### 氷でおきる化学反応

-宇宙における $H_2O分子生成と彗星のH_2Oについての示唆-$ 

#### 羽馬 哲也

渡部 直樹 香内 晃 日高 宏 大場 康弘 植田 寛和 千貝 健 桑畑 和明 尾坂 和哉

#### 北大低温研



第2回卓越拠点物理化学若手ワークショップ, March 25, 2013



### 氷でおきる化学反応

-宇宙における $H_2$ O分子生成と彗星の $H_2$ Oについての示唆-

・分子雲における $H_2O$ 分子生成(H原子の表面拡散) ・ $H_2O$ 分子の原子核スピン温度と彗星の $H_2O$ の起源について

H<sub>2</sub>O氷の光反応については

Yabushita, A.; Hama, T.; Kawasaki, M. *J. Photochem. Photobiol., C* **2013**, *16*, 46. を参照. 氷の光分解 H<sub>2</sub>O → H + OH 氷表面の二次反応による H<sub>2</sub>分子, O原子, O2分子生成 H<sub>2</sub>O分子の気相への放出 イオン化(H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>生成) など.

氷内の酸塩基反応・・・氷は130 K以上になると、わずかに自己解離(イオン化)する. 2 H<sub>2</sub>O  $\rightarrow$  H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> + OH<sup>-</sup>

まだ惑星科学の応用へは少し遠いかも?

しかし,分子の同位体分別には影響を及ぼす.

氷内で DCOOD + H<sub>2</sub>O ↔ DCOO<sup>-</sup> + H<sub>2</sub>DO<sup>+</sup> ↔ DCOOH + HDO (官能基選択:ギ酸のカルボキシル基のみH/D交換がおきる(はず))

・その他わかっていないこと

## 分子雲におけるH<sub>2</sub>O生成







H原子の拡散, 脱離が反応効率に重要( $H_2$ Oだけでなく,  $H_2$ ,  $NH_3$ ,  $H_2CO$ ,  $CH_3OH$ ,  $CH_4$ なども).

**Table 1.** Calculated  $\tau$  in seconds of H atoms adsorbed to crystalline and amorphous ice.

$T_{\rm s}$	Crystalline (s)	Amorphous (s)
10	$1.0 \times 10^{5}$	$7.3 \times 10^{15}$
12	128	$1.4 \times 10^{11}$
15	0.16	$2.8 \times 10^{6}$
20	$2.0 \times 10^{-4}$	56





Attenuation of H and D atoms on ASW at 8 K as a function of waiting time after H-atom deposition.



#### 分子の重水素体:星の環境のプローブ

#### D原子の効率のよい表面拡散:重水素体の生成に影響(とくに表面で生成している分子)

おうし座分子	子雲[14] Cosmic abundance
分子種	重水素比 D/H = 1.5×10 <sup>-5</sup>
	n(XD)/n(XH)
$\mathrm{DCO}^+$	1.2(-2) - 2.7(-2)
HDCO	5.9(-2)
$N_2D^+$	6.4(-3) - 8(-2)
CH <sub>3</sub> OD	2.65(-2)
0	
分子雲コア	L1544[15][16]
分子種	重水素比
	n(XD)/n(XH)
$\mathrm{DCO}^{+}$	4(-2)
$N_2D^+$	2(-1)
$D_2CO$	4(-2)
-	
低質量星形成	戈領域 IRAS16293-2422[17][18]
分子種	重水素比
	n(XD)/n(XH)
$D_2CO$	3(-2) - 1.6(-1)
$\mathrm{CH}_2\mathrm{DOH}$	3(-1)
CH <sub>3</sub> OD	2(-2)
$\mathrm{CHD}_{2}\mathrm{OH}$	6(-2)
CD <sub>3</sub> OH	1(-2)

表2: さまざまな天体における分子の重水素比

Bergin and Tafalla, Annu. Rev. Astron. Astrophys. 45, 339 (2007), 相川 祐理, 日本惑星科学会誌 14, 168, (2005)

### オルソ/パラH2Oと原子核スピン温度

 $H_2O$  contains two protons with spin of 1/2. Orhto (I = 1) Para(I = 0)



パウリの排他則

「ふたつ以上のフェルミ粒子は同一の量子状態(電子・振動・回転・核スピン)を持たない」 オルソH<sub>2</sub>O, パラH<sub>2</sub>OはH<sub>2</sub>O分子の別々の回転準位に分布.

