルファス氷の (a) 密度，(b) 原子変位パラメータ (ADP)，および (c) 平均水素結合数の表面からの深さ依存性 (Kumagai and Ikeda-Fukazawa (2017) を改変)．点線は結晶内部の値を，破線は表面層（最表面酸素原子から深さ 1.0 nm までの層）の平均値を示す．

合で構成されるネットワーク性の低い状態で，液体の水に近い構造であると考えられる．

4. アモルファス氷におけるプロトンの表面拡散

アモルファス氷表面層は液体に近い状態であるため，原子・分子の吸着や拡散を生じやすく，表面反応の場として機能すると考えられる．アモルファス氷上の表面反応については， H_2 や H_2CO ， CH_3OH ， H_2O 等の生成反応が報告されている (Watanabe and Kouchi, 2008; Hama and Watanabe, 2013)．極低温条件では，水素（プロトン H^+ も含む）以外の表面拡散は非常に遅いため，いずれの反応も水素が他の原子や分子に付加することで進行すると考えられる．従って，表面反応の過程を理解するためには，水素の表面拡散のメカニズムを明らかにすることが不可欠である．

Hama ら (2012) は，アモルファス氷表面における水素原子の吸着サイトについて，ポテンシャルエネルギーの大きさから，(i) very shallow site, (ii) middle site, (iii) deep site の 3 種類に分類し，8–15 K の温度範囲において各サイトに吸着した水素原子の拡散の活性化エネルギーを見積もった．この結果，各サイトの活性化エネルギーは，(i) 1.7 kJ mol^{-1} 以下，(ii) 2.1 kJ mol^{-1} ，(iii) 2.9 kJ mol^{-1} 以上となった．

温度 20 K 以上になると水素原子が昇華するため，UV 照射によって生じたプロトン（水素イオン H^+ ）の表面拡散が表面反応の律速過程となる (Rosenberg et al., 1981; Baggott et al., 2002)．著者ら (Aoki et al., 2019) は，MD 計算によりアモルファス氷表面におけるプロトンの拡散メカニズムを解析した．図 3 に，110 K における吸着プロトンと周囲の水分子のスナップショットを示す．アモルファス氷に吸着したプロトン（図中の赤の球）は，酸素の一つ（図中の緑の球）と共有結合を形成する．計算開始から 40 ps の時点（図 3(a)）では，図中の緑の酸素がヒドロニウムイオン (H_3O^+) の型をとっている．80 ps の時点（図 3(b)）になると，一つの水素が緑の酸素から解離して移動し，隣の酸素（図中の青の球）と新たな共有結合を形成している．このとき，青の酸素が H_3O^+ となり，緑の酸素は H_2O に戻っている．この結果から，プロトンは H_3O^+ の分解と再形成を繰り返すことによりアモルファス表面を移動することが分かる．

図 4 に， H_3O^+ として存在する酸素の中心の軌跡を示す．この図より， H_3O^+ の位置が時間と共に変化していることが確認できる．110 K における H_2O や H_3O^+ の拡散速度は極めて小さいため， H_3O^+ の位置の変化はプロトンの移動に伴う H_3O^+ の分解と再形成に起因したものであると考えられる． H_3O^+ は一定時間構造を保ったまま安定位置で熱振動するが，時折 H_3O^+ から解離したブ

