HOKKAIDO UNIVERSITY

| | |
|---|---|
| Title | 光刺激脱離-共鳴多光子イオン化法を用いた低温H2O氷表面におけるOHラジカルの挙動に関する研究 |
| Author(s) | 宮﨑, 彩音 |
| Degree Grantor | 北海道大学 |
| Degree Name | 博士(理学) |
| Dissertation Number | 甲第14786号 |
| Issue Date | 2022-03-24 |
| DOI | https://doi.org/10.14943/doctoral.k14786 |
| Doc URL | https://hdl.handle.net/2115/89165 |
| Type | doctoral thesis |
| File Information | Ayane_Miyazaki.pdf |

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

博士学位論文

# 光刺激脱離-共鳴多光子イオン化法を用いた<br>低温 $H_2O$ 氷表面における OH ラジカルの挙動に関する研究

北海道大学大学院 理学院 宇宙理学専攻 宇宙物質科学
宮﨑 彩音

2022 年 3 月

**要旨**

星間空間には，ガスと星間塵から形成された星間分子雲と呼ばれる低温（～10 K）の領域が存在する．星間塵が外部からの紫外線を吸収・散乱するため，星間分子雲内で生成された分子は紫外線の影響を受けにくく，解離を免れて比較的安定して存在することができる．これまでの天文観測により，水分子（$H_2O$）や一酸化炭素（CO）などの始原的な分子から，メタノール（$CH_3OH$）やグリコールアルデヒド（$CH_2OHCHO$）などの有機分子まで検出されている．星間分子雲における分子の生成過程には，気相反応と星間塵が関わる反応が存在する．星間塵上での反応は表面が反応の第三体となって反応熱を逃がすことができるため，グリコールアルデヒド等の気相では生成されにくい複雑な有機分子（Complex Organic Molecules: COMs）の生成において重要な役割を果たすと考えられている． 特に，星間塵表面におけるラジカル同士の反応は反応の活性化障壁がない（あるいは非常に低い）ため，COMs などの分子を効率的に生成できる反応過程として注目を集めている．星間塵は，ケイ酸塩や炭素系からなる固体微粒子が $H_2O$ を主成分としたアモルファス氷をまとった構造をしている．10 K 程度の低温下では，星間塵表面のラジカルは，氷の光分解や気相からの吸着によって蓄積される．その後，星形成などに伴う温度の上昇により，ラジカルは動きだし反応に至る．したがって，星間塵におけるラジカル同士の反応過程を明らかにするには，星間塵 $H_2O$ 氷表面におけるラジカルの振る舞い，化学・物理的な性質に関する情報が必要となる．

本研究は，星間分子の生成過程において重要な役割を果たす星間塵表面におけるラジカルの化学・物理的な性質を調べるため，氷表面ラジカルを直接検出する手法の開発を行った．さらに，開発した手法を用いて氷表面に存在する OH ラジカルの吸着状態および熱的拡散について調べ，$H_2O$ 氷表面における OH ラジカルの熱的拡散の活性化エネルギーを決定した．本研究の研究対象を OH ラジカルとした理由は，OH ラジカルが $H_2O$ 氷と水素結合を持つため表面に強く吸着すると予想でき，OH ラジカルが検出できる手法ならば他のラジカル種にも適用できる可能性が高いと考えたためである．また，OH ラジカルは星間塵において水素原子と酸素原子の反応や $H_2O$ 氷の光分解などによって生成されるため，さまざまな温度環境下で比較的多量に星間塵表面に存在するはずである．したがって，OH ラジカルはさまざまな星間分子の生成過程に影響を及ぼしていると考えられ，その化学・物理的な性質は星間分子の生成過程を解明するうえで非常に重要である．

第 1 章では，星間分子雲や星間分子の生成過程について説明した後，これまでの星間分子の生成過程に関する実験的研究について述べ，本研究の必要性について言及する．第 2 章では，本研究で開発した光刺激脱離－共鳴多光子イオン化法（PSD-REMPI 法）に用いた実験手法の原理を述べ，実際に開発・使用した実験装置の全体像と実験手順を示す．第 3 章では，PSD-REMPI 法で氷表面 OH ラジカルが適切に検出できているか実験的に確かめた成果を述べる．また，実験的に得られた OH ラジカルの氷表面における吸着状態や脱離メカニズムの示唆についても言及する．さらに，量子化学計算を用いて得られた $H_2O$ 氷表面に

存在するさまざまな吸着サイトにおける OH ラジカルの吸着エネルギーと，実験により得られた結果を比較し考察を行った．第 4 章では，OH ラジカルの $H_2O$ 氷表面における拡散の活性化エネルギーを定めるために実施した実験とその結果，得られた活性化エネルギーについて述べる．第 5 章では，本研究について総括した．

従来の実験手法である赤外分光法や昇温脱離法では氷表面ラジカルを高感度に検出することは難しく，氷表面におけるラジカルの化学・物理的な性質を調べることは困難であった．そのため本研究では，氷表面に存在するラジカルを非熱的・非破壊的に表面から気相へと脱離させることができる光刺激脱離法と，気相に存在する分子種を選択的にイオン化して高感度に検出できる共鳴多光子イオン化法を組み合わせた PSD-REMPI 法を用いた．この手法は氷表面に存在する水素原子を検出するために開発された手法であり，氷表面 OH ラジカルに適用できるかは明らかではなかった．そのため，装置の改良などを重ねながら氷表面 OH ラジカルを安定して検出できるように，手法の開発をおこなった．

開発した手法を用いて氷表面 OH ラジカルを測定すると，異なる並進エネルギーを持つ 2 種類の OH ラジカルが検出された．並進エネルギーは氷表面における吸着状態や表面からの脱離メカニズムによって変化するため，2 種類の OH ラジカルの吸着状態や脱離メカニズムをさまざまな測定を行うことで実験的に調べた．その結果，並進エネルギーの低い成分は氷表面に弱く吸着し，基板からのフォノン伝達を介した脱離過程によって表面から脱離していることがわかった．一方で、並進エネルギーの高い成分は氷表面に強く吸着し，532 nm（2.3 eV）の 1 光子吸収により引き起こされる光化学プロセスによって表面から脱離していることが示唆された．しかしながら、気相の OH ラジカルや H2O 氷は 532 nm（2.3 eV）を吸収せず，その光化学プロセスについて実験的に迫ることは困難であった．光化学プロセスによる脱離メカニズムについて考察を深めるため，量子化学計算によって得られた $H_2O$ 氷表面に存在する OH ラジカルの吸着サイトや吸着エネルギーと実験結果を比較した．その結果，表面 $H_2O$ 分子との間に 3 本の水素結合を持ち氷表面に最も強く吸着する OH ラジカルは 532 nm（2.3 eV）を 1 光子吸収して励起状態になり，表面からの解離チャンネルに移るという脱離過程が提案された．これまで，星間塵表面からの原子・分子の脱離過程には可視光による脱離過程は考えられていなかったため，今回の発見により考慮する必要性があることが明らかとなった．

表面における拡散過程は，さまざまな吸着サイトを移動する必要があり，最も強い吸着サイトで律速される．本研究では，高い並進エネルギーを持つ氷表面に最も強く吸着した OH ラジカルを測定することで，実験的に初めて $H_2O$ 氷表面における OH ラジカルの拡散の活性化エネルギーを $0.13 \pm 0.01$ eV と定めた．今後は，他のラジカル種に関して本研究と同様の手順で実験を行い，拡散の活性化エネルギーを実験的に定めることで，複数の生成過程が競合する COMs のような分子の生成過程を明らかになっていくであろう．

本研究の成果および開発した PSD-REMPI 法により，氷表面ラジカルの化学・物理的な性質に関する研究が進み，星間化学分野において更なる進展が見られることを期待する．

目次

**第 1 章　序論 ..... 1**

1.1 はじめに ..... 1

1.2 研究背景 ..... 1

1.2.1 星間分子と星間分子雲 ..... 1

1.2.2 星間分子の生成と星間塵 ..... 4

1.2.3 極低温における星間塵が関わる分子生成反応の実験的研究 ..... 10

1.2.4 星間複雑有機分子：Complex Organic Molecules（COMs） ..... 11

1.2.5 熱的な拡散 ..... 12

1.2.6 氷表面に存在するラジカルに関する実験手法開発の必要性 ..... 13

1.2.7 吸着 ..... 14

1.2.8 OH ラジカル ..... 14

1.3 研究目的 ..... 15

**第 2 章　実験原理および実験手法 ..... 17**

2.1 はじめに ..... 17

2.2 実験原理 ..... 17

2.2.1 光刺激脱離（PSD）法 ..... 17

2.2.2 共鳴多光子イオン化（REMPI）法 ..... 18

2.2.3 飛行時間型質量分析 ..... 19

2.2.4 PSD-REMPI 法 ..... 20

2.2.5 PGOPHER ..... 21

2.2.6 赤外分光法 ..... 21

2.3 実験装置 ..... 22

2.3.1 実験装置の全体像 ..... 22

2.3.2 メインチャンバー ..... 25

2.3.3 赤外分光装置 ..... 25

2.3.4 PSD-REMPI システム ..... 25

2.3.5 飛行時間型質量分析計 ..... 26

2.3.6 検出用チャンバー ..... 26

2.4 実験手法 ..... 27

2.4.1 実験手順 ..... 27

2.4.2 各測定法 ..... 28

**第 3 章　OH ラジカルの検出とその脱離メカニズム ..... 30**

3.1 はじめに ..... 30

3.2 実験装置の改良 ..... 30

3.3 PSD-REMPI 法による実験の結果と考察 ..... 31
3.3.1 OH ラジカルの検出および回転スペクトル ..... 31
3.3.2 OH ラジカルの氷表面存在量 ..... 37
3.3.3 PSD-REMPI 法の検出感度 ..... 38
3.3.4 REMPI レーザー強度に対する OH ラジカルのシグナル強度 ..... 38
3.3.5 OH ラジカルの並進速度分布 ..... 40
3.3.6 氷の厚さ依存性 ..... 44
3.3.7 PSD レーザー強度に対する OH ラジカル検出量の依存性 ..... 46
3.3.8 紫外光照射中と照射後の Delay time スペクトル測定結果 ..... 48
3.3.9 氷表面から脱離した $H_2O$ の検出 ..... 50
3.3.10 金属基板が関わる光プロセス ..... 51
3.3.11 サファイア基板を用いた実験 ..... 54
3.4 $H_2O$ 氷上の OH ラジカルの挙動についての量子化学計算の結果と考察 ..... 56
3.4.1 $H_2O$ 氷のクラスターモデル ..... 56
3.4.2 氷表面 OH ラジカルの吸着サイトと結合エネルギー ..... 57
3.4.3 OH ラジカルの A-X 遷移励起 ..... 58
3.4.4 氷表面 OH ラジカルの 1 光子吸収による脱離過程 ..... 60
3.5 氷表面ラジカル検出法としての PSD-REMPI 法の有効性の検討 ..... 62
3.6 氷表面 OH ラジカルの吸着状態と表面からの脱離メカニズムの検討 ..... 64
3.7 結論 ..... 65
**第 4 章　氷表面における OH ラジカルの拡散過程 ..... 66**
4.1 はじめに ..... 66
4.2 $H_2O$ 氷の温度に対する氷表面 OH ラジカル存在量の変化 ..... 68
4.3 氷表面における OH ラジカルの拡散の活性化エネルギー ..... 70
4.3.1 定常状態での OH ラジカル存在量の氷の温度依存性 ..... 70
4.3.2 紫外光照射後の時間変化 ..... 75
4.4 OH ラジカルの表面拡散による $H_2O_2$ 生成に関する実験と考察 ..... 80
4.4.1 実験手法 ..... 80
4.4.2 $H_2O_2$ 由来の OH ラジカルの検出とその回転スペクトル ..... 81
4.4.3 $H_2O$ 氷の温度に対する $H_2O_2$ 由来の OH ラジカルのシグナル強度の変化 ..... 82
4.5 氷表面 OH ラジカルの熱的な拡散の活性化エネルギーに関する検討 ..... 88
4.6 星間化学へのインプリケーション ..... 89
4.7 結論 ..... 91
**第 5 章　総括 ..... 93**

参考文献.....96
謝辞 .....104

## 表 一覧


| | タイトル | p |
|---|---|---|
| 表 1.1 | 星間空間における主要な元素の存在量比 | 3 |
| 表 1.2 | 星間分子雲における主要な分子種の存在量比 | 3 |
| 表 1.3 | 星間塵に存在する主要な固相分子と $H_2O$ 存在量[%]に対する各分子の存在比 | 8 |
| 表 1.4 | 物理吸着および化学吸着の化学物理的特長 | 14 |
| 表 4.1 | 化学進化モデルで使用されていた表面拡散の活性化エネルギー値との比較 | 89 |


## 図　一覧


| | タイトル | p |
|---|---|---|
| 図 1.1 | 星間分子雲から太陽系までの進化過程のイメージ | 4 |
| 図 1.2 | 星間塵表面反応の模式図 | 6 |
| 図 1.3 | 星間塵の模式図 | 6 |
| 図 1.4 | 表 1.3 に示した低質量原始星周辺で観測された氷マントルの組成 | 9 |
| 図 1.5 | 星間塵表面が関わる反応機構のイメージ | 10 |
| 図 2.1 | 多光子イオン化過程における吸収過程の模式図<br>(1)非共鳴多光子イオン化　(2)共鳴多光子イオン化（(2+1）REMPI） | 18 |
| 図 2.2 | OH ラジカルの（2＋1）REMPI　$D^2\Sigma^- \leftarrow X^2\Pi$遷移 | 19 |
| 図 2.3 | 飛行時間型質量分析の模式図 | 19 |
| 図 2.4 | PSD-REMPI 法のタイミングチャートと実験の模式図 | 21 |
| 図 2.5 | 実験装置の写真 | 22 |
| 図 2.6 | 横から見たときの装置全体の概略（断面）図 | 23 |

| | | |
|---|---|---|
| 図 2.7 | 上から見たときの装置全体の概略（断面）図 | 24 |
| 図 2.8 | QP ディフレクターの概略図 | 26 |
| 図 2.9 | 本研究の PSD-REMPI 法のタイミングチャートと実験の模式図 | 28 |
| 図 3.1 | 上：基板温度 70 K での実験で得られた OH ラジカルの回転スペクトルと，下：回転温度 140 K（70, 120, 200, 300 K）としたときの *PGOPHER* によるシミュレーションスペクトルの比較 | 33 |
| 図 3.2 | 上：紫外光照射前の $H_2O$ 氷において基板温度 70 K の実験で得られた $H_2O$ の回転スペクトル，真ん中：紫外光照射前の $H_2O$ 氷において基板温度 70 K の実験で得られた $H_2O$ の回転スペクトル，下：回転温度 140 K としたときの *PGOPHER* によるシミュレーションスペクトル | 34 |
| 図 3.3 | 氷の温度 10 K，70 K，100 K における OH ラジカルの回転スペクトル | 36 |
| 図 3.4 | 紫外光照射時間が 10 秒間と短い場合（緑色のプロット）と，1 時間照射して定常状態になった後で紫外光照射を止めた場合（黒色のプロット）の紫外光照射を止めた後の経過時間による OH ラジカル検出量 | 38 |
| 図 3.5 | REMPI レーザー強度に対する OH ラジカルのシグナル強度の変化 | 39 |
| 図 3.6 | 紫外光照射時間による Delay time スペクトルの変化 | 41 |
| 図 3.7 | 紫外光照射時間による OH ラジカルのシグナル強度の変化 | 42 |
| 図 3.8 | OH ラジカルの Delay time スペクトル．黒い線は実験で得られたスペクトル（5 プロットの隣接平均法で信号処理済み） | 44 |
| 図 3.9 | 各成分の氷の厚さに対するシグナル強度の積分値 | 46 |
| 図 3.10 | 基板からのフォノン伝達による脱離と氷表面における光化学プロセスによる脱離のイメージ | 46 |
| 図 3.11 | 各成分の PSD レーザー強度に対するシグナル強度の積分値 | 48 |
| 図 3.12 | 紫外光照射中・照射後の測定のタイミングチャート | 49 |
| 図 3.13 | 紫外光照射中・照射後の OH ラジカルの Delay time スペクトルの変化 | 50 |
| 図 3.14 | $H_2O$ 氷表面から脱離した $H_2O$ 分子の Delay time スペクトル | 51 |
| 図 3.15 | 紫外光照射後経過時間による OH ラジカルのシグナル強度の変化 | 53 |

| | | |
|---|---|---|
| 図 3.16 | (a)サファイア基板の構造の模式図<br>(b)サファイア基板を用いた実験で得られた Delay time スペクトル | 54 |
| 図 3.17 | サファイア基板を用いた実験で得られた結果<br>(a)氷の厚さに対するシグナル強度の積分値<br>(b) PSD レーザー強度に対するシグナル強度の積分値 | 55 |
| 図 3.18 | $H_2O$ 氷のクラスターモデルの構造 | 57 |
| 図 3.19 | 各吸着サイトにおける吸着エネルギーに対する A-X 遷移波長のプロット | 59 |
| 図 3.20 | 各吸着サイトにおける A-X 遷移の励起波長の計算結果に対して，選択した密度汎関数と量子化学計算（QM）で取り扱った分子数が与える影響 | 60 |
| 図 3.21 | 量子化学計算によって提案された OH ラジカルの脱離メカニズ | 62 |
| 図 4 .1 | 表面拡散のイメージ | 68 |
| 図 4 .2 | $H_2O$ 氷の温度に対する OH ラジカルのシグナル強度の変化 | 69 |
| 図 4 .3 | 各温度における定常状態での OH ラジカルのシグナル強度 | 70 |
| 図 4 .4 | OH ラジカルの熱脱離を仮定したアレニウス型のプロット | 73 |
| 図 4 .5 | OH ラジカル同士の再結合反応を仮定したアレニウス型のプロット | 75 |
| 図 4 .6 | 紫外光照射後の経過時間によるシグナル強度の変化 | 76 |
| 図 4 .7 | OH ラジカル同士の再結合反応を仮定した(4-20)式に基づいたプロット | 78 |
| 図 4 .8 | (4-21)式に基づいたアレニウス型のプロット | 79 |
| 図 4 .9 | 上: 200 nm のレーザーを用いて得られた回転スペクトルと<br>下: 回転温度 250 K としたときの *PGOPHER* によるシミュレーションスペクトル | 82 |
| 図 4 .10 | 200 nm のレーザーを用いた氷の温度に対するシグナル強度 | 83 |
| 図 4 .11 | 短時間紫外光照射における 200 nm のレーザーを用いた氷の温度に対するシグナル強度 | 84 |
| 図 4 .12 | 短時間紫外光照射における 200 nm のレーザー（15 μJ $pulse^{-1}$）を用いた氷の温度に対するシグナル強度 | 85 |
| 図 4 .13 | 異なる温度における短時間紫外光照射による 200 nm のレーザーを用いた氷の温度に対するシグナル強度 | 87 |

| | | |
|---|---|---|
| 図 4 .14 | 各温度環境下において星間塵表面での拡散距離，あるいは 100 nm を拡散する時間 | 91 |

# 第 1 章　序論

## 1.1 はじめに

星と星の間の空間は星間空間と呼ばれており，この星間空間には，さまざまな原子・分子が存在することが天文観測により発見されている．本研究は，星間空間における分子の生成過程として重要な役割を果たすと考えられている星間塵が関わる反応過程についての理解を深めるため，氷表面に存在するラジカルを検出する手法の開発を目指した．また開発した手法を用いて，$H_2O$ 氷表面における OH ラジカルの熱的な拡散過程について調べる実験も試みた．

本章では，さまざまな星間分子が存在する領域である星間分子雲について述べた後，星間分子の生成過程と，そこで大きな役割を果たす星間塵について説明する．さらに，これまでの星間分子の生成過程に関する実験的研究と，近年さまざまな星間空間で見つかっている複雑な有機分子（Complex Organic Molecules: COMs）について説明し，本研究の必要性について言及する．また，本研究の研究対象である OH ラジカルについても述べ，本研究の意義を明らかにする．

## 1.2 研究背景

### 1.2.1 星間分子と星間分子雲

星間空間に存在する分子を星間分子と呼ぶ. 星間分子の発見は 1930 年代までさかのぼり，ウィルソン山天文台の光学望遠鏡で CH と CN，ヤーキス天文台の光学望遠鏡で $CH^+$による紫外線の吸収が見つかったことが始まりである．[1,2] また，1930 年代前半にカール・ジャンスキーが宇宙からの電波を発見し，これが電波天文学の始まるきっかけとなった．[3] 電波望遠鏡は光学望遠鏡と異なり，光が透過しない密度が高い星間空間を観測することができる．そのため，電波望遠鏡を用いることで光学望遠鏡では困難であった密度が高い星間空間の化学・物理的性質を調べることが可能となった．[4] 電波望遠鏡で初めて発見された星間分子は 1963 年の OH ラジカルであり，1969 年には $NH_3$ と $H_2O$ も検出された．[5, 6, 7] その後はほぼ毎年，新しい分子が検出され続けており，現在 250 種類以上の分子が星間空間に存在することが調べられている．[8] これらの星間分子は，$H_2$ や CO などの始原的な分子から，$C_7H$ や $C_{60}$ などの有機分子，$HCO^+$や $C_6H^-$などのイオン種，OH などのフリーラジカルまで発見されており，地球の環境下では反応性が高く寿命が短い不安定な分子も多種存在している．[8, 9]

星間空間には宇宙線と呼ばれる高いエネルギーを持つ陽子や電子，重元素原子核などの粒子や電磁放射線，恒星からの紫外線，星間微粒子から放射される赤外線などの光子が存在する．宇宙線や紫外線の多くは分子を解離するエネルギーを持つため，これらが十分に照射される環境下では星間分子は安定に存在できず，たとえ分子が生成されても速やかに原子

に解離してしまう．[9,10] そのため，星間空間に存在する宇宙線や紫外線の照射を阻害する物質の密度（主に星間塵と呼ばれる微粒子）の違いにより，原子や分子が宇宙線や紫外光から受ける影響は大きく異なる．その結果，ガスや星間塵の密度の違いは，原子や分子の存在比の違いなどの環境の変化を生む．[10,11] 星間空間に存在する主要な元素の存在量比を，表 1 .1 に示す．[12,13,14] これらの主要な元素を出発点として，星間分子の生成は始まる．

多くの星間分子は，星間分子雲（molecular cloud）と呼ばれる領域で検出されている．星間分子雲とは，ガスと星間塵からなる星間空間において比較的密度の高い領域であり，dense cloud あるいは dense molecular cloud とも呼ばれている．[10,11] 主成分は水素分子ガスで，星間分子雲とされる領域における水素分子のガス密度や温度の定義には幅があるが，一般的には水素分子のガス密度が $10^4$（よく見られる定義の幅：$10^2-10^6$）molecules $cm^{-3}$ 程度，温度は 10（10－100）K 程度である．[10,12] 星間塵の存在量は水素分子ガスとの質量比にして 1%程度，数密度としては水素分子ガス×$10^{-12}$ $cm^{-3}$ 程度であるが，この塵により外部からの紫外線は分子雲の表層で吸収，散乱される．そのおかげで星の無い分子雲内部は，外部からの紫外線による分子の光解離が抑制され，分子が比較的安定に存在できる．一方で宇宙線は分子雲内部まで届くので，中心部のガスを電離することができる．宇宙線による水素分子の励起・電離過程は，分子雲内部における紫外線と電子の貴重な発生源となっている．[9] 星間分子雲において存在が確認されている主要な分子種の存在量比を表 1.2 に示す．[12,15] 水素分子の存在量は他の分子種と比較すると圧倒的に多く，星間分子雲において 2 番目に多い分子種である CO でも，その存在量は水素分子の 1 万分の 1 程度である．

表 1.1　星間空間における主要な元素の存在量比.（H原子の存在量を 1 とする）[12]

| 原子種 | 存在量比（/[H]） |
|---|---|
| H | 1 |
| He | $1\times10^{-1}$ |
| C | $2\times10^{-4}$ |
| N | $7\times10^{-5}$ |
| O | $5\times10^{-4}$ |
| Mg | $3\times10^{-5}$ |
| Si | $2\times10^{-5}$ |
| S | $1\times10^{-5}$ |
| Ca | $2\times10^{-6}$ |
| Ti | $7\times10^{-8}$ |
| Cr | $3\times10^{-7}$ |
| Fe | $3\times10^{-5}$ |
| Ni | $1\times10^{-6}$ |

表 1.2　星間分子雲における主要な分子種の存在量比.（$H_2$ 分子の存在量を 1 とする）[12]

| 分子種 | 存在量比（/[$H_2$]） |
|---|---|
| $H_2$ | 1 |
| CO | $8\times10^{-5}$ |
| $O_2$ | $<3\times10^{-6}$ |
| OH | $3\times10^{-7}$ |
| $H_2O$ | $<7\times10^{-8}$ |
| $C_2$ | $5\times10^{-8}$ |
| CN | $3\times10^{-8}$ |
| CH | $2\times10^{-8}$ |
| $C_4H$ | $2\times10^{-8}$ |
| $NH_3$ | $2\times10^{-8}$ |
| $H_2CO$ | $2\times10^{-8}$ |
| CS | $1\times10^{-8}$ |
| SO | $5\times10^{-9}$ |
| $CH_3OH$ | $2\times10^{-9}$ |
| HCOOH | $<2\times10^{-10}$ |

また，星間分子雲は星形成の始まりの場である．分子雲内部に形成されたより高密度の領域は分子雲コアと呼ばれ，星形成の直接的な母体と考えられている．分子雲コアで自己重力による収縮が進むと原始星が誕生し，原始星の周囲には原始星円盤ができる．原始星は周囲からガスが降り積もり，100 万年程度の年月をかけて質量が増加し成長が進む．その後，1000 万年程度をかけてゆっくりと収縮を続け，内部の温度を上げていく．最終的に水素の核融合反応に必要なおよそ $10^7$ K に達して主系列星となる．また原始星円盤の円盤部分のガスと塵から原始惑星系円盤が形成され，この円盤から惑星が形成されると考えられている．[9] 星間分子雲から太陽系までの進化過程を簡単に模擬したものを図 1.1 に示す．

星間分子の生成過程を明らかにすることは，星間分子雲における原子から分子そして複雑な分子が形成されていく過程である化学進化を解明するために必要不可欠である．さらに，星間分子雲の原子や分子，塵を材料として誕生する星の起源や我々が暮らす太陽系の物質起源を研究するうえでも極めて重要である．

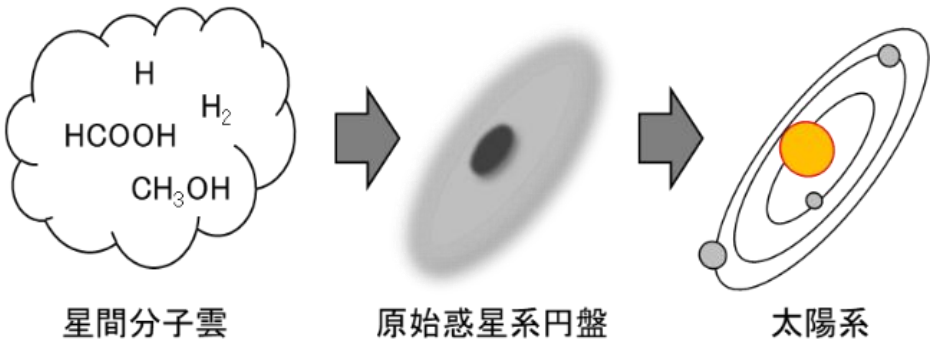


図 1.1 星間分子雲から太陽系までの進化過程のイメージ.
星間分子雲で生成した分子が太陽系物質の原材料になっている.

### 1.2.2 星間分子の生成と星間塵

星間分子雲は 10 K 程度の極低温であるため, 高い活性化障壁を持つ反応は進行しにくい. そのため, 星間分子の生成過程に関する研究が始まった当時は, まず気相におけるイオン－分子反応に注目が集まった. 気相におけるイオン－分子反応の反応過程について説明する. イオンが中性分子に接近すると, イオンによる電場で分子が分極して双極子モーメントが誘起される. この双極子モーメントが誘起された分子とイオンの間に働く引力ポテンシャルは, 中性分子同士に働く引力ポテンシャルよりも遠距離まで及ぶため, 双極子モーメントが誘起された分子とイオンの衝突断面積は大きくなる. さらに, イオン－分子反応の反応速度定数は温度に依存しないため極低温である星間分子雲において非常に有利であり, イオン－分子反応は星間分子の反応過程において重要な役割を果たす. [9, 16, 17]

星間分子雲内におけるイオンの形成過程は, 宇宙線陽子による水素分子の電離過程から始まる.

$$H_2 + (\text{宇宙線陽子}) \rightarrow H_2^+ + e^- \quad (1\text{-}1)$$

$$\rightarrow H^+ + H + e^- \quad (1\text{-}2)$$

水素分子の電離によって生じた $H_2^+$イオンは周囲の水素分子とただちに反応する.

$$H_2^+ + H_2 \rightarrow H_3^+ + H \quad (1\text{-}3)$$

$H_3^+$イオンはこれ以上水素分子とは反応せず, 水素の陽子親和力よりも大きな陽子親和力を持つ A という分子（あるいは原子）と, 以下の陽子移動反応を起こす.

$$H_3^+ + A \rightarrow AH^+ + H_2 \quad (1\text{-}4)$$

$$AH^+ + B \rightarrow AB^+ + H \quad (1\text{-}5)$$

$H_3^+$イオンからの陽子移動により, 形成された $AH^+$イオンは B という分子（あるいは原

子）と反応してより大きな $AB^+$ イオンを形成する．このように $H_3^+$ イオンをスタートとした分子形成過程を $H_3^+$ 化学という．

イオン－分子反応の具体例として，$H_2O$ 分子の生成過程を説明する．この生成過程は $H_3^+$ イオンと酸素原子との反応から始まり，以下のような一連の反応過程で進行する．

$$H_3^+ + O \rightarrow OH^+ + H_2 \quad (1\text{-}6)$$

$$OH^+ + H_2 \rightarrow OH_2^+ + H \quad (1\text{-}7)$$

$$OH_2^+ + H \rightarrow OH_3^+ + H \quad (1\text{-}8)$$

$$OH_3^+ + e^- \rightarrow H_2O + H \quad (1\text{-}9)$$

$$\rightarrow OH + 2H \quad (1\text{-}10)$$

$$\rightarrow OH + H_2 \quad (1\text{-}11)$$

$OH_3^+$ はアンモニア（$NH_3$）と同じ電子構造を持つ安定なイオンであるため，水素分子との反応は進行しない．したがって(1-9)の反応のように，$OH_3^+$ は電子と再結合して $H_2O$ を生成する．[9,13]

イオン－分子反応を組み込んだ星間分子雲における分子生成過程のシミュレーションモデルは，観測で確認された比較的単純な多くの気相分子の存在を説明できる．[16,17,18,19,20,21] しかしながら，最も存在量の高い水素分子はイオン－分子反応などの気相反応ではその生成過程を説明できず，星間塵が関わる反応過程の必要性が認識されていた．[9,12,22,23,24,25] 希薄な領域から星間分子雲へと天体が進化する際には，水素原子から水素分子が形成される必要がある．しかしながら，気相において水素原子同士が衝突し水素分子を形成しようとしても，結合を安定化するために発生するエネルギーを外部に逃がすことができないため，水素原子のまま離れていく．したがって，気相における基底状態の 2 つの水素原子衝突では水素分子は生成されない．そのため，水素分子の主な生成過程は気相反応ではなく星間塵表面反応であると考えられ，近年になってようやく実験でも確かめられた．[12,24,25]

星間塵表面反応は，低温の塵表面に吸着した原子や分子が塵表面という限られた空間に長時間とどまるため，衝突頻度や相互作用の時間が長くなることで反応する確率が飛躍的に高くなる．また星間塵表面反応は一種の 3 体衝突反応とみなせるので，反応で生じた余剰エネルギーを星間塵表面が逃がすことができ，例えば水素原子同士が衝突した場合，水素分子を生成する反応過程が効率的に進行する．[9,12,24] この反応のように星間塵が第 3 体として働く反応過程のイメージを図 1.2 に示す．

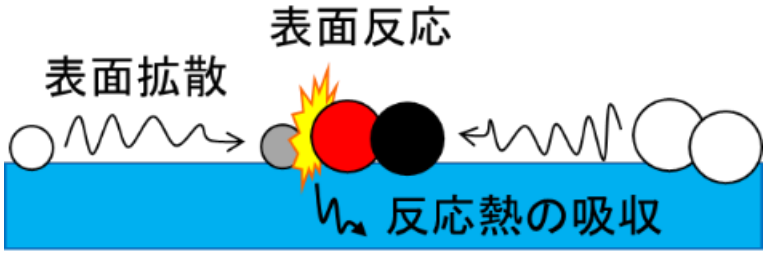


図 1.2　星間塵表面反応の模式図．原子・分子が表面を拡散，他の反応物と出会い，反応が進行する．反応熱は星間塵に逃がすことができる．

星間塵は星間空間に存在する1 $\mu$ m以下のケイ酸塩（$MgSiO_4$など）や炭素系からなる固体微粒子である．星間塵は外部からの可視光をはじめとする星の光を吸収して赤外線を放射するほか，紫外線を吸収することにより電子を放出して星間ガスを暖めたりもする．また，星間塵表面が触媒となり星間分子の生成過程を促進するなど，星間分子雲の化学進化においてさまざまな役割を果たしている．星間分子雲の典型的な温度である10 Kでは星間塵表面に気相から原子や分子が吸着する．そして，水素原子，酸素原子の吸着過程に伴い星間塵表面には氷が形成され，この氷の層を氷マントルと呼ぶ．星間塵は鉱物のコアに氷がまとった図1.3のような構造を持つ．

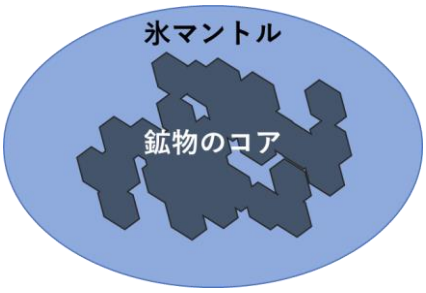


図1.3　星間塵の模式図．星間分子雲形成とともに氷マントルが形成されていく．

星間塵表面への原子，分子の吸着は，星間分子雲の形成すなわちガスの密度が高くなるにつれて，星間塵表面への原子や分子の衝突が増加することによって進行する．つまり，星間分子雲形成前の状態である気相が原子によって占められている表1.1のような環境で，星間塵への吸着過程がスタートすることになる．星間空間で最も存在量の多い水素原子は化学反応を起こさないヘリウムを除き，星間塵表面に吸着した酸素，炭素，窒素原子と反応する．この水素原子の付加反応により，星間塵表面には$H_2O$，$CH_4$，$NH_3$やその中間体

であるOHや$CH_3$を含む氷が形成され，氷マントルへと成長していく．また気相において生成されやすく，水素分子に次いで2番目に存在量が多い分子であるCOはそのまま星間塵に吸着し，水素原子の付加反応により，$H_2CO$や$CH_3OH$を形成する．[12] COから$H_2CO$や$CH_3OH$が形成されることは実験的に明らかになっており，その反応過程を(1－12)に示す．[26]

$$CO \xrightarrow{H} HCO \xrightarrow{H} H_2CO \xrightarrow{H} CH_3O(CH_2OH) \xrightarrow{H} CH_3OH \qquad (1\text{-}12)$$

氷マントルの構造や組成に関しては赤外線吸収分光法による天文観測で調べられており，星間塵にさまざまな分子が固体として存在していることが明らかとなっている．[13-16] 表1.3に観測により検出された固相分子とその存在比を示す．[14-17] また，氷マントルの組成は，異なる分子雲や同じ密度の分子雲の中に存在する異なる原始星の周囲などでは大きく異なることがあることがわかっている．一方で，氷マントルの組成における一般的な傾向があることもわかってきた．まず，気相における酸素原子の存在量の高さから氷マントルの主成分は$H_2O$となり，星間塵表面には$H_2O$氷が数十分子層の厚みで存在していると考えられている．[18] 次いでCOや$CO_2$が存在し，$CH_3OH$，$CH_4$，$NH_3$も氷に含まれている．図1.4は表1.3に示した太陽型の原始星となる低質量原始星周辺の観測結果から得られた氷マントルの組成を棒グラフにしている．棒グラフの値は検出値の中央値，エラーバーは観測結果の全存在量における最大値と最小値を示している．[27]

表 1.3　星間塵に存在する主要な固相分子と $H_2O$ 存在量[%]に対する各分子の存在比 [28]

| 観測領域 | 大質量原始星周辺 | 低質量原始星周辺 | BG Stars*（分子雲） | 彗星 |
|---|---|---|---|---|
| 同定されている分子種 | | | | |
| $H_2O$ | 100 | 100 | 100 | 100 |
| CO | $7^{15}_{4}$(7) | $21^{35}_{12}$ (18) | $25^{43}_{20}$ | Nd |
| | 3－26 | (<3)－85 | 9-67 | 0.4-30 |
| $CO_2$ | $19^{25}_{12}$ | $28^{37}_{23}$ | $26^{39}_{18}$ | $15^{24}_{10}$ |
| | 11－27 | 12-50 | 14-43 | 4-30 |
| $CH_3OH$ | $9^{23}_{5}$(5) | $6^{12}_{5}$(5) | $8^{10}_{6}$(6) | Nd |
| | (<3)-31 | (<1)-25 | (<1)-12 | 0.2-7 |
| $NH_3$ | Nd | $6^{8}_{4}$(4) | Nd | Nd |
| | ~7 | 3-10 | <7 | 0.2-1.4 |
| $CH_4$ | Nd | $4.5^{6}_{3}$(3) | Nd | Nd |
| | 1-3 | 1-11 | <3 | 0.4-1.6 |
| 同定された可能性が高い分子種 | | | | |
| $H_2CO$ | ~2-7 | ~6 | Nd | 0.11-1.0 |
| $OCN^-$ | $0.6^{0.7}_{0.3}$ | $0.6^{0.8}_{0.4}$(0.4) | Nd | Nd |
| | 0.1-1.9 | (<0.1)-1.1 | < 0.5 | |
| OCS | 0.03-0.16 | ≤1.6 | <0.22 | 0.1-0.4 |
| 同定された可能性のある分子種 | | | | |
| HCOOH | $4^{5}_{3}$(3) | Nd | Nd | Nd |
| | (<0.5)-6 | (<0.5)-4 | <2 | 0.06-0.14 |
| $HCOO^-$ | $0.5^{0.7}_{0.5}$(0.5) | Nd | Nd | Nd |
| | 0.3-1.0 | ~0.4 | <0.1 | |
| $NH_4^+$ | $11^{13}_{9}$ | $11^{15}_{7}$ | $8^{11}_{6}$ | Nd |
| | 9-34 | 4-25 | 4-13 | |
| $SO_2$ | (<0.9)-1.4 | ~0.2 | Nd | 0.2 |
| PAH | ~8 | Nd | Nd | Nd |

*：Background star；分子雲背景星の観測による分子雲氷．略称: Nd, No data，PAH，多環芳香族炭化水素．各分子の 1 行目の数値が検出値の中央値，上位 4 分の一の中央値，下位 4 分の一の中央値，括弧内は上限値を含む中央値を示す．2 行目は観測結果の全存在量の範囲を示し，1 行のみの場合も同様である．

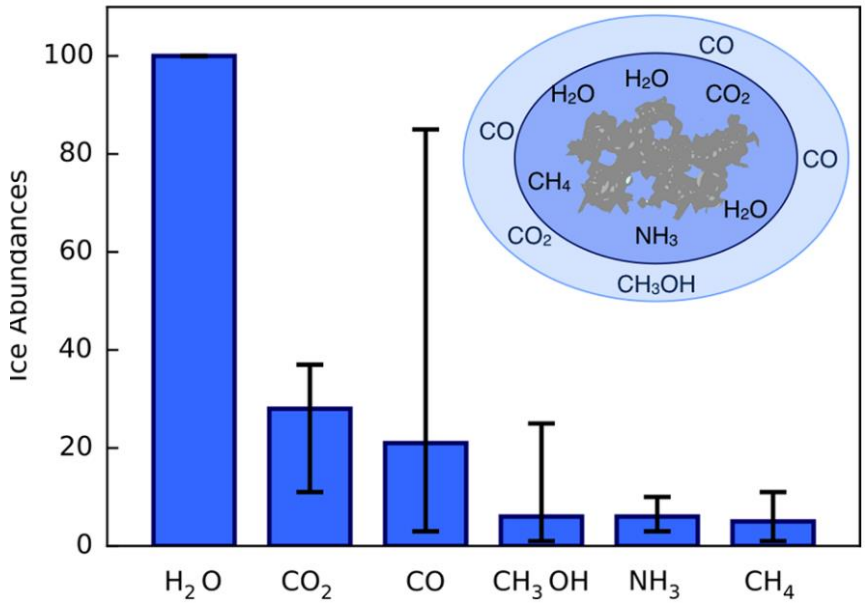


図1.4　表1.3に示した低質量原始星周辺で観測された氷マントルの組成．棒グラフは検出値の中央値，エラーバーは観測結果の全存在量における最大値と最小値を示す．Photochemistry and Astrochemistry: Photochemical Pathways to Interstellar Complex Organic Molecules(Figure 2)から転載．[27]