最低のオルソ  $(J_{Ka,Kc} = 1_{01})H_2O \geq n \geq 0_{00}$ . H<sub>2</sub>O のエネルギー差 34 K (3 meV). 孤立分子において光放出によるo-p間の遷移は禁制(宇宙の年齢並). 気相ではオルソH<sub>2</sub>O, パラH<sub>2</sub>Oは別の分子のように振る舞う.



### 彗星コマ(氷の核から熱脱離するガス)の H<sub>2</sub>O分子の原子核スピン温度

#### スピン温度から分子生成時の温度を調べられると目されている。 ↓ H<sub>2</sub>O分子は塵表面で生成する. →彗星は30 Kの環境で生成した?

Nuclear spin statistics for H<sub>2</sub>O in 12 comets a 3 Ortho/para ratio 1999 S4 2000 WM 7b ′2001 O4 C/2004 O2 1P/Halley 0 0 10 20 30 50 60 40 70 H<sub>2</sub>O spin temperature (K)



H<sub>2</sub>OのOPR ~ 2.5 (T<sub>spin</sub> ~ 30 K)。(その他の分子(NH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>など)も)

#### 氷から熱脱離するH<sub>2</sub>O分子の核スピン温度は 分子生成時の表面温度を反映するのか?

Mumma & Charnley, Annu. Rev. Astron. Astrophys. 2011. 49:471.

#### 低温の表面にH<sub>2</sub>O分子を作製し、スピン温度を測定する.



### Photo-produced ASW at 8 K





氷内でのo-p転換.昇温中に高いスピン温度へと変化した? 彗星の生成環境の温度を、スピン温度から議論するのは危険(30 Kではない). H原子は30 Kでは氷に吸着しない.→氷は成長できないのでは?



まとめ

### 分子雲におけるH<sub>2</sub>O分子生成(H原子の表面拡散)

- (1) H原子は、8Kでも氷表面を素早く拡散できる. → 効率の良いH<sub>2</sub>O生成 氷の構造との相関、モデル計算への組み込み方
- (2) 拡散のメカニズムは主に熱拡散.
  - → D原子(おそらくH,分子)も熱拡散する.
  - → 表面反応で生成した星間分子の重水素濃集に影響

#### ・H,O分子の原子核スピン温度と彗星のH,Oの起源について

- (1) 8 Kで蒸着・生成した氷→熱脱離したH<sub>2</sub>O分子のスピン温度は150 K.
   蒸着・生成時の温度を反映しなかった.
- (2) 「彗星は30 Kで生成した」とスピン温度から議論するのは危険.
- (3) 理論:氷内でのH<sub>2</sub>O分子の早いオルソパラ転換. 彗星(星間)分子のオルソパラ比は, 氷からの脱離温度と気相(コマ)での転換を考慮すべき.

Η He<sup>b</sup>  $1 \times 10^{-1}$  $2 \times 10^{-5}$  $\mathbf{D}^{c}$  $2 \times 10^{-4}$ C  $7 \times 10^{-5}$ Ν  $5 \times 10^{-4}$ 0 Mg  $3 \times 10^{-5}$ Si  $2 \times 10^{-5}$  $1 \times 10^{-5}$ S  $2 \times 10^{-6}$ Ca  $7 \times 10^{-8}$ Ti  $3 \times 10^{-7}$ Cr Fe  $3 \times 10^{-5}$  $1 \times 10^{-6}$ Ni

elements normalized to hydrogen<sup>a</sup>

<sup>*a*</sup>References 1,10. <sup>*b*</sup>Reference 12. <sup>*c*</sup>References 11,13, and references therein.

H <sub>2</sub>	1	
CO	$8 imes 10^{-5}$	
$O_2{}^b$	$<3 \times 10^{-6}$	
OH	$3  imes 10^{-7}$	
$H_2O^c$	$<7 \times 10^{-8}$	
$C_2$	$5 imes10^{-8}$	
CN	$3 imes10^{-8}$	
СН	$2 imes 10^{-8}$	
C <sub>4</sub> H	$2 imes 10^{-8}$	
NH <sub>3</sub>	$2 imes 10^{-8}$	
H <sub>2</sub> CO	$2 imes 10^{-8}$	
CS	$1 \times 10^{-8}$	
SO	$5 \times 10^{-9}$	
CH <sub>3</sub> OH	$2 imes 10^{-9}$	
НСООН	$<\!\!2  imes 10^{-10}$	

Cloud-1, TMC-1), normalized to  $H_2^a$ 

<sup>a</sup>References 16,17. A typical number density of H<sub>2</sub> in dense clouds is ~10<sup>4</sup> cm<sup>-3</sup>. <sup>b</sup>Reference 19. <sup>c</sup>Reference 18 (see also Table 3 and Chapter 4.1 for the abundance in the solid state).