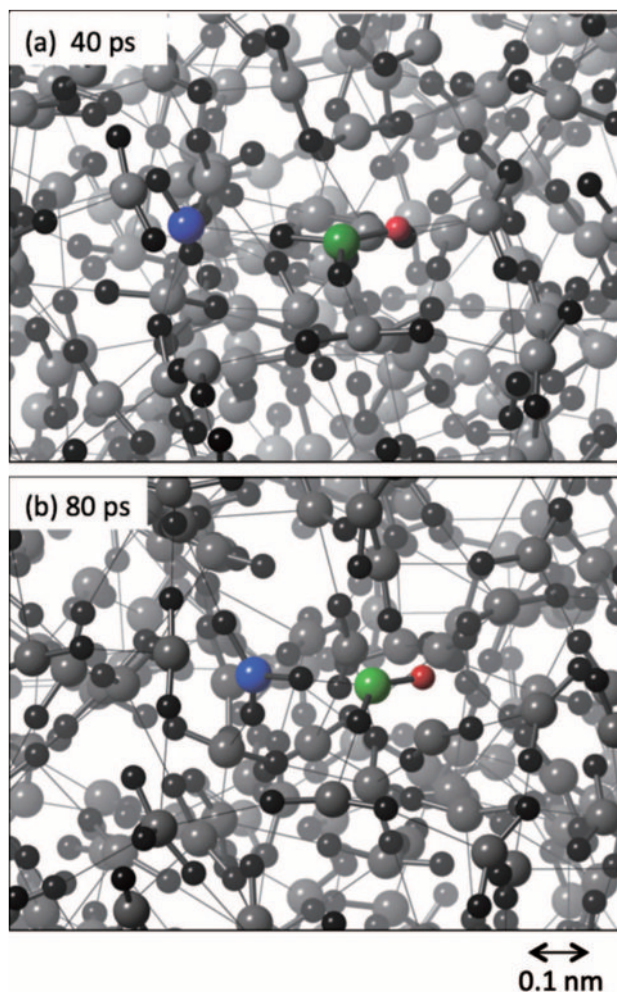


図3：温度 110 K における計算開始から (a) 40 ps 後および (b) 80 ps 後の吸着プロトン周辺構造 (Aoki et al. (2019) を改変)。グレーと黒の球は水分子を構成する酸素と水素を示す。吸着プロトン (赤の球) は、40 ps の時点では緑色でマークした酸素と共有結合してヒドロニウム (H_3O^+) を形成している。80 ps の時点ではプロトンの一つが隣の酸素原子 (青色でマークした原子) に移動し、緑の酸素は H_2O 、青の酸素は H_3O^+ の構造となっている。

ロトンがジャンプし、新たな O 原子を中心とする H_3O^+ を再形成する。ジャンプ頻度 ($1.23 \times 10^{11} \text{s}^{-1}$) を基に 110 K におけるプロトンの拡散係数を算出すると、 $6.37 \times 10^{-9} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ になる。

図5に、ジャンプ頻度を基に求めたプロトンの拡散係数の温度依存性を示す。拡散係数は降温に伴って減少するが、減少率が約 70 K 付近で変化することが確認できる。Arrhenius 式を用いた近似により活性化エネルギーを求めた結果、72 K 以上では 3.83kJ mol^{-1} 、72 K 以下では 1.29kJ mol^{-1} となった。この値は 8–15 K の温度範囲における水素原子の拡散の活性化エネルギー ($1.7\text{--}2.9 \text{kJ mol}^{-1}$ (Hama et al., 2012)) に近い。

図6(a) に示すように、アモルファス氷表面層の密度の増加率は 72 K 付近で僅かに変化する。この温度で熱

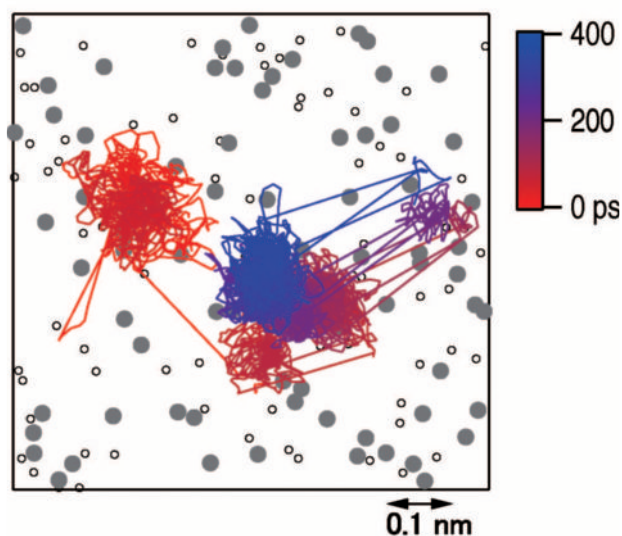


図4：温度 110 K における H_3O^+ を構成する酸素中心の軌跡 (Aoki et al. (2019) を改変)。グレーと白の丸は水分子を構成する酸素と水素を示す。

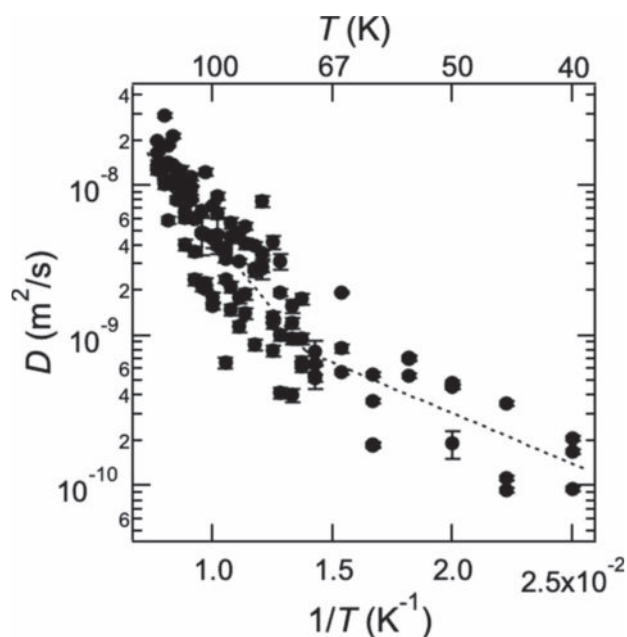


図5：プロトンの拡散係数の温度依存性 (Aoki et al. (2019) を改変)。点線は Arrhenius 式を用いた近似線を示す。

振動の振幅が急激に増加することから (図6(b))、72 K 以上では表面層の水分子の再配向運動が活発になり、表面層の凹凸が減少すると考えられる。このことから、72 K 付近で生じる表面拡散の活性化エネルギーの変化は、表面構造の変化に起因したものであると結論できる。