氷マントルの形成をはじめとする星間塵表面が関わる分子の生成過程について説明する．星間塵表面反応は原子や分子が表面に吸着後，表面拡散などにより他の原子・分子と出会うことで反応が進行する．表面反応に至る，気相から表面への原子・分子の吸着・表面拡散の形態によって，星間塵表面における分子形成の反応過程は，Langmuir-Hinshelwood機構，Eley-Rideal機構，Hot atm機構の3種類に分けることができる．[29] Langmuir-Hinshelwood機構は，2種の原子あるいは分子が表面に吸着して熱平衡にある状態から，拡散過程により原子あるいは分子が動き出し，他の吸着物と衝突することで反応が進行する．Eley-Rideal機構は，気相からの原子あるいは分子が表面に吸着することなく，表面に吸着している原子や分子に直接衝突することで分子生成が進行する反応過程である．[29] 3つ目のHot atm機構は気相から表面に吸着した原子あるいは分子が気相で持っていたエネルギーを用いて表面を拡散している間に，反応相手と衝突し反応が進行する過程である．また，高励起された移動可能な吸着物を生成するような表面における化学反応でも，Hot atm機構は進行する．　3種類の反応機構を図1.5に示す．[30]

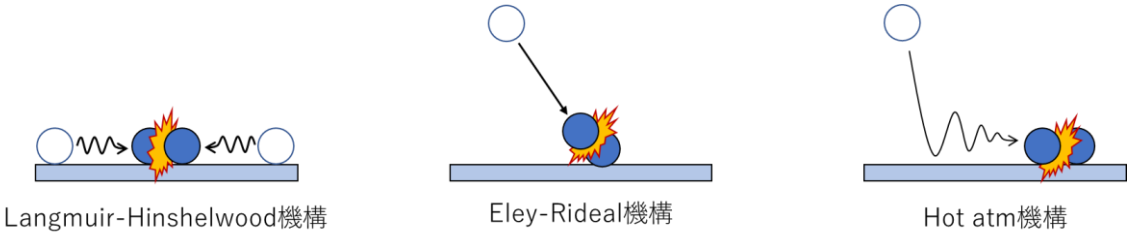


図1.5 星間塵表面が関わる反応機構のイメージ．Langmuir-Hinshelwood機構は熱平衡にある原子（分子）が表面拡散により衝突して進行する反応機構．Eley-Rideal機構は気相からの原子（分子）が表面の原子（分子）に直接衝突して進行する反応機構．Hot atm機構は気相から表面に吸着した原子（分子）が持っていたエネルギーによる表面拡散中に，反応相手と衝突し進行する反応過程．[30]

### 1.2.3 極低温における星間塵が関わる分子生成反応の実験的研究

極低温領域である星間分子雲における分子生成過程に関する研究の現状を説明するため，これまで行われてきた実験的研究について述べる．星間塵が関わる分子生成反応の実験的研究が始まった当時は，観測により検出されたCO，$NH_3$，$CH_4$，$CH_3OH$などを含む星間塵氷マントルを模擬した$H_2O$氷を作製し，そこに紫外光や電子，高エネルギーのイオンなどを照射することにより生成された分子種を赤外分光法や昇温脱離法などを用いて調べる実験が行われた．[31] これらの実験による研究は疑似星間氷における光化学反応や宇宙線誘起反応をシミュレーションすることで，氷マントルにおいて生成される可能性のある分子種を定性的に示すことに成功した．しかしながら，複数の分子種を含む氷を用いた実験であるため，生成物として検出された分子の生成経路や反応速度などを具体的に示すことはできなかった．そのため，これらのシミュレーション実験の結果が，星間分子雲における化学進化を理解する上でどの程度有効であるのかを議論することは困難であった．

このような状況から，次に注目されたのは各反応過程を解明できる実験による研究である．これらの研究では，実験に用いる分子種を減らして出来るだけ単純な反応系を設定することで，反応物と生成物に至る反応経路を特定できる条件下で実験を行うようにしているものが多い．例を挙げると，COの水素原子付加反応である(1-12)の反応過程が実験で解明されている．この実験により10 Kのような極低温の条件下においても，水素原子の付加反応によってCOから，ホルムアルデヒド（$H_2CO$）を介して，メタノール（$CH_3OH$）まで生成されることが明らかとなった．このほかにも，極低温である10 Kの氷表面において，$H_2O$の生成過程[32]や星間分子の重水素化[33, 34]，水素分子の生成過程[12, 24, 35, 36]などの星間塵表面反応の反応過程が実験により解明されている．こうした実験の成果は，理論計算による星間分子雲の化学進化モデルの構築に活かされている．

### 1.2.4 星間複雑有機分子：Complex Organic Molecules（COMs）

大質量星形成領域で$CH_3OH$や$CH_3CN$のようなCOMsと呼ばれる複雑な有機分子が初めて検出されて以降[29,37,38]，極低温の10 Kにおける星間分子の生成過程だけではなく，星形成が行われているような暖かな領域での星間分子の生成過程について注目されるようになった．なぜなら，分子スペクトル研究の発展や観測技術の向上に伴い検出されるようになったCOMsは，極低温領域である10 Kではその生成過程を説明することが難しいと考えられているためである．ちなみに，星間化学分野では$CH_3OH$や$CH_3CN$などのおおよそ6原子から成る有機分子をCOMsと呼んではいるが，一般的には比較的単純な有機分子であり，$CH_3OH$に至っては極低温の10 Kにおける生成過程も実験的に解明されている．[26,29]

COMsの生成過程については，星間分子雲における星間分子の生成過程の初期モデルと同様に，まず気相における生成過程が考えられた．具体的には，原始星周辺の高温領域において星間塵の氷マントルが昇華することで，氷に含まれていた$CH_3OH$などの分子が気相に脱離してイオン－分子反応が進行し，$HCOOCH_3$や$CH_3OCH_3$などの複雑な有機分子が形成されるモデルが提案された．[16,27] この気相におけるイオン－分子反応では，COMsがプロトン付加された状態で生成され，最終的に電子と再結合して中性分子を形成することで観測により検出されている星間分子の状態になると考えられていた．しかしながら，プロトン付加された分子と電子の再結合反応に関する実験による研究では，ほとんどの分子において中性の複雑な有機分子への生成効率は低く，小さな分子への解離が優先的に起こることが明らかとなっている．[39] そのため，氷マントルの昇華をきっかけとした気相におけるイオン－分子反応は一部のCOMsの形成過程には寄与する可能性もあるものの，大部分のCOMsの形成過程には当てはまらないだろう．[19]

イオン－分子反応ではないCOMsの生成過程として，星形成時の温度変化を伴う星間塵が関わる反応過程が考えられている．星間塵表面や氷マントル内部において原子や分子が熱的あるいは非熱的に拡散することにより，他の原子や分子と衝突して分子の生成反応が進行する．10 K程度の低温の氷マントルには，宇宙線や宇宙線により励起した水素原子・分子が基底状態に戻る際に放射する脱励起光であるLyman-a, Layman, Werner-bandのような紫外線による光解離により生成されるラジカル（例えば$H_2O \rightarrow H + OH$，$CH_3OH \rightarrow CH_3 + OH$ or $CH_2OH + H$など）が大量に蓄積されているはずである。それらは昇温とともに拡散を始め反応に至るであろう。こうした過程はCOM s 生成に特に重要である．なぜなら，一般的にラジカル同士の化学反応は反応の活性化障壁がないと考えられており，反応物同士が出会えば速やかに反応が進行するはずだからである．[19] そのため，中性分子同士の反応における反応障壁を超えるエネルギーを，反応物である原子や分子が得ることが難しい星間分子雲では，COMsの有用な生成過程としてラジカル同士の化学反応は注目されている．原始星の周辺などの高温領域において，COMsが検出される理由は，星間塵表面や氷マントル内部におけるラジカルの反応などで生成された分子が，氷の昇華とともに気相へ放出されると考えること説明できる．[40,41,42]

しかしながら，観測技術の向上により星間分子雲での氷の昇華温度として予想されている100 Kよりも低い温度を示している原子星エンベロープなどの領域や非常に冷たい星間分子雲の環境においても，COMsは検出された．[43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50] 原子星エンベロープなどの領域の温度では，星間塵表面や氷マントル内部においてラジカルの熱的な拡散は起きており，ラジカル同士の反応によりCOMsの生成反応は進行すると考えられている．そのため，この領域において気相中にCOMsが検出された理由を説明するには，星間塵表面や氷マントル内部に生成されたCOMsが気相に脱離する過程が問題である．現在，星間塵からCOMsが脱離する過程としては，星間塵に照射される紫外線による脱離過程や，宇宙線や高エネルギー電子などによる氷マントルのスパッタリング，分子の生成反応にともなって脱離するChemical desorptionなどの非熱的な脱離過程が注目されている．近年は，これらの脱離過程に関する実験や理論モデルによる研究が進められている段階である．仮に，これらの脱離過程でCOMsが十分に脱離するならば，原子星エンベロープなどの領域でCOMsが検出されることは説明がつく．一方で，非常に冷たい星間分子雲では，星間塵表面や氷マントル内部におけるラジカルの熱的な拡散は抑制されると考えられ，ラジカルの熱拡散によるラジカル同士の反応ではCOMsの生成を説明することが困難である．[19] そのため，Hot atm機構のように気相から吸着したラジカルや親分子の解離で生成されたラジカルの非熱的な拡散による反応，Eley-Rideal機構の反応，宇宙線による氷マントルの局所的な加熱で引き起こされるラジカルの拡散による反応などもCOMsの生成過程として近年注目を集め始めている．ごく最近の研究では，ここで述べたラジカルの熱的な拡散による反応以外の反応過程を含む化学進化モデルなども提案されている．[51] しかしながら，実験ではラジカルの熱的な拡散さえ十分な研究が進んでいない段階であり，非熱的な拡散をはじめとする極低温条件下で進行すると考えられている反応過程を検討するためにも，まずは熱的な拡散に関する研究の発展が期待される．

### 1.2.5 熱的な拡散

COMsの生成過程として重要だと考えられている星間塵の温度変化を伴う化学反応において，反応物である原子や分子，ラジカルなどの熱的な拡散過程は，反応過程の詳細を知るために必要不可欠な情報である．理論計算による星間分子雲における化学進化モデルの研究では，星間塵表面に吸着している原子種や分子種と$H_2O$氷との結合エネルギーの1/2から1/3程度を熱的な拡散の活性化障壁と仮定してモデルのシミュレーションを行っていることが多い．[42, 52] この拡散の活性化障壁が結合エネルギーの1/2から1/3程度であるという仮定は，液体の粘性率の活性化エネルギーが蒸発による内部エネルギーの変化のおおよそ1/3程度であるという経験則[53]から用いられていると考えているが，化学進化モデルの論文などでは科学的根拠が示されておらず，正確なことはわかっていない．液体の粘性は流動過程にある分子が最初の平衡位置から次の平衡位置に移動する拡散現象，蒸発は液体中の分子を近接分子から完全に引き離す現象とそれぞれ説明することができる．そのため，液体の粘性

率の活性化エネルギーに関する経験則から，原子，分子の拡散過程は分子を完全に引き離すエネルギーの1/3程度のエネルギーを必要とすると考えることができる．[53] しかしながら，この経験則は各純物質における測定値を用いたものであり，氷表面や内部に存在する原子や分子の拡散の活性化エネルギーに適用できるかは自明ではない．

また，星間塵表面反応に関わる表面拡散と氷マントル内部の反応に関わる内部拡散の振る舞いが同様であるかも不明である．内部拡散には主に3つの拡散過程が考えられている．1つ目が氷を構成している格子分子の交換，二つ目が氷の格子中における空孔への移動，3つ目が氷の細孔内の吸着サイトへの移動（いわゆる表面拡散とほぼ同様の拡散過程）である．1つ目と，2つ目の拡散過程は，3つ目の細孔への拡散と比較して，非常に大きな活性化エネルギーを必要とする．[54] また，観測から星間塵の氷マントルは結晶構造ではなくポーラスなアモルファス構造を持っていると考えられており，細孔が多数存在する可能性がある．[55] そのため，氷マントル内部の拡散過程において最も大きな寄与を与えるのは細孔への拡散であると予想される．

上記のように，星間塵表面反応，氷マントル内部の化学反応ともに反応過程の詳細を理解するためには，原子，分子，ラジカルの氷表面での拡散過程に関する情報が重要である．特に，COMsの生成に関わると考えられているラジカルの熱的な拡散を実験的に調べることは，理論計算による星間分子雲の化学進化モデルの研究の正確性を高めるためにも必要不可欠である．さらに，複数のラジカルの拡散の活性化エネルギーが定められれば，競合する反応過程を定量的に議論することができるようになると期待される．

### 1.2.6 氷表面に存在するラジカルに関する実験手法開発の必要性

COMsの生成過程として重要な役割を果たす星間塵表面反応過程を理解するためには，まず$H_2O$氷表面におけるラジカルの熱的な拡散過程を調べる必要がある．しかしながら，従来の実験手法では氷表面に存在する反応性の高いラジカルに関して調べることは困難であり，その研究は進んでいなかった．星間化学分野においてよく用いられている実験手法である赤外分光法は氷全体を測定する手法であり，この手法でラジカルの熱的な拡散について調べるには，氷の温度変化や反応開始からの時間経過による分子の生成量などから間接的に情報を得ることになる．そのため，実験に用いる反応系が複数の反応過程を持つ場合，定量的な議論をすることが難しい．そのため，氷全体を測定した実験からラジカルの熱的な拡散に関する定性的，定量的な性質を定めることは現実的ではない．赤外分光法以外で，星間分子の生成に関する実験的研究によく用いられている昇温脱離法は，氷を作製した金属基板などをヒーターなどで昇温していき，昇温にともなって基板から昇華した分子種を四重極質量分析計などで測定することで調べる手法である．この手法では，温度上昇による表面拡散などが十分に起きた後で表面から脱離した分子種を測定することになると考えられるため，熱的な拡散の情報を得ることは難しい．したがって，ラジカルの熱的な拡散を調べるためには，氷表面に存在するラジカルを直接検出できる手法が必要である．

### 1.2.7 吸着

本研究は氷表面に吸着しているOHラジカルを研究対象としており，ここでは吸着について説明する．吸着には，物理吸着と化学吸着が存在する．これらの違いは吸着力が生ずる要因によって区別される．物理吸着は van der Waals 力が主な要因となり引き起こされる．一方で，化学吸着は吸着原子あるいは分子と吸着面を構成する原子との間に化学結合が生じることで吸着が引き起こされる．化学結合には，共有結合，イオン結合，配位結合，金属結合，水素結合が含まれる． [56]

それぞれの吸着の特長を簡単にまとめたものを表1.4に示す．物理吸着の主な要因である van der Waals 力は，原子・分子内の電子分布のゆらぎにより発生する瞬間的な双極子が，相手の物質を分極させ元の物質の分極と相互作用することで生じる引力である．そのため，van der Waals 力の大きさは物質の分極率によって決まり，吸着物質である分子の電子状態はほぼ保持される．一方，化学吸着は化学結合による吸着であり，吸着物質と吸着表面を構成する原子・分子と電子の交換等が起きることで吸着が生じる．そのため，吸着した分子の電子状態が変化して混成状態を生じることもあり，その力はvan der Waals力と比べて大きい． [56]

表1.4　物理吸着および化学吸着の化学物理的特長[56]

| | 物理吸着 | 化学吸着 |
|---|---|---|
| 吸着力 | van der Waals力 | 化学結合 |
| 引力の源 | 電子分布の分極 | 電子の交換 |
| 電子状態 | 孤立分子の電子状態はほぼ保持される | 分子の電子状態が変化し混成状態を生じることもある |
| 力の強さ | 弱い | 強い |
| 力の特長 | 指向性なし，長距離的 | 指向性あり，短距離的 |
| 吸着エネルギー | ～0.3 eV（3500 K）以下 | ～0.3 eV（3500 K）以上 |

### 1.2.8 OH ラジカル

本研究の研究対象であるOHラジカルは，星間塵が関わる星間分子の生成過程において非常に重要な役割を担うラジカルのひとつであると考えられている．星間塵の観測において直接検出されてはいないが，星間塵表面での$H_2O$の生成において，水素原子と酸素原子の反応により中間体として生成されているはずである．また，$H_2O$氷の光分解でも容易に生成されるため，その脱離温度以下ではOHラジカルは星間塵表面に存在し，星間分子の生成過程に関わっていると予想される．星間塵における主なOHラジカルの生成過程を以下に示す．

$$H + O \quad \rightarrow \quad OH \qquad (1\text{-}13)$$

$$H_2O + h\nu \quad \rightarrow \quad H + OH \tag{1-14}$$

$H_2O$氷の光分解の吸収波長は170 nm(7.3 eV)からであり，紫外光領域で主な光解離チャンネルは(1-14)である．[57,58]また，$H_2O$氷に紫外光を照射すると，氷の光解離により生成されたH原子やO原子，OHラジカルなどの再結合反応により，$H_2$，$O_2$，$H_2O_2$なども生成される．[59]星間塵表面に存在するOHラジカルは，$CO_2$，$H_2O_2$，HCOOHなどをはじめとするさまざまな星間分子の生成過程において重要な役割を果たしている．以下にその反応例を示す．

$$CO + OH \quad \rightarrow \quad CO_2 + H \tag{1-15}$$

$$OH + OH \quad \rightarrow \quad H_2O_2 \tag{1-16}$$

$$HCO + OH \quad \rightarrow \quad HCOOH \tag{1-17}$$

また，10 Kという極低温領域であっても，低い反応障壁あるいは反応障壁のない反応過程やトンネル反応においてOHラジカルが関わる反応が進行することも実験によって明らかにされている．[32,60,61] これまでの実験による研究では，主に氷表面や内部でOHラジカルが関わる反応により生成された安定した分子を赤外分光法などで測定していた．氷表面におけるOHラジカルの振る舞いに関する研究は，実験自体の技術的な難しさにより進んでいなかった．OHラジカルの氷表面における物理化学的な性質を理解するためには，氷表面に存在するOHラジカルを直接観測できるような手法で実験を行う必要がある．

これまでのOHラジカルに関する理論計算による研究では，主に$H_2O$クラスターと相互作用するOHラジカルについて取り扱い，その結合エネルギーを計算によって求めている．[62,63,64] さらに量子化学計算によって，結晶$H_2O$氷表面におけるOHラジカルの結合エネルギーが求められ，吸着構造に応じて0 .20〜0.67 eV(2300〜7800 K)の範囲で変化することが報告された．[65] しかしながら，アモルファス氷表面におけるOHラジカルの結合エネルギーについては報告されていない．また，量子化学計算ではすべての吸着構造に対するOHラジカルの分布を定めることは容易でないため，氷表面のOHラジカル全体としての振る舞いは解明できないという課題がある．

OHラジカルは星間空間だけでなく，氷衛星の観測でも検出されており，氷表面におけるOHラジカルの化学・物理的性質がわかることで氷衛星での化学進化の理解がより深まる可能性がある．[66] さらに，氷表面におけるラジカルの拡散過程は大気エアロゾル化学といった地球惑星科学の多くの分野で重要な化学物理過程であり，氷表面におけるOHラジカルの化学・物理的性質がわかると，基礎化学・物理などをはじめとする関連分野にも大きな影響を与えるだろう．

## 1.3 研究目的

以上のように，氷表面におけるラジカルの化学・物理的性質は，星間分子，特にCOMsの

生成過程の詳細を理解するためには必要不可欠な情報である．しかしながら，従来の実験手法では氷表面に存在するラジカルを直接検出できず，氷表面におけるラジカルの化学・物理的性質に関して調べることが困難であった．

そのため，本研究では氷表面に存在するOHラジカルの検出を通して，氷表面に存在するラジカルを直接検出できる手法の開発および確立することを目的とした．さらに，開発した手法を用いて氷表面に存在するOHラジカルの吸着状態や熱的な拡散について調べ，OHラジカルの熱的な拡散の活性化エネルギーを決定すること，氷表面におけるラジカルの化学・物理的性質に関して実験的に調べる測定法の道筋を示すことを目指した．

# 第 2 章　実験原理および実験手法

## 2.1 はじめに

本章では，本研究で用いた実験手法の原理を述べ，実際に開発・使用した実験装置の全体像と実験手法の手順について説明する．本研究では，氷表面に吸着している OH ラジカルを光刺激脱離法により非加熱・非破壊的に気相に取り出し，気相に存在する分子を選択的にイオン化して高感度に検出できる共鳴多光子イオン化法を用いて検出する．

## 2.2 実験原理

### 2.2.1 光刺激脱離（PSD）法

分子が吸着している固体表面に光を照射したとき，熱的あるいは非熱的な過程により表面に吸着している分子やその分子の一部，または表面を構成している原子の一部が脱離する現象を光刺激脱離（Photostimulated Desorption; PSD）という．[67] 熱的な過程は，照射面が光を吸収することにより光のエネルギーを熱に変換し，表面に吸着した分子が熱的に脱離することにより引き起こされる．一方で，非熱的な過程は表面，吸着分子，吸着分子－表面複合体などにおけるフォノン励起あるいは電子励起などによって脱離が引き起こされる．[68] これらを一概に光刺激脱離と呼んでいるが，実験条件によって脱離過程は異なるため，得られた結果に対する脱離過程の影響に注意を払う必要がある．

本研究で参考にした実験である「$H_2O$ 氷表面に吸着した水素原子を検出」でも光刺激脱離法を用いているが，その脱離に至る詳細な化学物理的過程は解明されていない．[35] しかしながら，光刺激脱離法が氷表面に存在する水素原子の数密度をモニターする手法として成立していることは，大きく 2 つの実験結果から証明されている．まず，氷表面からの水素原子の脱離量と PSD レーザーの強度が比例しており，表面数密度を反映したシグナル強度を測定できること，そして，脱離した水素原子の運動エネルギーがマクスウェルボルツマン分布によってフィッティングされ 20～50 K（0.002～0.004 eV）であることから，PSD レーザーによる氷の過剰な加熱や光化学反応が起こっていないことが示されている．[35]

光刺激脱離法を用いる場合は，光刺激脱離を引き起こすために用いた PSD レーザーによる各実験における望まない反応が起きていないか検証する必要がある．本研究の場合は，PSD レーザーとして用いた 532 nm(2.3 eV)が $H_2O$ 氷の光分解を引き起こして OH ラジカルを生成していないか，土台となる $H_2O$ 氷の局所的な変化を引き起こしていないか検証した（3.3.1 項および 3.3.7 項参照）．

表面から脱離した原子や分子の脱離過程が非熱的な光誘起過程によるものであることは，一般的に以下のような実験的証拠によって示されると考えられている．なお，非熱的な光誘起過程であっても，これらをすべて満たす必要はない．[56, 69, 70]

①　光を照射することで現象が観測される

② 光照射による試料表面の温度上昇が無視できる
③ 脱離量が入射光の波長に依存する
④ 脱離種の速度分布が試料温度から予想される値よりはるかに高い

### 2.2.2 共鳴多光子イオン化（REMPI）法

共鳴多光子イオン化（Resonance Enhance Multiphoton Ionization; REMPI）は，光励起により気相分子を状態選別的にイオン化させる光イオン化のひとつである．分子に十分強力なレーザー光を照射すると，その光子密度の高さから，分子の多光子吸収を引き起こすことができる．これを利用して，分子のイオン化を引き起こすのが多光子イオン化であり，共鳴可能な電子励起状態（共鳴準位）を介して，試料分子のイオン化を引き起こすことを共鳴多光子イオン化という．図 2.1 は多光子イオン化過程における吸収過程の模式図を示しており，(1) は非共鳴多光子イオン化，(2) は共鳴多光子イオン化である．[71]

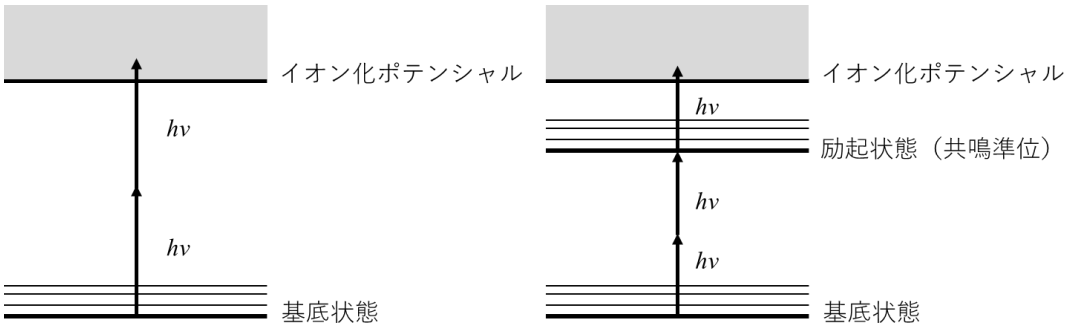


図 2.1　多光子イオン化過程における吸収過程の模式図
(1)非共鳴多光子イオン化　(2)共鳴多光子イオン化（(2+1) REMPI）

一般に多光子励起による気体分子のイオン化はイオン化確率が低いが，共鳴多光子イオン化は実在の共鳴準位を介するため分子のイオン化確率が格段に上昇する．また，実在する特定の共鳴準位を介するため，分子の振動回転状態に応じたレーザー波長依存性が現れる．したがって，レーザー波長により特定の分子だけを選択的にイオン化することができる．さらに，基底状態における異なる内部状態（振動状態や回転状態）から，共鳴準位に励起するために必要となるエネルギーは異なるため，レーザー波長を掃引することで測定している分子の振動回転状態を反映したスペクトルを得ることができる．[72]

共鳴準位への遷移に n 光子，共鳴準位からイオン化に m 光子が必要な場合，一般に，(n + m)REMPI と表す．ここで，本研究で用いた (2+1) REMPI におけるイオン化過程について説明する．図 2.1(2)に示しているように，まず基底状態にいる試料分子が 2 光子を吸収して共鳴準位へと励起する．この共鳴準位にいる試料分子が，さらに 1 光子吸収することでイオン化ポテンシャルを超えて，電子を放出しイオン化する．[72]

本研究では，OH ラジカルの $D^2\Sigma^- \leftarrow X^2\Pi$ 遷移を用いて測定を行った．図 2.2 は $D^2\Sigma^-$

←$X^2\Pi$（2＋1）REMPI の模式図を示す．[73, 74,]

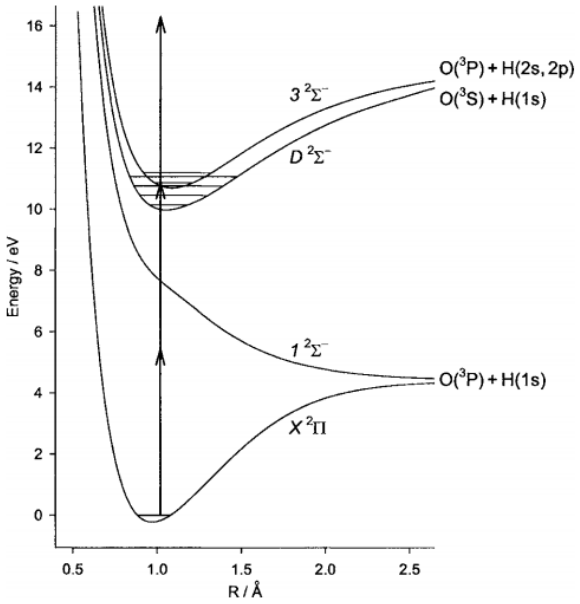


図 2.2　OH ラジカルの（2＋1）REMPI　$D^2\Sigma^- \leftarrow X^2\Pi$遷移.[73]

### 2.2.3 飛行時間型質量分析

質量分析計は基本的に分子をイオン化する領域，電場や磁場を利用して質量を分離する領域，分離されたイオンを検出する領域の 3 つの部分から構成されている．質量分析法の一つである飛行時間型質量分析法は電場だけを用いる最も単純な手法の一つである．その基本構成は，高真空容器内に設置されたイオン化部，イオン加速のための電極とイオン検出器である．飛行時間型質量分析計の模式図を図 2.3 に示す．[75]

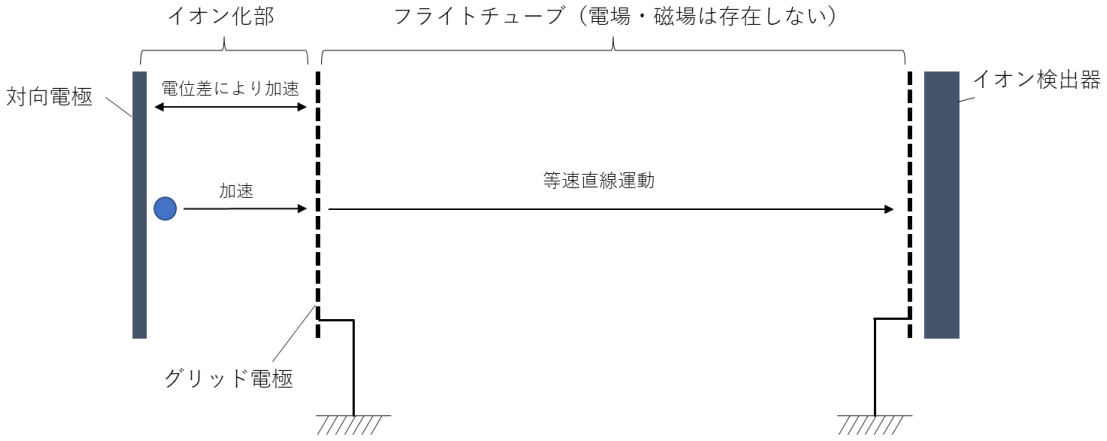


図 2.3 飛行時間型質量分析の模式図.

イオン化部でイオン化された試料分子イオンはグリット電極と対抗する電極の間に印加

した電位差により加速され，フライトチューブ内に導入される．同時に加速された複数のイオンは無電場領域のフライトチューブを，質量に応じた一定の速度で直線状に飛行し検出器に到達する．質量mのイオンは，一定の電圧Vによって加速される．イオンは電圧に応じた運動エネルギーEが与えられ，フライトチューブ内を速度vで等速飛行する．

$$E = qV = \frac{1}{2}mv^2 \tag{2-1}$$

イオン検出器に到達する際の速度は，

$$v = \sqrt{\frac{2qV}{m}} \tag{2-2}$$

となる．飛行距離をLとし，$q = ze(z$:電荷数，$e$:電気素量)を代入すると，フライトチューブを横切り検出器に到達するイオンの飛行時間tは，

$$t = \frac{L}{v} = L\sqrt{\frac{m}{2zeV}} \tag{2-3}$$

となる．（2－3）式において，加速電圧V，電気素量eはそれぞれ定数となるため，イオンの飛行時間tはm/zのルートに比例することになる．つまり，一定の飛行距離において電荷数が等しいのならば，質量が小さいイオン順に検出器に到達することになり，この到達時間の差は質量差に変換することができる．[72]

### 2.2.4 PSD-REMPI 法

本研究で用いたPSD-REMPI法は，2.2.1項の光刺激脱離（PSD）法と2.2.2項の共鳴多光子イオン化（REMPI）法および2.2.3項の飛行時間型質量分析を組み合わせた実験手法である．実験のおおまかな流れは以下の通りである．また，図2.4には実験のおおまかな流れを示す．[24]

① 基板や基板に蒸着した氷に吸着した試料分子（原子）をPSD法により表面から脱離させる．

② 試料分子が表面から脱離するタイミングに合わせてREMPIレーザーを照射し，試料分子をイオン化させる．

③ イオン化された試料分子は基板に印加された電圧によって加速されて，イオン検出器に到達後，オシロスコープを通して電気信号として検出される．

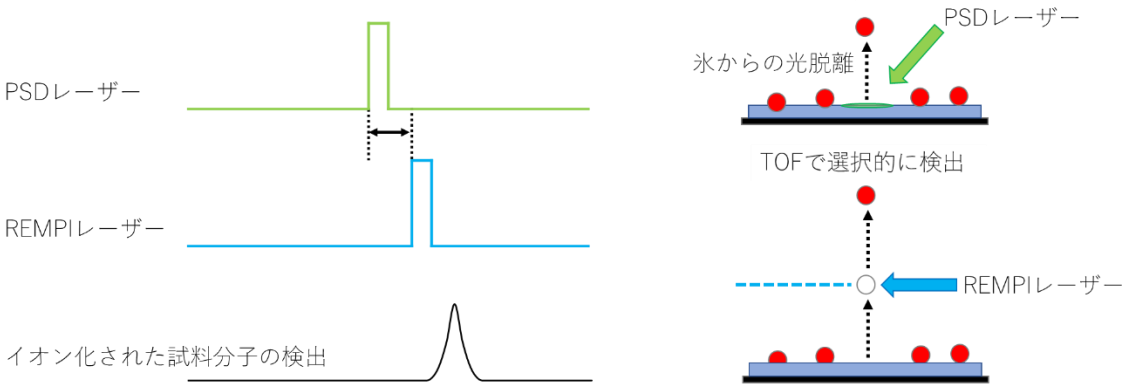


図 2.4　PSD-REMPI 法のタイミングチャートと実験の模式図. ① PSD レーザーによる試料分子の脱離 ② REMPI レーザーによる試料分子のイオン化　③ イオン化した試料分子の検出

### 2.2.5 PGOPHER

PGOPHER プログラムは振動，回転，電子スペクトルをシミュレーション，フィッティングするための汎用プログラムとして，Colin Western が University of Bristol のレーザーグループやそのほかの研究室で書かれたプログラムをもとに開発した．このプログラムは直線型分子，対称および非対称分子を扱うことができ，不対電子や核スピンによる効果も含んで計算している．そして，ラマン，多光子，禁制遷移などを含むさまざまな種類の遷移を取り扱うことができる．また，摂動や状態に依存する前期解離などの特殊な効果を含め，複数の種や状態を同時にシミュレーションすることも可能である．[76]

本研究では REMPI レーザーの波長を掃引して測定する OH ラジカルおよび $H_2O$ の回転スペクトルについて調べるために使用した．

### 2.2.6 赤外分光法

赤外線は分子の振動や回転運動に基づき吸収されるため，固体物質に赤外線を照射すると物質を構成する分子が光エネルギーを吸収して，振動状態などの内部状態が変化する．分子種により振動状態を変化させるために必要となるエネルギーは異なるため，物質への照射前後での赤外線のエネルギースペクトルの変化を測定することで，物質の構造や分子の内部状態などに関する情報を得ることができる．このように赤外線を用いた実験手法を赤外分光法と呼び，測定方法には物質を透過した赤外線を測定する赤外吸収分光と反射した赤外線を測定する赤外反射吸収分光法の 2 種類がある．金属は赤外線を透過しないため，金属表面に吸着した分子の構造を調べるためには，赤外反射吸収分光法を用いる必要がある．[77]

本研究では，アルミニウム基板に蒸着した $H_2O$ 氷の構造や厚さについて調べるために赤

外反射吸収分光法を使用した.

## 2.3 実験装置

本研究で用いた実験装置は，星間塵表面反応について理解を深めるため，$H_2O$ 氷をはじめとする物質表面における原子・分子の化学・物理的性質を調べることができる装置として開発された.

### 2.3.1 実験装置の全体像

装置は大きく分けて二つの超高真空チャンバーに分かれている．ひとつは，$H_2O$ 氷を蒸着するためのアルミニウム基板が設置されたメインチャンバー，もうひとつは OH ラジカルをイオン化した後，飛行時間型質量分析法を用いてイオンを検出するための検出用チャンバーである．この二つのチャンバーは，ゲートバルブで仕切られている．チャンバーを仕切っている理由は，氷試料の蒸発時に，イオンを検出するために用いたマイクロチャンネルプレート（micro channel plate; MCP）に $H_2O$ 分子が吸着することを防ぐためである．装置全体の写真と概略図を図 2.5，2.6，2.7 に示す．また，実験装置は下記の主要な構成要素から成り立っている.

A） メインチャンバー
B） PSD-REMPI システム
C） 検出用チャンバー
D） 飛行時間型質量分析計
E） 赤外分光装置

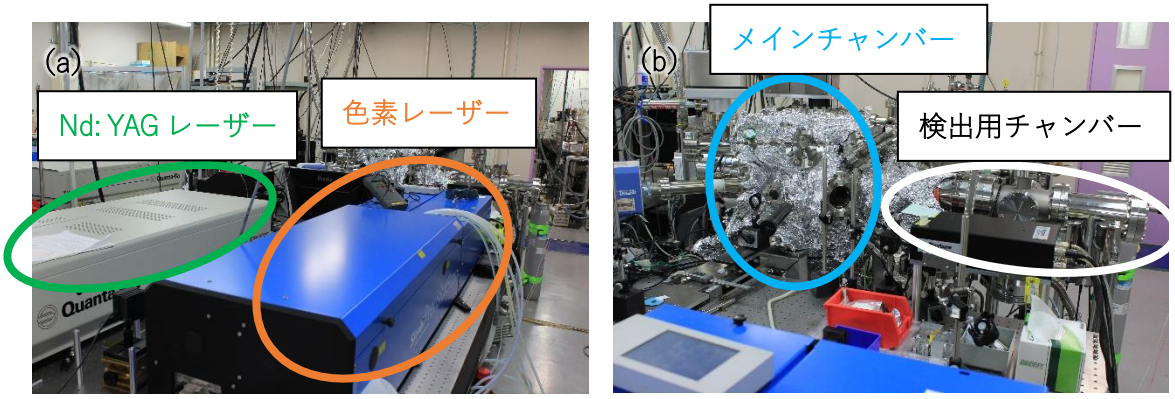


図 2.5　実験装置の写真．（a）左側の白い箱が Nd: YAG レーザー，右側の青い箱が色素レーザーである．(b)アルミ箔に包まれているのがメインチャンバー，右側に検出用チャンバーである.

