

極低温氷の真空紫外光分解による水素原子の生成過程

(京大工*、京大院工**) 山崎元気*、奥村将徳**、○藪下彰啓**

Formation processes of hydrogen atoms from VUV photodissociation of water ice at low temperatures

(Kyoto Univ.) Motoki Yamazaki, Masanori Okumura, ○Akihiro Yabushita

【序】 水氷の真空紫外光分解反応の研究は、表面が関与する不均一光化学反応過程として基本的な反応であるとともに、分子雲や星間塵での化学反応過程を理解する上で重要である。星間分子雲内には表面を H₂O 氷に覆われた氷星間塵が存在している。この氷星間塵に Lyman- α 線が照射されると、光化学反応が進行する。この初期過程は H 原子と OH 分子の生成反応である。これらのうち一部は氷表面で二次反応に関与し¹⁾、一部は脱離して気相反応を起こす。彗星コマにおける H 原子の反応モデル計算では、水分子の光分解によって生成した H 原子は考慮されているが、氷の光分解によって生成した H 原子は考慮されていない²⁾。氷から生成した H 原子が彗星コマでの反応に関与するか判断するためには、その並進エネルギーを知ることが必要である。そこで、極低温氷の真空紫外光分解による H 原子生成の表面光分解ダイナミクスに関する研究を行った。

【実験】 超高真空チャンバー内において、アモルファス氷薄膜を作製した。このアモルファス氷薄膜に 157 nm の光分解用パルスレーザー光を照射し、光脱離した H 原子をパルス色素レーザー光で共鳴多光子イオン化して、飛行時間型質量分析計で飛行時間分布を測定した。得られた飛行時間分布に、複数の Maxwell-Boltzmann 分布を仮定してフィッティングを行い、各成分の並進エネルギー値から水素原子の生成過程を考察した。氷はアモルファス氷と多結晶氷の 2 種類を用いた。

【結果】 アモルファス氷と多結晶氷の状態を確認するため、赤外反射吸収スペクトルを測定した。8 K に冷却した白金 (111) 基板上に水蒸気を蒸着させて測定したアモルファス氷のスペクトルを図 1(a) に示す。図 1(b) は基板温度 130 K で水蒸気を蒸着後 142 K で 30 分以上アニールし、その後 8 K に冷却して測定した多結晶氷のスペクトルである。アモルファス氷はマイクロポアを有しているため、dangling OH バンドに帰属される 3721 cm⁻¹ と 3698 cm⁻¹ に特徴的な吸収をもつ。3400 cm⁻¹ 付近にはアモルファス氷のバルク中 OH の振動伸縮に対応するピークがある。多結晶氷ではこのピークが低波数側にシフトし、ショルダーを有する。また、dangling OH は存在しない。

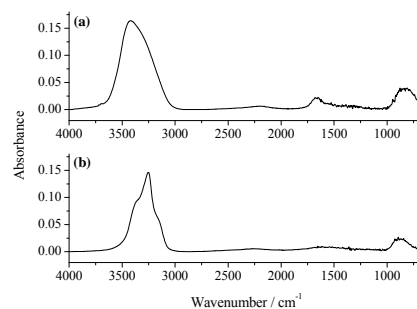


図 1 (a) アモルファス氷と (b) 多結晶氷の 8 K での赤外反射吸収スペクトル

図 2 上に 8 K に冷却したアモルファス氷の真空紫外光分解によって生成した H 原子の飛行時間スペクトルを示す。このスペクトルに Maxwell-Boltzmann 分布を仮定してフィッティングを行うと、平均並進温度 4750 K (A)、625 K (B)、100 K (C) の 3 成分で構成されていた。基板温度を 70 K まで上昇させると 100 K (C) の成分は完全に無くなり、70 K (D) 成分が現れた(図 2 下)。アモルファス氷の光分解によって生成した各温度成分強度の基板温度依存性を図 3 に示す。成分

A と **B** は温度によって強度に変化がない。温度を上昇させると、成分 **C** は 30-50 K で無くなり、かわりに基板温度と同じ平均並進温度をもつ成分 **D** の信号強度が増加する。