5. おわりに

アモルファス氷表面は、星間分子雲における分子進化の過程を理解する上での鍵の一つとして注目されている

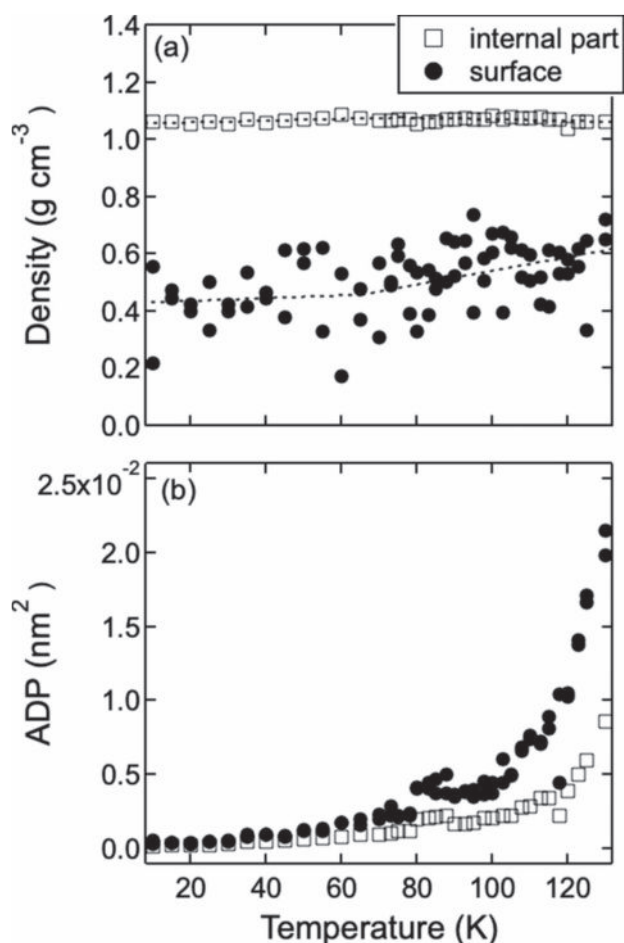


図6: (a) 密度および (b) 原子変位パラメータ (ADP) の温度依存性 (Aoki et al. (2019) を改変). ●は表面の値を, □は内部の値を示す.

が, その構造や物性には未解明な点が多い. その原因のひとつとして, アモルファス氷の表面構造が, 試料の生成法や不純物の存在に非常に敏感なことが挙げられる. 本稿では, 実験では実現の難しい不純物が皆無の状態のアモルファス氷表面の構造について, MD 法を用いた研究を中心に紹介した. MD 計算の成果として, アモルファス氷の表面構造やプロトンの表面拡散のメカニズム等が明らかになってきた. また最近, アモルファス氷生成の基板となるフォルステライトの表面構造 (Nishizawa and Ikeda-Fukazawa, 2019) やフォルステライト-アモルファス氷界面の構造 (Kubo et al., 2018) ついても解き明かされつつある. 今後さらに, 気体分子等の不純物がアモルファス氷の構造と物性に及ぼす影響を調べることにより, 宇宙空間におけるアモルファス氷の機能を解き明かすことが可能になると期待している.