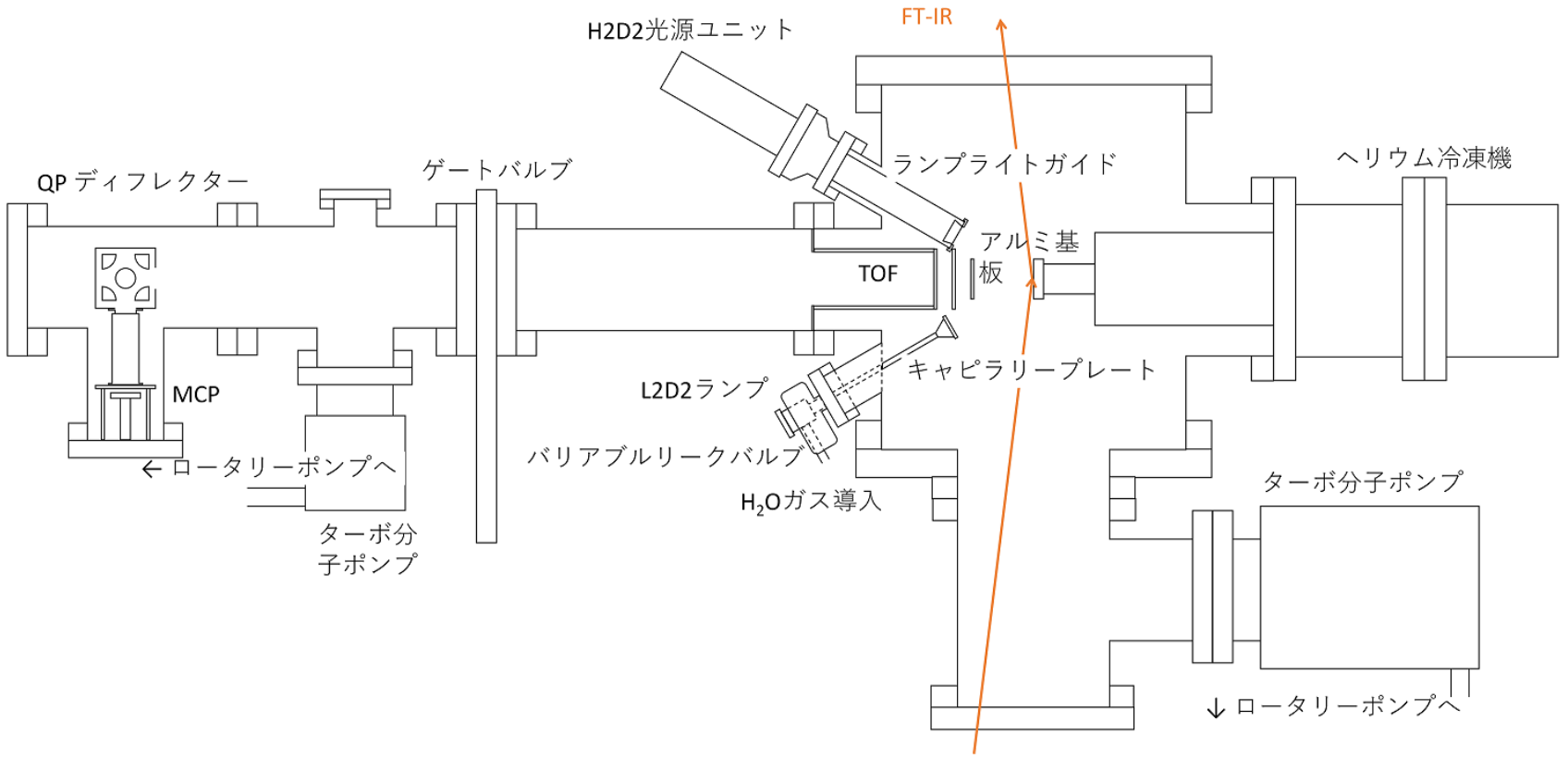


図 2.6　横から見たときの装置全体の概略（断面）図

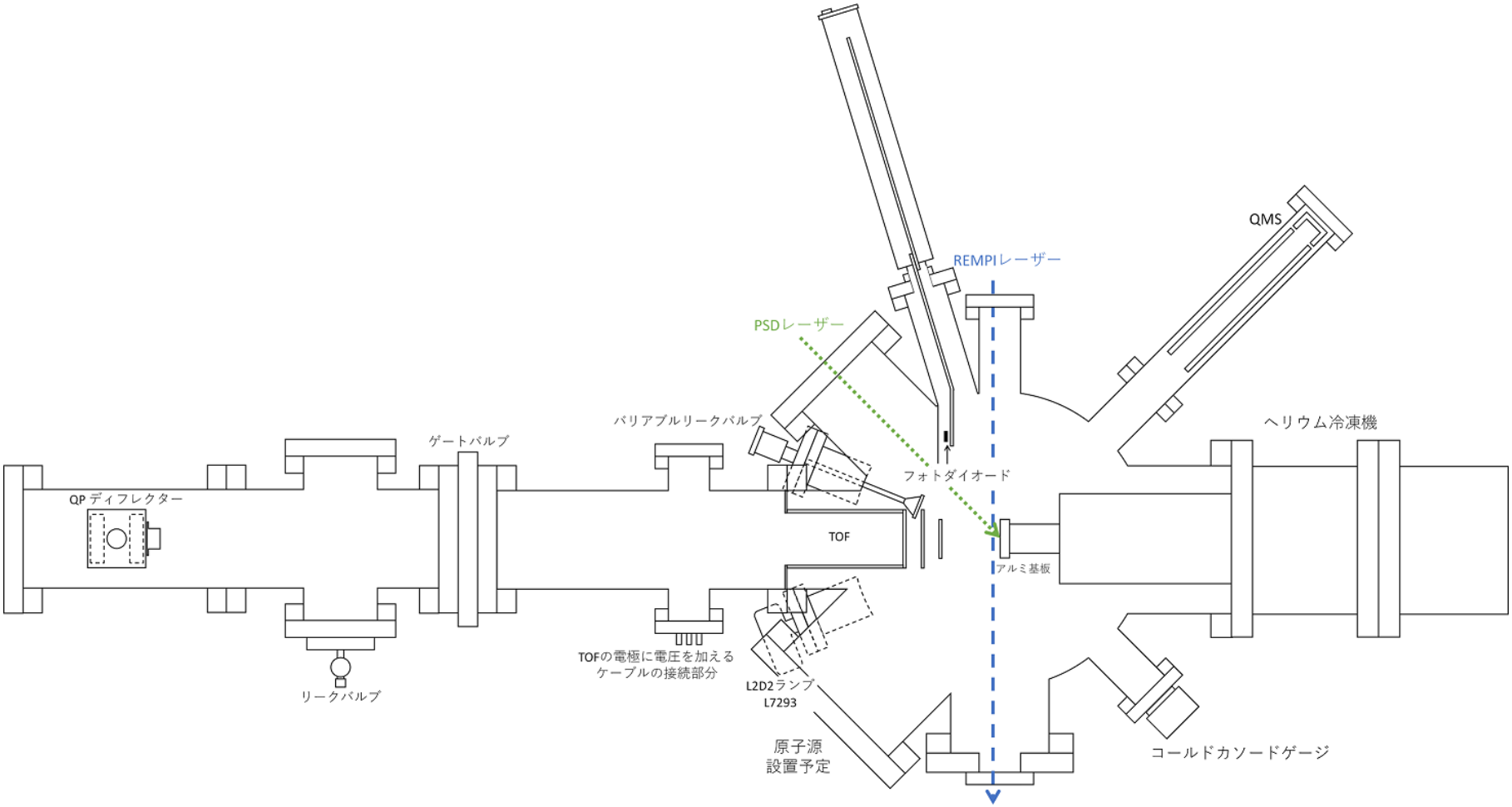


図 2.7　上から見たときの装置全体の概略（断面）図

### 2.3.2 メインチャンバー

メインチャンバー内において，PSD-REMPI 実験は行われる．チャンバー内はターボ分子ポンプ，補助としてロータリーポンプを用いて排気し，真空度～$10^{-7}$Pa を維持した．圧力はコールドカソードゲージで測定し，ガス成分は四重極質量分析計（Quadrupole mass spectrometer；QMS）でモニターすることができる．循環型 He 冷凍機をチャンバーの横から水平方向に設置し，コールドヘッドの先端に直径 40ｍｍの鏡面研磨されたアルミニウム基板を取り付けた．このアルミニウム基板は実験装置内に設置後，加熱やイオン照射によるクリーニングなどを行っていないため，ある程度酸化されている状態である．基板はメインチャンバーの中央に配置されており，基板温度はシリコンダイオードセンサーで測定した．また，アルミニウム基板近くに設置された抵抗加熱のセラミックヒーターと温度コントローラーにより，基板の温度は任意の温度(10-300 K)に設定できる．

紫外（UV）光源として重水素ランプは H2D2 光源ユニット（浜松ホトニクス製 L11798）と L2D2 ランプ（浜松ホトニクス製 L7293)の 2 種類を設置し，その放射波長は 115-400 nm である．どちらの光源も集光器やコリメーターを持たないため，そのまま設置すると，基板だけでなくメインチャンバー内部に紫外光が照射され，イオン検出の際にノイズとしてあらわれてしまう．そのため H2D2 光源ユニットにランプライトガイドを設置し，その先端にキャピラリープレートを取り付けた．これにより紫外光に指向性を持たせ，ほぼ基板にのみ照射される環境を整えた．

重水素ランプによる紫外光のフラックスを測定するため，フォトダイオード（AXUV-100G, IRD Inc.）を設置した．氷に照射される紫外光のフラックスを測定するため，直線導入機にフォトダイオードを取り付け，基板前にフォトダイオードの位置を移動できるようにした．

試料氷の作製のため，複数のガス導入ラインを設置した．二つのガスラインはキャピラリープレートを通して，基板表面に対し 60° の角度でガスを導入する．もう一つは，チャンバー上部にバリアブルリークバルブを設置しており，バックグラウンドデポジションによる試料の作製が行える．

### 2.3.3 赤外分光装置

アルミニウム基板に試料ガスを蒸着する際，その蒸着量を測定するためにフーリエ変換赤外分光光度計（Fourier transform infrared spectrometer ; FT-IR）を用いた．メインチャンバーの下からセレン化亜鉛（ZnSe）窓を通して赤外光（IR）をチャンバー内に取り込み，基板表面の法線に対して 82° で入射させた．反射した赤外光はメインチャンバーの上に設置した MCT（水銀カドミウム・テルル化合物）検出器で検出した．

### 2.3.4 PSD-REMPI システム

PSD レーザーには，Nd-YAG レーザー（２倍波 532 nm）を用いた．基板表面の法線に対して 45° の窓から，チャンバー内に導入した．Nd-YAG レーザー本体の出射光にハーフミラーを取り付け，跳ね上げられた光を検出することで，PSD レーザーのパワーをモニターすることができる．

REMPI レーザーには，Nd-YAG レーザー励起の色素レーザーの第 2 高調波を使用した．色素にはクマリン 503 を用いている．基板表面に対して，平行に REMPI レーザーを導入した．またレーザー強度はチャンバー内を通過後にパワーメーターで測定した．

### 2.3.5 飛行時間型質量分析計

イオンの検出には飛行時間型質量分析（Time of flight；TOF）を使用した．アルミニウム基板からおよそ 6 cm 離れたところにメッシュ電極を置き接地し，アルミニウム基板にパルス状の正電圧を印加することで，飛行時間型質量分析を行うことができる．メッシュ電極の後方には，イオンの空間的な広がりをおさえる役割を持つ電圧を印加できる集光レンズ（本研究では TOF レンズと呼ぶ）と，接地された電極を設置した．接地されたメッシュ電極から 2.3.6 項で述べるイオン検出器までがイオンの飛行長となる．

### 2.3.6 検出用チャンバー

チャンバー内はターボ分子ポンプ，補助としてロータリーポンプを用いて排気し，真空度～$10^{-7}$Pa を維持した．圧力はイオンゲージで測定した．チャンバーには QP ディフレクター（Quadrupole deflector），TOF のフライトチューブ部分，イオンを検出するためのマイクロチャンネルプレート（Micro Channel Plate; MCP）を設置している．MCP は紫外光にも感度を持つため，紫外光照射中の測定の際，その散乱光が入ると大きなノイズの原因になる．それを避けるため， TOF のフライトチューブ部分に QP ディフレクターを設置することでイオン軌道を 90 度まげ，直接メインチャンバーが見通せない位置に MCP を設置した．

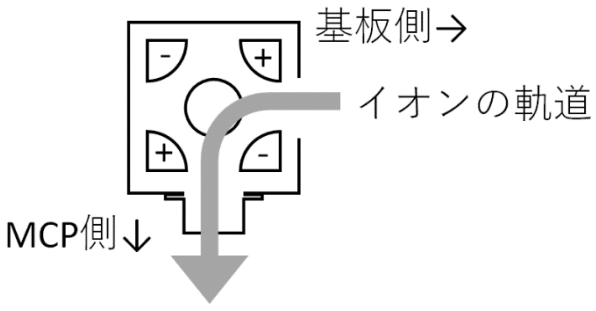


図 2.8　QP ディフレクターの概略図．

図 2.8 に QP ディフレクターの概略図を示す．QP ディフレクターの右下と左上の電極に負の電圧，右上と左下に正の電圧をかけることにより，QP ディフレクターに右から入った

正の電荷を持つイオンは，進行方向が 90° 曲がり，下方に設置した MCP で検出される．[78]

## 2.4 実験手法

### 2.4.1 実験手順

① 試料氷の作成

キャピラリープレートを用いて，超純粋 $H_2O$ ガスをメインチェンバーに導入し，任意の温度に設定されたアルミニウム基板上に $H_2O$ 氷を作製する．氷の厚さや構造は FT-IR でモニターする．

② OH ラジカルの生成

$H_2O$ 氷を作製後，任意の温度に調整し， $H_2O$ 氷に紫外光を照射する．紫外光により $H_2O$ は光解離が引き起こされ，主に水素原子と OH ラジカルが生成される．

③ 氷表面からの OH ラジカルの脱離

氷表面に存在する OH ラジカルを PSD レーザーにより脱離させる．PSD レーザーには 532nm を用いる．

④ OH ラジカルのイオン化

PSD レーザーを入射してから一定の遅延時間（Delay time）の後，REMPI レーザーを照射する．REMPI レーザーは基板から 1 mm 程度の位置で集光し， 表面から脱離した OH ラジカルを $OH^+$にイオン化する．

⑤ $OH^+$の検出

REMPI レーザー入射中はアルミニウム基板に 500V 程度のパルス電圧が印加されており，イオン化された $OH^+$は MCP 検出器方向に加速される．MCP に到達した $OH^+$はオシロスコープ上で電気信号として検出される．飛行時間型質量分析により，オシロスコープ上では質量によって電気信号の位置が変化するため，OH の質量である 17 のシグナルを測定する．

図 2.9 には，この実験手順のタイミングチャートと模式図を示す．

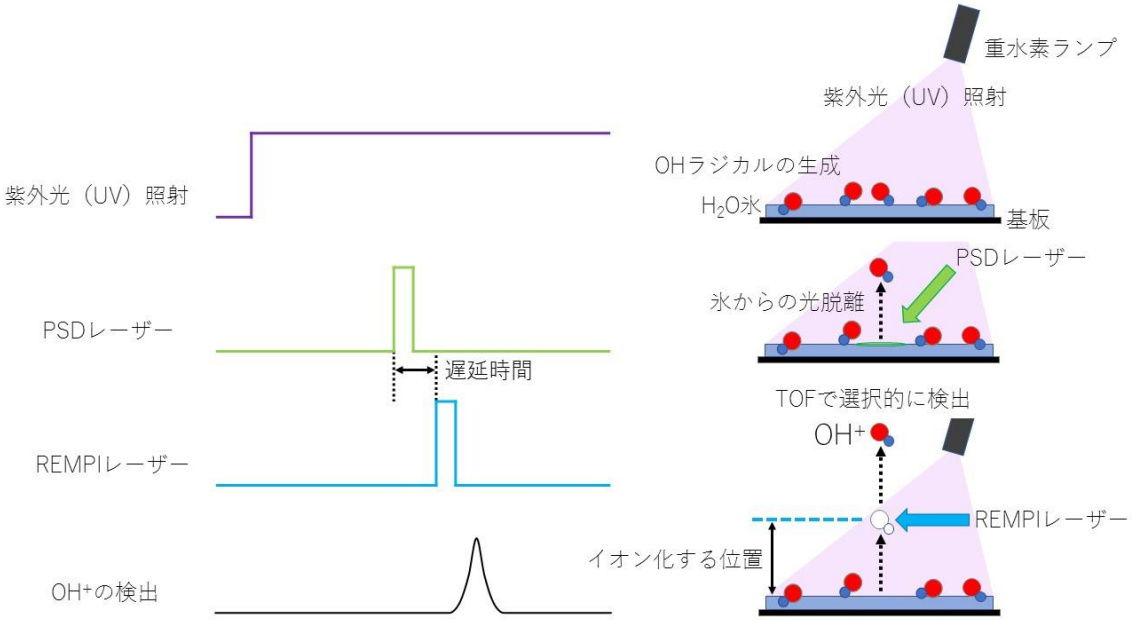


図 2.9　本研究の PSD-REMPI 法のタイミングチャートと実験の模式図．①紫外光による OH ラジカルの生成 ②PSD レーザーによる氷表面 OH ラジカルの脱離 ③REMPI レーザーによる OH ラジカルのイオン化 ④$OH^+$イオンの検出

### 2.4.2 各測定法

① Scan 測定

PSD レーザーと REMPI レーザーの照射タイミング（遅延時間）を任意の値に固定した状態で，REMPI レーザーの波長を掃引する測定を行う．この測定から，試料分子の振動回転状態を反映したスペクトルが得られる．

② Delay time 測定

REMPI レーザーの波長を固定したまま，遅延時間のタイミングを変化させていくことで，氷表面から脱離した試料分子の並進速度分布を得ることができる．さらに，複数の REMPI レーザーの集光位置（基板からの距離）における測定結果に対して，マクスウェルボルツマン分布を用いてフィットを行うことで氷表面から脱離した試料分子の並進エネルギーを求めることができる．

③ Go To 測定

REMPI レーザーの波長と遅延時間をそれぞれ任意の値で固定した状態で測定を行う．REMPI レーザー強度依存性など実験条件を変化させたときのシグナル強度の変化を測定す

る際に用いる.

# 第 3 章　OH ラジカルの検出とその脱離メカニズム

## 3.1 はじめに

光刺激脱離（Photostimulated desorption；PSD）法と共鳴多光子イオン化（Resonance-Enhanced MultiPhoton Ionization; REMPI）法を組み合わせた PSD-REMPI 法は，$H_2O$ 氷表面に存在する水素原子を検出するために，近年開発された新たな実験手法である．光刺激脱離を引き起こすためのレーザーには Nd: YAG レーザーの 2 倍波である 532 nm を用いている．532 nm（2.3 eV）は $H_2O$ 分子や固体の $H_2O$ 氷などに吸収がなく，土台である氷の光解離などの引き起こさない波長であるため，本実験に用いられた．また，本研究の研究対象である OH ラジカルの単体にも吸収がなく，OH ラジカルの光解離なども起きない．

PSD-REMPI 法は開発されたばかりの実験手法であり，これまでの研究により水素原子だけでなく水素分子の測定が行えることは明らかになっている．しかしながら，水素原子よりも質量が大きく，氷表面での水素原子の吸着状態と異なり $H_2O$ 氷と水素結合をつくる OH ラジカルのような分子種にもこの手法を適用できるのかは自明ではない．また水素原子は 20 K程度で氷表面から熱脱離するため，これまでの実験は 10 Kから 20 K程度の温度領域で行われていた．しかしながら，今後の研究でさまざまなラジカルの熱的な拡散を調べるためには，幅広い温度領域で実験を行う必要がある．したがって，温度を幅広く変化させた際に，装置および実験手法に支障がないことを調べる必要がある．

以上の点を吟味して実験手法を確立するため，OH ラジカルを本研究の研究対象とした．OH ラジカルは $H_2O$ 氷の光分解で容易に生成できるうえ，表面と水素結合するため 20 K 以上の温度でも表面にとどまることが期待される．また，OH ラジカルは実際の星間塵表面でも氷の光分解や水素-酸素原子反応により生成され，さまざまな星間分子の生成に影響を与える極めて重要なラジカルのひとつと考えられている．

本章では，PSD-REMPI 法を用いて氷表面の OH ラジカルを検出するため，実験手法の確立を目指して行った実験結果について述べ，実験手法の有効性や妥当性について検討する．また，これらの実験結果から本研究で検出している OH ラジカルの氷表面における吸着状態とその脱離メカニズムについての示唆が得られたため，量子化学計算を用いて吸着状態と氷表面からの脱離過程についてより詳しく考察を行った．

## 3.2 実験装置の改良

実験開始当時の装置は，2.3.1 項で示した実験装置の全体図とは異なり，REMPI を引き起こすためのレーザーを装置上部から導入する構造になっていた．色素レーザーから出力されたレーザーの高さを大きく変える必要がある実験装置になっていたため，レーザーの照射位置が不安定になりやすいという問題点があった．この問題点を解消するために，まず基板の横軸から赤外光を照射し測定を行っていた FT-IR 装置を，基板の縦軸で測定できるように装置を組みなおした．その後，基板の横軸から REMPI レーザーを照射できるように，

プリズムなどの光軸のアライメントを行った．その結果，REMPI レーザーの光路が安定しやすくなり，検出感度が向上した．

本研究の研究対象である OH ラジカルの生成には，紫外光による $H_2O$ 氷の光分解を用いている．実験開始当初の装置には，紫外光を照射するための重水素ランプが設置されていなかったので，H2D2 光源ユニット（浜松ホトニクス製 L11798）と L2D2 ランプ（浜松ホトニクス製 L7293)を設置した．設置した重水素ランプはコリメーター等を持たないため，この状態で実験を行うと，基板だけではなくチャンバー内壁にも紫外光が照射され光電子が発生する．$OH^+$イオンを検出するために設置された MCP は紫外光や電子なども検出してしまうため，紫外光の散乱光や紫外光照射により発生した光電子はノイズとして実験結果に影響を及ぼす．これら紫外光や光電子などの影響を減らすため，QP ディフレクターを設置し，MCP に直接散乱光などが入射しないように装置を改良すると，実験が行える検出感度を達成できるようになった．その後，$H_2O$ 氷の光分解により生成された OH ラジカルが氷内部に電子を運ぶキャリアになっていることが発見され，チャンバー内壁などで発生した光電子の実験への影響を減らすために，H2D2 光源ユニットにランプライトガイドを設置した．ランプライトガイドの先端にキャピラリープレートを取り付けることで，紫外光に指向性を持たせて基板にのみ紫外光が照射されるようになった．

以上のような実験装置の改良により，安定した条件下で実験を行うことができるようになった．

## 3.3 PSD-REMPI 法による実験の結果と考察

### 3.3.1 OH ラジカルの検出および回転スペクトル

実験装置の改良により， PSD-REMPI 法において紫外光を用いた実験が行えるようになった．しかしながら，紫外光を照射しながら測定を行えるようになっても，オシロスコープ上で検出できているシグナルが OH ラジカルであるかは明らかではない．そのため水素原子の測定を行い，飛行時間型質量分析法で質量 1 のシグナルがオシロスコープ上でどの位置に現れるかを調べた．そして，2.2.3 項で述べた飛行時間型質量分析の原理から，OH ラジカル（質量 17）のシグナルがオシロスコープ上でどのような位置に現れるか予想し，OH ラジカル由来のシグナルを探した．また，REMPI 法はレーザーの波長を掃引することで測定している分子の振動回転状態を反映したスペクトルを得ることができる．このことを利用して REMPI レーザーの波長を掃引しながら OH ラジカル由来と考えられるシグナルを測定することによって，検出しているシグナルの REMPI レーザーScan スペクトル（回転スペクトル）を得た．実験で得られた回転スペクトルが OH ラジカルであるか確認するため, *PGOPHER* という電子遷移の回転構造シミュレーションソフトを使用した. *PGOPHER* で OH ラジカルの回転スペクトルをシミュレーションし，実験で得られたスペクトルと比較検討した．[79]

OH ラジカルの $D^2\Sigma^- \leftarrow X^2\Pi$ 遷移が起きる波長に REMPI レーザーを調整し，243.8－

245 nm の範囲で REMPI レーザーを掃引した測定により得られた回転スペクトルと，*PGOPHER* による OH ラジカルのシミュレーションスペクトルを図 3.1 に示す．図 3.1 に示された実験で得られたスペクトルは 70 K で紫外光を照射しながら，測定した結果である．*PGOPHER* によるシミュレーションスペクトルと比較した結果，回転温度が 120-200 K でシミュレーションしたスペクトルが実験で得られたスペクトルをかなり良く再現しており，実験で検出しているシグナルは OH ラジカルであることが示された．

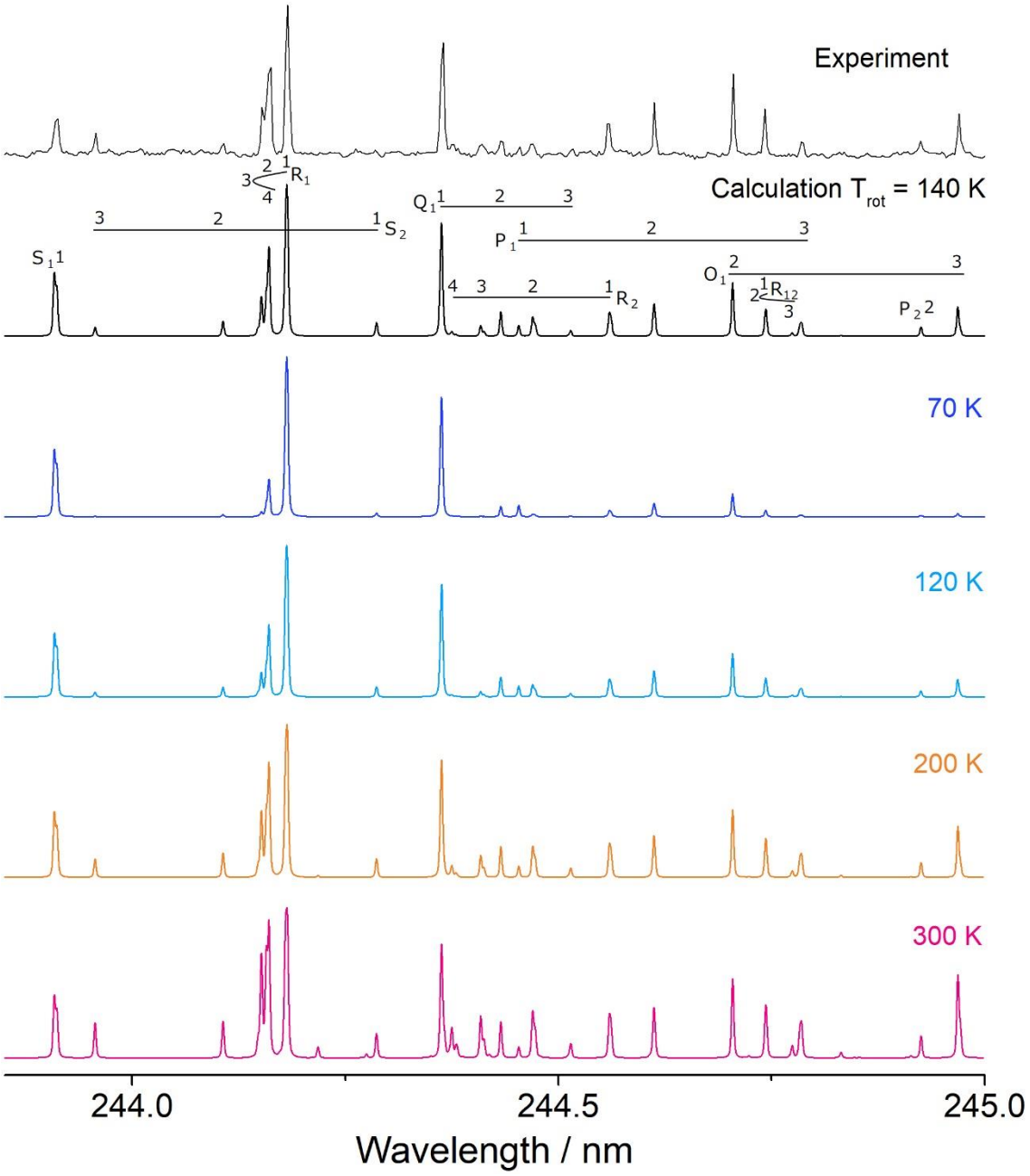


図 3.1 上：基板温度 70 K での実験で得られた OH ラジカルの回転スペクトルと，下：回転温度 140 K（70, 120, 200, 300 K）としたときの *PGOPHER* によるシミュレーションスペクトルの比較. 実験で得られた回転スペクトルは，回転温度 120-200 K としたときの *PGOPHER* によるシミュレーションスペクトルとよく一致した．[105]

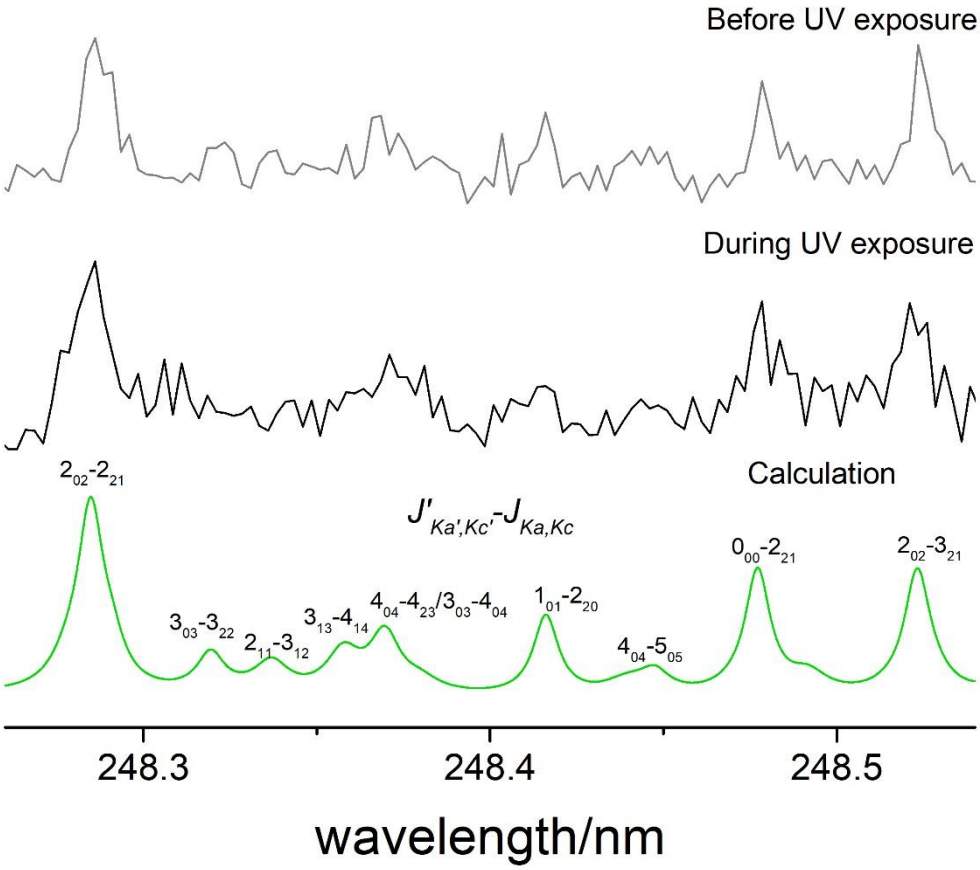


図 3.2　上：紫外光照射前の $H_2O$ 氷において基板温度 70 K の実験で得られた $H_2O$ の回転スペクトル，真ん中：紫外光照射前の $H_2O$ 氷において基板温度 70 K の実験で得られた $H_2O$ の回転スペクトル，下：回転温度 140 K としたときの *PGOPHER* によるシミュレーションスペクトル．OH ラジカルと同様に回転温度 120-200K のシミュレーションスペクトルがよく一致している．[105]

PSD レーザーとして用いた 532 nm（2.3 eV）は $H_2O$ 氷では吸収がなく，$H_2O$ 氷の光分解を引き起こさないはずではあるが, 実験で検出している OH ラジカルが 532 nm (2.3 eV) による $H_2O$ 氷の光分解により生成された OH ラジカルである可能性を調べた．具体的には，作製した $H_2O$ 氷に紫外光を照射せずに測定を行い，PSD レーザーの照射のみでOH ラジカルを検出できるか確かめたが, PSD レーザーのみでは検出できないことが確認された．したがって，PSD レーザーとして用いた 532 nm（2.3 eV）は $H_2O$ 氷の光分解は引き起こさず，OH ラジカルを生成しないことが明らかとなった．

一方で，$H_2O$ 分子は $H_2O$ 氷に紫外光を照射せず PSD-REMPI 法を行っても検出でき，紫外光を照射しながら測定を行っても測定結果に大きな差がないことが判明した．理由は明らかではないが，PSD-REMPI 法で検出されている $H_2O$ 分子は紫外光の影響をほとんど

受けないようである．$H_2O$ 氷に紫外光を照射する前と紫外光を照射中の PSD-REMPI 法による $H_2O$ 分子の回転スペクトルと *PGOPHER* によるシミュレーションスペクトルを図 3.2 に示す．OH ラジカルと同様に，回転温度が 120-200 K でシミュレーションしたスペクトルが実験で得られたスペクトルをかなり良く再現していた．

図 3.3 には氷の温度を 10 K，70 K，100 K としたときの PSD－REMPI 法による回転スペクトルの測定結果を示した．氷の温度に加えて，PSD レーザーと REMPI レーザーの照射のタイミング（Delay time）を変えるなどさまざまな条件で測定を行ったが，条件により回転スペクトルの結果が大きく変化することはなかった．これは，氷表面から脱離した OH ラジカルの回転温度が氷の温度に依存しないことを示している．脱離した OH ラジカルの回転状態は光脱離過程の影響を受けるはずではあるが，どのような影響を受けるのか，その詳細は明らかになっていない．本研究のように氷表面から脱離した分子が氷の温度に依存しない回転温度を示す実験結果は，$H_2O$ 氷から光脱離した $H_2O$ 分子に関する研究でも報告されている．[80] 一方で，$CH_3OH$ 固体から光解離し，直接気相へ脱離した $CH_3$ の回転温度は固体の温度によって変化することが報告されており，これは内部拡散を伴う脱離過程による影響だと提案されている．[81] 本研究は例として挙げた 2 つの実験とは異なり，本研究の実験手法では $H_2O$ 氷の光分解による OH ラジカルの生成を引き起こすための紫外光と，OH ラジカルを氷表面から脱離させるための PSD レーザーが異なる光源により照射されている．したがって，本研究で検出されている OH ラジカルは PSD レーザーによる脱離過程が引き起こされる前に，紫外光による $H_2O$ 氷の光分解（OH ラジカルの生成）の際に得られたエネルギーのほとんどを失っていると予想される．これらのことから，図 3.3 に示された結果は光脱離の際に受け取ったエネルギーが OH ラジカルの回転状態を決定していることを示唆していると考えられ，ここから OH ラジカルの回転状態が氷の温度に依存しないことも説明できる．

また，仮に検出された OH ラジカルが氷内部の $H_2O$ から生成されているならば，OH ラジカルの回転温度は $CH_3$ の回転温度と同様に氷の温度で変化する可能性がある．しかしながら，OH ラジカルの回転温度は氷の温度に依存しないことが図 3.3 で明らかとなっている．したがって，本研究の PSD-REMPI 法で検出されている OH ラジカルは，氷内部の $H_2O$ で生成され，内部拡散を経て表面に現れたものを瞬間的に測定しているのではなく，氷表面上部に存在する OH ラジカルに由来するものだと推察される．

図 3.3 に示されているように $H_2O$ 氷の温度によって検出している OH ラジカルの回転状態は変化しないため，REMPI レーザーの波長を固定した測定を行っても測定結果が回転状態の変化による影響を受けることはない．そのため，後述する REMPI レーザーの波長を固定して測定を行う実験を行っても，回転状態の変化を考える必要はない．本研究において REMPI レーザーの波長を固定して測定を行う実験では，最もシグナル強度の強い $R_1(1)$ のピークに波長を固定している．

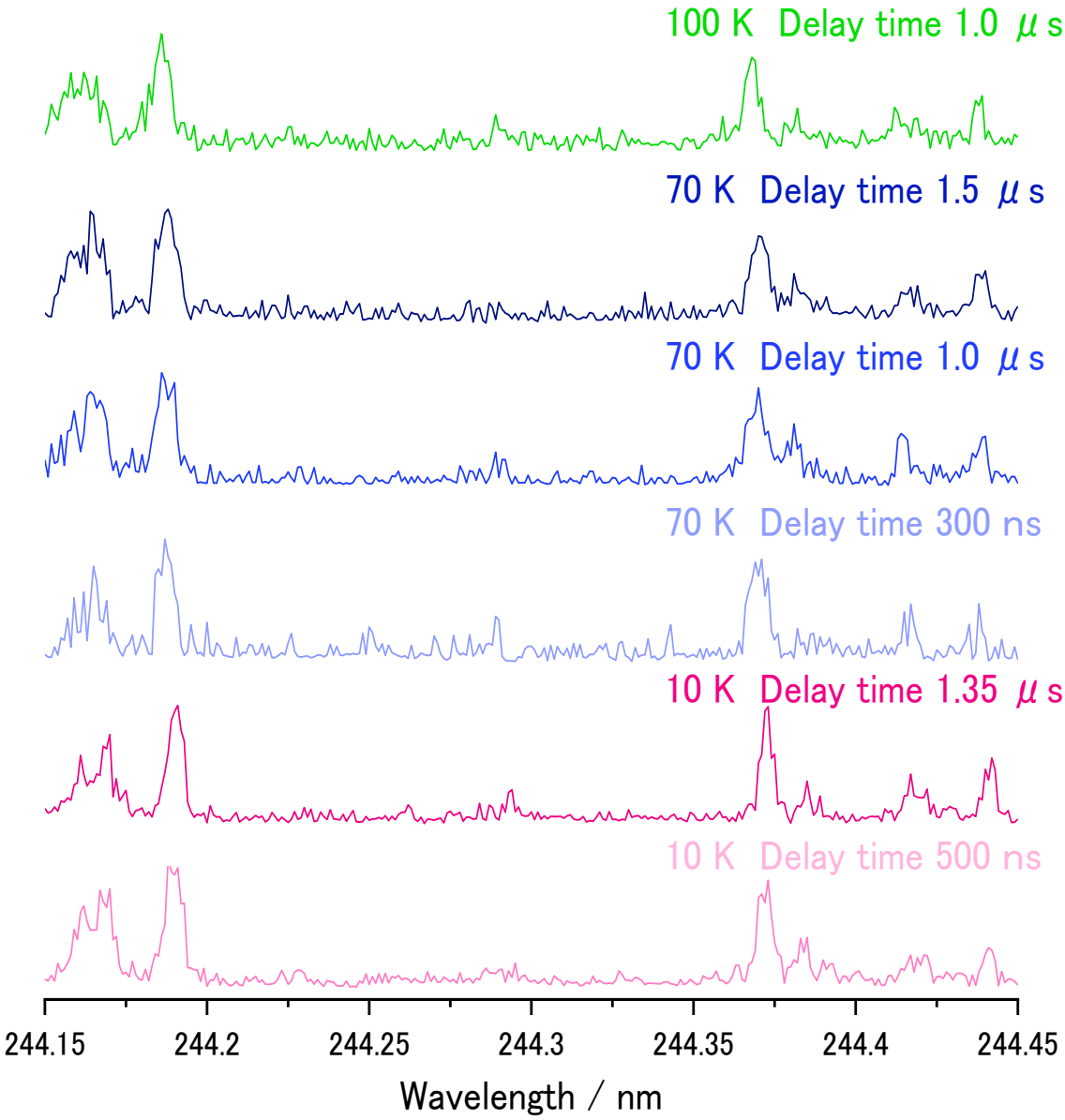


図 3.3　氷の温度 10 K，70 K，100 K における OH ラジカルの回転スペクトル．氷の温度に加えて Delay time も変え，さまざまな条件で測定を行ったが，条件により回転スペクトルは変化せず，氷表面から脱離した OH ラジカルの回転温度は氷の温度に依存しないことが示された．

### 3.3.2 OH ラジカルの氷表面存在量

本研究では，ほとんどの実験において紫外光照射開始から約 1 時間照射し続け，OH ラジカルのシグナル強度が定常状態になってから測定を開始している．$H_2O$ 氷の光分解を引き起こす紫外光領域である 120 から 165 nm（10.35-7.51 eV）における $H_2O$ 氷の光吸収有効断面積の平均値は，$3.4\times10^{-18}$ $cm^2$ と報告されている．[23, 82] この紫外光の吸収がすべて $H_2O$ 氷の光分解につながると仮定し，生成された OH ラジカルが脱離せず氷表面にすべて残るとした場合，1 時間の紫外光照射では OH ラジカルの氷表面被覆率はおよそ 0.1 となる．しかしながら，$H_2O$ 氷の光解離で生成された OH ラジカルの数十パーセントが解離直後に表面から脱離することが報告されている．[82] さらに，図 3.4 に示したように紫外光の照射時間が 10 秒間あるいは 1 分間などの非常に短い場合と，1 時間照射して定常状態になった後で紫外光照射を止めた場合で，紫外光照射を止めた後の OH ラジカル検出量の差は 2 倍以内であった．紫外光の照射量が OH ラジカルの生成量にそのまま影響を及ぼすならば，図 3.4 の検出量は 1 桁以上の差がでるべきである．これらの結果から，氷表面の OH ラジカル存在量は短時間の紫外光照射で急速に飽和することが示唆され, OH ラジカルの氷表面被覆率は 0.1 にも達しないと推察される. 氷表面の OH ラジカル存在量の急速な飽和は Cruz-Diaz et al. [82] の重水素ランプを用いた紫外光照射による氷からの OH ラジカル光脱着実験の研究でも報告されている結果と一致する．氷表面における存在量は，紫外光による OH ラジカルの生成と生成時の脱離過程や $OH+OH\rightarrow H_2O_2$ ($H_2O+O$) といった再結合反応による OH ラジカルの損失のバランスによって定常状態の値が決まる．本研究において 1 分程度の紫外光照射では光吸収がすべて光解離につながると仮定しても OH ラジカルの氷表面被覆率は 0.002 程度であり，紫外光照射が 1 時間と 1 分（あるいは 10 秒程度）であってもシグナル強度に大きな差がないことから, OH ラジカルの氷表面における数密度は $10^{11\text{-}12}$ $cm^2$ 程度であると予想している．

また，本研究の実験では PSD レーザーを照射せず $H_2O$ 氷に紫外光を照射のみの状態では，REMPI 法により OH ラジカルを検出することはできなかった．したがって，本研究で検出している OH ラジカルは，紫外光照射により生成された OH ラジカルが光解離により直接気相に脱離したものではないこと，表面に存在する OH ラジカルが紫外光により脱離したものではないこと，さらには気相中に存在する $H_2O$ 分子の光解離により生成された OH ラジカルでもないことが明らかとなった．これらのことから，本研究で検出している OH ラジカルは，紫外光照射による $H_2O$ 氷の光分解で生成された氷表面に存在していた OH ラジカルを PSD レーザーにより脱離させ REMPI 法により検出しているものであることが示された．図 3.4 において，紫外光照射を止めた後に OH ラジカルのシグナル強度が増加する理由は，この測定において検出している OH ラジカルは氷表面に対して強く吸着するサイトに存在しており，紫外光を止めた後に弱い吸着サイトから移動してくるからだと考えている．この結果に関しては，3.6 節で詳しく述べる．