多結晶氷の場合も同じ平均並進温度の 3 成分で構成されているが、成分 **D** の割合が低い特徴がある。

【考察】 氷表面の水分子のみを光分解することができる 193 nm レーザーを用いた実験^{3,4)}との比較により、最も高い平均並進温度をもつ成分 **A** は、最表面に存在する水分子が光分解して直接的に脱離した成分であり、成分 **B** は表面数層のバルクから脱離した成分である。理論計算によると、表面 1-4 ML に存在する水分子が光分解して生成する H 原子の光脱離確率は 10-90 K の間でほとんど温度に依存せずに一定である⁵⁾。

成分 **D** は、基板温度 50, 70, 90 K の実験において、平均並進温度がそれぞれの基板温度とほぼ同じ値を示した。マイクロポアなどの穴に存在する水分子が光分解して生成した H が、まわりの水分子と衝突して基板温度まで並進エネルギー緩和した成分である。図 2 下に見られるように、多結晶氷と比べアモルファス氷で成分 **D** の割合が多いのは、アモルファス氷が多くのマイクロポアを有している事と一致している。

成分 **C** は低温の領域のみで測定されており、基板温度よりも平均並進温度が高い。H 原子は極低温で氷表面に吸着して拡散することが知られている⁶⁾。拡散速度が速いので再結合反応において H₂ 分子となるため、何 K まで吸着するかは測定されていないが、現在のところ成分 **C** は、光分解によって生成した H 原子が氷表面に吸着したのちに、さらに別の光子によって光脱離したものと考えている。

H 原子は彗星コマにおける気相反応において、HCN 分子と HNC 分子の異性化に関与していると考えられている。

HCN + H → HNC + H の活性化エネルギー E_A は 0.84 eV であり、逆の反応の E_A は 0.18 eV である。成分 **A** の平均並進温度 4750 K は約 0.8 eV に相当するため、氷から生成する H 原子もモデル計算において考慮すべきであることが明らかになった。

【参考文献】 1) A. Yabushita, T. Hama, M. Kawasaki, *J. Photochem. Photobiol. C*, **16**, 46 (2013)

2) S. D. Rodgers, S. B. Charnley, *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, **356**, 1542 (2005)

3) A. Yabushita, D. Kanda, N. Kawanaka, M. Kawasaki, M. N. R. Ashfold, *J. Chem. Phys.*, **125**, 133406 (2006)

4) H. Tachikawa, A. Yabushita, M. Kawasaki, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 20745 (2011)

5) C. Arasa, S. Andersson, H. M. Cuppen, E. F. Van Dishoeck, G.-J. Kroes, *J. Chem. Phys.*, **132**, 184510 (2010)

6) T. Hama, K. Kuwahata, N. Watanabe, A. Kouchi, Y. Kimura, *Astrophys. J.*, **757**, 185 (2012)

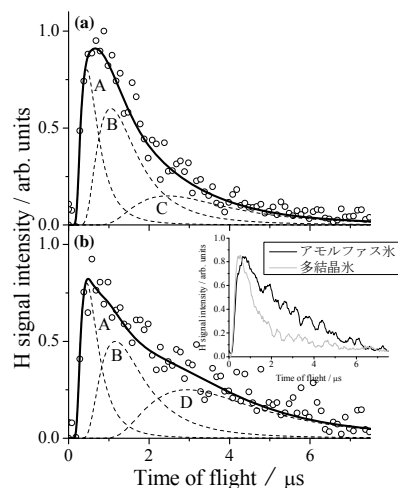


図 2 アモルファス氷の 157 nm 光分解によって生成した H 原子の飛行時間分布。(a)基板温度 8 K、(b) 70 K。破線は、本文中に示した並進温度の Maxwell-Boltzmann 分布を表す。平均並進温度 (K) : 4000 (A)、500 (B)、100 (C)、70 (D)

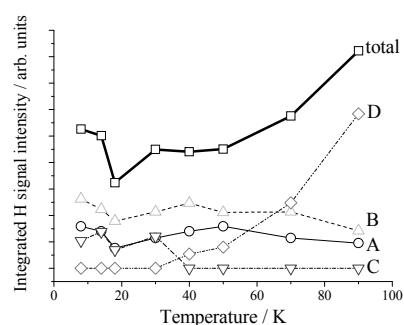


図 3 アモルファス氷の 157 nm 光分解によって生成した H 原子並進温度成分の基板温度依存。平均並進温度 (K) : 4000 (A)、500 (B)、100 (C)、70 (D)