	Dense cloud	Low-mass YSO	High-mass YSO	Comet
	(Elias 16) $^b$	(Elias 29) $^{c}$	(W33A) <sup>d</sup>	(Hale–Bopp) <sup>e</sup>
$H_2O^f$	100	100	100	100
CO	25	5	8	20
$CO_2$	24	20	13	20
$CH_4$	_	<2	2	0.6
NH <sub>3</sub>	<10	<7	15	0.6
$H_2CO$	_	<2	3	0.1–1
CH <sub>3</sub> OH	<3	<4	17	2
НСООН	_	< 0.09	7	0.05
XCN <sup>g</sup>	<1.5	< 0.2	6	_

**Table 3.** Ice composition in various interstellar environments as a percentage of  $H_2O^a$ 

<sup>*a*</sup>References 76,77, and references therein. <sup>*b*</sup>Background star behind a dark cloud in Taurus. The ices are believed to be free from the influence of massive star formation and represent material in the dense cloud. <sup>*c*</sup>A low-mass protostar located in the Oph molecular cloud. <sup>*d*</sup>A massive YSO located in the W33 HII molecular cloud complex. <sup>*e*</sup>Reference 21. <sup>*f*</sup>The relative abundance of H<sub>2</sub>O to H<sub>2</sub> typically ranges from ~5 × 10<sup>-5</sup> to ~1 × 10<sup>-4</sup>. See references 4,78–80, and references therein. <sup>*g*</sup>C = N stretch possibly due to OCN<sup>-</sup> (reference 81).

			h
	Phase	$T_{\rm deposition}$	Density
		(K)	(g cm <sup>-3</sup> )
	Hexagonal ice (I <sub>h</sub> )	> 150	
	Cubic ice (I <sub>c</sub> )	120-140	
	Restrained amorphous solid water <sup>a</sup>	100-140	
	Low density amorphous solid water (non-porous)	40-100	0.94 (0.82) <sup>c</sup>
crystalline surface	High density amorphous solid water (porous)	< 30-40	1.1 (0.68-0.74 ) <sup>c</sup>
	<ul> <li><sup>a</sup> A viscous supercooled liquid water</li> <li><sup>b</sup> The density refers to the local density of co</li> <li><sup>c</sup> The low value is due to various kind of de</li> </ul>	ompact bulk id fects, micropo	ce. bres and cracks.
HDA	LDA		
	tion of the second seco	, Chemical Physi	ics, 326 281 (2006)

v

Forms of water ice at low temperature and pressure

Adsorption energy Species Water ice Method  $(\mathbf{K})^a$ b Η 350 ASW clusters  $(H_2O)_{115}$ 210-430 MD ASW  $650 \pm 195^{c}$ MD CI MD  $400 \pm 111^{c}$ D C ASW clusters  $(H_2O)_{115}$ 260–515 MD b 800 N O b 800 b 800  $H_2$ ASW TPD  $\leq 860$ 570<sup>+360</sup> -340 CI MD 960+310 ASW MD ASW clusters  $(H_2O)_{450}$ 650<sup>+749</sup> -330 MD HD Nonporous ASW<sup>d</sup> 540-710 TPD Porous ASW<sup>e</sup> 800 TPD Nonporous ASW<sup>d</sup>  $D_2$ 470-760 TPD Nonporous ASW 410-530 TPD Nonporous ASW 380-680 TPD TPD Nonporous ASW 350-650 Porous ASW<sup>e</sup> TPD 840 TDD Dorous A SW 520 680

**Table 1.** Adsorption energy of interstellar species with water ice

Table 1. Adsorption energy c	of interstellar	species	with	water ice
------------------------------	-----------------	---------	------	-----------

Creation	Water ice	Adsorption energy	Mathad	
species		$(\mathbf{K})^a$	Wiethod	
$D_2$	Nonporous ASW <sup>d</sup>	470–760	TPD	
-	Nonporous ASW	410–530	TPD	
	Nonporous ASW	380–680	TPD	
	Nonporous ASW	350-650	TPD	
	Porous ASW <sup>e</sup>	840	TPD	
	Porous ASW	520-680	TPD	
	Porous ASW	350-750	TPD	
	Porous ASW	350-810	TPD	
	CI	640 <sup>f</sup>	MD	
	ASW	1030 <sup>f</sup>	MD	
CO		1900	b	
	ASW	1180	TPD	
	ASW	1370	AI	
	ASW	1090 <sup>+650</sup> -630	MD	
	ASW	$1010 \pm 290$	MD	
	Nonporous ASW	830	TPD	
	CI	850	TPD	
	CI	$1210 \pm 240$	MD	
	CI	1310, 600	HF	
	CI	1370 1270 1150g	DFT	