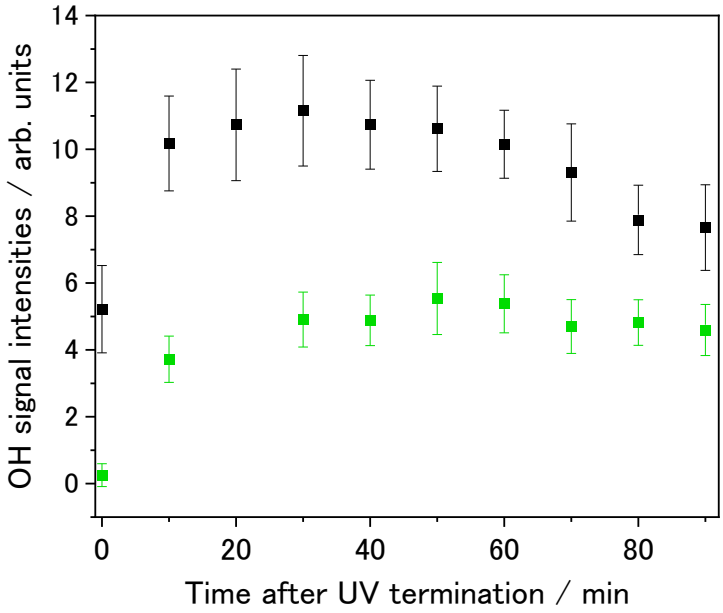


図 3.4　紫外光照射時間が 10 秒間と短い場合（緑色のプロット）と，1 時間照射して定常状態になった後で紫外光照射を止めた場合（黒色のプロット）の紫外光照射を止めた後の経過時間による OH ラジカル検出量．紫外光照射量が OH ラジカルの生成量にそのまま影響を及ぼすならば，検出量は 1 桁以上の差が現れるべきだが，実際の差は 2 倍程度であった．

### 3.3.3 PSD-REMPI 法の検出感度

本研究は，REMPI 法によりイオン化した $OH^+$を MCP で電気信号として測定しており，検出している $OH^+$の絶対量を直接測定しているわけではない．ここでは，本研究で開発した PSD-REMPI 法の検出感度について検討するため，REMPI 法において OH ラジカルの検出感度が $H_2O$ と同等であると仮定した．基準とした $H_2O$ の検出限界は，$H_2O$ ガスを導入して検出できる真空度である $1.0\times10^{-6}$ Pa から，$10^{12}$ $cm^{-2}$ $s^{-1}$ 程度だと示された．ここから，本研究で用いている REMPI レーザーの照射時間（数十 ns）を考慮すると，本研究の条件下では $10^{4}$ $cm^{-2}$ $pulse^{-1}$ 以上の脱離量で検出感度を達成できると考えられる．この脱離量は，氷表面に存在すると考えられる OH ラジカルの数密度である $10^{11\text{-}12}$ $cm^{2}$ からは，十分に脱離可能な量であると期待され，実際 OH ラジカルの検出に成功している．

### 3.3.4 REMPI レーザー強度に対する OH ラジカルのシグナル強度

REMPI 法は多光子吸収過程であるが，本実験でも多光子吸収が起きているのかを確かめるため，REMPI レーザーの波長を固定した状態で，REMPI レーザーのパワーを段階的に変化させたときの OH ラジカルのシグナル強度の変化を測定した．得られた結果は図 3.5 に

示している．また，REMPI レーザー強度を X，OH ラジカルのシグナル強度を Y とし，$Y=aX^b$ の関数（a,b がパラメーター）を用いてフィッティングを行った．

本研究で用いている OH ラジカルの(2+1)REMPI は基底状態から第一励起状態への共鳴多光子遷移に 2 光子，イオン化に 1 光子を必要とする過程である．そのため，一般には OH ラジカルのシグナル強度は REMPI レーザー強度の 3 乗に比例することが期待される．しかし REMPI レーザーの光束密度が十分高ければ，共鳴準位に励起された分子のほとんどがイオン化するため，基底状態から共鳴準位への遷移過程が律速となり，測定しているシグナル強度に反映され，REMPI レーザーの 2 乗に比例することもある．[83] フィッティングの結果，OH ラジカルのシグナル強度は REMPI レーザー強度の 1.75 乗に比例することが確認できた．また REMPI レーザーを集光して測定を行っていることから，REMPI レーザーの光束密度が高いことも推測できる．このような点から，本研究での OH ラジカルのシグナル強度は基底状態から共鳴準位への 2 光子吸収の遷移により決まり，REMPI レーザーの 2 乗に比例している多光子吸収過程であることが確認できた．また，気相に存在する $H_2O$ 分子や PSD レーザーにより氷表面から脱離した $H_2O$ 分子が REMPI レーザーにより光解離して OH ラジカルを生成し，イオン化している可能性も否定された．

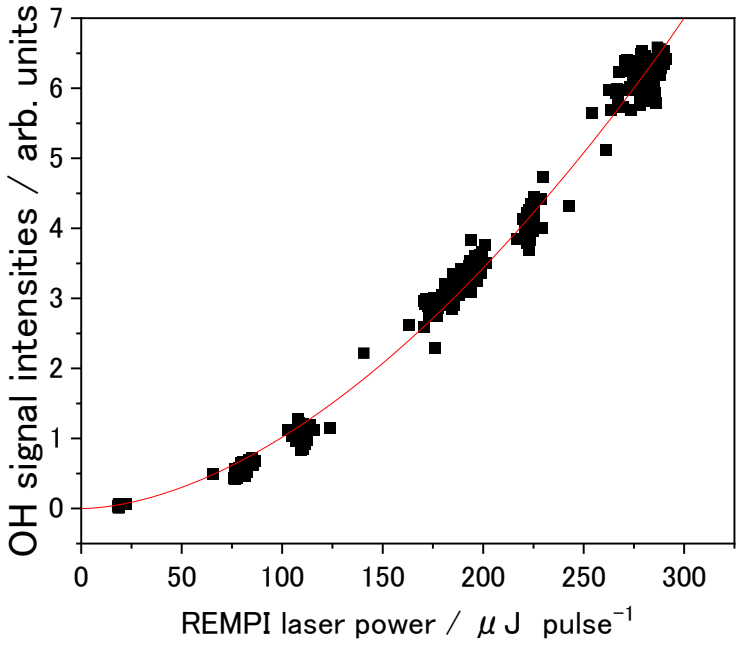


図 3.5　REMPI レーザー強度に対する OH ラジカルのシグナル強度の変化. $Y=aX^b$ を用いたフィッティングから，シグナル強度は REMPI レーザー強度の 1.75 乗に比例した．

### 3.3.5 OH ラジカルの並進速度分布

PSD レーザーと REMPI レーザーを照射するタイミングの時間差を遅延時間(Delay time)と呼び，この遅延時間を変化させながら測定を行うことで氷表面から脱離した OH ラジカルの並進速度分布を得ることができる．REMPI レーザーの集光位置を一定に保てば，氷表面から REMPI レーザーの集光位置までの距離も一定となる．PSD レーザーの照射によって氷表面から脱離した OH ラジカルは，ある速度を持って氷表面から REMPI レーザーの集光位置まで移動する．この速度は OH ラジカルの並進速度に等しく，PSD レーザーの照射により脱離した OH ラジカルが REMPI レーザーの集光位置に到達するタイミングと REMPI レーザーが照射されるタイミングが一致することで，OH ラジカルのシグナル強度が増加する．したがって，氷表面から脱離する OHラジカル並進速度分布の測定結果は，遅延時間に対する OH シグナル強度の変化として示される．この測定結果を Delay time スペクトルと呼び，マクスウェルボルツマン分布を用いてフィッティングを行うと，氷表面から脱離した OH ラジカルの並進エネルギーが明らかとなる．

図 3.6 は，紫外光照射時間による OH ラジカルの Delay time スペクトルの変化を測定した結果である．この測定は 70 K で紫外光を連続的に照射しながら行っており，遅延時間を 0.0 $\mu$ s から 5.0 $\mu$ s まで 20 ns/step で変化させながら測定した．この測定条件では，1 回の測定におよそ 4 分 30 秒かかった．1 回目は紫外光照射開始直後から 4 分 30 秒の間に測定し，2 回目は紫外光の照射時間 4 分 30 秒－9 分 00 秒の間に，3 回目は照射時間 27 分 00 秒－31 分 30 秒の間に測定している．

図 3.6 を見ると，紫外光照射開始直後である 1 回目の測定結果と，2 回目，3 回目の測定結果が大きく異なることが分かる．1 回目と 2 回目の測定結果の変化から，氷表面から脱離する速度の速い並進速度の速い成分が紫外光照射に伴って生成されているように見える．また，2 回目と 3 回目の測定結果は差がほとんどなく，定常状態になっていることが明らかである．したがって，1 回目の測定結果でも確認できる紫外光照射開始と同時に検出することができた並進速度が比較的遅い成分と，紫外光照射に伴って生成された比較的速い並進速度を持つ成分の 2 つの並進速度分布が存在することが示唆された．

しかしながら，図 3.6 に示した Delay time スペクトルの測定には 1 回の測定につき 4 分 30 秒ほどの時間がかかっている．そのため，1 回目の測定でも確認された紫外光照射開始と同時に検出できたと考えている比較的遅い成分は，比較的速い成分よりも紫外光照射時間が長いことにより，1 回目の測定でも検出できている可能性が存在する．紫外光照射時間に伴う 2 成分の生成速度を調べるため，各成分のシグナル強度のピークに遅延時間を固定し，それぞれ新しい $H_2O$ 氷を用いて紫外光照射時間に伴う OH ラジカルのシグナル強度の変化を測定した．この測定結果を，図 3.7 に示す．遅い成分は，紫外光照射開始後に急激な立ち上がりがあり，そのままシグナル強度が定常状態に達している．速い成分は遅い成分とは異なり，紫外光照射開始後から緩やかにシグナル強度が上昇していき，照射開始から 3 分ほどでシグナル強度が定常状態に達した．この実験に用いた重水素ランプにはキャピラリ

ープレートを設置おらず，紫外光のフラックスが $1\times10^{14}$ photon $cm^{-2}$ $s^{-1}$ 程度である．このフラックスは本研究の中では比較的高いため，定常状態に達するまでの時間も短くなっている．図 3.6 と図 3.7 の結果から，生成速度と並進速度分布が異なる 2 種類の OH ラジカルが，$H_2O$ 氷表面に存在することが示された．

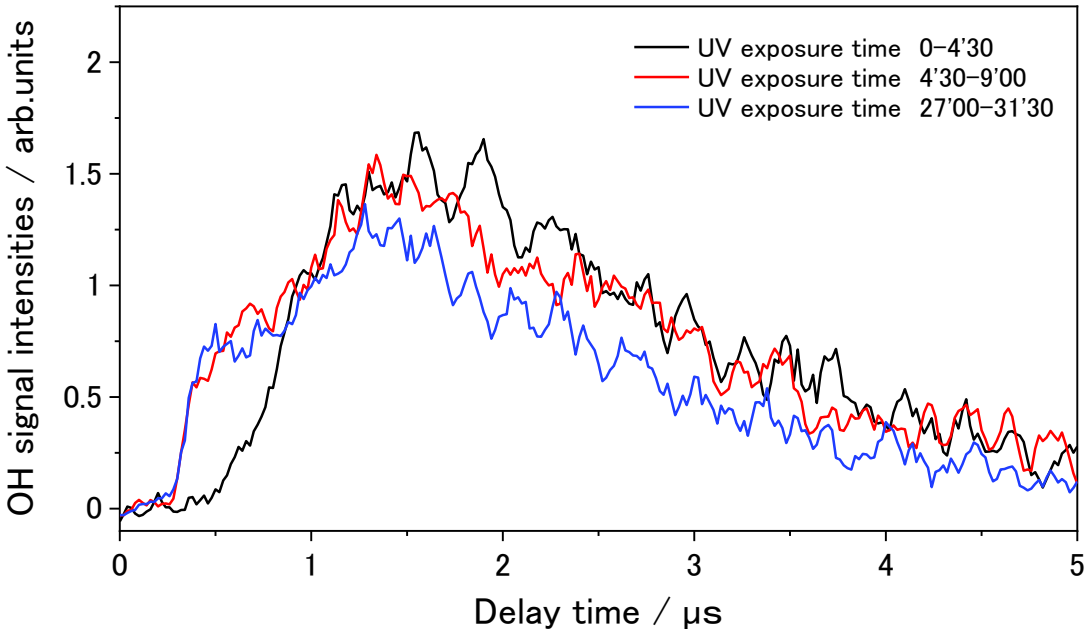


図 3.6　紫外光照射時間による Delay time スペクトルの変化．紫外光照射時間に伴い生成される速い並進速度を持つ OH ラジカルの存在が示唆された．

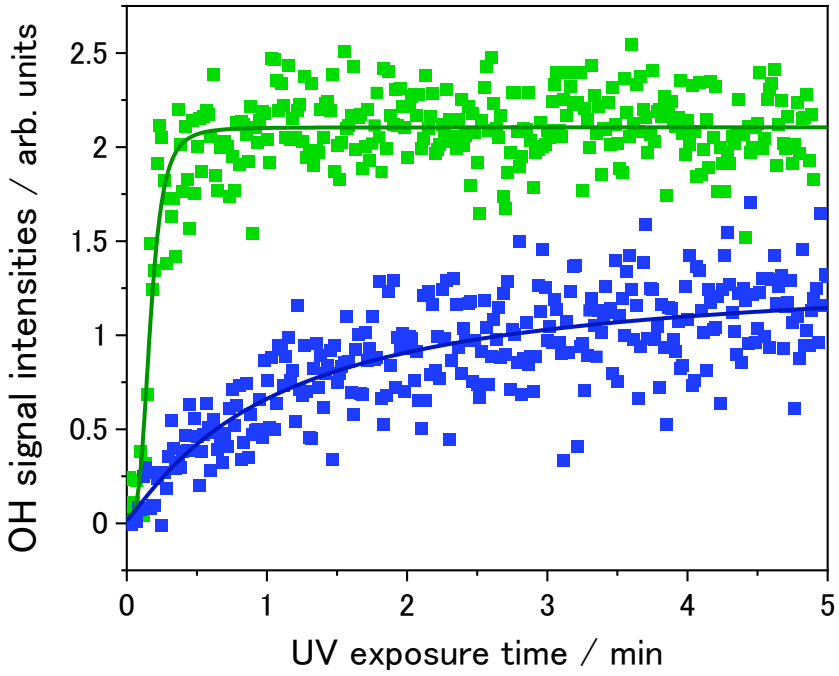


図 3.7 紫外光照射時間による OH ラジカルのシグナル強度の変化.
緑色のプロットは Delay time 1.4 $\mu$ s に固定して測定した遅い成分,
青色のプロットは Delay time 450 ns に固定して測定した速い成分.

図 3.8 は重水素ランプにランプライトガイドおよびキャピラリープレートを設置して, チャンバー内壁からの光電子などのノイズを減らした状態で測定を行った Delay time スペクトルを示している. キャピラリープレートを設置した状態での紫外光のフラックスは $1\times10^{13}$ photon $cm^{-2}$ $s^{-1}$ 程度である. 図 3.6 における紫外光のフラックスから 1 桁ほど弱いため, 2 成分の強度比が異なっている.

図 3.8 の Delay time スペクトルに対して, マクスウェルボルツマン分布を用いてフィッティングを行った. 実験で得られたスペクトルは黒い線で表されており, フィッティングの結果は, 速い成分が青い線, 遅い成分は緑色の線, 2 つの成分を合算した赤い線で表されている. フィッティングにより得られた各成分の並進エネルギーは, 速い成分が 3000±600 K（0.26±0.05 eV）で, 遅い成分が 320±70 K（0.027±0.006 eV）であった. 並進エネルギーの不確かさは, 主に氷表面から REMPI レーザーの集光位置までの距離の測定による誤差に起因する. 氷表面から REMPI レーザーの集光位置までの距離を定めるため, Delay time スペクトルは REMPI レーザーの集光位置を変えながら, 異なる 3 つの距離で測定を行った. REMPI レーザーは, メインチャンバーに入射する前に直角プリズムと集光レンズを通過する. その際, $H_2O$ 氷を蒸着するアルミニウム基板に対して平行に入射するように, アライメントしている. また, この直角プリズムと集光レンズはメインチャンバー内のアルミ

ニウム基板に対して，平行に動かすことができる台上に設置している．台には 0.01 mm まで測定できるデジタルノギス（繰返し精度 ±0.01 mm）が設置されており，平行に移動させるとその移動距離を測ることができるようになっている．異なる距離の測定においてデジタルノギスで測定した移動距離の絶対値は正確な値だとして取り扱うことで，氷表面からの REMPI レーザーの集光位置までの距離の絶対値を定めた．

図 3.8 の Delay time スペクトルに対するフィッティングによって得られた並進エネルギー（並進温度）は，実験を行った際の基板温度である 70 K と比較して非常に高い温度を示した．フィッティングにマクスウェルボルツマン分布を用いているが，これは必ずしも氷表面からの脱離過程が熱的に平衡な場所で起きていることを意味するものではない．実際，REMPI レーザーの波長を掃引して測定した回転スペクトルの回転温度と，今回のフィッティングで得られた並進温度は一致していない．多くの場合，非熱的な脱離メカニズムによって表面から脱離した分子の速度分布は，熱的な関数であるマクスウェルボルツマン分布によく似ていることが知られているが，そのフィッティング結果から得られた並進エネルギーは脱離する表面の温度と無関係のようである．しかしながら，このような場合も擬似的にマクスウェルボルツマン分布を仮定できることは，電子遷移誘起脱離モデルを用いて説明されている．[84,85]

並進エネルギーの違いは，氷表面からの脱離メカニズムの違いによるものだと考えられる．実験手法を参考にした Hama et al. 2012 では，基板から脱離した水素原子の並進温度は 30〜50 K（0.03〜0.04 eV）を示し，1 成分であった．[35] この研究における水素原子の脱離メカニズムは明確になっているわけではないが，光刺激脱離メカニズムのひとつと考えられている金属基板からのフォノン伝達によるものだと考えられている．[35] また，レーザー照射によるフォノンを介した脱離過程により表面から脱離した分子の並進エネルギーは，およそ 0.1 eV（1200 K）以下であることが報告されている．[86,87] そのため，本研究で検出された 320±70 K（0.027±0.006 eV）の並進エネルギーを持つ遅い成分は，PSD レーザー照射による金属基板由来のフォノン伝達による脱離のような穏やかな脱離過程によって氷表面から脱離した可能性がある．一方で，本研究で検出された 3000±600 K（0.26±0.05 eV）の並進エネルギーを持つ速い成分の脱離メカニズムを金属基板からのフォノン伝達による脱離であると説明することは，その並進エネルギーの高さから困難である．また，高い並進エネルギーを持つ速い成分の脱離メカニズムを，ここまでの実験結果から論ずることは，その情報の少なさから難しい．速い成分の脱離メカニズムに関する示唆を得るため，$H_2O$ 氷の厚さ依存性，PSD レーザー強度依存性，紫外光照射中と照射後における Delay time スペクトルの測定，サファイア基板を用いた実験など，さまざまな実験を行った．これらの実験結果については，3.3.6 項，3.3.7 項，3.3.8 項，3.3.11 項等で詳しく述べる．

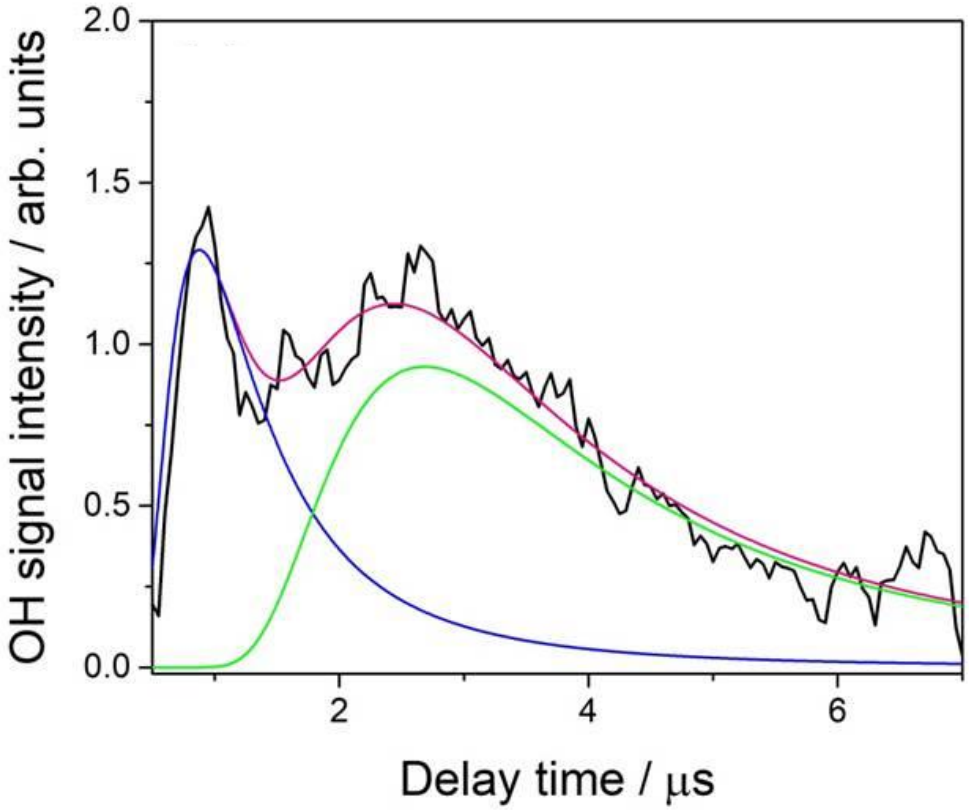


図 3.8　OH ラジカルの Delay time スペクトル．黒い線は実験で得られたスペクトル（5 プロットの隣接平均法で信号処理済み），青い線が速い成分 3000±600 K（0.26±0.05 eV），緑色の線が遅い成分 320±70 K（0.027±0.006 eV），赤い線が全体のフィッティング結果を示す．[105]

### 3.3.6 氷の厚さ依存性

$H_2O$ 氷の厚さに対する各成分のシグナル強度の変化を見るため，5 種類の氷の厚さで Delay time スペクトルを測定した．図 3.7 のように REMPI レーザーの波長と PSD レーザーと REMPI レーザー照射のタイミングの差である遅延時間を固定した測定法である Go To 測定では，2 成分の変化が重なりあってしまい，氷の厚さに対する各成分のシグナル強度の変化が読み取りづらい可能性がある．そのため，Delay time スペクトルの測定を行うことで氷の厚さに対する各成分の変化を調べた．図 3.9 は，それぞれの氷の厚さで測定した Delay time スペクトルを各成分でフィッティングし，その結果の積分した値を氷の厚さに対してプロットしている．

速い成分は $H_2O$ 氷の厚さが厚くなるほど，シグナル強度の積分値がわずかに増加する傾向が見られる．遅い成分は氷の厚さが厚くなるほど，シグナル強度の積分値が明らかに減少

しており，5 種類の中で最も厚い氷である 1000ML ではほとんど検出できていない．これらの結果から示唆される脱離メカニズムは，それぞれ氷表面における光化学プロセスと金属基板へのレーザー照射によるフォノン伝達などの基板を介したプロセスである．氷表面における光化学プロセスは，その名の通り氷表面で起きる過程であるため，氷の厚さに対する依存性はほとんどないはずである．速い成分は氷が厚くなるほどシグナル強度の積分値がわずかに増加しているが，これは $H_2O$ 氷の表面積が氷の厚さとともに増加する傾向を持つためだと考えている．[88] したがって，高い並進エネルギーを持つ速い成分の OH ラジカルは，氷表面における光化学プロセスによって表面から脱離している可能性がある．一方で，レーザー照射による金属基板からのフォノン伝達などの基板を介した脱離過程は，氷が厚くなるほど基板からの氷表面への影響が小さくなり，シグナル強度の積分値は小さくなるはずである．遅い成分は並進エネルギーの解析結果から，基板からのフォノン伝達のような穏やかな脱離過程によって氷表面から脱離した OH ラジカルと考えられており，氷の厚さに対するシグナル強度の積分値の挙動も基板を介した脱離過程の挙動に当てはまる．図 3.10 に，氷表面における光化学プロセスと PSD レーザー照射による金属基板からのフォノン伝達を介した脱離過程の模式図を示す．

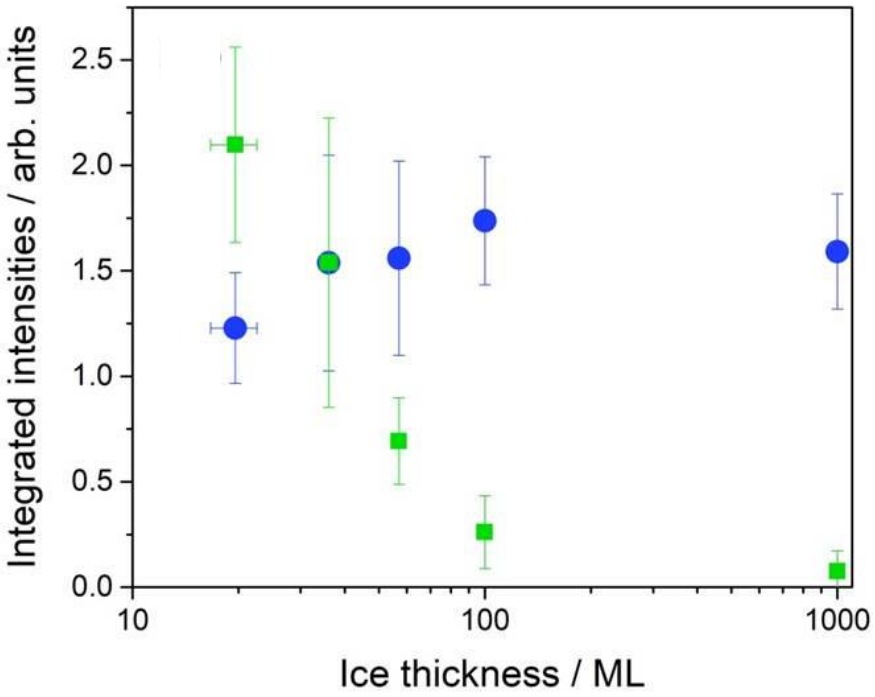


図 3.9　各成分の氷の厚さに対するシグナル強度の積分値. 青いプロットが速い成分，緑色のプロットが遅い成分である．[105]

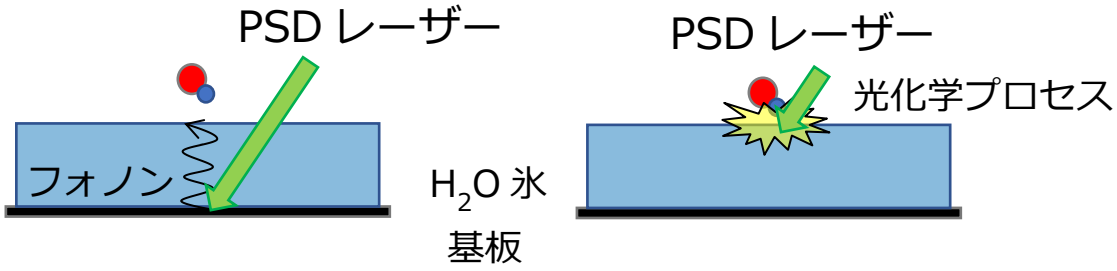


図 3.10　基板からのフォノン伝達による脱離と氷表面における光化学プロセスによる脱離のイメージ.

### 3.3.7 PSD レーザー強度に対する OH ラジカル検出量の依存性

光刺激脱離を引き起こすために照射する PSD レーザーの強度変化に対して，OH ラジカルのシグナル強度がどのように変化するのか Delay time スペクトルを測定して調べた．その結果，図 3.11 に示したように PSD レーザー強度に対する速い成分と遅い成分のシグナル強度の依存性の違いが明らかとなった．違いを見やすくするため，図 3.11 は$H_2O$氷の厚さに対するシグナル強度の測定と同様に，各 PSD パワー強度で測定した Delay time スペク

トルを各成分でフィッティングし，その結果の積分した値を PSD パワー強度に対してプロットしている．各成分のプロットに対して，PSD レーザー強度を X，OH ラジカルのシグナル強度の積分値を Y とし，$Y=aX^b$ の関数（a,b がパラメーター）を用いてフィッティングを行った．その結果，速い成分は $b = 1.21 \pm 0.14$ でフィッティングされ PSD レーザー強度に対して線形比例していることが明らかとなり，遅い成分は PSD レーザー強度に対して 8 乗程度の非線形比例でフィッティングされた．

これらの結果から，速い成分の氷表面からの脱離過程は 1 光子の光吸収によって引き起こされることが示唆された．しかしながら，$H_2O$ や OH ラジカル，$H_2O$-OH のいずれも，532 nm（2.3 eV）付近に吸収帯がなく，その光化学プロセスは明らかではない．一方で，これまでの実験から基板からのフォノン伝達による脱離過程が提案されている遅い成分は，PSD レーザー強度に対して 8 乗の非線形比例することを示した．基板からのフォノン伝達による脱離過程は，基板表面に照射するエネルギーに対してべき乗の依存性を示すことが報告されている．したがって，この 8 乗という具体的な数字の意味するところは明らかではないが，遅い成分の PSD レーザー強度依存性はフォノンを介した脱離過程と一致していることが分かった．[89]

また，図 3.11 の測定では，PSD レーザーの強度の強弱を往復させながら実験を行った．レーザー強度を強くした後, 再び弱くしても Delay time スペクトルに変化は起きていない．したがって，図 3.11 の PSD レーザー強度の範囲ではレーザー照射によって，$H_2O$ 氷の構造変化などは起きていないことがわかる．

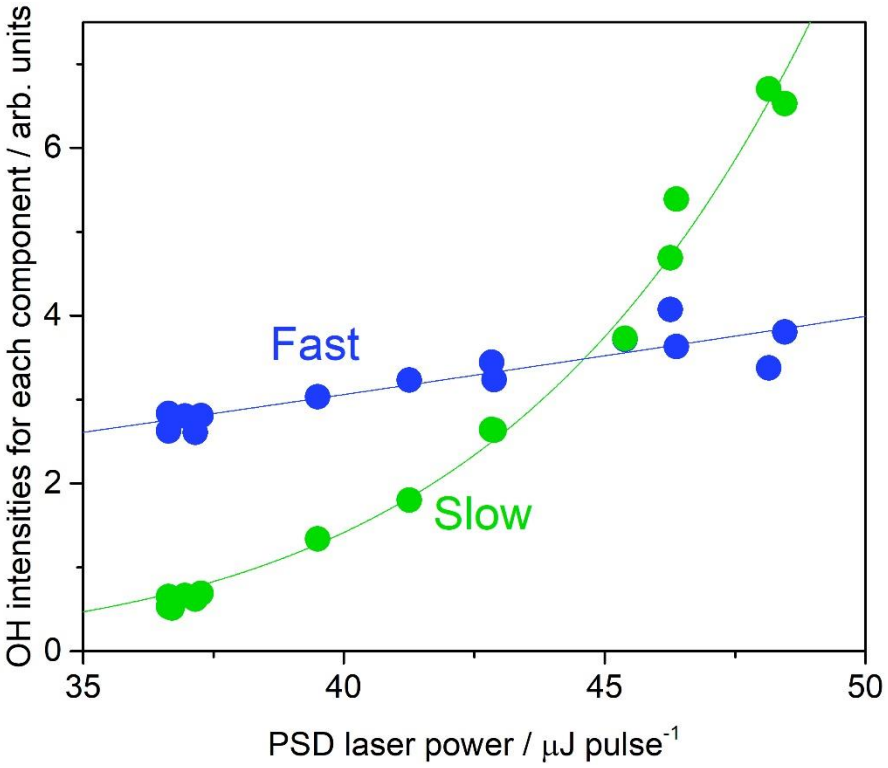


図 3.11 各成分の PSD レーザー強度に対するシグナル強度の積分値．青いプロットが速い成分，緑色のプロットが遅い成分である．

### 3.3.8 紫外光照射中と照射後の Delay time スペクトル測定結果

これまで，OHラジカルが氷表面から脱離する際の並進速度分布や，各成分の $H_2O$ 氷の厚さと PSD レーザー強度に対するシグナル強度の依存性の測定を行うことで，各成分の OH ラジカルが氷表面からどのように脱離しているのか調べてきた．その結果，遅い成分の脱離メカニズムは，PSD レーザー照射による金属基板からのフォノン伝達を介した過程である可能性が高いことが示唆された．基板からのフォノン伝達を介した脱離は穏やかな脱離過程であるため，氷表面に強く吸着した OH ラジカルを脱離させることはできないが，弱く吸着した OH ラジカルの脱離に影響を与えるはずである．氷表面への吸着エネルギーに関する示唆を得るため，紫外光を連続的に照射している定常状態と，紫外光照射を止めた後の OH ラジカル生成が起きない状態で測定を行った．具体的な測定の手順を説明する．$H_2O$ 氷に紫外光を十分照射し定常状態になったら，紫外光照射中における Delay time スペクトルを測定した．この測定が終了した後，速やかに紫外光照射を止め，そのまま紫外光照射後の Delay time スペクトルを測定した．図 3.12 に，この測定のタイミングチャートを示す．

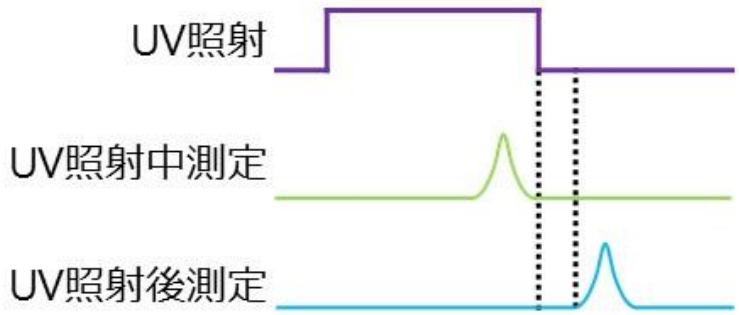


図 3.12　紫外光照射中・照射後の測定のタイミングチャート.

紫外光照射中と照射後における Delay time スペクトルの測定結果を図 3.13 に示す．紫外光照射中および紫外光照射後に測定した結果を比較すると，紫外光照射を止めた後の測定では速い成分は変化なく検出できているものの，遅い成分のシグナル強度は大きく減少していることがわかる．また，図 3.13 には示していないが，速い成分は紫外光照射を止めてから 1 時間後も検出できることが分かっている．

紫外光照射中は，OH ラジカルが常に生成されている状態である．したがって，紫外光照射中の場合のみ検出された遅い成分は, OH ラジカルの生成を行っていないと検出できないような不安定な成分であると示唆された．ここでの不安定な成分とは，弱い吸着サイトから氷表面とより強い結合をもつ吸着サイトへの移動やOH ラジカル同士の再結合反応，氷表面からの脱離などの減少過程により失われやすい成分を意味し，$H_2O$ 氷表面に対して吸着が弱い OH ラジカルを想定している．これまでの実験から遅い成分の脱離メカニズムは，基板からのフォノン伝達による弱いエネルギーで脱離する過程を考えている．そのため，$H_2O$ 氷に対して弱く吸着している OH ラジカルと考えて矛盾はなく，これまでの考察結果と調和的である．一方で，紫外光照射中，照射後ともに検出できた速い成分は，照射を止めてから 1 時間後も検出することができたので，$H_2O$ 氷の上で長時間安定して存在できる $H_2O$ 氷に対して強い結合サイト OH ラジカルであり，紫外光照射終了後も同じ吸着サイトにとどまっていると考えられる．

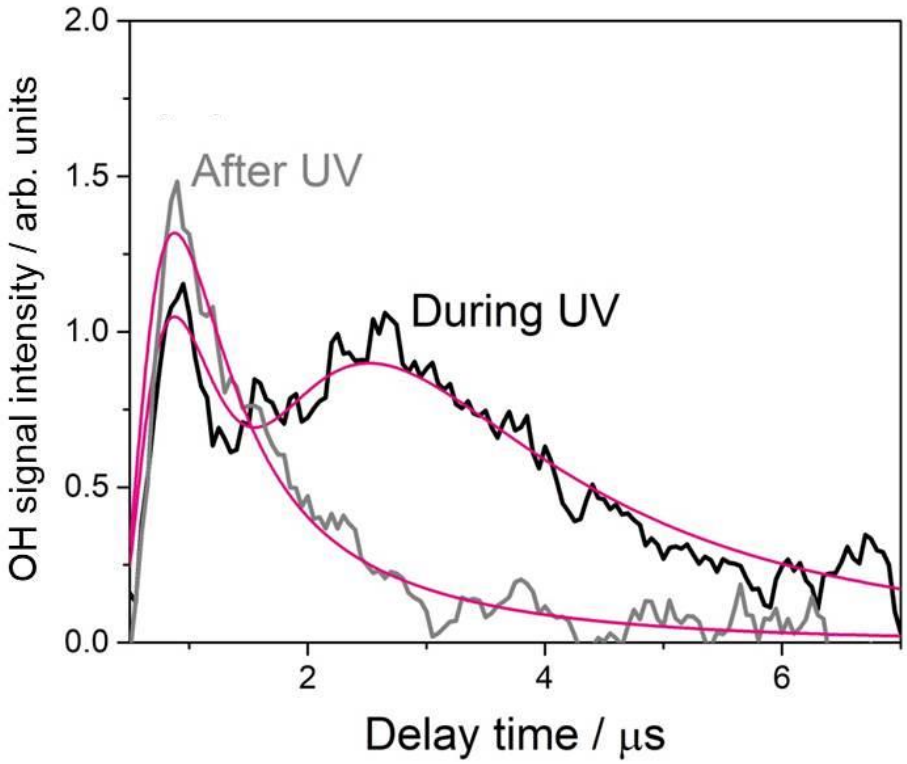


図 3.13　紫外光照射中・照射後の OH ラジカルの Delay time スペクトルの変化．[105]

### 3.3.9 氷表面から脱離した $H_2O$ の検出

PSD レーザーとして使用している Nd: YAG レーザーの 2 倍波である 532 nm（2.3 eV）が $H_2O$ 氷を光分解して OH ラジカルを生成しないことは，3.3.1 項で述べている．また，その実験の際に，PSD-REMPI 法により紫外光を照射せずとも $H_2O$ 氷表面から脱離した $H_2O$ 分子を検出できることも判明している．OH ラジカルに関するこれまでの実験結果から示唆された各成分の脱離メカニズムと，氷表面から脱離した $H_2O$ 分子の脱離メカニズムを比較するため，並進エネルギーおよび紫外光照射前後での Delay time スペクトルの変化を測定した．図 3.14 には，$H_2O$ 氷に紫外光照射せずに測定した場合と紫外光照射を行いながら測定した場合の Delay time スペクトルを示す．$H_2O$ 分子の測定の際には，$2_{02}$-$2_{21}$ 遷移のピーク波長に REMPI レーザーの波長を固定して測定を行った．

図 3.14 に示された測定結果を見ると，回転スペクトルの測定結果と同様に紫外光の照射前後で結果に大きな差はなかった．Delay time スペクトルから並進エネルギーを求めると，おおよそ 300 K 前後であり，この値は，氷表面から脱離した OH ラジカルの遅い成分とよく一致している．さらに，$H_2O$ 氷の厚さが厚くなるほど $H_2O$ 分子のシグナル強度は弱くなることもわかっており，これも OH ラジカルの遅い成分と一致している．これらの結果から $H_2O$ 氷表面からの $H_2O$ 分子の脱離過程は，OH ラジカルの遅い成分と同様に，基板からのフォノン伝達によるものだと示唆された．また，Delay time スペクトルを見ると速い成分

の存在が確認できないことから，OH ラジカルの測定で見られた速い成分の脱離過程は，$H_2O$氷表面に存在する OH ラジカルに由来する特有なものであることが明らかとなった．