参考文献

- Aoki, M., N. Hara and T. Ikeda-Fukazawa (2019) Surface diffusion of proton in amorphous ice. *Surf. Sci.*, **684**, 58–61.
- Baggett, S. R., K. W. Kolasinski, L. M. A. Perdigo, D. Riedel, Q. M. Guo and R. E. Palmer (2002) Vacuum ultraviolet surface photochemistry of water adsorbed on graphite. *J. Chem. Phys.*, **117**, 6667–6672.
- Brüggeller, P. and E. Mayer (1980) Complete vitrification in pure liquid water and dilute aqueous solutions. *Nature*, **288**, 569–571.
- Buch, V. (1992) Growth and structure of amorphous ice condensates: a computational study. II. *J. Chem. Phys.*, **96**, 3814–3823.
- Ehrenfreund, P. and S. B. Charnley (2000) Organic molecules in the interstellar medium, comets, and meteorites: a voyage from dark clouds to the early earth. *Astron. Astrophys.*, **38**, 427–483.
- Greenberg, J. M. and J. Hage (1990) From interstellar dust to comets - A unification of observational constraints. *Astrophys. J.*, **361**, 260–274.
- Hama, T., K. Kuwahata, N. Watanabe, A. Kouchi, Y. Kimura, T. Chigai and V. Pirronello (2012) The mechanism of surface diffusion of H and D atoms on amorphous solid water: existence of various potential sites. *Astrophys. J.*, **757**, 185.
- Hama, T. and N. Watanabe (2013) Surface processes on interstellar amorphous solid water: adsorption, diffusion, tunneling reactions, and nuclear-spin conversion. *Chem. Rev.*, **113**, 8783–8839.
- Ikeda-Fukazawa, T. (2016) Molecular dynamical investigations for effect on temperature history of forsterite glass. *J. Soc. Inorg. Mat. Jpn.*, **23**, 130–135.
- Jenniskens, P., G. A. Baratta, A. Kouchi, M. S. de Groot, J. M. Greengerg and G. Strazzulla, (1993) Carbon dust formation on interstellar grains. *Astron. Astrophys.*, **273**, 583–600.
- Jenniskens, P., D. F. Blake, M. A. Wilson and A. Pohorille (1995) High-density amorphous ice, the frost on interstellar grains. *Astrophys. J.*, **455**, 389–401.
- Keane, J. V., A. G. G. M. Tielens, A. C. A. Boogert, W. A. Schutte and D. C. B. Whittet (2001) Ice absorption features in the 5–8 μm region toward embedded protostars. *Astron. Astrophys.*, **376**, 254–270.
- Kissel, J. and F. R. Krueger (1987) The organic component in dust from comet Halley as measured by the PUMA mass spectrometer on board Vega 1. *Nature*, **326**, 755–760.
- Kouchi, A. (1990) Evaporation of H_2O -CO ice and its astrophysical implications. *J. Cryst. Growth*, **99**, 1220–1226.
- Kouchi, A., T. Hama, Y. Kimura, H. Hidaka, R. Escribano and N. Watanabe (2016) Matrix sublimation method for the formation of high-density amorphous ice. *Chem. Phys. Lett.*, **658**, 287–292.

- Kubo, A., J. Nishizawa and T. Ikeda-Fukazawa (2018) Effects of H₂O adsorption on surface structure of forsterite glass. *J. Comput. Chem. Jpn.*, **17**, 202–203.
- Kumagai, Y. and T. Ikeda-Fukazawa (2017) Structures of surface and interface of amorphous ice, *Chem. Phys. Lett.*, **678**, 153–158.
- Mayer, E. and R. Pletzer (1986) Astrophysical implications of amorphous ice - a microporous solid. *Nature*, **319**, 298–301.
- Mishima, O., L. D. Calvert and E. Whalley (1984) 'Melting ice' I at 77 K and 10 kbar: a new method of making amorphous solids. *Nature*, **310**, 393–395.
- Narten, A. H., C. G. Venkatesh and S. A. Rice (1976) Diffraction pattern and structure of amorphous solid water at 10 and 77 K. *J. Chem. Phys.*, **64**, 1106–1121.
- Nishizawa J. and T. Ikeda-Fukazawa (2018) Self-diffusion mechanisms of atoms in supercooled liquid of forsterite. *J. Comput. Chem. Jpn.*, **17**, 204–208.
- Nishizawa J. and T. Ikeda-Fukazawa (2019) Surface structures and properties of forsterite in crystalline and glassy states. *Chem. Phys. Lett.*, **714**, 197–201.
- Oro, J. (1961) Comets and the formation of biochemical compounds on the primitive earth. *Nature*, **190**, 389–390.
- Pontoppidan, K. M., E. Dartois, E. F. van Dishoeck and W. F. Thi (2003) Detection of abundant solid methanol toward young low mass stars. *Astron. Astrophys.*, **404**, L17–L20.
- Rosenberg, R. A., V. Rehn, V. O. Jones, A. K. Green, C. C. Parks, G. Loubriel and R. H. Stulen (1981) The photodissociative ionization of amorphous ice. *Chem. Phys. Lett.*, **80**, 488–494.
- Stillinger, F. H. (1980) Water revisited. *Science* **209**, 451–457.
- Watanabe, N. and A. Kouchi (2008) Ice surface reactions: A key to chemical evolution in space. *Prog. Surf. Sci.*, **83**, 439–489.
- Wilson, M. A., A. Pohorille, P. Jenniskens and D. F. Blake (1995) Probing the structure of cometary ice. *Orig. Life Evol. Biosph.*, **25**, 3–19.