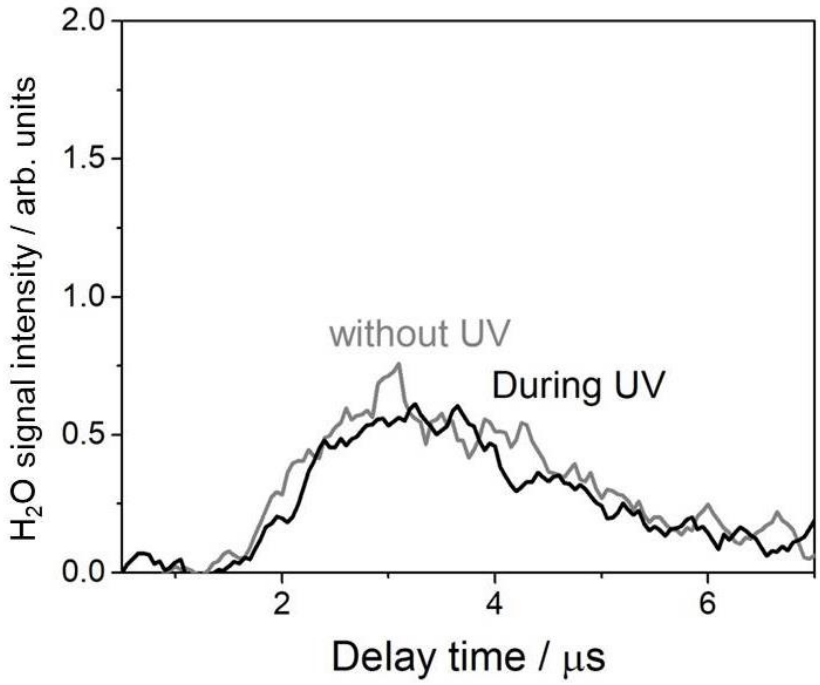


図 3.14　$H_2O$ 氷表面から脱離した $H_2O$ 分子の Delay time スペクトル．紫外光照射前と照射中の Delay time スペクトルを測定した．紫外光照射前と照射中で大きな差がないことが明らかとなっている．[105]

### 3.3.10 金属基板が関わる光プロセス

これまでの実験結果から，本研究で検出している OH ラジカルの脱離メカニズムは基板からのフォノン伝達による脱離過程と，532 nm（2.3 eV）の 1 光子吸収による光化学プロセスによる脱離過程が提案されている．しかしながら，単体のOH ラジカル，$H_2O$ 分子，そして $H_2O$-OH は 532 nm（2.3 eV）を吸収がないことが報告されており，1 光子吸収により引き起こされる光化学プロセスによって脱離過程が起きているのかは明確ではない．そのため，まず OH ラジカルの脱離を引き起こす可能性のある 2 つの光プロセスについて検討する．

1 つ目は，金属表面から放出される電子が関わる脱離過程である．$H_2O$ 氷を蒸着した金属表面に基板金属の仕事関数以下のエネルギーを持つ光子を照射すると，ホットエレクトロンが金属基板から $H_2O$ 氷に向かって溶媒和電子として放出されることが知られている．この溶媒和電子は氷表面にトラップされると数秒以上のオーダーの寿命を持つ．氷の形態や厚さにもよるが，そのうちの一部は 100 秒程度までの長寿命で氷表面と真空のあいだの界面で安定に存在することが実験により明らかとなっている．[90, 91] このような長寿命を持

つ溶媒和電子は, OH ラジカルの氷表面からの脱離を引き起こすプロセスを誘発する可能性がある．まず，本研究の実験手法において金属基板からホットエレクトロンが生成される過程について考える．$H_2O$ 氷の光分解を引き起こすために用いた紫外光源用の重水素ランプと，光刺激脱離を引き起こすために用いた Nd: YAG レーザーの 2 倍波である 532 nm（2.3 eV）が，アルミニウム基板に光子を照射する光子源である．532 nm（2.3 eV）の光子は，生成されたホットエレクトロンが安定して存在できる $H_2O$ 氷のコンダクションバンドに到達するエネルギーを持たないため，ホットエレクトロンを生成するポンプ光としての機能を果たすことはできない．一方で，重水素ランプから照射される紫外光はアルミニウム基板からの溶媒和電子を生成する可能性がある．そのため，本研究における溶媒和電子の影響を明らかにする実験を行った．2 種類の氷の厚さ 30 ML と 1000 ML で，溶媒和電子を生成する可能性のある重水素ランプによる紫外光の照射を止めた後のシグナル強度の変化を測定した．得られた結果は図 3.15 に示しており，どちらの厚さの氷でも 60 分後まで OH ラジカルが検出できていることがわかる．この紫外光照射を止めてから 60 分後という時間は，これまでに報告された氷表面にトラップされている溶媒和電子の寿命を明らかに超えている．また，溶媒和電子の寿命は氷の厚さによって変化することが報告されているが，紫外光照射後の OH ラジカルシグナル強度の変化は氷の厚さに依存していないことも明らかである．したがって，重水素ランプの紫外光によって生成されたアルミニウム基板からの溶媒和電子が関わる脱離過程は，速い成分の OH ラジカルの脱離メカニズムには関与していないと結論付ける．

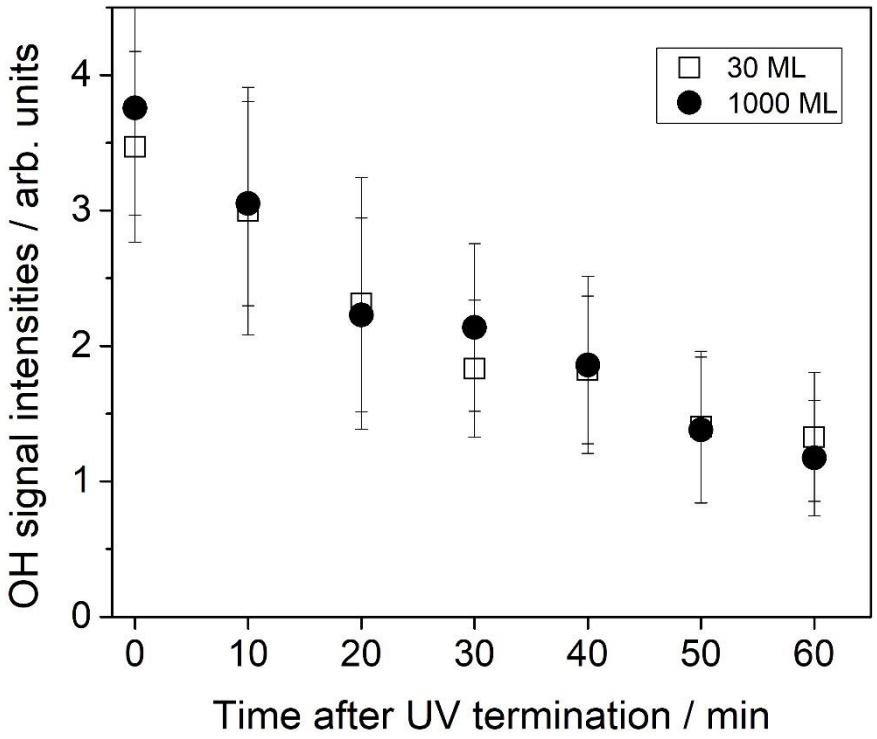


図 3.15　紫外光照射後経過時間による OH ラジカルのシグナル強度の変化．四角のプロットが氷の厚さ 30 ML，丸のプロットが氷の厚さ 1000 ML であったときの結果である．[105]

2 つ目は，プラズモン刺激脱離過程である．[92, 93, 94] 適切な条件下において，金属表面にレーザーを照射して表面にプラズモンを励起すると，金属表面に吸着していた分子が金属原子とともに脱離する現象が観測されている．具体例としては，532 nm（2.3 eV）のレーザーを照射することにより，アルミニウム表面から色素分子が脱離する現象が観察されている．また，ナトリウムのナノ粒子からナトリウム原子の脱離も報告されており，このナトリウム原子の脱離速度はレーザー強度に線形に依存することが分かっている．しかしながら，可視光による金属表面のプラズモン励起には，レーザーの波長と金属の表面形状との間に特定の相関関係が必要となる．つまり，プラズモン刺激脱離過程は金属ナノ粒子での実験や特定の角度で金属表面にレーザーを照射したときのみ，観測できる現象である．本研究の実験は，プラズモン刺激脱離過程が観測できる条件下では行っていない．したがって，速い成分の脱離メカニズムにプラズモン刺激脱離過程は寄与していないと結論付けた．

また，金属基板が関わるどちらの光プロセスも，$H_2O$ 氷の厚さに対する速い成分の振る舞いである 1000 ML の氷が厚さでもシグナル強度の積分値が減少しないことを説明することはできない．この点でも，溶媒和電子や表面プラズモン励起の関わる脱離過程は，本研究で検出された速い成分の OH ラジカルの脱離メカニズムとしては当てはまらないと判断した．

### 3.3.11 サファイア基板を用いた実験

3.3.9 項で述べたが 2 つの金属基板が関わる光プロセスは，速い成分の OH ラジカルの脱離メカニズムには寄与しないことが明らかとなった．しかしながら，まだ報告されていない金属基板由来の電子が関わる脱離過程が存在する可能性はあるため，金属基板由来の電子を排除できる条件で実験を行った．この実験で用いたサファイア結晶は，532 nm（2.3 eV）に対してほぼ透明で吸収を持たない．本研究で用いている直径 40 mm のアルミニウム基板の中心を直径 7 mm，深さ 1 mm 程度で削り，その部分に直径 6 mm，厚さ 0.5 mm のサファイア結晶を銀充填型エポキシ接着剤で取り付けた．実験で用いた基板のイメージ図を図 3.16 に示す．サファイアは絶縁体だが，図 3.16（a）のようにアルミニウムとサファイア結晶を同心円状に配置することで，飛行時間型質量分析法を行うことが可能となった．

サファイア基板を用いて，Delay time スペクトル，$H_2O$ 氷に対する OH ラジカルのシグナル強度，PSD レーザー強度に対する OH ラジカルのシグナル強度を，アルミニウム基板を用いた実験と同様に測定した．図 3.16(b)はサファイア基板上に作製した $H_2O$ 氷表面から脱離した OH ラジカルの Delay time スペクトルを示している．この結果に，マクスウェルボルツマン分布を用いてフィッティングを行うと，並進エネルギーは 2960±180 K（0.26±0.02 eV）を示し，単一の速い成分のみのフィッティングで非常によく一致している．この並進エネルギーは，アルミニウム基板で測定した速い成分の並進エネルギーである 3000±600 K（0.26±0.05 eV）とも一致している．アルミニウム基板で検出された遅い成分は，これまでの実験結果から，その脱離メカニズムが PSD レーザー照射による金属基板からのフォノン伝達を介していると示唆されている．したがって，532 nm（2.3 eV）の波長を吸収しないサファイア基板では，光子と基板の間で相互作用が起きず，フォノンは生成されない．そのため，サファイア基板を用いた実験で遅い成分が検出されないことは妥当である．

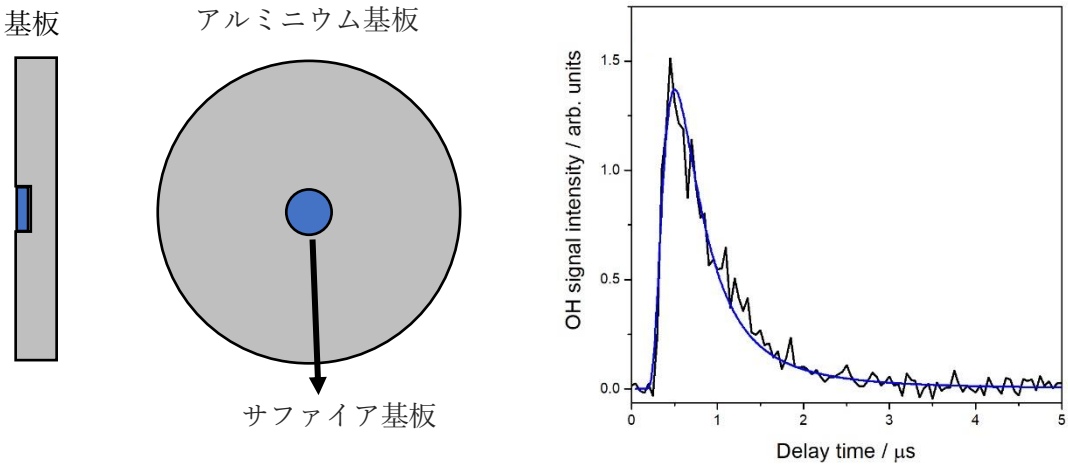


図 3.16 （a)サファイア基板の構造の模式図．(b)サファイア基板を用いた実験で得られた Delay time スペクトル．[105]

図 3.17（a）はサファイア基板での $H_2O$ 氷の厚さに対する OH ラジカルのシグナル強度の変化を示している．3 種類の氷の厚さで Delay time スペクトルを測定し，速い成分でフィッティングしてから，積分した値を氷の厚さに対してプロットした．結果は，氷の厚さに対してほとんど依存性を持たず，1000 ML もの厚い氷でも OH ラジカルは検出できている．これは，アルミニウム基板を用いた実験における速い成分と同様の結果であった．

また，光刺激脱離を引き起こすための PSD レーザーの強度に対する OH ラジカルのシグナル強度の変化を測定した結果を図 3.17（b）に示す．フィッティングの結果，OH ラジカルのシグナル強度は，PSD レーザー強度に対して線形に比例することが明らかとなった．これも，アルミニウム基板で検出された速い成分の結果と一致しており，532 nm（2.3 eV）の 1 光子吸収による光化学プロセスが起きている可能性を示唆している．

これらの結果から，アルミニウム基板およびサファイア基板で検出された速い成分の OH ラジカルは金属基板からの電子などの影響を受けずに表面から脱離していることが明らかとなった．そして，$H_2O$ 氷の最表面に存在する OH ラジカルが 532 nm（2.3 eV）の 1 光子を吸収して脱離が引き起こされている可能性を強く示した．

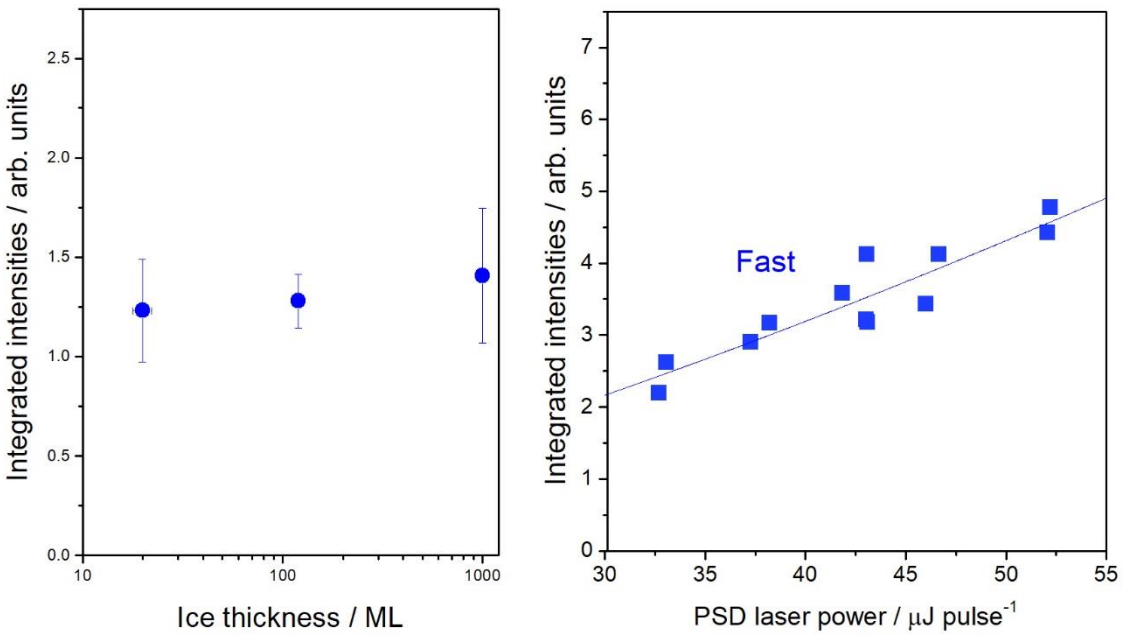


図 3.17　サファイア基板を用いた実験で得られた結果．（a）氷の厚さに対するシグナル強度の積分値．（b）PSD レーザー強度に対するシグナル強度の積分値．[105]

## 3.4 $H_2O$ 氷上の OH ラジカルの挙動についての量子化学計算の結果と考察

これまでの実験結果から, 速い成分である OH ラジカルの脱離メカニズムは, 532 nm（2.3 eV）の 1 光子吸収による光化学プロセスである可能性が強く示唆された．この光化学プロセスについてさらに議論を深めるため，$H_2O$ 氷表面上での OH ラジカルの挙動についての量子化学計算を共同研究者である Sameera 氏に行っていただいた．この節では，量子化学計算に用いた計算手法とその結果，結果から得られた考察について述べる．

### 3.4.1 $H_2O$ 氷のクラスターモデル

まず土台となる $H_2O$ 氷について，その構造を計算によって最適化する．アモルファスと六方晶の氷結晶構造である氷 $I_h$ のクラスターモデルは，GAUSSIAN16 という電子構造プログラムに実装した ONIOM 法 [95,96] を用いて，最適化された．この ONIOM 法では，分子系の中でも電子的に重要な部分には量子力学（QM）的アプローチを適用し，そのほかの部分には分子力学（MM）的アプローチを適用する．本研究の場合は，OH ラジカルの吸着に直接かかわる表面部分は量子力学的アプローチを適用し，氷の土台となる部分には分子力学的アプローチを適用することで計算の負荷を減らしている．図 3.18 に示したアモルファス氷のモデル A では，量子力学的アプローチを適用する高層部分には 46 個，分子力学的アプローチを適用する低層部分には 113 個の水分子が，それぞれ含まれている．同様に，氷 $I_h$ のモデル B では高層部分に 48 個，低層部分に 114 個，モデル C では高層部分に 44 個，低層部分に 112 個の水分子をそれぞれ配置している．

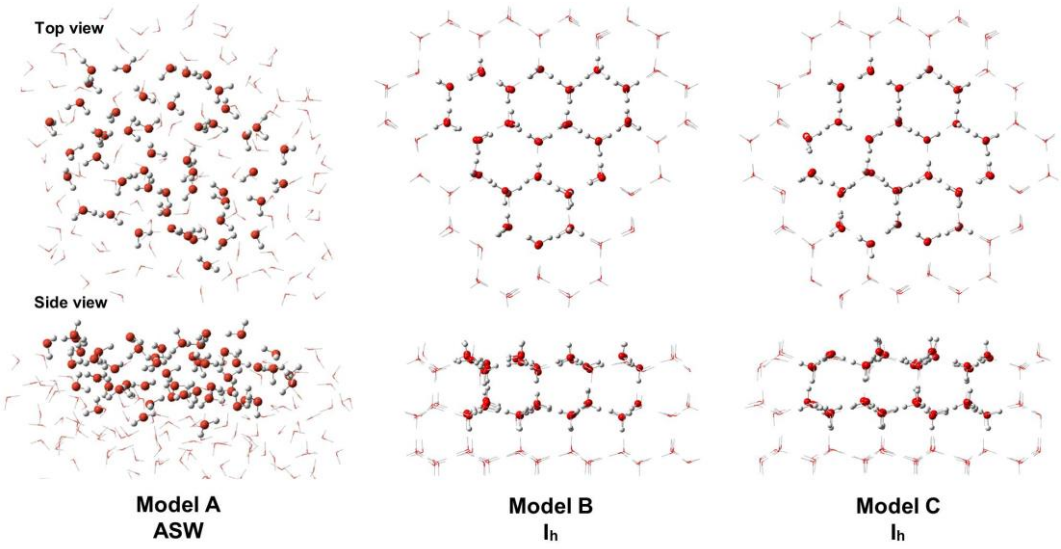


図 3.18　$H_2O$ 氷のクラスターモデルの構造．モデル A はアモルファス氷で量子力学的アプローチを適用する高層部分には 46 個，分子力学的アプローチを適用する低層部分には 113 個の水分子を配置．氷 $I_h$ のモデル B は高層部分に 48 個，低層部分に 114 個，モデル C は高層部分に 44 個，低層部分に 112 個の水分子をそれぞれ配置．[105]

### 3.4.2 氷表面OH ラジカルの吸着サイトと結合エネルギー

$H_2O$ 氷表面における OH ラジカルの吸着サイトを探すと，アモルファス氷表面における 18 個の吸着サイト（A1～A18，吸着サイトの番号は任意）と，氷 $I_h$ 表面における 10 個の吸着サイト（B1～B3，C1～C7）の計 28 種類の吸着サイトを発見した．そして，これらの吸着サイトにおける OH ラジカルの吸着エネルギーを計算した．吸着エネルギーは吸着サイトに関わるダングリング H 原子あるいはダングリング O 原子の数によって大きく変化し，すべての吸着サイトにおける吸着エネルギーは 0.06 eV（700 K）から 0.74 eV（8600 K）の範囲で示された．本研究の実験では基本的に 100 K で作成したアモルファス氷を用いているため，計算においてもアモルファス氷の吸着サイトにのみ着目すると，その吸着エネルギーは 0.06 eV（700 K）から 0.61 eV（7100 K）であった．今回発見された吸着サイトに対して OH ラジカルが均等に吸着すると仮定すると，平均吸着エネルギーは 0.37 eV（4300 K）（アモルファス氷のみの場合は 0.34 eV（4000 K））となる．

最も弱い吸着エネルギーである 0.06 eV（700 K）を示した吸着サイトは，OH ラジカルが氷表面のダングリング原子と相互作用しないサイトであった．0.06 eV（700 K）という低い吸着エネルギーの場合，吸着した OH ラジカルは，PSD レーザー照射によるアルミニウム基板からのフォノン伝達を介する脱離過程などの穏やかな脱離プロセスによって，氷表面から脱離することができると推察される．したがって，このように弱い吸着サイトに存在

するOHラジカルがPSD-REMPI法の実験で得られた遅い成分の由来であると考えられる．また，遅い成分が紫外光照射を止めた後には検出できないことも，このように弱い吸着サイトのOHラジカルが由来であったのならば説明がつく．つまり，$H_2O$氷の光分解により生成されたばかりのOHラジカルが氷上のダングリング原子と相互作用せず氷表面に存在しているときのみ，遅い成分は検出することができた可能性が高い．そして，紫外光照射を止めた後は生成されたOHラジカルが周囲のダングリング原子と相互作用を持つようになり，より強い吸着エネルギーを持つ吸着サイトへと移ってしまうことで，フォノン伝達のような穏やかな脱離過程では氷表面から脱離せず，検出できなくなったと考えられる．

反対に，最も強い吸着エネルギーである0.74 eV（8600 K）（アモルファス氷では0.61 eV（7100 K））を示した吸着サイトは，OHラジカルが3つの水分子と水素結合で相互作用する構造を持っている．このように，氷表面に強く吸着したOHラジカルは，金属基板からのフォノン伝達などの穏やかな脱離過程では氷表面から脱離できないだろう．そのため，氷表面から脱離するには光解離などの光化学プロセスが必要だと考えられる．また，PSD-REMPI法で検出された速い成分のOHラジカルは，紫外光照射を止めた後も長時間検出できることが明らかとなっている．したがって，3つの水分子と水素結合を持つような強い吸着サイトに吸着することで氷表面に長時間存在している可能性がある．

### 3.4.3 OHラジカルのA-X遷移励起

氷表面に強く吸着したOHラジカルの脱離メカニズムとして考えられる光化学プロセスについて迫るため，氷表面に吸着しているOHラジカルの励起状態について調べた．気相中の孤立したOHラジカルは分子軸に垂直な2つの等価なp軌道を持つため，基底状態は2重縮退した$^2\Pi$となる．[97]そして気相におけるOHラジカルの基底状態（$^2\Pi$）から第一励起状態（$^2\Sigma^+$）への励起（いわゆるA-X遷移）は，308 nm(4.0 eV)で起きる．*ab initio*計算によると，OHラジカルが水分子と相互作用する$H_2O$-OH複合体の垂直A-X遷移の計算値は，気相中の孤立したOHラジカルのA-X遷移と比較して，約0.4 eVレッドシフトしている．さらに，OHラジカルの周囲に複数の$H_2O$分子が存在する場合，OHラジカルと$H_2O$分子の相互作用によって，A-X遷移の光吸収は幅広い吸収帯となる．[98]

図3.19は，各吸着サイトでの氷表面におけるOHラジカルの吸着エネルギーに対して，ONIOM(wB97X-D[99]/def2-TZVP[100]:AMBER[101])法[96, 102, 103]で計算したクラスターモデルのA-X遷移における吸収波長をプロットしたものである．これまでの研究で計算されたA-X遷移の吸収波長は主に300～400 nmの領域にあった．本研究で用いているONIOM(wB97X-D/def2-TZVP:AMBER)法は，現在，最も性能が高い2つの密度汎関数を用いており，これまでの計算では発見されていなかった500～600 nm付近でもA-X遷移が起こりうることを明らかにした．図3.19を見ると，500～600 nm付近の波長の吸収は，氷表面に対して強い吸着エネルギーを持つOHラジカルに由来していることが分かる．各吸着サイトにおける吸着エネルギーの計算で得られた最も強い0.74 eV（8600 K）の吸着エネ

ルギーを持つ C4 と，アモルファス氷において最も強い吸着エネルギーの 0.61 eV（7100 K）を持つ A1 の吸着サイトは，A-X 遷移の励起波長として，それぞれ 498 nm（2.5 eV）と 580 nm（2.1 eV）を吸収することができる．ちなみに，A1 と C4 の吸着サイトは，図 3.19 に示してあるように，1 つの OH ラジカルが 3 つの $H_2O$ 分子と水素結合を持つ構造をしている．また，図 3.19 を見ると $H_2O$ 氷の構造に関わらず，氷表面に対する OH ラジカルの吸着エネルギーが強いほど，A-X 遷移の励起波長はレッドシフトしていく傾向が示されている．

今回計算した吸着サイトでは，本研究の実験で使用した 532 nm（2.3 eV）と正確に一致する値の励起波長は示されなかった．しかしながら，ここで計算した吸着サイトは氷表面における OH ラジカルの吸着サイトの一部であることに留意しなければならない．なぜなら，$H_2O$ 氷表面において OH ラジカルが吸着する可能性のあるすべての構造を，計算によって調べることは現実的ではないからである．そのため，図 3.19 に示した計算で得られた各吸着エネルギーに対する A-X 遷移の励起波長において PSD レーザーに用いた 532 nm と正確に一致する値を示す吸着エネルギーは存在していないが，実際の氷表面に吸着する OH ラジカルの中には 532 nm の光子を吸収するものが存在するはずである．そして，532 nm の 1 光子吸収による光化学プロセスは速い成分の OH ラジカルの脱離メカニズムに寄与していると期待される．

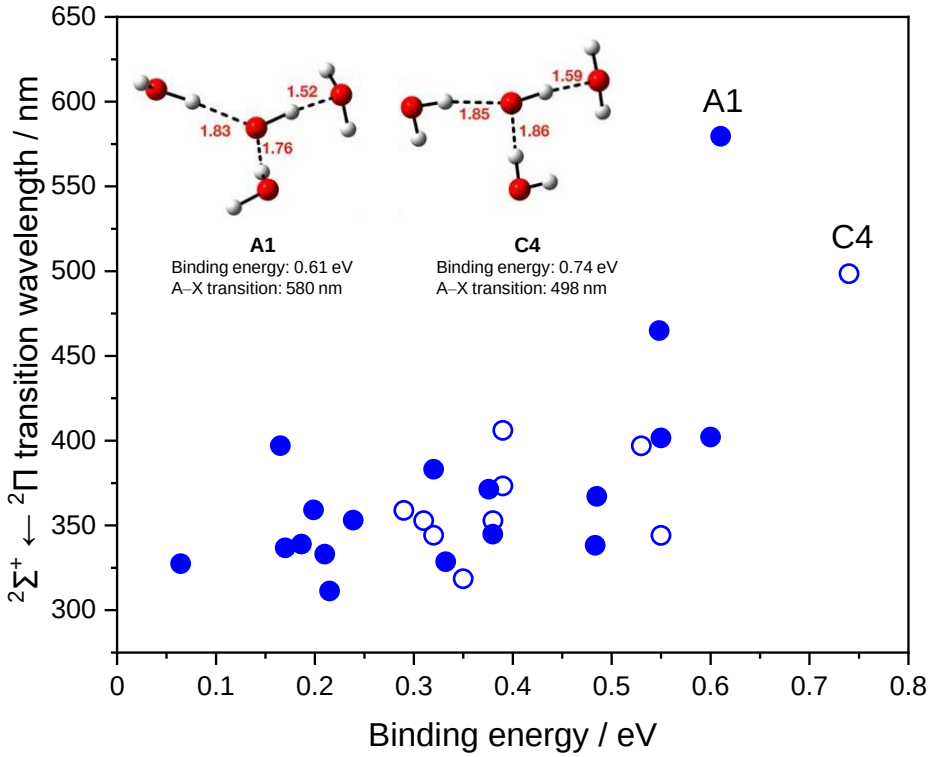


図 3.19 各吸着サイトにおける吸着エネルギーに対する A-X 遷移波長のプロット．[105]

各吸着サイトにおける A-X 遷移の励起波長の計算結果に対して，選択した密度汎関数と

量子化学計算（QM）で取り扱った分子数が与える影響を検証した．吸着サイト A1 はアモルファス構造を持つ氷で，46 個の $H_2O$ 分子を量子化学計算で取り扱い，ONIOM(wB97X-D:AMBER)法で励起状態を計算した．得られた結果は図 3.19 に示しており，吸着サイト A1 の A-X 遷移の励起波長は 580 nm（2.1 eV）であった．異なる密度汎関数を用いた ONIOM(M06-2X[104]:AMBER)法では，A-X 遷移の励起波長は 619 nm（2.0 eV）となった．異なる関数を用いて計算した結果，A1 における A-X 遷移の励起エネルギーはその差が 0.14 eV となった．この 0.14 eV は A-X 遷移の励起エネルギーである 2.0 eV(619 nm)の 10 分の 1 以下であるため，異なる関数を用いても得られた結果に大きな差がないことがわかる．また，アモルファス氷の吸着サイト A1 から A18 までの全体では，平均して 0.22±0.11 eV の差があった．

また，図 3.20 には，量子化学計算（QM）で取り扱う分子数を変化させながら，A-X 遷移の励起波長を計算した結果もプロットした．図 3.20 の結果を見ると，計算により得られた A-X 遷移の励起波長は，量子化学計算で取り扱う分子数が少ないときほど，急激に変化することがわかった．量子化学計算で取り扱う分子数を増やしていくと，A-X 遷移の励起波長は増加していき，A1 では ONIOM(wB97X-D:AMBER)法ではおよそ 550 nm，ONIOM(M06-2X:AMBER)法ではおよそ 600 nm に収束した．C4 では ONIOM(wB97X-D:AMBER)法ではおよそ 500 nm，ONIOM(M06-2X:AMBER)法ではおよそ 550 nm に収束した．この結果から，氷表面に吸着する OH ラジカルの周囲に存在する $H_2O$ 分子は，表面に存在する OH ラジカルの占有軌道と非占有軌道のエネルギーギャップを小さくすることができると言える．

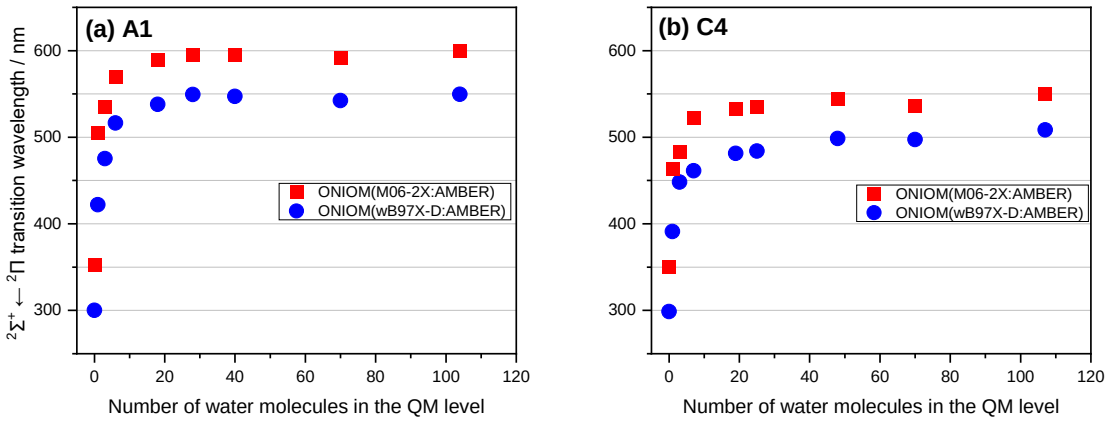


図 3.20 各吸着サイトにおける A-X 遷移の励起波長の計算結果に対して，選択した密度汎関数と量子化学計算（QM）で取り扱った分子数が与える影響．[105]

### 3.4.4 氷表面OH ラジカルの 1 光子吸収による脱離過程

これまでの量子化学計算の結果から，氷表面に強く吸着した OH ラジカルが 532 nm (2.3 eV) の光子を吸収し，A-X 遷移の励起を引き起こすことは明らかとなった．しかしながら，

この励起状態の OH ラジカルが氷表面から脱離するメカニズムは明らかではない．そのため，wB97X-D/def2-TZVP 理論を用いて，OH ラジカルが吸着した $H_2O$ 氷クラスターモデルの基底状態と励起状態のポテンシャルエネルギー曲面を計算した．この量子化学計算を行う際には，計算のコストを小さくするために 19 個の $H_2O$ 分子からなる比較的小さなクラスターモデルを用いた．また，ポテンシャルエネルギー曲面の計算中に氷構造の変形を避けるため，$H_2O$ クラスターの最も外側にある $H_2O$ 分子の酸素原子は，氷構造の最適化後に固定されている．今回の計算で取り扱う $H_2O$ 分子が 19 個というのは分子数が少ないように見えるかもしれないが，問題はない．なぜなら，図 3.20 に示されているようにアモルファス氷でも氷 $I_h$ でも $H_2O$ 分子数が 19 個程度から，A-X 遷移の励起波長が収束してくることが示唆されており，A-X 遷移の励起から引き起こされる脱離メカニズムに大きな変化が起きないからである．

図 3.21 は量子化学計算から得られた基底状態と励起状態のポテンシャルエネルギー曲面を示している．氷表面で 3 つの $H_2O$ 分子と水素結合をする OH ラジカルは，今回の計算結果では 2.66 eV(466 nm)の励起エネルギーを得て，A-X 遷移励起する．基底状態（$D_0$）から垂直に励起したフランク－コンドン（FC）領域の励起状態は，O(1)-H(1)結合の距離が増加する励起状態のローカルミニマムの $D_2$ まで緩和することができる．この励起状態からローカルミニマムである $D_2$ に近づくと，放射崩壊によって基底状態（$D_0$）になり，ＯＨラジカルは氷表面から脱離できない．しかしながら，ローカルミニマムの $D_2$ 付近に円錐交差（Cl）している点が存在する．したがって，フランク－コンドン領域（FC）にいる励起状態から緩和していき，円錐交差（Cl）を介して解離チャンネルに移ることで，氷表面に強く結合した OH ラジカルが氷表面から脱離することができると考えられる．

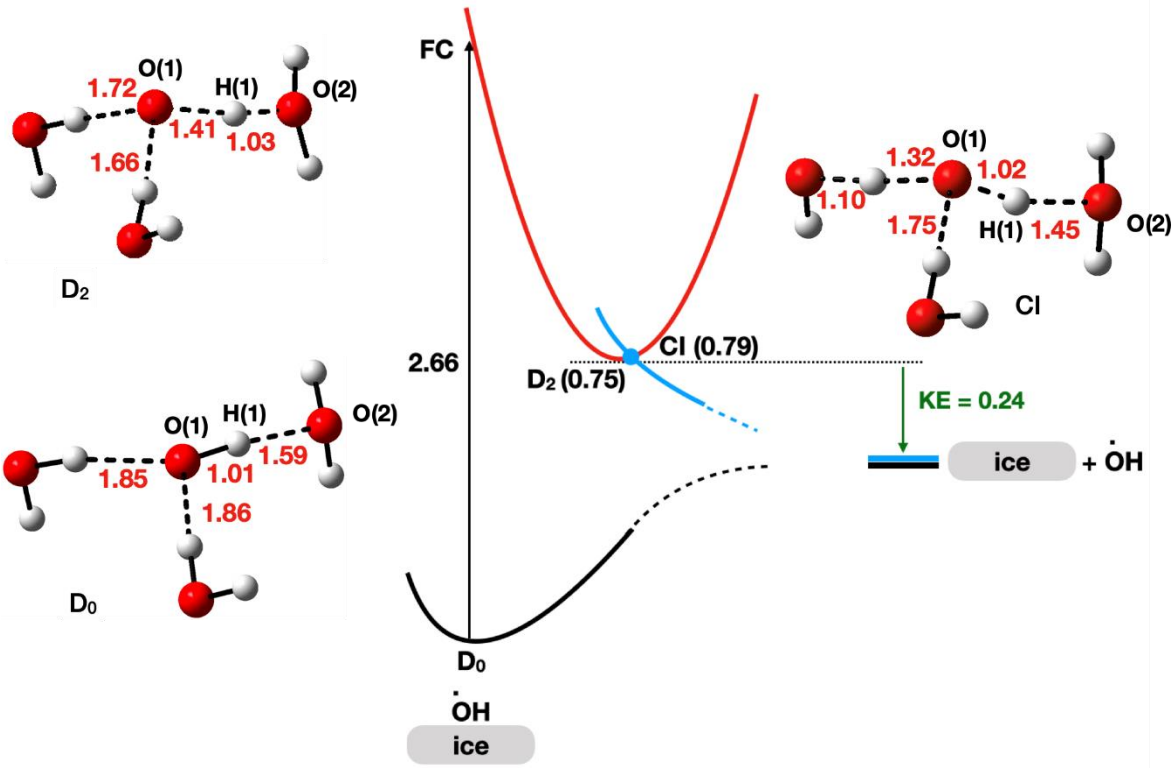


図 3.21　量子化学計算によって提案された OH ラジカルの脱離メカニズム．[105]

## 3.5 氷表面ラジカル検出法としての PSD-REMPI 法の有効性の検討

本研究で用いた PSD-REMPI 法は $H_2O$ 氷表面に存在した水素原子の検出法として開発された手法であり，これまでに氷表面の水素分子の測定が行えることは明らかとなっている．しかしながら，本研究の研究対象である OH ラジカルのように質量が大きく $H_2O$ 氷表面と水素結合をつくる分子種にも PSD-REMPI 法が適用できるのかは自明ではない．本研究では，PSD-REMPI 法を用いて氷表面ラジカルの検出ができるのか，氷表面 OH ラジカルの検出を通してその手法としての有効性を調べた．

まず，PSD 法による氷表面 OH ラジカルの脱離について検討する．そのため，2.2.1 項で述べた非熱的な光誘起脱離過程であることの一般的な実験的証拠と，本研究での氷表面 OH ラジカルの脱離に関する実験結果を比較する．

① 光を照射することで現象が観測される

3.3.5 項の OH ラジカルの並進速度分布の測定から，PSD レーザーを照射後，速やかに OH ラジカルが脱離していることが明らかとなった．また，この並進速度分布にマクスウェルボルツマン分布を仮定して再現できることから，PSD レーザーと OH ラジカルの脱離に遅延がないことも判明した．したがって，①は満たされたと判断した．

② 光照射による試料表面の温度上昇が無視できる

基板の温度をモニターしながら，PSD レーザーを照射しても温度変化が起きないこ

とは確認している．また，3.3.7 項の PSD レーザー強度に対する OH ラジカルの検出量を測定する実験において，PSD レーザーの強度を強くした後，弱い強度に戻しても測定結果に変化がないことがわかっている．したがって，PSD レーザーによる氷の構造が変化するような局所的な加熱やスパッタリングは起きていないと判断した．

③ 脱離量が入射光の波長に依存する

Nd: YAG レーザーの 2 倍波である 532 nm のみ実験に使用しているため，PSD レーザーの波長による OH ラジカルのシグナル強度の変化は測定できていない．したがって，③の条件については判断できない．

④ 脱離種の速度分布が試料温度から予想される値よりはるかに高い

3.3.7 項の図 3.8 により氷表面から脱離した OH ラジカルの並進温度がおよそ 3000 K（0.26 eV）と 300 K（0.027 eV）であることがわかっている．したがって，図 3.8 の測定を行ったときの基板温度である 70 K よりも明らかに並進温度は高い．また，基板温度を変えて測定しても並進温度の分布が変わらないことがわかっているため，氷表面から脱離した OH ラジカルの並進温度は基板温度に依存しない．

また，3.3.1 項で述べたが紫外光を照射していない $H_2O$ 氷に PSD レーザーとして用いた 532 nm（2.3 eV）を照射しても OH ラジカルが検出できないことから，本研究の条件下では 532 nm によって氷の光分解が起き OH ラジカルが生成されて脱離するという可能性は無視できる．以上の結果から，本研究で検出した OH ラジカルは非熱的な光誘起過程で脱離したと結論付けた．

次に，検出しているシグナルが OH ラジカルであるかを確かめるため，3.3.1 項の図 3.1 に示したように REMPI レーザーの波長を掃引して回転スペクトルを測定した．この結果は，PGOPHER により得られたシミュレーションスペクトルと比較するとよく一致しており，OH ラジカルを検出できていると判断した．さらに，氷の温度を変えても実験で得られる回転スペクトルに影響はなく，実験装置としてもシグナルが検出できなくなるなどの問題は確認されなかった．したがって，水素原子の実験よりも大きく温度を変化させても測定には影響がないと判断した．また，3.3.4 項の図 3.5 に示したように REMPI レーザーの強度に対する OH ラジカルのシグナル強度の変化を測定した結果から，シグナル強度は REMPI レーザーの 2 乗に非線形比例していることがわかった．この結果から多光子吸収過程により OH ラジカルがイオン化されていることが確認できた．また，2 乗比例であることから気相に存在する $H_2O$ 分子や氷表面から脱離した $H_2O$ 分子が REMPI レーザーにより光解離して OH ラジカルを生成しイオン化された可能性も否定されたと判断した．

3.3.5 項の図 3.7 から PSD-REMPI 法は紫外光照射時間による氷表面の OH ラジカル存在量の変化を測定することができ，測定しているシグナル強度は氷表面OH ラジカルの数密度を反映していると判断した．また，本研究の測定は図 3.5，図 3.11 の測定範囲で REMPI レーザーと PSD レーザーを設定しているため，検出しているシグナル強度が実験条件により飽和することはない．

## 3.6 氷表面 OH ラジカルの吸着状態と表面からの脱離メカニズムの検討

3.3 節と 3.4 節で述べた PSD-REMPI 法を用いた実験と量子化学計算から，本研究で検出した OH ラジカルの氷表面における吸着状態と脱離メカニズムについての示唆を得た．まず，3.3.5 項の氷表面から脱離した OH ラジカルの並進速度分布に関する実験から，本研究で検出している OH ラジカルは並進速度の異なる 2 つの成分が存在することが明らかとなった．並進速度が異なるのは氷表面からの脱離の際に得るエネルギーが異なる，つまり表面からの脱離過程が違うことを意味する．3.3.6 項，図 3.9 の $H_2O$ 氷の厚さに対するシグナル強度の積分値の振る舞いと，3.3.7 項，図 3.11 の PSD レーザー強度に対するシグナル強度の依存性から各成分の脱離過程に関する示唆が得られた．まず，遅い成分は氷が厚くなるにつれて検出できなくなるため，金属基板を介した脱離過程であることが強く示された．さらに，PSD レーザー強度に対して 8 乗の非線形比例を示し，これは基板からのフォノン伝達による脱離過程が基板に照射するエネルギー対してべき乗に比例することと一致する．したがって，遅い成分は基板からのフォノン伝達を介した脱離過程で表面から脱離すると示唆された．一方で，速い成分は氷の厚さに対してほとんど依存性がなく，厚くなるほどわずかにシグナル強度が増加する傾向が見て取れる．この増加は，氷の表面積の増加によるものだと考えている．また，PSD レーザー強度に対しては線形比例を示した．さらに，3.3.10 項で述べた金属基板が関わる光プロセスの検討や 3.3.11 項のサファイア基板を用いた実験から，速い成分は基板からの電子の影響を受けずに脱離していることが明らかとなった．これらの結果から，速い成分は氷の厚さに依存しない表面において 532 nm（2.3 eV）の 1 光子吸収による脱離過程で脱離していると考えられる．3.4 節の量子化学計算では氷表面に強く吸着した OH ラジカルほど A-X 遷移の励起波長がレッドシフトすることが示され，532 nm（2.3 eV）のように単体の OH ラジカル，$H_2O$ および $H_2O$-OH では吸収しない長波長の 1 光子吸収によって氷表面の OH ラジカルが脱離する過程を明らかにした．

$H_2O$ 氷表面における OH ラジカルの吸着状態について検討する．3.3.8 項の図 3.13 から遅い成分は紫外光照射中のみ，つまり，OH ラジカルを常に生成しているときのみ検出できることが判明した．したがって，遅い成分は生成されたばかりの氷表面に弱く吸着した水素結合などを持たない OH ラジカルだと考えられ，これはフォノン伝達を介した脱離過程により脱離することと矛盾しない．一方で，速い成分は紫外光を止めた後も検出でき，長時間安定して氷表面に吸着していることが明らかとなっている．また，3.4 節の量子化学計算により氷表面において 3 つの水分子と水素結合を持つ OH ラジカルが 532 nm（2.3 eV）付近の吸収を持つことが示され（図 3.19 参照），これは氷表面に長時間安定に存在する速い成分と矛盾しない．また，3.3.2 項，図 3.4 において紫外光照射後に速い成分のシグナル強度が増加している理由は，遅い成分をはじめとする弱く吸着した OH ラジカルがより強く吸着する吸着サイトへ移動し 532nm（2.3 eV）の 1 光子吸収で脱離するようになったからだと

考えられる．

## 3.7 結論

本研究の実験により PSD-REMPI 法は氷表面 OH ラジカルの検出法として有効な実験手法であることが明らかとなった．また，10 K 程度の極低温から 100 K 程度まで安定して実験が行えることと，水素結合により氷表面と強く吸着する OH ラジカルが検出できたことから，OH ラジカル以外のラジカルにも PSD-REMPI 法は適用できる可能性が高く，氷表面ラジカルの検出法として有効だと期待される．

また，本研究で検出している遅い成分の OH ラジカルは氷表面に弱く吸着し，金属基板からのフォノン伝達を介した脱離過程によって脱離していると説明できる．また，速い成分は 3 つの $H_2O$ 分子との間に水素結合を持つ氷表面に強く吸着した OH ラジカルで，532 nm（2.3 eV）の 1 光子吸収による光化学プロセスにより脱離していると示唆された．この結果は，これまで知られていなかった $H_2O$ 氷表面に存在する OH ラジカルの可視光脱離が起きることを示している．したがって，これまでの星間化学では星間塵表面に吸着する分子の脱離過程として，熱脱離，紫外線による脱離過程，宇宙線や高エネルギー電子のスパッタリングなどが考慮されてきたが，今後は可視光による脱離過程も考慮すべき可能性が出てきた．これから，可視光による $H_2O$ 氷表面に存在する分子の脱離に関して研究が進むことで，非常に冷たい星間分子雲などで COMs が検出される理由が解明される可能性もあり，今後の研究が期待される．

# 第 4 章　氷表面における OH ラジカルの拡散過程

## 4.1 はじめに

星間塵表面において分子の生成過程が進行するためには，塵表面に原子や分子が存在すること，そして表面拡散などによって原子や分子が衝突することが必要である．気相に存在する原子や分子の塵表面へ吸着や，紫外線などによる氷マントルの光分解で生成される原子・分子が，星間塵表面に存在する原子や分子の由来となる．そして，これら塵表面に存在する原子・分子が衝突するためには，熱的あるいは非熱的な表面拡散が必要となる．星間塵表面における星間分子の生成過程について理解を深めるために，本研究では氷表面における OH ラジカルの熱的な拡散について調べた．

OH ラジカルは，星間分子雲においても氷マントルの主成分である$H_2O$氷の光分解により容易に生成される可能性が高い．また，星間空間において存在量の多い水素原子と酸素原子の反応による塵表面における $H_2O$ 生成反応においても，反応生成物の中間体として OH ラジカルは生成されることが期待される．$H_2O$ 生成反応における OH ラジカルの生成は，塵表面に水素原子が留まることのできる 20 K 程度までの極低温下で起きているはずである．一方で，$H_2O$氷の光分解は紫外線などのエネルギー線のフラックスの影響は受けるものの，氷の温度には依存しない．したがって，極低温（10 K）下においても，星形成がはじまる分子雲コアなどの暖かな領域（～100 K）における温度条件下においても，星間塵表面には OH ラジカルが存在する可能性が高い．そのため，OH ラジカルは COMs と呼ばれる複雑な有機分子の生成過程において重要な役割を果たしていることが期待され，氷表面における振る舞いを明らかにすることは星間化学を発展させるためには不可欠である．

また，本研究の実験では pure $H_2O$ 氷に紫外光を照射して，氷の光分解により OH ラジカルを生成する．そのため，OH ラジカルが表面拡散をする舞台となる $H_2O$ 氷には，光分解によって生成された光生成物（主な生成物は H, O, $H_2$, $O_2$, OH, $H_2O_2$ など）以外はほぼ存在しない．本研究の研究対象である OH ラジカルは，H, O, $H_2$, $O_2$ と異なり，$H_2O$分子と水素結合を持つため，氷表面に強く吸着する．したがって，H, O, $H_2$, $O_2$ の表面拡散や熱脱離が起きる温度領域より，高い温度で OH ラジカルは熱的に拡散すると考えられる．実際，第 3 章で述べた実験は基本的にアルミニウム基板の温度を 70 K に設定して行われており，この温度では本研究の実験条件下では H, O, $H_2$, $O_2$ は速やかに熱脱離している．また，$H_2O$ 氷の温度はアルミニウム基板の温度と同等と扱う．

氷表面に存在する OH ラジカルについての時間変化量，すなわち氷表面 OH ラジカルの反応速度式を表面で起きる主要な反応過程で表すと（4-1）式のようになる．

$$\frac{d[\mathrm{OH}]}{dt} = f\sigma[\mathrm{H_2O}] - k_{\mathrm{H-OH}}[\mathrm{H}][\mathrm{OH}] - k_{\mathrm{OH-OH}}[\mathrm{OH}]^2 - k_{des.\mathrm{OH}}[\mathrm{OH}] \qquad (4\text{-}1)$$

ここで，氷表面に存在する OH ラジカル数密度を[OH]($cm^{-2}$)，重水素ランプから紫外光の

フラックスを$f(\mathrm{cm^{-2}s^{-1}})$, 紫外光による氷中の $H_2O$ の光解離面積を $\sigma(\mathrm{cm^2})$, 氷である $H_2O$ の数密度を$[H_2O](\mathrm{cm^{-2}})$とする．また，$k_{\mathrm{H-OH}}(\mathrm{cm^2\,s^{-1}})$は H 原子と OH ラジカルの再結合($H_2O$ 生成)反応の速度定数，$k_{\mathrm{OH-OH}}(\mathrm{cm^2\,s^{-1}})$は OH ラジカル同士の再結合($H_2O_2$ あるいは $H_2O$ の生成)反応の速度定数，$k_{des.\mathrm{OH}}$（$\mathrm{s^{-1}}$）は氷表面からの OH ラジカルが熱脱離する脱離速度定数とする．したがって，氷表面の OH ラジカル数密度の時間変化量は，$H_2O$ 氷の光分解による生成過程と H 原子と OH ラジカルの再結合反応，OH ラジカル同士の再結合反応，OH ラジカルの熱脱離などの減少過程で決まる．実際の氷表面では，このほかの反応過程も起きているはずだが, $H_2O$ 氷の光分解過程のほとんどがH+OH の解離過程であると考えられるため, そのほかの反応過程は無視できるとした．(4-1) 式において, 氷表面の OH ラジカルの生成項である $H_2O$ 氷の光分解は氷の温度に依存しない．一方で，表面拡散を伴うH原子と OH ラジカルの再結合反応や，OH ラジカル同士の再結合反応，OH ラジカルの熱脱離などは氷の温度に依存する反応過程である．したがって，$H_2O$氷の温度による氷表面の OH ラジカルの数密度の変化を測定することができれば，これらの反応過程に関する情報を得ることができる．本研究で用いている PSD-REMPI 法は氷表面 OH ラジカルの数密度を反映したシグナル強度を測定している．つまり，$H_2O$ 氷の温度に対する OH ラジカルのシグナル強度の変化を測定することで，氷表面における OH ラジカルの熱的な拡散あるいは氷表面からの OH ラジカルの熱脱離に関する情報を得ることができると考えられる．

アルミニウム基板を用いた実験では，2 種類の OH ラジカルが検出されている．これらは異なる吸着サイトに吸着した OH ラジカルであり，異なる脱離メカニズムで氷表面から脱離していることが実験と量子化学計算から明らかとなっている. 検出された速い成分の OH ラジカルは，氷表面の $H_2O$ 分子と水素結合を持ち表面に強く吸着している．一方で，遅い成分は紫外光照射中のみ検出できる氷表面に弱く吸着している OH ラジカルである．したがって，$H_2O$ 氷表面における OH ラジカルの熱的な拡散過程を調べるには，氷の温度に対する速い成分のシグナル強度の変化を測定する必要がある．なぜなら，表面拡散は表面に存在するさまざまな吸着サイトを移動することであり，小さな吸着エネルギーを持つ弱い吸着サイトからは移動しても，大きな吸着エネルギーを持つ強い吸着サイトではトラップされる可能性がある．したがって，表面に強く吸着する吸着サイトからの拡散過程が表面拡散を律速する．そのため，これまでの実験結果や量子化学計算によって強く吸着していることが示唆されている速い成分の OH ラジカルについて，$H_2O$ 氷の温度に対するシグナル強度の変化を測定することで，氷表面における OH ラジカルの表面拡散に関する情報を得られる可能性がある．表面拡散のイメージ図を図 4.1 に示した．ここでは，吸着エネルギーの大小によって強い吸着サイト，弱い吸着サイトと呼んでいるが，一般的には深いポテンシャルサイト，浅いポテンシャルサイトなどと呼ばれることが多い．そのため図 4.1 に示したイメージ図も，浅いサイトからの移動と深いサイトにトラップしているイメージで描いている．また，本章の実験は，速い成分の OH ラジカルにのみ着目しているため，基本的にはサフ

ァイア基板を用いて測定を行い，遅い成分が測定結果に含まれないようにした．

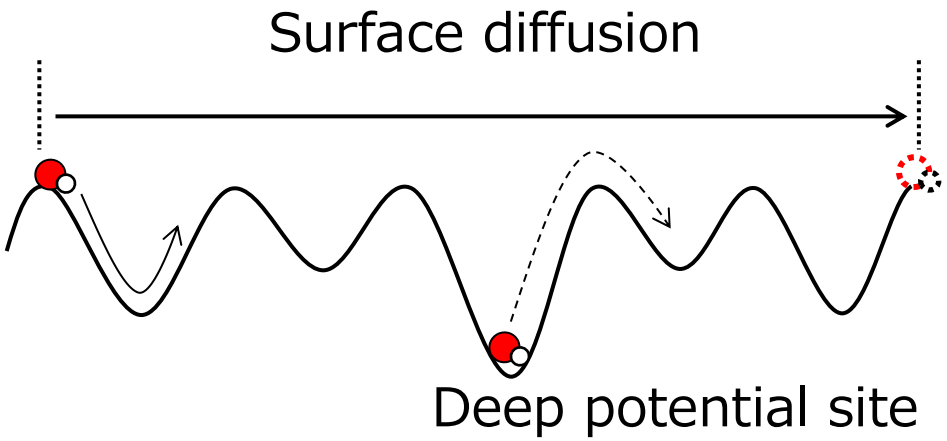


図 4.1 表面拡散のイメージ．さまざまなポテンシャルサイトを移動することで表面拡散は起きる．そのため，深いポテンシャルサイトからの拡散過程が表面拡散を律速することになる．

## 4.2 $H_2O$ 氷の温度に対する氷表面OH ラジカル存在量の変化

サファイア基板を用いて，$H_2O$ 氷の温度に対する OH ラジカルのシグナル強度の変化を測定した．この測定は，PSD レーザー照射から REMPI レーザー照射までの遅延時間である Delay time と REMPI レーザーの波長を固定した状態で行った．実験装置の構造上，サファイア基板の温度を直接測定することはできないが，サファイアは極低温でも熱伝導率が高いため，サファイア基板上の氷の温度はアルミニウム基板の温度と同等であると考えている．さらに，図に示してはいないが，アルミニウム基板で測定した速い成分のシグナル強度の氷の温度依存性と，サファイア基板を用いた結果はほとんど差がない．したがって，アルミニウム基板の温度をサファイア基板上に作製された $H_2O$ 氷の温度として取り扱って問題ないと判断した．

図 4.2 は定常状態になるまで紫外光を照射し，その後も照射し続けたまま，つまり定常状態での氷の温度に対する OH ラジカルのシグナル強度の変化を測定した結果を示している．また，60 K の氷で紫外光照射を行い，測定も開始した．氷の温度を 60 K から 130 K まで 4 K/min で上昇させながら，OH ラジカルのシグナル強度の変化を測定した．60 K から測定した理由は，氷の光分解により生成されたO原子や，$O_2$ 分子などの影響を受けずに測定するためと，基板温度が 40 K 前後の際に起こる実験装置によるシグナル強度の変化を測定結果から取り除くためである．図 4.2 を見ると，氷表面に存在する速い成分の OH ジカルは 65 K から 80 K の温度領域において，急激に減少していることがわかる．

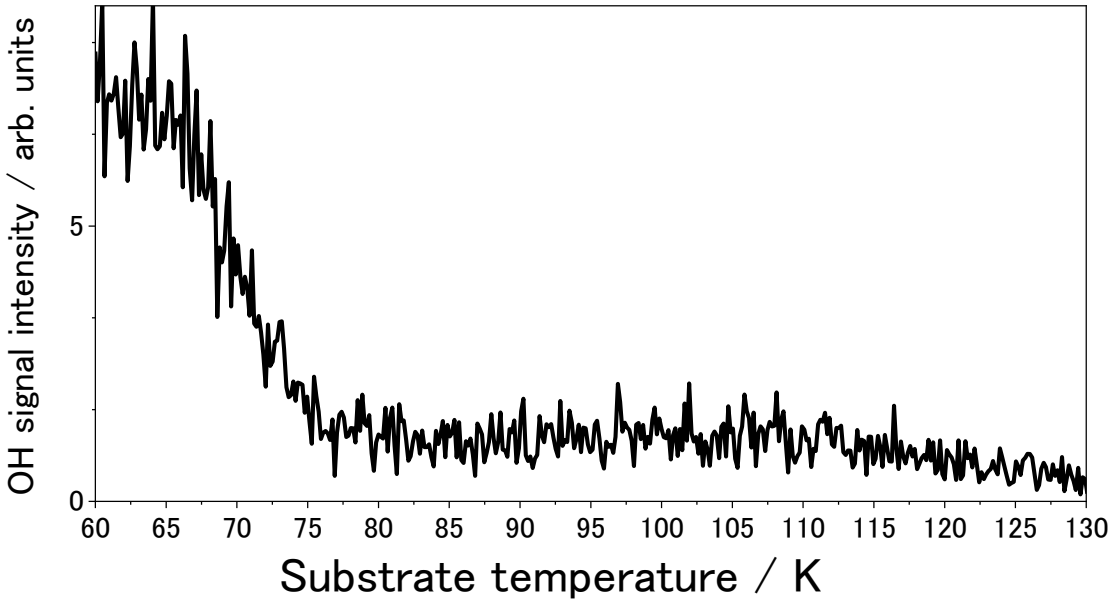


図 4.2 $H_2O$ 氷の温度に対する OH ラジカルのシグナル強度の変化．Delay time と REMPI レーザーの波長を固定し，氷の温度を 4 K/min で上昇させつつ，紫外光を照射しながらの定常状態で測定した．

図 4.2 に示された結果は，氷の昇温速度の影響を受けている可能性がある．仮に，氷の温度変化に伴う氷表面 OH ラジカル量の減少速度に対して氷の昇温速度が速すぎる場合，その測定結果は氷表面に OH ラジカルが安定して存在しないはずの氷の温度でも OH ラジカルが検出できてしまうなどの影響を受けることになる．このような氷の昇温速度による測定結果への影響を取り除くため，10－15 分ほど氷の温度を各測定温度（54K から 80K まで 2 K ずつ変化させた温度）で保ち，各温度における定常状態でのシグナル強度を測定する実験を行った．図 4.3 は，各測定温度で測定した 10－15 分間のシグナル強度のうち，後半の 5 分間で得られた定常状態における OH ラジカルのシグナル強度を示している．図 4.2 の結果と比較すると，OH ラジカルのシグナル強度が減少し始める温度に差が出ており，図 4.2 では 65 K から 70 K の間で，図 4.3 では 60 K から 65 K の間で減少し始めていることがわかる．この違いの原因は氷表面 OH ラジカルの減少が始まる 60 K 程度の温度領域では，OH ラジカルの減少速度に対して 4 K/min の氷の昇温速度は速すぎたため，シグナル強度の変化が反映されなかったと推察される．また，図 4.3 の実験は氷の温度を昇温していった場合と降温していった場合の両方の条件下で測定しており，昇温過程と降温過程で各温度での定常状態におけるシグナル強度に大きな差がないことを確認している．したがって，氷の温度に対する OH ラジカルのシグナル強度の変化は，温度の上昇による氷構造変化によるものではないことが証明された．また，図 4.3 のプロットは，昇温過程と降温過程のそれぞれで得られた各温度におけるシグナル強度を合算し，エラーバーをつけて表示している．

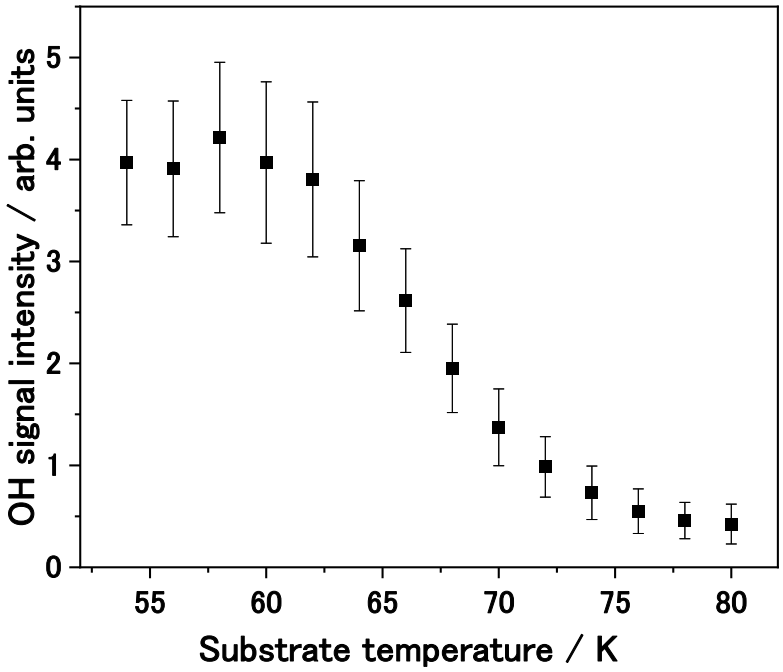


図 4.3 各温度における定常状態での OH ラジカルのシグナル強度. 紫外光照射を行いながら，各測定温度で 10-15 分程度測定し，各測定温度での定常状態における OH ラジカルのシグナル強度を得た.

## 4.3 氷表面における OH ラジカルの拡散の活性化エネルギー

### 4.3.1 定常状態でのOH ラジカル存在量の氷の温度依存性

4.2 節で述べた $H_2O$ 氷の温度に対する氷表面OH ラジカルの存在量変化に関する実験結果から，速い成分の OH ラジカルには，氷の温度上昇に伴う氷表面 OH ラジカルが減少する反応過程が存在することが明らかとなった．氷表面に存在する OH ラジカルの反応速度式である（4-1）式から，この減少過程は表面拡散を伴う再結合反応あるいは熱脱離によるもので説明できると考えた．図 4.3 の実験は紫外光を照射し続けたまま行っており，各測定温度において氷表面 OH ラジカルの存在量が時間変化しない，定常状態での測定結果である．したがって（4-1）式について考えると，OH ラジカルの時間変化量は 0 となる．つまり，

$$\frac{d[\mathrm{OH}]}{dt} = 0 \qquad (4\text{-}2)$$

となる．また，OH ラジカルの生成項である$f\sigma[\mathrm{H_2O}]$は，氷表面の$H_2O$数密度が OH ラジカルの数密度と比較して十分に大きい場合，つまり氷表面の $H_2O$ 数密度が時間によって減少

しない場合，一定とみなすことができる．$H_2O$ 氷表面での実験であるため，氷表面の $H_2O$ 数密度は減少しないと考え，

$$\boldsymbol{f\sigma[H_2O] = \alpha} \tag{4-3}$$

とした．$\alpha$ は定数とする．また，図 4.3 の測定温度領域である 54 K から 80 K では水素原子は氷表面から速やかに熱脱離する．そのため，H原子と OH ラジカルの再結合反応の項は無視できるとする．

$$\boldsymbol{k_{H-OH}[H][OH] = 0} \tag{4-4}$$

(4-2)式から(4-4)式までを(4-1)式に代入すると，

$$\boldsymbol{0 = \alpha - 0 - k_{OH-OH}[OH]^2 - k_{des.OH}[OH]} \tag{4-5}$$

$$\boldsymbol{\alpha = k_{OH-OH}[OH]^2 + k_{des.OH}[OH]} \tag{4-6}$$

となる．反応速度定数である$k_{\mathrm{OH-OH}}$や$k_{des.\mathrm{OH}}$は，氷の温度によって値が上昇するため，(4-6)式を満たすには，氷表面 OH ラジカルの数密度が減少する必要がある．したがって，図 4.3 で見られる氷の温度上昇に伴う氷表面 OH ラジカルの存在量の減少は，OH ラジカル同士の再結合反応あるいは氷表面からの熱脱離によって引き起こされていると考えることができる．

ここで問題となるのが，本研究の実験手法では氷表面における OH ラジカルの数密度の減少原因が再結合反応よるものなのか，熱脱離よるものなのかを実験的に区別することができないことである．図 4.3 を得た測定方法において，光刺激脱離を引き起こすための PSD レーザーを照射せずに，氷の温度上昇に伴って OH ラジカルが検出できるようになった場合は，熱脱離が起きていることが証明できる．しかしながら，この実験は熱脱離が起きていないことを証明することはできない．本研究で用いている PSD-REMPI 法は，ナノ秒レーザーである PSD レーザーによって氷表面から脱離する OH ラジカルの集団と，REMPI レーザーを照射するタイミングを調整することで，OH ラジカルの検出に成功している．熱脱離過程はじわじわと少しずつ氷表面から OH ラジカルが脱離するため，REMPI レーザーを照射するタイミングに，検出感度に達する OH ラジカル量の脱離を合わせることはできない．したがって，仮に図 4.3 で見られる減少過程が熱脱離で起きていたとしても，検出感度に達する OH ラジカル量が常に氷表面から脱離していなければ，REMPI 法で検出することはできないのである．そこで，OH ラジカル同士の再結合反応と熱脱離のどちらの反応過程がより支配的にこの減少過程を引き起こしているかを検討するために，2 つの場合分けを考えた．１つ目が熱脱離のみで，２つ目が OH ラジカル同士の再結合反応のみで減少過程が引き起こされていると仮定して，それぞれ過程における活性化エネルギーを求めた．

**① 熱脱離**

図 4.3 で見られる氷の温度上昇に伴う氷表面 OH ラジカルの存在量の減少が，氷表面からの OH ラジカルの熱脱離のみによるものだと仮定すると，OH ラジカル同士の再結合反応の寄与がなくなる．したがって，(4-6)式は

$$\boldsymbol{\alpha = k_{des.OH}[OH]} \tag{4-7}$$

と表されることになる．さらに，脱離速度定数$k_{des.OH}$を定める式へと式変形を行うと，(4-8)式のようになる．

$$\boldsymbol{k_{des.OH} = \frac{\alpha}{[OH]}} \tag{4-8}$$

また, 氷表面からの OH ラジカルの熱脱離がアレニウス型の活性化過程で起こるとすると，脱離速度定数$k_{des.OH}$は，

$$\boldsymbol{k_{des.OH} = \nu_d \exp\left(-\frac{E_{des.}}{k_B T}\right)} \tag{4-9}$$

で表すことができる[2]．ここで，$\nu_d$は前指数因子，$E_{des.}$は脱離の活性化エネルギー，$k_B$はボルツマン定数，$T$は $H_2O$ 氷の絶対温度である．したがって，(4-8) および(4-9)式から，

$$\boldsymbol{-\ln[OH] = \ln \nu_d - \ln\alpha - \frac{E_{des.}}{k_B T}} \tag{4-10}$$

が得られた．したがって，(4-10)式を用いると，$H_2O$ 氷の温度に対する氷表面における OH ラジカルの数密度の変化から，熱脱離の活性化エネルギーを求めることができる．

PSD-REMPI 法で測定される OH ラジカルのシグナル強度は，氷表面に存在する OH ラジカルの数密度を反映した値であるため，図 4.3 の各測定温度における OH ラジカルのシグナル強度を，(4-10)式に基づいて各測定温度の逆数に対してプロットした．その結果を，図 4.4 に示す．図 4.3 において氷表面 OH ラジカルの数密度が明確に減少している温度領域は，64 K から 76 K である．PSD-REMPI 法の検出感度の影響などによる誤差を減らすため，64 K と 76 K の 2 つの測定温度を除いた 5 つの測定温度に対するプロットから熱脱離の活性化エネルギーを求める．図 4.4 に示した回帰直線から，氷表面からの OH ラジカルの熱脱離の活性化エネルギーとして 0.07±0.01 eV（800±100 K）が得られた．この値が妥当であるのか検討するため，3.4 節で述べた量子化学計算によって得られたアモルファス氷表面における OH ラジカルの吸着エネルギーと比較する．アモルファス氷における OH ラジカルの吸着サイトは 18 個発見されており，この 18 種類の吸着サイトに OH ラジカルが均等に吸着すると仮定すると，吸着エネルギーの平均は 0.34 eV(4000 K)程度となる．また，532 nm（2.3 eV）の 1 光子吸収により氷表面から脱離するような OH ラジカルは，氷表面の $H_2O$ 分子に強く吸着していると計算結果から示唆されており，この平均値より強く吸着

していると予想できる．熱脱離が起きるためには，この吸着エネルギーを超えるエネルギーが必要となる．しかしながら，図 4.4 から得られた熱脱離の活性化エネルギーは 0.07±0.01 eV（800±100 K）であり，量子化学計算による OH ラジカルの吸着エネルギーから考えると，この値は小さすぎる．また，ここで得られた熱脱離の活性化エネルギーは，昇温脱離法の実験から推定された窒素分子や酸素分子の熱脱離の活性化エネルギー値である 0.09 eV（1000 K）よりも低い値である．[106,107,108] 本研究の実験では窒素分子や酸素分子が 40～50 K程度で表面から熱脱離していることが確認されている．つまり，OH ラジカルの熱脱離の活性化エネルギーが 0.07±0.01 eV（800±100 K）であるならば，窒素分子や酸素分子よりも低い温度領域で氷表面から脱離しているはずであり，70 K 程度までの温度領域で OH ラジカルが検出できることと矛盾することになる．したがって，図 4.3 で見られる氷表面に存在する OH ラジカル量の減少過程は，OH ラジカルの熱脱離ではない可能性が高い．

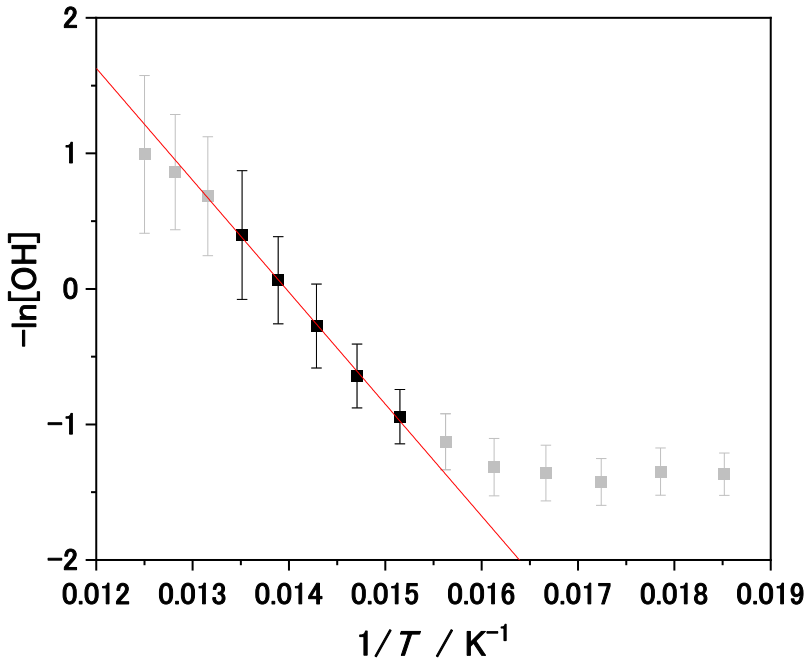


図 4.4 OH ラジカルの熱脱離を仮定したアレニウス型のプロット．図 4.3 に示した各測定温度での定常状態における OH ラジカルのシグナル強度を，OH ラジカルの熱脱離を仮定した(4-10)式に基づき，各測定温度の逆数に対してプロットした．

**② OH ラジカル同士の再結合反応**

図 4.3 で見られる氷の温度上昇に伴う氷表面 OH ラジカルの存在量の減少が，OH ラジカル同士の再結合反応のみで起きていると仮定すると，氷表面からの OH ラジカルの熱脱

離の寄与がなくなる．したがって，(4-6)式は

$$\boldsymbol{\alpha = k_{OH-OH}[OH]^2} \tag{4-11}$$

と表されることになる．さらに，OH ラジカル同士の再結合反応の反応速度定数$k_{OH-OH}$を定める式へと式変形を行うと，(4-12)式のようになる．

$$\boldsymbol{k_{OH-OH} = \frac{\alpha}{[OH]^2}} \tag{4-12}$$

ここで，OH ラジカル同士の再結合反応の反応速度定数$k_{OH-OH}$について考える．ラジカル同士の再結合反応は活性化障壁がないことから, OH ラジカル同士が出会えば速やかに再結合反応は進行するはずである．したがって，この再結合反応は反応の活性化障壁ではなく，$H_2O$ 氷表面における OH ラジカルの表面拡散によって律速されていることになる．つまり，再結合反応の反応速度定数$k_{OH-OH}$は，氷表面における OH ラジカルの拡散の活性化エネルギーによって決定される値となる．$H_2O$ 氷表面における OH ラジカルの表面拡散の素過程が，吸着サイト間のポテンシャル障壁を超えていくアレニウス型の活性化過程であると考えると，反応速度定数$k_{OH-OH}$は(4-13)式のように表すことができる．

$$\boldsymbol{k_{OH-OH} = D \exp\left(-\frac{E_{dif.}}{k_B T}\right)} \tag{4-13}$$

ここで，$D$は前指数因子，$E_{dif.}$は表面拡散の活性化エネルギー，$k_B$はボルツマン定数，$T$は$H_2O$ 氷の絶対温度である．(4-12)および(4-13)式から，

$$\boldsymbol{-\ln[OH]^2 = \ln D - \ln\alpha\ - \frac{E_{dif.}}{k_B T}} \tag{4-14}$$

が得られた．したがって，(4-14)式を用いると，$H_2O$ 氷の温度に対する氷表面における OH ラジカルの数密度の変化から，$H_2O$氷における OH ラジカルの表面拡散の活性化エネルギーを求めることができる．

図 4.4 の熱脱離を仮定したアレニウス型のプロットと同様に，図 4.3 の各測定温度における OH ラジカルのシグナル強度を，(4-14)式に基づいて各測定温度の逆数に対してプロットした結果を図 4.5 に示す．図 4.5 の 66, 68, 70, 72, 74 K の逆数に対するプロットから，$H_2O$ 氷における OH ラジカルの表面拡散の活性化エネルギーを求めると，0.13±0.01 eV（1500±100 K）となった．この値は，3.4 節で述べた量子化学計算によって得られたアモルファス氷表面における OH ラジカルの吸着エネルギーの平均値である 0.34 eV(4000 K)と比較しても，1/3 程度であり，とりうる可能性のある数値である．

本項で得られた結果から，$H_2O$ 氷の温度上昇に伴う氷表面 OH ラジカルの存在量の減少過程は，熱的な表面拡散による再結合反応が支配的であると示唆された．

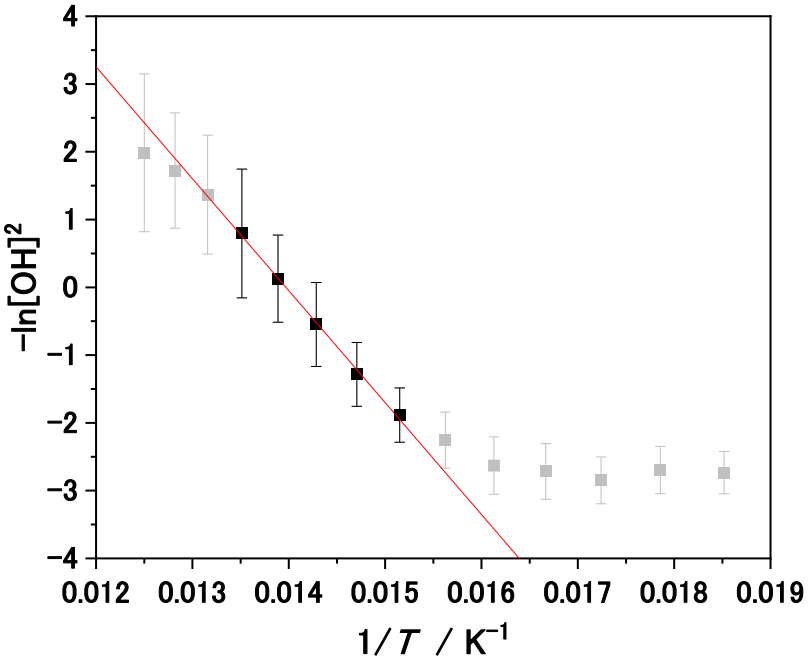


図 4.5 OH ラジカル同士の再結合反応を仮定したアレニウス型のプロット.図 4.3 に示した各測定温度での定常状態における OH ラジカルのシグナル強度を,OH ラジカル同士の再結合反応を仮定した(4-14)式に基づき，各測定温度の逆数に対してプロットした.

### 4.3.2 紫外光照射後の時間変化

4.3.1 項では，定常状態での OH ラジカル存在量の氷の温度依存性を測定した結果である図 4.3 の結果から, $H_2O$ 氷における OH ラジカルの表面拡散の活性化エネルギーを定めた．本項では，$H_2O$ 氷への紫外光照射を止めた後，経過時間による氷表面の OH ラジカル数密度の変化を測定し，その結果から $H_2O$ 氷表面における OH ラジカルの拡散について調べた．図 4.6 は各測定温度で紫外光照射を行っており，照射を止めたタイミングを紫外光照射後の経過時間の起点としている．経過時間による氷表面の OH ラジカル数密度の変化を観察するため，10 分ごとに 1 分間だけ PSD レーザーを照射し，OH ラジカルのシグナル強度を測定した．紫外光照射を止めた後の測定は OH ラジカルの生成が起きない条件下であるため，PSD レーザーによる OH ラジカルの脱離を長時間引き起こしていると，氷表面に存在する OH ラジカルの存在量が減少してしまう．この PSD レーザーによる OH ラジカルの減少の影響を少なくするため，図 4.6 は PSD レーザーの照射時間を減らして測定を行っている．実験は，68, 70, 72, 74, 76 K の 5 つの $H_2O$ 氷の温度で行った．図 4.3 で OH ラジカルのシグナル強度の減少が確認できる 64 K で測定を行っていない理由は，これらの温度では経過時間によるシグナル強度の変化が小さく，減少過程を観察することが困難であっ

たためである．また，各測定温度で照射を止めたときのシグナル強度に差があるのは，紫外光照射を行っている際の定常状態におけるシグナル強度に差があるためである．

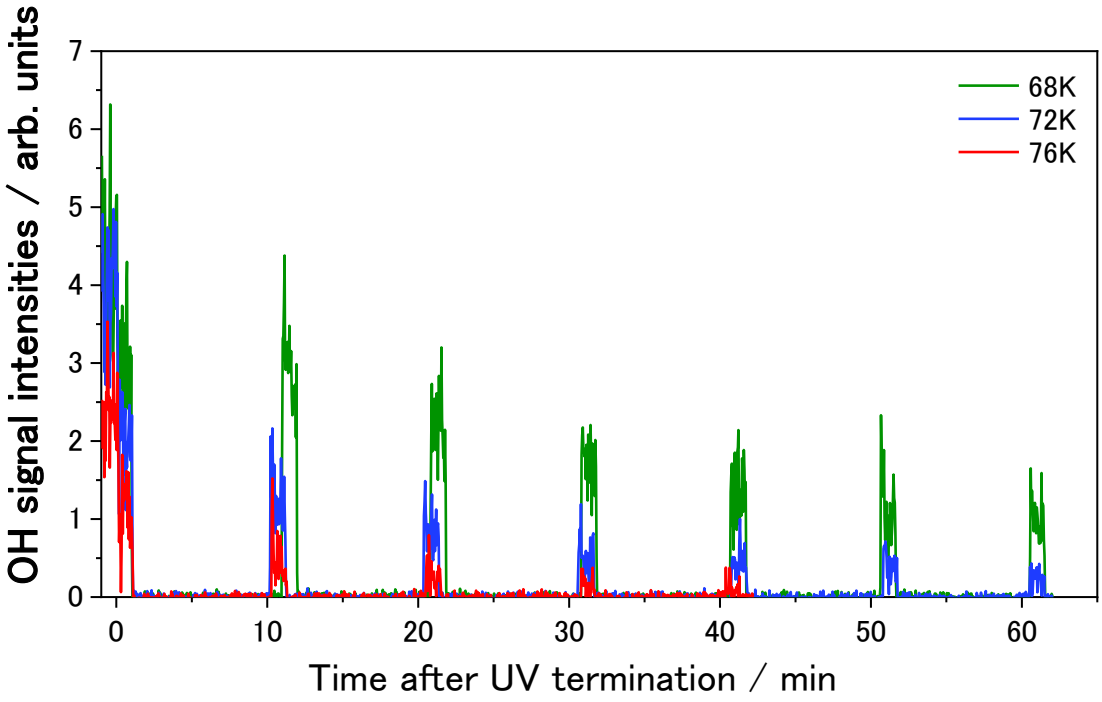


図 4.6 紫外光照射後の経過時間によるシグナル強度の変化．各測定温度で紫外光を照射し，その後は 10 分ごとに 1 分間だけ PSD レーザーを照射して，経過時間による OH ラジカルのシグナル強度の変化を測定した．紫外光の照射を止めた時点を経過時間の起点とする．

図 4.6 に示した各測定温度での，紫外光照射後の経過時間による OH ラジカルのシグナル強度の変化から，$H_2O$ 氷における OH ラジカルの表面拡散の活性化エネルギーを求める．4.1 節で述べたが，氷表面に存在する OH ラジカルの時間変化量を，表面で起きる主要な反応過程を用いた反応速度式で表すと（4-1）式のようになる．

$$\frac{d[\mathrm{OH}]}{dt} = f\sigma[\mathrm{H_2O}] - k_{\mathrm{H-OH}}[\mathrm{H}][\mathrm{OH}] - k_{\mathrm{OH-OH}}[\mathrm{OH}]^2 - k_{des.\mathrm{OH}}[\mathrm{OH}] \qquad (4\text{-}1)$$

図 4.6 の紫外光照射後の経過時間による OH ラジカルのシグナル強度の変化を，（4-1）式を用いて表す．まず紫外光照射を止めているため，$H_2O$ 氷の光分解による OH ラジカルの生成項は 0 となる．

$$f\sigma[\mathrm{H_2O}] = 0 \qquad (4\text{-}15)$$

また，図 4.3 の定常状態の測定と同様に，図 4.6 の各測定温度領域では水素原子は氷表面から速やかに熱脱離する．そのため，H原子と OH ラジカルの再結合反応による OH ラジカ

ルの減少の項は無視できるとした．

$$\boldsymbol{k_{H-OH}[H][OH]=0} \tag{4-4}$$

4.3.1 節から，図 4.6 の測定を行った $H_2O$ 氷の温度領域での経過時間による氷表面 OH ラジカルの減少は，氷表面における OH ラジカルの拡散により引き起こされた再結合反応が主な要因だと考えられる．そのため，経過時間によるシグナル強度の減少に OH ラジカルの熱脱離が寄与していないと仮定すると，

$$\boldsymbol{k_{des.OH}[OH]=0} \tag{4-16}$$

となる．(4-4)，(4-15)および(4-16)式から，(4-1) 式は(4-18)式となる．

$$\frac{\boldsymbol{d[OH]}}{\boldsymbol{dt}} = \boldsymbol{0-0-k_{OH-OH}[OH]^2-0} \tag{4-17}$$

$$\frac{\boldsymbol{d[OH]}}{\boldsymbol{dt}} = \boldsymbol{-k_{OH-OH}[OH]^2} \tag{4-18}$$

(4-18)式は，OH ラジカルの時間変化量が，OH ラジカル同士の再結合反応によって決まることを意味している．この(4-18)式を積分すると，(4-20)式が得られる．

$$\int_{[OH]_0}^{[OH]} \frac{\boldsymbol{1}}{\boldsymbol{[OH]^2}}\boldsymbol{d[OH]} = \int_0^t \boldsymbol{-k_{OH-OH}\,dt} \tag{4-19}$$

$$\frac{\boldsymbol{1}}{\boldsymbol{[OH]}} = \boldsymbol{k_{OH-OH}t} + \frac{\boldsymbol{1}}{\boldsymbol{[OH]_0}} \tag{4-20}$$

図4.6の各測定温度におけるシグナル強度の時間変化を,(4-20)式に基づいてプロットした,ものを図 4.7 に示す.

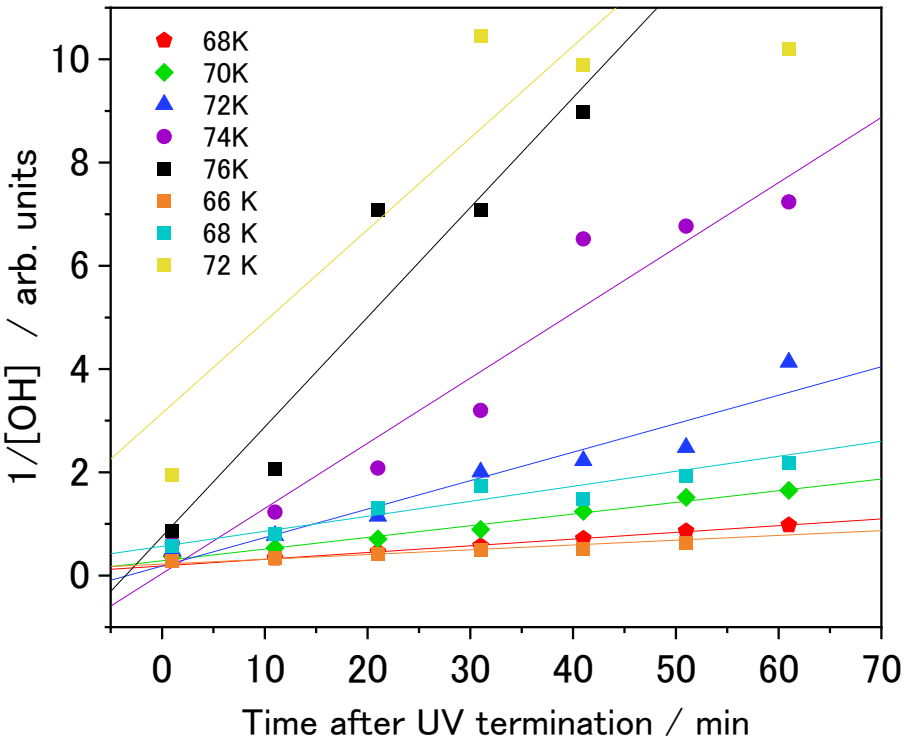


図 4.7 OH ラジカル同士の再結合反応を仮定した(4-20)式に基づいたプロット．図 4.6 で得られた紫外光照射後の経過時間によるシグナル強度の減少が，OH ラジカル同士の再結合反応によるものだと仮定して得られた(4-20)式に基づき，図 4.6 の各測定温度で得られた結果をプロットした．

図 4.7 に示されているように各測定温度のプロットに対して，線形のフィッティングを行うと，その傾きから OH ラジカル同士の再結合反応の反応速度定数$k_{\mathrm{OH-OH}}$を得ることができる．4.3.1 項でも述べたように，この再結合反応は反応の活性化障壁ではなく，$H_2O$ 氷表面における OH ラジカルの表面拡散によって律速されている．そのため，反応速度定数$k_{\mathrm{OH-OH}}$は，氷表面における OH ラジカルの熱的な拡散の活性化エネルギーによって決定されるはずである．また，$H_2O$ 氷表面における OH ラジカルの表面拡散の素過程が，アレニウス型の活性化過程であると考えると，反応速度定数$k_{\mathrm{OH-OH}}$は(4-13)および(4-21)式のように表すことができる．

$$k_{\mathrm{OH-OH}} = D \exp\left(-\frac{E_{\mathrm{dif.}}}{k_{\mathrm{B}}T}\right) \tag{4-13}$$

$$\ln k_{\mathrm{OH-OH}} = \ln D - \frac{E_{\mathrm{dif.}}}{k_{\mathrm{B}}T} \tag{4-21}$$

図 4.7 のフィッティングから得られた各測定温度の反応速度定数$k_{OH-OH}$を（4-21)式に基づき，プロットした結果を図 4.8 に示す．

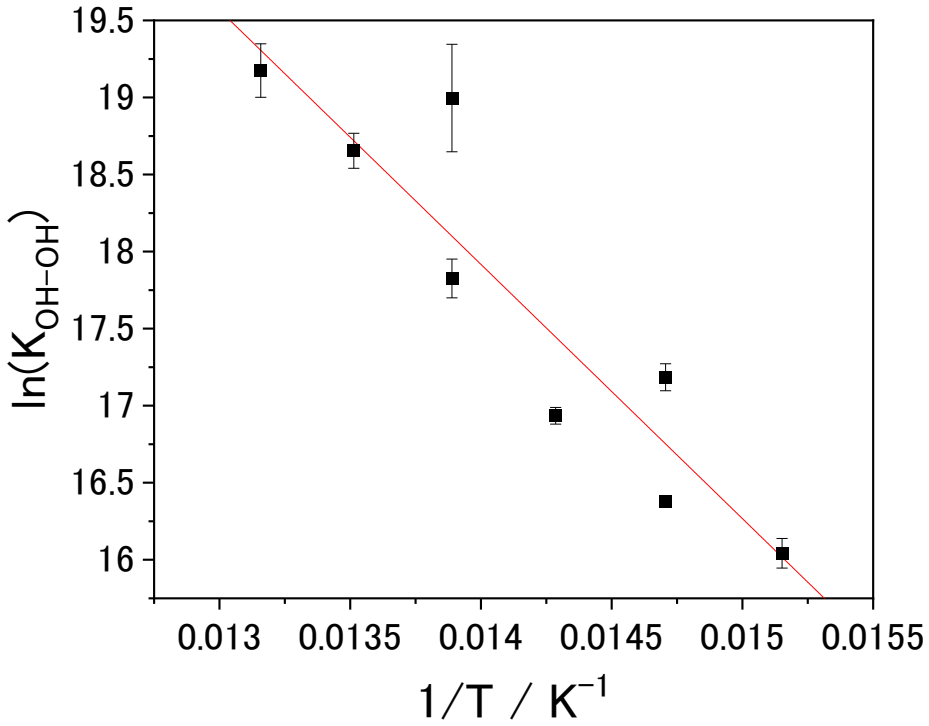


図 4.8 (4-21)式に基づいたアレニウス型のプロット．図 4.7 から得られた反応速度定数$k_{OH-OH}$を，(4-21)式に基づき，各測定温度の逆数に対してプロットした．

図 4.8 から，$H_2O$ 氷における OH ラジカルの表面拡散の活性化エネルギーを求めると，0.14±0.02 eV（1600±200 K）となった．この値は，図 4.3 の氷の温度に対する定常状態での OH ラジカルのシグナル強度を用いた 4.3.1 項で得られた OH ラジカルの表面拡散の活性化エネルギーである 0.13±0.01 eV (1500±100 K) ともよく一致している．この結果は，OH ラジカルの表面拡散によって引き起こされた OH ラジカル同士の再結合反応が，64 K から 76 K の温度領域で起きる氷表面OH ラジカルの減少過程を支配的に引き起こしていることを支持するものである．

4.3.1 項および本項の結果から，本研究の実験条件下では$H_2O$氷における OH ラジカルの表面拡散は 65 K 程度から起こるようになること，そして 80 K 以上の温度領域では氷表面に存在するOH ラジカルは速やかに拡散して再結合反応などで失われるため，検出できないことが示唆された．

## 4.4 OH ラジカルの表面拡散による $H_2O_2$ 生成に関する実験と考察

4.3 節では，実験から得られたデータを用いて，$H_2O$ 氷における OH ラジカルの熱的な表面拡散の活性化エネルギーを求めた．その際，OH ラジカルの表面拡散によって，OH ラジカル同士の再結合反応が進行し，氷表面の OH ラジカル量が減少したと仮定している．しかしながら，OH ラジカル同士の再結合反応が実際に起きているのかは定かではない．OH ラジカル同士の再結合反応は，主に $H_2O_2$ や $H_2O$ を生成する．本研究で用いている PSD-REMPI 法では，再結合反応によって $H_2O$ が生成されても，氷の $H_2O$ と区別することができない．また，$H_2O_2$ は REMPI 法で検出することができないため，再結合反応によって生成された $H_2O_2$ を直接検出することは難しい．さらに $H_2O$ 氷の厚さなどを決定するために用いている FT-IR でも，その存在量の少なさのためか $H_2O_2$ は検出できていない．このような背景から，これまでの実験で用いていた PSD-REMPI 法ではない異なる実験手法を用いて $H_2O_2$ 由来のOH ラジカルを検出することで，OH ラジカル同士の再結合反応についての情報を得るための実験を試みた．

### 4.4.1 実験手法

$H_2O_2$ が存在する $H_2O$ 氷に $H_2O_2$ のみを光解離する波長を照射すると，$H_2O_2$ の光解離によって氷からOH ラジカルが脱離し，その OH ラジカルは REMPI 法により検出できる．[59, 109, 110, 111] この手法を用いて，OH ラジカル同士の再結合反応によって生成された $H_2O_2$ 由来のOH ラジカルの検出を目指す．

実験手順について説明する．本研究では，ここまでの実験と条件を合わせるため，$H_2O$ 氷に重水素ランプによる紫外光を照射して OH ラジカルを生成した．次に，この OH ラジカル同士の再結合反応により生成された $H_2O_2$ を光解離するため，200 nm のレーザーを照射した．$H_2O_2$ の光解離により氷表面から脱離したOH ラジカルを REMPI 法で検出し，OH ラジカル同士の再結合反応について調べた．したがって，これまで用いていた PSD-REMPI 法と異なる点は，532 nm (2.3 eV) の PSD レーザーが 200 nm のレーザーになったことと，測定の対象が氷表面に存在するOH ラジカルではなく $H_2O_2$ の光解離によって氷表面から脱離した OHラジカルであることである．また，これまでに述べた実験を行っていた実験装置では，200 nm のレーザーを $H_2O$ 氷に照射できないため，190 nm から 2750 nm までのレーザーを照射できる光パラメトリック発振器（optical parametric oscillator: OPO）を導入した新たな実験装置を組み立てた．これまでの実験条件と区別するため，この新たな実験装置を用いた実験は便宜上 OPO-REMPI と呼ぶことにする．OPO-REMPI では，氷を蒸着する基板としてアルミニウム基板が設置されている．また，QP ディフレクターが設置されていないため，REMPI よってイオン化された $OH^+$ は基板の対面に位置する MCP で検出される．

アルミニウム基板を用いているため，基板からのフォノン伝達による OH ラジカルの脱離などが起きる可能性がある．この基板が関わる脱離過程の影響を無視するため，非常に厚

い $H_2O$ 氷で実験を行った．しかしながら，OPO-REMPI には FT-IR が設置されていないため，正確な氷の厚さはわからない．そのため，$H_2O$ ガスの導入量から氷の厚さを簡単に見積もった. $H_2O$ ガスの導入時のチャンバー内の圧力は $1\times10^{-4}$ Pa(導入前は～$2\times10^{-7}$ Pa)で，基本的には 30 分程度蒸着した．1 L（ラングミュア）=$1\times10^{-6}$ Torrs であり，実験で報告されている 3 L＝ 1 ML として $H_2O$ 氷の厚さを見積もると, おおよそ 450 ML である．図 3.9 で示されているように, 基板からのフォノン伝達を介して脱離したと考えられている遅い成分は 450 ML の $H_2O$ 氷ではほとんど検出できないはずである．

### 4.4.2 $H_2O_2$ 由来の OH ラジカルの検出とその回転スペクトル

まず, 4.4.1 項で述べた実験手法を用いて, OH ラジカルの検出が行えるか確かめるため, REMPI レーザーの波長を 244－245 nm の範囲で掃引して回転スペクトルを測定した．この測定は，紫外光を十分に照射して OH ラジカルのシグナル強度が定常状態になってから行っている．この定常状態は，主に $H_2O$ の光分解由来の OH ラジカルによって生成される $H_2O_2$ と，紫外光によって光分解される $H_2O_2$ によってバランスしているだろう．また，測定中も紫外光は照射し続けている．図 4.9 は，実験で得られた回転スペクトルと回転温度を 250 K と設定した *PGOPHER* のシミュレーションスペクトルである．[79] *PGOPHER* のシミュレーションは回転温度を 200-300 K と設定したとき, 実験で得られたスペクトルをかなり良く再現した．したがって，実験で検出しているシグナルは OH ラジカルである．この回転温度は，3.3 節で述べた氷表面に存在する OH ラジカルの回転温度よりもわずかに高く，Yabushita et al. (2008)の実験で報告された回転温度 225±25 K とはよく一致している．[111]

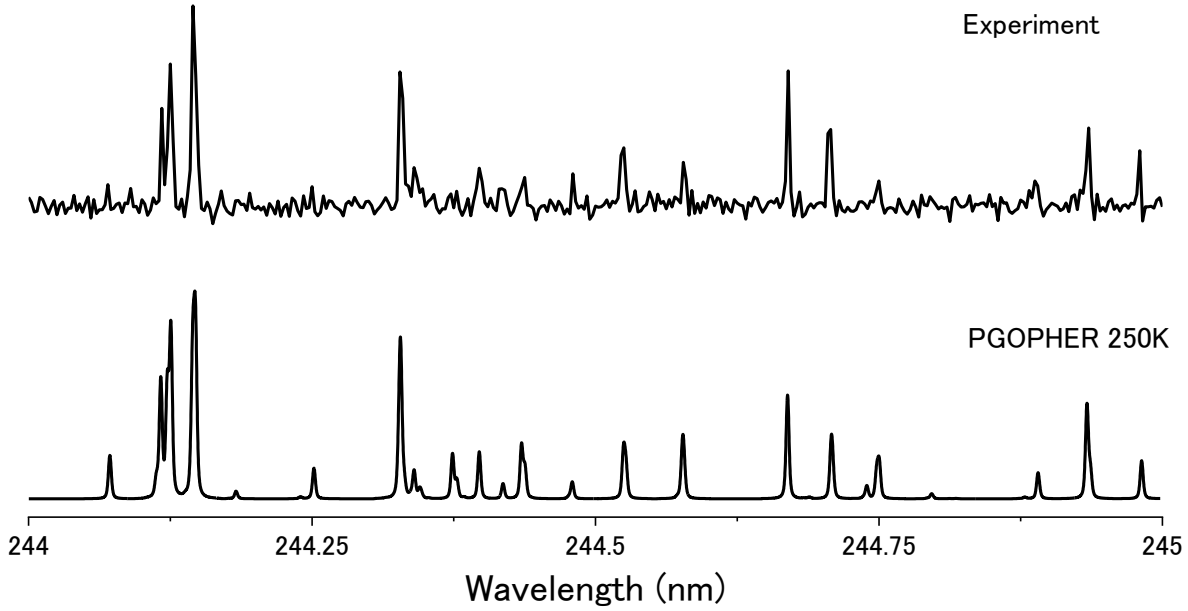


図 4.9 上: 200 nm のレーザーを用いて得られた回転スペクトルと
下: 回転温度 250 K としたときの *PGOPHER* によるシミュレーションスペクトル

200 nm のレーザーが $H_2O$ 氷の光分解し表面に OH ラジカルを生成する，あるいは光分解と同時に OH ラジカルを脱離させるなど，$H_2O_2$ の光解離以外の反応を引き起こしている可能性を否定するため，ブランク実験を行った．具体的には，$H_2O$ 氷に紫外光を照射せず，200 nm のレーザーと REMPI レーザーのみで OH ラジカルが検出されるのかを確かめた．その結果，200 nm のレーザーと REMPI レーザーのみでは OH ラジカルは検出できず，本研究の条件下では 200 nm のレーザーによる $H_2O$ 氷の光分解は無視できることが明らかとなった．

### 4.4.3 $H_2O$ 氷の温度に対する $H_2O_2$ 由来の OH ラジカルのシグナル強度の変化

$H_2O$氷における OH ラジカルの表面拡散によって引き起こされる OH ラジカル同士の再結合反応について調べるためには，OH ラジカルの表面拡散が起きる条件で，$H_2O_2$ 由来の OH ラジカルのシグナル強度の変化を測定する必要がある．4.3.2 項で述べたが，本研究の実験条件下では$H_2O$氷における OH ラジカルの表面拡散は 65 K 程度から起こることが示唆されている．そのため，この表面拡散過程を利用した実験を考えた．まず，$H_2O$ 氷の温度を 65 K 以下にした状態で紫外光を照射して OH ラジカルの生成を行う．その後，紫外光照射を止めてから氷の温度を上昇させれば，氷の温度変化によって氷表面に存在する OH ラジカルが拡散するようになり，再結合反応によって $H_2O_2$ 生成が進行するはずである．したがって，氷の温度上昇に伴い $H_2O_2$ 由来の OH ラジカルのシグナル強度が増加すれば，

OH ラジカルの表面拡散のよって引き起こされた再結合反応が起きていることを間接的に証明できる．

図 4.10 は 60 K で $H_2O$ 氷に紫外光を 30 分ほど照射した後，紫外光照射を止めて，氷の温度を上昇させながら OH ラジカルのシグナル強度を測定した結果である．532 nm（2.3 eV）を用いた PSD-REMPI の実験において，キャピラリープレートで紫外光に指向性を持たせた条件下では，30 分ほどの紫外光照射で OH ラジカルのシグナル強度はほぼ定常状態に達している．したがって，30 分ほどの紫外光照射で，氷表面には十分量の OH ラジカルが存在すると考えた．しかしながら，図 4.10 を見ると，氷の温度を上昇させてもシグナル強度は変化していない．このような結果になったのは，氷表面 OH ラジカルの存在量が定常状態に達するまで紫外光を照射すると，紫外光照射による $H_2O_2$ の生成も十分に進んでしまうためだと考えられる．つまり，図 4.10 の測定では，紫外光よる $H_2O_2$ 生成によって氷表面には $H_2O_2$ が十分量存在しており，OH ラジカルの表面拡散を起因とする再結合反応による氷表面 $H_2O_2$ 生成量は既に存在している $H_2O_2$ 量に対して少なかったのだと推察する．

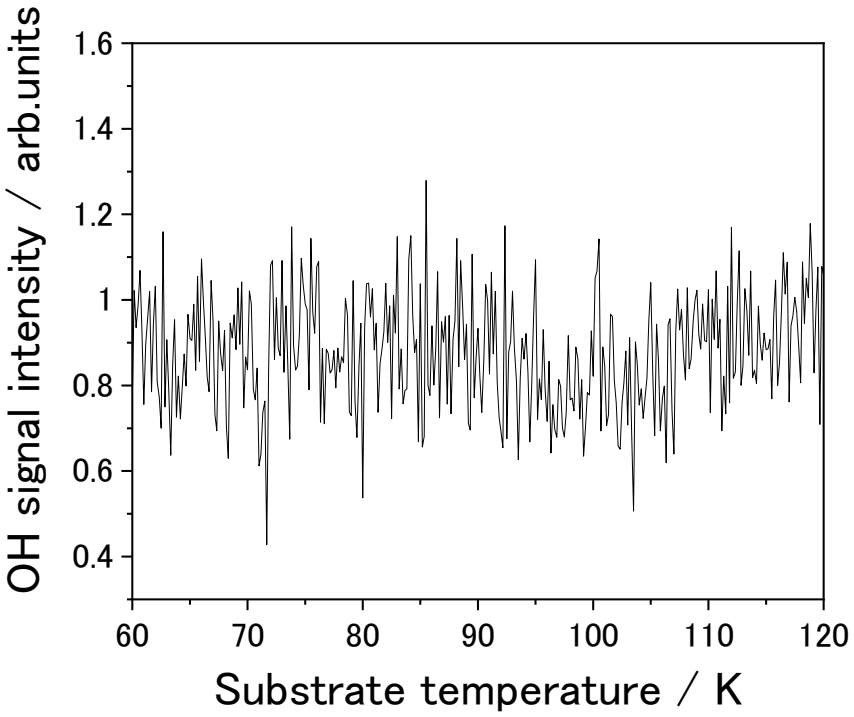


図 4.10 200 nm のレーザーを用いた氷の温度に対するシグナル強度．60 K で紫外光を 30 分ほど照射してから止め，氷の温度を上昇させながら OH ラジカルのシグナル強度を測定した．30 分ほどの紫外光照射で，氷表面 OH ラジカルの存在量はほぼ定常状態に達する．

図 4.10 の結果から，紫外光照射による $H_2O_2$ 生成による影響を減らすため，紫外光の照射時間を短くする実験を考えた．3.4 節で述べたように紫外光照射時間が 1 分ほどの短時間

であっても氷表面の OH ラジカル存在量は，定常状態に達した際の存在量と大きな差はない．したがって，紫外光照射時間を短くすれば氷表面の OH ラジカル存在量を大きく変化させずに，紫外光照射による $H_2O_2$ の生成量を減らすことができるはずである．紫外光の照射時間を 1 分間と短くし，照射後，氷の温度を上昇させながら OHラジカルのシグナル強度を測定した結果を図 4.11 に示す．この測定では，60 K で紫外光を照射した後，5 K/min で氷の温度を上昇させている．図 4.11 を見ると，氷の温度上昇に伴い，OH ラジカルのシグナル強度が増加していることがわかる．そして，このシグナル強度が増加している温度領域は，図 4.3 の氷表面 OH ラジカルが減少している温度領域と一致している．これらの結果は実験を考えた際に期待した通り，氷表面に存在する $H_2O_2$ 量が少なく，氷の温度上昇によって引き起こされるようになった OH ラジカルの表面拡散により，起きるようになった OH ラジカル同士の再結合反応によって $H_2O_2$ が生成されたことを示唆していると考えられる．

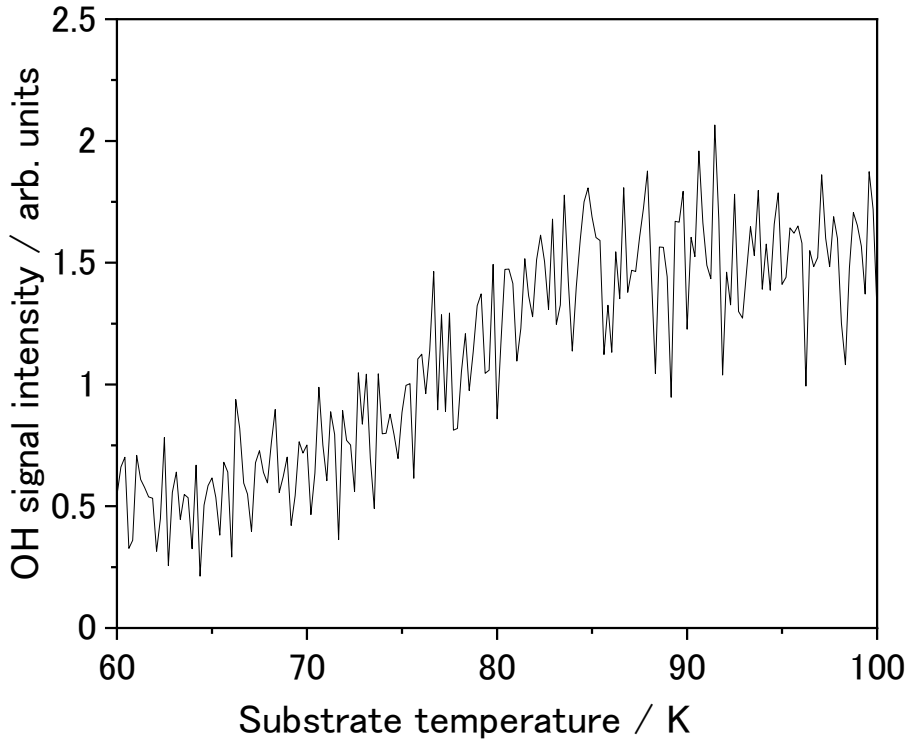


図 4.11 短時間紫外光照射における 200 nm のレーザーを用いた氷の温度に対するシグナル強度．60 K で紫外光を 1 分間照射した後，氷の温度を 5 K/min で上昇させながら OH ラジカルのシグナル強度を測定した．

また，80 K 以上の温度領域でシグナル強度が定常状態になっているのは，氷表面に存在する OH ラジカルの拡散が十分に進み，再結合反応が終わったからだと考えている．実際，

図4.11で用いた200 nmのレーザー強度よりも2倍ほど強いレーザー強度で実験を行うと，60 Kから80 Kの温度領域では氷の温度上昇に伴いシグナル強度が増加するが，80 K以上の温度領域では減少していく様子が観察された．この測定結果は，図4.12に示す．200 nmのレーザーを用いた実験は $H_2O_2$ の光解離によって生成されたOHラジカルを検出するため，OHラジカルの拡散が十分に進み，再結合反応が終わると，$H_2O_2$ の生成はなくなり光解離による減少のみになる．200 nmのレーザー強度を上げると $H_2O_2$ の光解離の速度も上がるため，レーザー強度が強すぎる場合，再結合反応終了後に光解離による氷表面 $H_2O_2$ 存在量の減少が顕著となる．したがって，図4.12の結果はこの現象を反映したものであると考えられる．

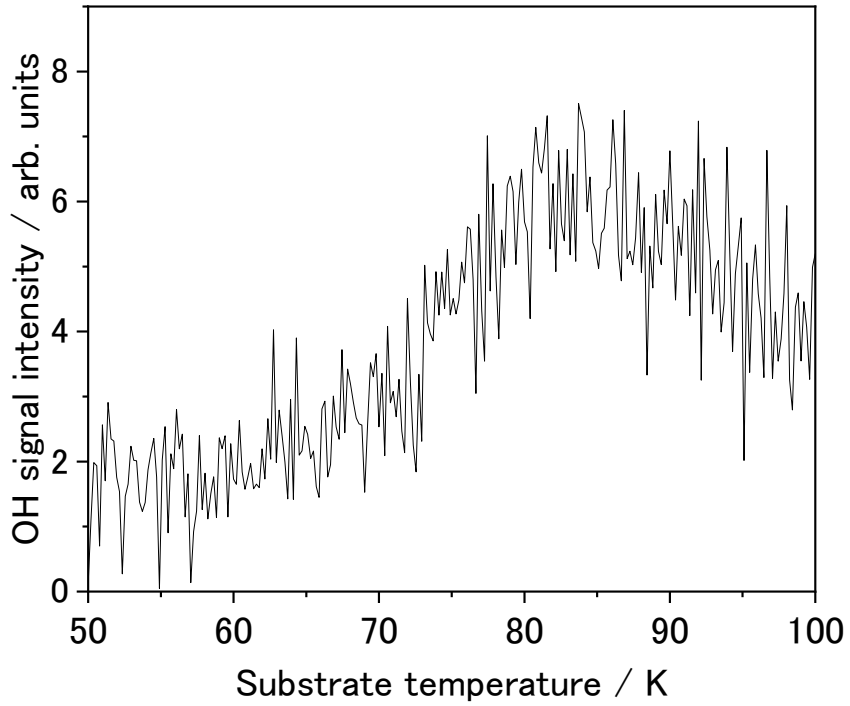


図4.12 短時間紫外光照射における200 nmのレーザー（15 μJ pulse$^{-1}$）を用いた氷の温度に対するシグナル強度．50 Kで紫外光を1分間照射した後，氷の温度を5 K/minで上昇させながらOHラジカルのシグナル強度を測定した．

また，図4.11で見られたシグナル強度の増加が氷表面に存在するOHラジカルの再結合反応によるものならば，紫外光照射中でもOHラジカルが検出できない温度領域から氷の温度を降温させていく実験ではシグナル強度が変化しないはずである．図4.13は，100 Kで $H_2O$ 氷に紫外光を照射した後，100 Kでのシグナル強度を測定し，その後50 K，100 Kと氷の温度を繰り返し変化させて，各温度でシグナル強度を測定した結果である（図4.13

赤色のプロット）．$H_2O_2$ の光解離のために用いた 200 nm のレーザーは，測定時のみ照射し，レーザーによるシグナル強度が減少する影響を減らした．また氷の昇温に伴うシグナル強度の増加を測定した結果と比較するために，同じ実験日に行った 50 K で紫外光照射後，2.5 K/min で昇温，測定時のみ 200 nm のレーザーを照射という条件での結果を示す（図 4.13 黒色のプロット）．100 K で紫外光を照射したときの 100 K と 50 K のシグナル強度を比較すると，100K のほうがわずかに強いという傾向を示している．しかしながら，50 K で紫外光を照射した後の氷の温度上昇に伴うシグナル強度の増加のほうが，圧倒的に変化が大きい．これは，図 4.11 で見られたシグナル強度の増加は氷表面に存在する OH ラジカルに由来するものであることを示唆している．100 K で紫外光を照射した実験において，100 K のシグナル強度が 50 K と比較して強い傾向を示した理由は明らかではないが，実験装置による誤差の影響，$H_2O_2$ の光解離による OH ラジカルの脱離過程が氷の温度に依存性を持つなどの可能性が考えられる．

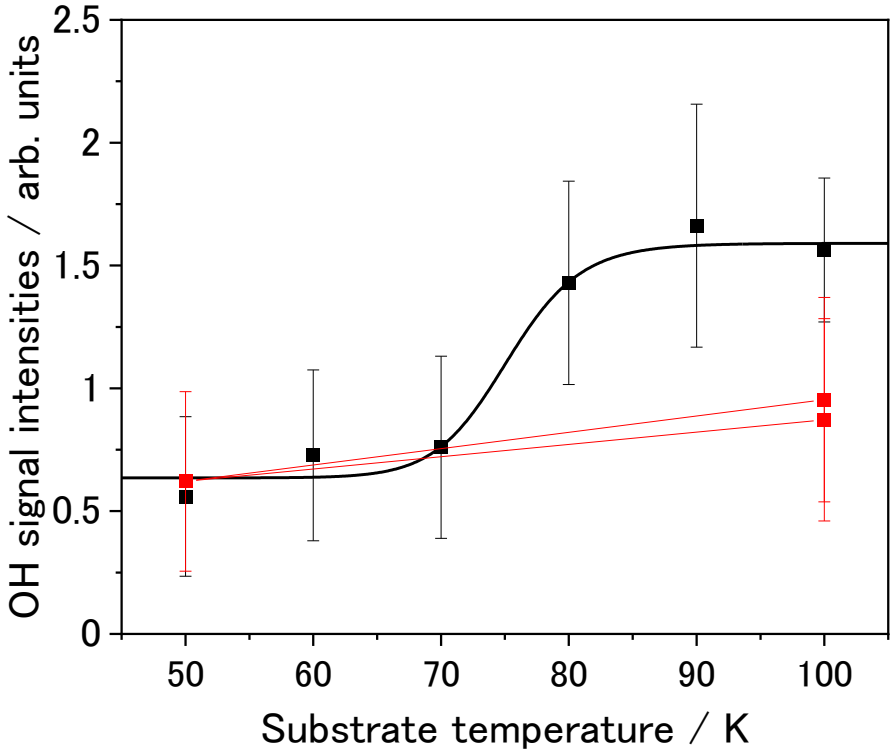


図 4.13 異なる温度における短時間紫外光照射による 200 nm のレーザーを用いた氷の温度に対するシグナル強度．100 K で紫外光照射後、100 K，50 K，100 K と温度を変化させたときの各温度でシグナル強度（赤色のプロット）と，50 K で紫外光照射後，2.5 K/min で昇温，測定時のみ 200 nm のレーザーを照射（1 分照射＋3 分 OFF 例：50-52.5 K 測定、52.5-60 K は測定しない）したときの，氷の温度に対するシグナル強度（黒色のプロット）．

4.4.2 項で，本研究において 200 nm のレーザーによる $H_2O$ 氷の光分解は無視できることを述べたが，紫外光によって生成された氷表面 OH ラジカルの 200 nm のレーザーによる表面から脱離が無視できるかは明らかではない．ここで，OPO-REMPI では $H_2O_2$ の光解離による OH ラジカルは検出しておらず，氷表面 OH ラジカルを 200 nm のレーザーで脱離させて検出しているという仮定をして図 4.11 の結果について検討する．この場合，図 4.11 に示された氷の温度上昇に伴うシグナル強度の増加は，200 nm のレーザーによって表面から脱離する OH ラジカルが温度上昇にともなって増えたことを意味する．4.4.1 項で述べたように $H_2O$ 氷は十分に厚くしているため，フォノン伝達を介した脱離のように基板が関わる脱離過程は起きていない．さらに，532 nm（2.3 eV）を用いた PSD-REMPI の実験で検出された速い成分の OH ラジカルが減少する温度領域で，温度の上昇にともなってシグナ

ル強度が増加するのだから，速い成分の OH ラジカルよりも氷表面と強く吸着する吸着サイトへと移動しているはずである．したがって，200 nm のレーザーで検出している OH ラジカルは 200 nm を吸収して起きる光化学プロセスによって脱離しているものだと考えられる．しかしながら，3.4 節で述べた光化学プロセスで脱離するのならば，氷表面により強く吸着している OH ラジカルは，532 nm（2.3 eV）と同等あるいはよりレッドシフトした波長を吸収するはずである．以上のことから，200 nm の光子を吸収して表面から脱離する OH ラジカルが図 4.11 のシグナル強度の増加を引き起こす可能性は低いと結論付けた．

## 4.5 氷表面 OH ラジカルの熱的な拡散の活性化エネルギーに関する検討

$H_2O$ 氷表面における OH ラジカルの振る舞いを調べるため，4.2 節ではサファイア基板を用いて $H_2O$ 氷の温度に対する表面 OH ラジカルの存在量の変化を測定した．図 4.3 から定常状態における表面 OH ラジカルの存在量は，64-76 K で急激に減少することが見て取れる．PSD-REMPI 法では，この氷表面 OH ラジカル存在量の減少する原因が表面拡散によって引き起こされる再結合反応によるものか, OH ラジカルの熱脱離によるものか区別することができない．そのため，熱脱離と表面拡散による再結合反応の両方を検討した．熱脱離を仮定して得られた OH ラジカルの熱脱離の活性化エネルギーが，窒素分子や酸素分子の熱脱離の活性化エネルギーよりも低い値であり，70 K 程度の温度領域で OH ラジカルが検出できることと矛盾することから，熱脱離ではないと判断した．また，熱脱離が主な原因で 64-76 K における OH ラジカルの減少過程が起きている場合，200 nm のレーザーを用いた実験である図 4.11 で起きているシグナル強度の増加を説明することができない．これらの結果から，図 4.3 での表面 OH ラジカル減少の主な原因は OH ラジカルの熱的な拡散による再結合反応であるとした．そして，ラジカル同士の再結合反応には活性化障壁がないことを仮定して，$H_2O$ 氷表面における OH ラジカルの熱的な拡散の活性化エネルギーを 0.13 ±0.01 eV（1500±100 K）と決定した．また，図 4.6 の紫外光照射後に OH ラジカルが減少していく過程の測定から，氷表面における OH ラジカルの熱的な拡散の活性化エネルギーを求めた際もほぼ同じ値である 0.14±0.02 eV（1600±200 K）を得ることができた．

しかしながら，最近の理論計算による星間分子の生成に関する研究ではラジカル-ラジカル反応の活性化障壁について検討され始めている．このラジカル同士の反応における活性化障壁の意味することが，反応の際に分子が持っているべき内部エネルギーなのか，反応に適した配向になれるよう分子が動く際の活性化障壁なのかは明確ではない．ラジカル同士の反応における活性化障壁が，反応に適した配向になるために分子が動く際に必要となる活性化エネルギーを意味するならば，拡散の活性化エネルギーに近い値を示す可能性がある．なぜなら，拡散の活性化エネルギーは，拡散する原子が隣接原子を飛び越えるのに必要はエネルギーを意味しており，反応に適した配向になるために分子が自由に動けることと同等であると考えられる．一方で，ラジカル同士の反応における活性化障壁が反応の際に分

子が持っているべき内部エネルギーを意味するならば，本研究で得た熱的な拡散の活性化エネルギーは再度検討する必要がある．本研究の実験では，$H_2O$ 氷表面における OH ラジカルの熱的な拡散による再結合反応とラジカル同士の反応の活性化障壁を超えて反応が進行した場合の区別をすることはできない．そのため，ラジカル同士の反応の活性化障壁に関する今後の研究報告に注意を払い，これからも検討を重ねていく必要がある．

## 4.6 星間化学へのインプリケーション

表 4.1 には，星間分子の生成過程を模擬した化学進化モデルの論文で使用されていた OH ラジカルの表面拡散の活性化エネルギーと本研究で得られた値を示した．化学進化モデルでは，氷への吸着エネルギーに対して一定の値をかけることで各分子の表面拡散の活性化エネルギーを定めていた．その結果，論文ごとに使用している表面拡散の活性化エネルギーは大きく異なっているという現状があった．この課題に対して，本研究では実験で得られた正確な値を示すことができたと考えている．今後の化学進化モデルの研究では，正確な値を用いて，より正確なモデルが再現されることを期待している．また，本研究における吸着エネルギーの値は，量子化学計算において発見されたアモルファス氷上の 18 個の吸着サイトに OH ラジカルが均等に吸着していると仮定したときの吸着エネルギーの平均値である．

表 4.1 化学進化モデルで使用されていた表面拡散の活性化エネルギー値との比較

| | 活性化エネルギー $E_{dif.}$ | 吸着エネルギー $E_B$ | 活性化エネルギーの定め方 |
|---|---|---|---|
| Ruffle & Herbst. 2000[52] | 378 K<br>0.03 eV | 1260 K<br>0.11 eV | $0.3E_B$ |
| Ruffle & Herbst. 2000[52] | 970 K<br>0.08 eV | 1260 K<br>0.11 eV | $0.77E_B$ |
| Garrod et al. 2008[19] | 1425 K<br>0.12 eV | 2850 K<br>0.25 eV | $0.5E_B$ |
| 本研究 | 1500 K<br>0.13 eV | (Ave. 4000 K)<br>(Ave. 0.34 eV) | 実験(計算) |

実際の星間分子雲，星形成領域において OH ラジカルの表面拡散が星間分子の生成反応に影響を及ぼす温度環境を調べるための計算を行い，その結果を図 4.14 に示した．また，参考までに，図 4.14 には表 4.1 に記された化学進化モデルで使用された活性化エネルギーを用いて計算した結果も示した．具体的な計算内容としては，星間分子雲の寿命として考えられる $10^5$ 年以内で星間塵の直径 100 nm を拡散する温度を求めている．

使用した計算式について説明する．$H_2O$ 氷表面における OH ラジカルの表面拡散の素過程が，吸着サイト間のポテンシャル障壁を超えていくアレニウス型の活性化過程であると考えると，表面拡散係数$D_s$は(4-22)式で表される．

$$\boldsymbol{D_s = D \exp\left(-\frac{E_{\mathrm{dif.}}}{k_{\mathrm{B}}T}\right)} \tag{4-22}$$

ここで，$D$は前指数因子，$E_{\mathrm{dif.}}$は表面拡散の活性化エネルギー，$k_{\mathrm{B}}$はボルツマン定数，$T$は温度である． 前指数因子$D$は(4-23)式のように表すことができる．

$$\boldsymbol{D = a^2 \nu} \tag{4-23}$$

$a$は拡散過程におけるホッピング距離，$\nu$はホッピング周波数を示しており，ここでは，$a$を 0.3 nm，$\nu$を $10^{12}$ $s^{-1}$ とした．これらの値を用いて，表 4.1 に記されている表面拡散の活性化エネルギーの値に対して(4-22)式を解く．[112]

本研究で得られた活性化エネルギー1500 K は図 4.14 において赤い線で示している．図 4.14 の灰色で示された領域は，星間分子雲の寿命である $10^5$ 年以内に 100 nm を拡散できない条件下であることを表している．したがって，灰色で示された領域の境目が $10^5$ 年で 100 nm を拡散できる温度を示すことになる．本研究で得られた氷表面 OH ラジカルの表面拡散の活性化エネルギー1500 K では，32 K 以上の温度で $10^5$ 年以内に 100 nm を拡散できることが示された．つまり，星間空間では 32K 以上の温度環境下で OH ラジカルの拡散過程が星間分子の生成過程に影響を及ぼすと考えられる．このようにして，今後，さまざまなラジカル種の表面拡散の活性化エネルギーを実験的に明らかにすることで，星間分子の生成過程について理解が深まることが期待される．

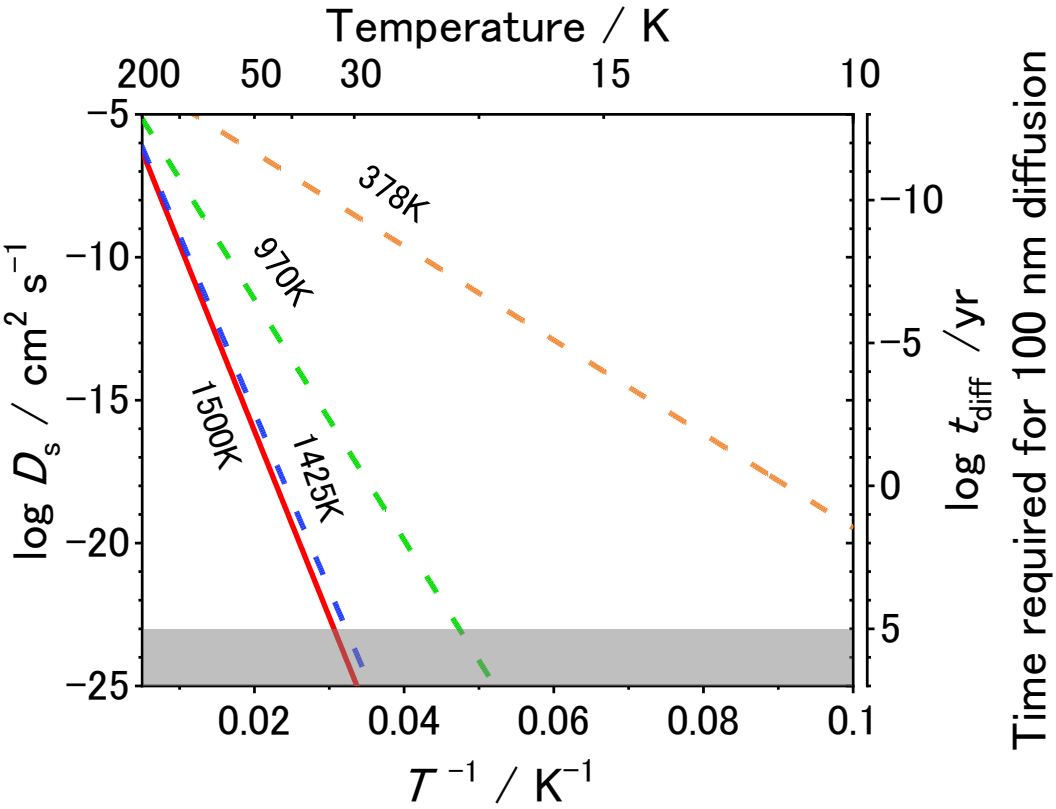


図 4.14　各温度環境下において星間塵表面での拡散距離，あるいは 100 nm を拡散する時間．表面拡散の活性化エネルギーはそれぞれ赤い線が 1500 K，青い点線が 1425 K，緑色の点線が 970 K，オレンジ色の点線が 378 K を示している．灰色で示された領域は，星間分子雲の寿命である $10^5$ 年以内に星間塵の直径である 100 nm を拡散できないことを示している．

## 4.7 結論

PSD-REMPI 法を用いて，サファイア基板上の $H_2O$ 氷の温度に対する表面 OH ラジカル存在量の変化を測定した．紫外光を照射し続けた定常状態において，表面 OH ラジカル存在量は 64 K から 76 K で急激に減少した．この減少過程の原因を OH ラジカルの表面からの熱脱離と表面における熱的な拡散による再結合反応であると，それぞれ仮定して各過程の活性化エネルギーを求めた．その結果，熱脱離の活性化エネルギーはあまりに低すぎる値であったため，OH ラジカルの $H_2O$ 氷表面における熱的な拡散による再結合反応が減少の原因と考えた．また，紫外光照射を止めた後の表面 OH ラジカル存在量の変化を測定した結果からも，定常状態の実験で得られた熱的な拡散の活性化エネルギーと同等の値を得る

ことができた．さらに，$H_2O_2$ を光解離する 200 nm のレーザーを用いた OPO-REMPI 法を用いて，$H_2O_2$ 由来の OH ラジカルを検出する実験を行った．そして $H_2O_2$ 由来だと考えられるOH ラジカルのシグナル強度が，氷表面OH ラジカルが減少する温度領域で上昇したため，$H_2O_2$ の生成が起きていることを示唆していると考えた．これらの結果は，$H_2O$ 氷表面における OH ラジカルの熱的な拡散による再結合反応が起きていることを支持するものである．以上のことから，本研究は $H_2O$ 氷表面における OH ラジカルの熱的な拡散の活性化エネルギーを初めて実験的に定め，その値は 0.13±0.01 eV（1500±100 K）であると報告する．

また，今後は同様の方法を用いることで OH ラジカル以外のラジカル種に関しても熱拡散に関する研究が進むことが期待される．他のラジカル種の場合，PSD レーザーに 532 nm（2.3 eV）を用いる実験では非常に弱い吸着サイトに存在するラジカルしか検出できない可能性がある．しかしながら，OPO-REMPI の装置を用いて PSD レーザーをさまざまな波長にすることで強く吸着したラジカルを検出できるようになり，表面拡散に関する情報を得られるようになると期待している．

ここで，得られた熱拡散の活性化エネルギーに関する留意すべきことを述べる．一般に，ラジカル同士の反応は活性化障壁がなく，反応物同士であるラジカル同士が出会えば反応は速やかに進行すると考えられている．そして本研究ではこの考え方を採用して，$H_2O$ 氷表面における OH ラジカルの熱的な拡散の活性化エネルギーを定めた．しかしながら，最近の理論計算による星間分子の生成に関する研究では，ラジカル同士の反応における活性化障壁に存在を示唆する報告もある．仮に，ラジカル同士の反応における活性化障壁が存在し，その意味が反応の際に分子が持っているべき内部エネルギーである場合，本研究で得た熱的な拡散の活性化エネルギーの値は変化する可能性が高い．本研究で用いた PSD-REMPI 法では，表面において熱的な拡散が起こるようになり反応が進行する場合と，反応の活性化障壁を超えるようになり反応が進行する場合を区別することはできない．そのため，理論計算によるラジカル同士の反応における活性化障壁に関する研究報告には今後も注意を払い，本研究で決定した$H_2O$氷表面における OH ラジカルの熱的な拡散の活性化エネルギーについて，検討を重ねていく必要がある．

# 第 5 章　総括

星間分子，特に複雑な有機分子である COMs の生成過程の詳細を理解するためには，星間塵におけるラジカルの熱的な拡散をはじめとする化学・物理的な性質に関する情報が必要である．しかしながら，星間化学分野でよく用いられている手法である赤外分光法や昇温脱離法では，ラジカルに関する諸性質を調べることはおろか，氷表面のラジカルを選択的に検出することさえ困難であった．そのため，本研究は氷表面 OH ラジカルの検出を通して，氷表面に存在するラジカルを検出する手法の開発を目指した．実験手法には $H_2O$ 氷表面に存在する水素原子を検出する手法として開発された PSD-REMPI 法を用いた．OH ラジカルは水素原子と異なり $H_2O$ 氷表面と水素結合をつくるため表面に強く吸着すると考えられ，氷表面 OH ラジカルの検出が行えれば，そのほかのラジカル種の検出にも適用できる可能性が高いと考えた．また，開発した手法を用いて，$H_2O$ 氷表面における OH ラジカルの熱的な拡散過程について調べる実験も試みた．OH ラジカルは星間塵において氷マントルの主成分である $H_2O$ の光分解や水素原子と酸素原子の反応によって生成されるため，さまざまな温度領域で星間塵に存在し，星間分子の生成過程に大きな影響を与えていると予想されている．本研究では，大きく 3 つの成果を上げた．1 つ目が氷表面 OH ラジカルの検出法の確立，2 つ目が氷表面の OH ラジカルの可視光脱離の発見，3 つ目が $H_2O$ 氷表面における OH ラジカルの熱的な拡散の活性化エネルギーの決定である．以下，それぞれの成果について詳しく述べる．

(1) 氷表面 OH ラジカルの検出法の確立

QP ディフレクターの設置や重水素ランプにランプライトガイドを設置，レーザー照射のアライメントの変更などの実験装置の改良を行った結果，安定した条件下で実験を行えるようになった．そして，回転スペクトルの測定や REMPI レーザー強度依存性，PSD 強度依存性などの実験から，PSD-REMPI 法は氷表面の OH ラジカル存在量を反映したシグナル強度が測定できる手法であることが明らかとなった．したがって，本研究は PSD-REMPI 法を氷表面 OH ラジカルの検出に対して有効な手法として確立した．

(2) 氷表面の OH ラジカルの可視光脱離の発見

PSD-REMPI 法を用いた実験と $H_2O$ 氷上に吸着する OH ラジカルに関する量子化学計算から，本研究で検出している OH ラジカルの吸着状態と脱離メカニズムに関して示唆を得た．まず，並進速度が遅い成分は $H_2O$ 分子と水素結合などを持たず氷表面に弱く吸着した OH ラジカルであり，基板からのフォノン伝達を介した脱離過程で脱離していると考えられる．一方で，速い成分は 3 つの $H_2O$ 分子と水素結合を持ち氷表面に強く吸着した OH ラジカルであると示唆された．この速い成分が 532 nm（2.3 eV）の 1 光子吸収による光化学プロセスにより脱離する理由は，氷表面に吸着した OH ラジカルの A-X 遷移の励起波長が周

囲に存在する $H_2O$ 分子の影響でレッドシフトするからである．532 nm（2.3 eV）は緑色の可視光であり，本研究は，これまで知られていなかった $H_2O$ 氷表面に存在する OH ラジカルの可視光による脱離過程を明らかにした．

(3) $H_2O$ 氷表面における OH ラジカルの熱的な拡散の活性化エネルギーの決定

定常状態における $H_2O$ 氷の温度に対する表面 OH ラジカル存在量の変化や各測定温度における紫外光照射後の経過時間による OH ラジカル存在量の減少過程から，実験的に初めて $H_2O$ 氷表面における OH ラジカルの熱的な拡散の活性化エネルギーを 0.13±0.01 eV（1500±100 K）と決定した．表面 OH ラジカル存在量の減少過程については，熱脱離やより深いサイトに移動したことにより検出できなくなった可能性も検討した．しかしながら，熱脱離はその活性化エネルギーとして得られた値が低すぎ，適切ではないと判断した．さらに，熱脱離や，より深いサイトへの移動では，200 nm のレーザーを用いた $H_2O_2$ 由来の OH ラジカルを検出した結果である温度上昇にともなうシグナル強度の増加を説明できなかった．したがって，表面 OH ラジカルの減少過程や $H_2O_2$ 由来だと考えられる OH ラジカルのシグナル強度の増加は，表面 OH ラジカルの熱的な拡散による再結合反応によるものだと結論付けた．ここで注意しておくべきことは，PSD-REMPI 法を用いた本研究では，OH ラジカル同士の再結合反応に活性化障壁が存在しているのかわからないことである．一般的に，ラジカル同士の反応は活性化障壁がないと取り扱われており，本研究でもこの考え方を採用している．しかしながら，ごく最近の星間分子の生成過程に関する理論計算の研究には，ラジカル同士の反応における活性化障壁の存在を示唆しているものがある．もし，OH ラジカル同士の再結合反応でも活性化障壁が存在するのならば，本研究で得られた $H_2O$ 氷表面における OH ラジカルの熱的な拡散の活性化エネルギーの値は再検討する必要がある．

以上のように，本研究は PSD-REMPI 法が氷表面に存在する OH ラジカルの検出法として有効であることを明らかにし，氷表面 OH ラジカルが可視光により脱離することを発見した．また，PSD-REMPI 法を用いることで，$H_2O$ 氷表面における OH ラジカルの熱的な拡散の活性化エネルギーを決定することができた．

PSD-REMPI 法は，$H_2O$ 氷表面と水素結合を持ち強く吸着する OH ラジカルが検出できたことから，OH ラジカル以外のラジカル種の検出にも適用できる可能性が高く，今後の研究が期待される．注意すべきこととして，各ラジカル種によって PSD レーザーの影響が異なる可能性があるため，本研究で行った測定を同様に行い PSD-REMPI 法が適用できるか確かめるべきである．

可視光による氷表面 OH ラジカルの脱離の発見は，星間塵からの分子の脱離過程として可視光脱離を考慮する必要性を示唆した．これまでの星間塵に存在する分子の脱離過程は熱脱離や紫外線による脱離，宇宙線などの高エネルギー線による氷マントルのスパッタリングなどが考慮されてきたが，可視光に関しては考えられていない．これから氷表面に存在

する分子種の可視光脱離過程に関する研究が進むことで，100 K 以下の温度を示す原子星エンベロープや非常に冷たい星間分子雲の領域などで COMs が星間塵から脱離する過程も解明される可能性がある．このように，新たな星間分子の脱離過程の可能性を示した点で，可視光脱離の発見は意義のある結果である．

さらに，本研究は $H_2O$ 氷表面における OH ラジカルの熱的な拡散の活性化エネルギーを初めて実験的に決定した．星間化学分野でよく用いられる赤外分光法では $H_2O$ 氷と OH ラジカルを区別することさえ困難であり，この成果の意義は大きい．また，同様の手法で他のラジカル種についても調べることが可能であり複数のラジカル種に関して知見が得られれば，複数の生成過程が競合する COMs のような分子の生成過程も明らかにできると期待される．

本研究の研究対象である OH ラジカルは星間分子雲だけでなく氷衛星の観測でも検出されており，氷衛星の化学進化でも大きな役割を果たしている可能性がある．また，氷微粒子表面でのラジカルの拡散過程は大気エアロゾル化学といった地球惑星科学などの多くの分野で重要な過程である．したがって，本研究の成果は星間分子の生成過程だけではなく，氷衛星での化学進化や大気化学，基礎化学・物理などの関連分野にも新たな知見として影響を与えるだろう．本研究で得られた成果をもとに，氷表面ラジカルの化学・物理的な性質の解明が進み，星間化学分野をはじめとする関連分野のさらなる進展が見られることを期待する．

# 参考文献


1. McKellar, A. Evidence for thr molecular origin of some hirherto unidentified inter stellar lines. *Astron. Soc. PACIFIC* **52**, 187–192 (1938).
2. Douglas, A. E. & HERZBERG, G. CH+ in interstellar space and in the laboratory. *Astrophys. J.* **94**, 381 (1941).
3. Jansky, K. G. Electrical disturbances apparently of extraterrestrial origin. *Proc. IEEE* **72**, 710–714 (1984).
4. Kawaguchi, K. High-resolution molecular spectroscopy of interstellar clouds. *J. Spectrosc. Soc. Japan* **43**, 135–149 (1994).
5. Weinreb, S., Barrett, A. H., Meeks, M. L. & Henry, J. C. Radio observations of OH in the interstellar medium. *Nature* **200**, 829–831 (1963).
6. Cheung, A. C., Thornton, D. D., Rank, D. M., Welch, W. J. & Townes, C. H. Detection of water in interstellar regions by its microwave radiation. *Nature* **221**, 626–628 (1969).
7. Ammonia line detected. *Nature* **221**, 6 (1969).
8. 荒木光典. これまでに発見された星間分子のリスト. Available at: https://www.rs.kagu.tus.ac.jp/tsukilab/research_seikanlist.html. (Accessed: 22nd February 2022)
9. 福井康雄 *et al.* 星間物質と星形成シリーズ現代の天文学第6巻. (日本評論社, 2008).
10. Snow, T. P. & McCall, B. J. Diffuse atomic and molecular clouds. *Annu. Rev. Astron. Astrophys.* **44**, 367–414 (2006).
11. Bergin, E. A. & Tafalla, M. Cold dark clouds: The initial conditions for star formation. *Annu. Rev. Astron. Astrophys.* **45**, 339–396 (2007).
12. Hama, T. & Watanabe, N. Surface processes on interstellar amorphous solid water : Adsorption , diffusion , tunneling reactions , and nuclear-spin conversion. *Chem. Rev.* **113**, 8783–8839 (2013).
13. Herbst, E. Chemistry of star-forming regions. *J. Phys. Chem.* **109**, 4017–4029 (2005).
14. Snow, T. P. & Witt, A. N. Interstellar depletions updated: Where all the atoms went. *Astrophys. J.* **468**, L65–L68 (1996).
15. Ohishi, M. & Kaifu, N. Chemical and physical evolution of dark clouds Molecular spectral line survey toward TMC-1. *Faraday Discuss.* **109**, 205–216 (1998).
16. Herbst, E. & Klemperer, W. The formation and depletion of molecules in dense interstellar clouds. *Astrophys. J.* **185**, 505–533 (1973).
17. Watson, W. D. The rate of formation of interstellar molecules by ion-molecule reactions. *Astrophys. J.* **183**, L17–L20 (1973).
18. Garrod, R. T., Wakelam, V. & Herbst, E. Non-thermal desorption from interstellar dust

grains via exothermic surface reactions. *Astron. Astrophys.* **467**, 1103–1115 (2007).

19. Garrod, R. T., Weaver, S. L. W. & Herbst, E. Complex Chemistry in star-forming : An expanded gas-grain warm-up chemical model. *Astrophys. J.* **682**, 283–302 (2008).
20. Woodall, J., Agúndez, M., Markwick-Kemper, A. J. & Millar, T. J. The UMIST database for astrochemistry 2006. *Astron. Astrophys.* **446**, 1197–1204 (2007).
21. Wakelam, V. *et al.* A kinetic database for astrochemistry (KIDA). *Astrophys. Journal, Suppl. Ser.* **199**, (2012).
22. Gould, R. J. The interstellar abundance of the hydrogen molecule. **14**, 8600 (1963).
23. Watanabe, N. & Kouchi, A. Ice surface reactions: A key to chemical evolution in space. *Prog. Surf. Sci.* **83**, 439–489 (2008).
24. Watanabe, N. *et al.* Direct measurements of hydrogen atom diffusion and the spin temperature of nascent $H_2$ molecule on amorphous solid water. *Astrophys. J.* **714**, L233–L237 (2010).
25. Wakelam, V. *et al.* $H_2$ formation on interstellar dust grains: The viewpoints of theory, experiments, models and observations. *Mol. Astrophys.* **9**, 1–36 (2017).
26. Watanabe, N., Nagaoka, A., Shiraki, T. & Kouchi, A. Hydrogenation of CO on Pure Solid CO and CO - $H_2O$ Mixed Ice. *Astrophys. J.* **616**, 638–642 (2004).
27. Öberg, K. I. Photochemistry and astrochemistry: Photochemical pathways to interstellar complex organic molecules. *Chem. Rev.* **116**, 9631–9663 (2016).
28. Boogert, A. C. A., Gerakines, P. A. & Whittet, D. C. B. Observations of the icy universe. *Annu. Rev. Astron. Astrophys.* **53**, 541–581 (2015).
29. Tielens, A. G. G. M. *Molecular Astrophysics. Cambridge University Press* (2021). doi:10.1007/978-94-009-5432-8
30. Amiaud, L. Interaction d'atomes et de molécules d'hydrogène avec des glaces d'eau à très basse température. (2006).
31. D'Hendecourt, L. B., Allamandola, L. J., Grim, R. J. A. & Greenberg, J. M. Time-dependent chemistry in dense molecular clouds. *Astron. Astrophys.* **158**, 119–134 (1986).
32. Oba, Y. *et al.* Water formation through a quantum tunneling surface reaction, OH + $H_2$ at 10K. *Astrophys. J.* **749**, (2012).
33. Nagaoka, A., Watanabe, N. & Kouchi, A. Effective rate constants for the surface reaction between solid methanol and deuterium atoms at 10 K. *J. Phys. Chem. A* **111**, 3016–3028 (2007).
34. Oba, Y., Chigai, T., Osamura, Y., Watanabe, N. & Kouchi, A. Hydrogen isotopic substitution of solid methylamine through atomic surface reactions at low temperatures: A potential contribution to the D/H ratio of methylamine in molecular clouds. *Meteorit. Planet. Sci.* **49**, 117–132 (2014).

35. Hama, T. *et al.* The mechanism of surface diffusion of h and datoms on amorphous solid water: Existence of various potential sites. *Astrophys. J.* **757**, (2012).
36. Kuwahata, K., Hama, T., Kouchi, A. & Watanabe, N. Signatures of quantum-tunneling diffusion of hydrogen atoms on water ice at 10 K. *Phys. Rev. Lett.* **115**, (2015).
37. Ball, J. A., Gottlieb, C. A., Lllley, A. E. & Radford, H. E. Detection of methyl alcohol in sagittarius. *Astrophys. J.* **162**, L203–L210 (1970).
38. Solomon, P. M., Jefeerts, K. B., Penzias, A. A. & Wilson, R. W. Detection of millimeter emission lines from interstellar methyl cyanide. *Astrophys. J.* **168**, L107–L110 (1971).
39. Geppert, W. D. *et al.* Dissociative recombination of protonated methanol. *Faraday Discuss*, **133**, 177-190(2006)
40. Herbst, E. & Van Dishoeck, E. F. Complex organic interstellar molecules. *Annu. Rev. Astron. Astrophys.* **47**, 427–480 (2009).
41. Garrod, R. T. A three-phase chemical model of hot cores: The formation of glycine. *Astrophys. J.* **765**, (2013).
42. Garrod, R. T. & Herbst, E. Formation of methyl formate and other organic species in the warm-up phase of hot molecular cores. *Astron. Astrophys.* **457**, 927–936 (2006).
43. Öberg, K. I., Fayolle, E. C., Reiter, J. B. & Cyganowski, C. Complex molecule formation around massive young stellar objects. *Faraday Discuss.* **168**, 81-101 (2014).
44. Bottinelli, S., Ceccarelli, C., Williams, J. P. & Lefloch, B. Hot corinos in NGC 1333-IRAS4B and IRAS2A. **610**, 601–610 (2007).
45. Öberg, K. I., Van Der Marel, N., Kristensen, L. E. & Van Dishoeck, E. F. Complex molecules toward low-mass protostars: The Serpens core. *Astrophys. J.* **740**, (2011).
46. Öberg, K. I. *et al.* The spatial distribution of organics toward the high-mass YSO NGC 7538 IRS9. *Astrophys. J.* **771**, (2013).
47. Fayolle, E. C., Öberg, K. I., Garrod, R. T., Van Dishoeck, E. F. & Bisschop, S. E. Complex organic molecules in organic-poor massive young stellar objects. *Astron. Astrophys.* **576**, 1–15 (2015).
48. Berg, K. I., Bottinelli, S., Jørgensen, J. K. & Van Dishoeck, E. F. A cold complex chemistry toward the low-mass protostar B1-b: Evidence for complex molecule production in ICES. *Astrophys. J.* **716**, 825–834 (2010).
49. Bacmann, A., Taquet, V., Faure, A., Kahane, C. & Ceccarelli, C. Detection of complex organic molecules in a prestellar core: A new challenge for astrochemical models. *Astron. Astrophys.* **541**, 1–5 (2012).
50. Cernicharo, J. *et al.* Discovery of the methoxy radical, $CH_3O$, toward B1: Dust grain and gas-phase chemistry in cold dark clouds. *Astrophys. J. Lett.* **759**, 2010–2013 (2012).
51. Jin, M. & Garrod, R. T. Formation of complex organic molecules in cold interstellar

environments through nondiffusive grain-surface and ice-mantle chemistry. *Astrophys. J. Suppl. Ser.* **249**, 26 (2020).

52. Ruffle, D. P. & Herbst, E. New models of interstellar gas-grain chemistry - I. Surface diffusion rates. *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **319**, 837–850 (2000).
53. 慶伊富長 & 小野嘉夫. 化学one point 12 活性化エネルギー. (1985).
54. Lauck, T. *et al.* CO diffusion into amorphous $H_2O$ ices. *Astrophys. J.* **801**, 118 (2015).
55. Johnson, R. E. & Quickenden, T. I. Photolysis and radiolysis of water ice on outer solar system bodies. *J. Geophys. Res. E Planets* **102**, 10985–10996 (1997).
56. 岩澤康裕, 中村潤史, 福井賢一 & 吉信淳. ベーシック表面化学. (2010).
57. Seki, M., Kobayashi, K. & Nakahara, J. Optical spectra of hexagonal ice. *J. Phys. Japan* **50**, 2643–2648 (1981).
58. Stief, L. J., Payne, W. A. & Klemm, R. B. A flash photolysis-resonance fluorescence study of the formation of $O(^1D)$ in the photolysis of water and the reaction of $O(^1D)$ with $H_2$, Ar, and He. *J. Chem. Phys.* **62**, 4000–4008 (1975).
59. Yabushita, A., Hama, T. & Kawasaki, M. Photochemical reaction processes during vacuum-ultraviolet irradiation of water ice. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **16**, 46–61 (2013).
60. Oba, Y., Watanabe, N., Kouchi, A., Hama, T. & Pirronello, V. Formation of carbonic acid (H2CO3) by surface reactions of non-energetic OH radicals with CO molecules at low temperatures. *Astrophys. J.* **722**, 1598–1606 (2010).
61. Oba, Y., Watanabe, N., Kouchi, A., Hama, T. & Pirronello, V. Experimental studies of surface reactions among OH radicals that yield $H_2O$ and $CO_2$ at 40-60 K. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 15792–15797 (2011).
62. Cabral Do Couto, P., Guedes, R. C., Cabral, B. J. C. & Martinho Simoes, J. A. The hydration of the OH radical: Microsolvation modeling and statistical mechanics simulation. *J. Chem. Phys.* **119**, 7344–7355 (2003).
63. Tsuji, K. & Shibuya, K. Infrared spectroscopy and quantum chemical calculations of OH-$(H_2O)$n complexes. *J. Phys. Chem. A* **113**, 9945–9951 (2009).
64. Du, S. & Francisco, J. S. Interaction between OH radical and the water interface. *J. Phys. Chem. A* **112**, 4826–4835 (2008).
65. Sameera, W. M. C., Senevirathne, B., Andersson, S., Maseras, F. & Nyman, G. ONIOM(QM:AMOEBA09) study on binding energies and binding preference of OH, HCO, and $CH_3$ radicals on hexagonal water ice (Ih). *J. Phys. Chem. C* **121**, 15223–15232 (2017).
66. Johnson, R. E. & Quickenden, T. I. Photolysis and radiolysis of water ice on outer solar system bodies. *J. Geophys. Res.* **102**, 297 (1997).

67. ISA, K. 光刺激脱離（PSD） Photon stimulated desorption. (1986).
68. Ikeda, A. & Fukutani, K. Photo-stimulated desorption. in *Compendium of Surface and Interface Analysis* (ed. of Japan, T. S. S. S.) 487–492 (Springer Singapore, 2018).
69. Ying, Z. C. & Ho, W. Thermoinduced and photoinduced reactions of NO on Si(111)7×7. III. Photoreaction mechanisms. *J. Chem. Phys.* **93**, 9089–9095 (1990).
70. Ying, Z. C. & Ho, W. Photodissociation of adsorbed $Mo(CO)_6$ induced by direct photoexcitation and hot electron attachment. II. Physical mechanisms. *J. Chem. Phys.* **94**, 5701–5714 (1991).
71. 東京工業大学藤井研究室. 多光子イオン化による超高感度分析-藤井研究室-東京工業大学 科学技術創成研究院 化学生命科学研究所 分子機能化学領域（生命理工学院 ライフエンジニアリングコース and 生命理工学コース）. Available at: http://www.csd.res.titech.ac.jp/research-takoion.html. (Accessed: 22nd February 2022)
72. 日本分光学会，分光測定入門シリーズ第5巻 可視・紫外分光法.（2009）
73. Greenslade, M. E., Lester, M. I., Radenović, D. Č., Van Roij, A. J. A. & Parker, D. H. (2+1) Resonance-enhanced ionization spectroscopy of a state-selected beam of OH radicals. *J. Chem. Phys.* **123**, (2005).
74. Collard, M., Kerwin, P. & Hodgson, A. Two-photon resonance ionisation spectroscopy of OH/OD $D^2\Sigma^-$. *Chem. Phys. Lett.* **179**, 422–428 (1991).
75. 飛行時間形質量分析計の原理と応用 | JAIMA 一般社団法人 日本分析機器工業会. Available at: https://www.jaima.or.jp/jp/analytical/basic/mass/tofms/. (Accessed: 22nd February 2022)
76. De Beer, E., Koopmans, M. P., De Lange, C. A., Wang, Y. & Chupka, W. A. (2+1) resonance-enhanced multiphoton ionization-photoelectron spectroscopy of the OH radical. *J. Chem. Phys.* **94**, 7634–7639 (1991).
77. 古川行夫，日本分光学会，分光法シリーズ4 赤外分光法.（2018）
78. Kim, H. S. & Saykally, R. J. An ion beam reflectron/single-photon infrared emission spectrometer for the study of gas-phase polycyclic aromatic hydrocarbon ions: Testing proposed carriers of the unidentified infrared emission bands. *Rev. Sci. Instrum.* **74**, 2488–2494 (2003).
79. PGOPHER. Available at: http://pgopher.chm.bris.ac.uk/. (Accessed: 15th December 2021)
80. Hama, T., Kouchi, A. & Watanabe, N. Statistical ortho-to-para ratio of water desorbed from ice at 10 kelvin. *Science (80-. ).* **351**, 65–67 (2016).
81. Hama, T. *et al.* A desorption mechanism of water following vacuum-ultraviolet irradiation on amorphous solid water at 90 K. *J. Chem. Phys.* **132**, (2010).
82. Cruz-Diaz, G. A., Martín-Doménech, R., Moreno, E., Caro, G. M. M. & Chen, Y. J. New

measurements on water ice photodesorption and product formation under ultraviolet irradiation. *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **474**, 3080–3089 (2018).

83. NIIMI, T. REMPI technique for analyses on highly rarefied gas flows (For micro-scale analyses on high knudsen number flows). ながれ **22**, 317–323 (2003).
84. Hama, T., Yabushita, A., Yokoyama, M., Kawasaki, M. & Andersson, S. Desorption of hydroxyl radicals in the vacuum ultraviolet photolysis of amorphous solid water at 90 K. *J. Chem. Phys.* **131**, (2009).
85. Zimmermann, F. M. & Ho, W. Velocity distributions of photochemically desorbed molecules. *J. Chem. Phys.* **100**, 7700–7706 (1994).
86. Bourdon, E. B. D. *et al.* Photodissociation, photoreaction and photodesorption of adsorbed species: Part 2 - $CH_3Br$ and $H_2S$ on LiF(001). *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **82**, 343–358 (1986).
87. M. SINVANI 1, p. T. 2 and D. G. Direct and thermal desorption of $^4$He films. **95**, 240 (1983).
88. Kimmel, G. A., Stevenson, K. P., Dohnálek, Z., Smith, R. S. & Kay, B. D. Control of amorphous solid water morphology using molecular beams. I. Experimental results. *J. Chem. Phys.* **114**, 5284–5294 (2001).
89. Krischer, C. & Lichtman, D. Observation of desorption from quartz induced by surface acoustic waves. *Phys. Lett. A* **44**, 99–100 (1973).
90. King, S. B., Wegkamp, D., Richter, C., Wolf, M. & Stähler, J. Trapped electrons at the amorphous solid water/vacuum interface as possible reactants in a water splitting reaction. *J. Phys. Chem. C* **121**, 7379–7386 (2017).
91. Stähler, J., Deinert, J. C., Wegkamp, D., Hagen, S. & Wolf, M. Real-time measurement of the vertical binding energy during the birth of a solvated electron. *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 3520–3524 (2015).
92. Hoheisel, W., Jungmann, K., Vollmer, M., Weidenauer, R. & Träger, F. Desorption stimulated by laser-induced surface-plasmon excitation. *Phys. Rev. Lett.* **60**, 1649–1652 (1988).
93. Lee, I., Callcott, T. A. & Arakawa, E. T. Laser-induced surface-plasmon desorption of dye molecules from Aluminum Films. *Anal. Chem.* **64**, 476–478 (1992).
94. Lee, I., Parks, J. E., Callcott, T. A. & Arakawa, E. T. Surface-plasmon-induced desorption by the attenuated-total-reflection method. *Phys. Rev. B* **39**, 8012–8014 (1989).
95. Chung, L. W. *et al.* The ONIOM method and its applications. *Chem. Rev.* **115**, 5678–5796 (2015).
96. Sameera, W. M. C. & Maseras, F. Expanding the range of force fields available for ONIOM calculations: The SICTWO interface. *J. Chem. Inf. Model.* **58**, 1828–1835

(2018).

97. Crawford, T. D. *et al.* The lowest A′ 2 excited state of the water-hydroxyl complex. *J. Chem. Phys.* **125**, (2006).

98. Chipman, D. M. Absorption spectrum of OH radical in water. *J. Phys. Chem. A* **112**, 13372–13381 (2008).

99. Chai, J. Da & Head-Gordon, M. Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom-atom dispersion corrections. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 6615–6620 (2008).

100. Weigend, F. & Ahlrichs, R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 3297–3305 (2005).

101. Bayly, C. I. *et al.* A second generation force field for the simulation of proteins, nucleic acids, and organic molecules. *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 5179–5197 (1995).

102. Grotjahn, R. & Kaupp, M. Validation of local hybrid functionals for excited states: Structures, fluorescence, phosphorescence, and vibronic spectra. *J. Chem. Theory Comput.* **16**, 5821–5834 (2020).

103. Gong, J., Lam, J. W. Y. & Tang, B. Z. Benchmark and parameter tuning of hybrid functionals for fast calculation of excitation energies of AIEgens. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22**, 18035–18039 (2020).

104. Zhao, Y. & Truhlar, D. G. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: Two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other function. *Theor. Chem. Acc.* **120**, 215–241 (2008).

105. Miyazaki, A. *et al.* Photostimulated desorption of OH radicals from amorphous solid water: evidence for interaction of visible light with OH-ice complex. *Phys. Rev. A* **102**, 52822 (2020).

106. Collings, M. P. *et al.* A laboratory survey of the thermal desorption of astrophysically relevant molecules. *Mon. Not. R. Astron. Soc* **354**, 1133–1140 (2004).

107. Ayotte, P. *et al.* Effect of porosity on the adsorption, desorption, trapping, and release of volatile gases by amorphous solid water. *J. Geophys. Res. E Planets* **106**, 33387–33392 (2001).

108. Cuppen, H. M. & Herbst, E. Simulation of the formation and morphology of ice mantles on Interstellar Grains. *Astrophys. J.* **668**, 294–309 (2007).

109. Yabushita, A., Kanda, D., Kawanaka, N., Kawasaki, M. & Ashfold, M. N. R. Photodissociation of polycrystalline and amorphous water ice films at 157 and 193 nm. *J. Chem. Phys.* **125**, (2006).

110. Hama, T. *et al.* Translational and internal energy distributions of methyl and hydroxyl radicals produced by 157 nm photodissociation of amorphous solid methanol. *J. Chem. Phys.* **131**, (2009).
111. Yabushita, A., Hama, T., Iida, D. & Kawasaki, M. Hydrogen peroxide formation following the vacuum ultraviolet photodissociation of water ice films at 90 K. *J. Chem. Phys.* **129**, (2008).
112. Kouchi, A. *et al.* Transmission Electron Microscopy Study of the Morphology of Ices Composed of $H_2O$, $CO_2$ , and CO on Refractory Grains . *Astrophys. J.* **918**, 45 (2021).

# 謝辞

本研究および本論文の執筆において，北海道大学低温科学研究所 渡部直樹 教授には，指導教官として多数のご助言，ご協力を頂きました． 5 年間の研究生活の中で，貴重な経験をする機会をたくさん与えてくださいました．そして，研究への姿勢や考え方をはじめ，実験手法，装置の開発など多くのことを学ばせていただきました．心より御礼申し上げます．

ご多忙の中，副査を務めていただいた北海道大学低温科学研究所 香内晃 教授，佐﨑元 教授，木村勇気 准教授，大場康弘 准教授には，本研究に対して貴重なご意見とご指導を頂きました．厚く御礼申し上げます．

理化学研究所 中井陽一 専任研究員には共同研究者としてさまざまなご助言をいただきました．この場を借りて感謝申し上げます．

北海道大学低温科学研究所 日高宏 助教，柘植雅士 助教，羽馬哲也 助教（現東京大学准教授），W. M. C. Sameera 特任助教，山崎智也 特任助教，勝野弘康 博士研究員，北島謙生 博士研究員，Thanh Nguyen 博士研究員，谷口玲子 秘書，平川靜 技術補佐員には研究へのご助言に加え，日常生活の面でも大変お世話になりました．皆様のおかげで，研究生活および学生生活を続けることができました．心より感謝申し上げます．

同じ学生という立場で，日々の研究生活を共に過ごした都丸拓斗さん，石橋篤季さん，波吉敏信さんには，研究だけではなく，学生生活の相談をさせていただきました．ありがとうございました．

北海道大学大学院に進学することを勧めてくださった東京理科大学 築山光一 教授，荒木光典 博士研究員，小山貴裕 助教（現理化学研究所 研究員）に，御礼申し上げます．

これまでの長い学生生活を見守り続け，支えてくれていた両親に，この場を借りて感謝申し上げます．

最期に，本研究は上記の方々のみならず，さまざまな方のご協力によってやり遂げることができました．これまでの研究生活に関わってくださったすべての方々に，深く御礼申し上げます．

2022 年 3 月　宮﨑　彩音