а ·		Adsorption energy		
Species	water ice	$(\mathbf{K})^a$	Method	
O <sub>2</sub>		1500–1600	b	
-	ASW	$1000^{h}$	TPD	
	Nonporous ASW	900	TPD	
	CI	940	TPD	
N <sub>2</sub>		1700	b	
-	ASW	$1000^{i}$	TPD	
	Porous ASW	1000-1600	TPD	
	CI	400	DFT	
OH		2850	j	
	Water clusters	$2100^{k}$	DFT	
CO <sub>2</sub>	ASW	$2490\pm240$	TPD	
	Nonporous ASW	2270	TPD	
	CI	2360	TPD	
	CI	$2390 \pm 240$	TPD	
CH <sub>4</sub>		2600	b	
-	ASW	700	AI	
	ASW	960	AI	

Table 1. Adsorption energy of interstellar species with water ice

<b>C</b> asaisa	Wataniaa	Adsorption energy	
Species	water ice	$(\mathbf{K})^a$	Method
	ASW	$2050^{i}$	TPD
	ASW	3260	TPD
H <sub>2</sub> CO	Water clusters	2300-4000	HF
	CI	3600	MD
H <sub>2</sub> O		4000	b
-	ASW	5640	TPD
	ASW	5770	TPD
NH	ASW	5530 <sup>i</sup>	TPD
1113	Water clusters $(H_2O)_{293}$	2000-6300	MC
	ASW	5530 <sup>i</sup>	TPD
	CI	6500	AI
CH <sub>3</sub> OH	ASW	5400	TPD
	CI	7200	MD
	CI	7760	MD

**Table 1.** Adsorption energy of interstellar species with water ice

Table 1.	Adsorption	energy o	of interstellar	species	with w	vater ice

Species	Water ice	Adsorption energy	Mathad
		$(\mathbf{K})^a$	Wiethod
	ASW	5570	TPD
НСООН	CI	6500-7700	AI
	CI	7350	MD
	CI	4630-10300	QM/EFP

 $^{a}11.6 \text{ K} = 1 \text{ meV} = 9.65 \times 10^{-2} \text{ kJ mol}^{-1}.$ 

<sup>b</sup>Estimated value from the polarizability assuming the binding energy of H<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O, 450 K.

<sup>*c*</sup>Full width at half maximum.

<sup>*d*</sup>The authors denoted this as low-density ice (LDI).

<sup>e</sup>The authors denoted this as high-density ice (HDI).

<sup>*f*</sup>Average value at 90 K for CI and at 10 K for ASW.

<sup>g</sup>Three values are caused by site-specific effects of the crystaline-ice surface.

<sup>h</sup>Estimated value of Cuppen and Herbst<sup>226</sup> based on the TPD results obtained by Ayotte et al.<sup>227</sup> and Collings et al.<sup>170</sup>

<sup>i</sup>Estimated value of Garrod and Herbst<sup>228,241</sup> based on the TPD results obtained by Collings et al.<sup>170</sup>

<sup>*j*</sup>The value is assumed to be half that for  $H_2O$  to take account of hydrogen bonding.

<sup>*k*</sup>Binding energy of hydrogen-bound complexes.

#### ABBREVIATIONS

AI, adsorption isotherm; ASW, amorphous solid water; CI, crystalline ice; DFT, density functional theory; *E<sub>ad</sub>*, adsorption energy; HF, Hartree–Fock theory; MC, Monte Carlo simulations; MD, molecular dynamics; PCI, polycrystalline ice; QM/EFP, quantum mechanical/effective fragment potential; TPD, temperatureprogrammed desorption;

Species	Dense cloud	Prestellar core	Low-mass protostar H	High-mass protostar
	(TMC-1)	(L1544)	(IRAS 16293–2422) (	Orion BN/KL)
	Refs 433–435	Refs 436–438	Refs 281,435,440– F 444	Ref 450
DCO <sup>+</sup>	$1 \times 10^{-2} - 3 \times 10^{-2}$	$4 \times 10^{-2}$	$9 \times 10^{-3}$	
$N_2D^+$	$6 \times 10^{-3} - 8 \times 10^{-2}$	$2 imes 10^{-1}$	_	
HDO			$3  imes 10^{-2}$	
HDCO	$6 imes 10^{-2}$	_	$1 \times 10^{-1} - 2 \times$	
			10-1	
$D_2CO$	_	$1 \times 10^{-2} - 1 \times$	$3 \times 10^{-2} - 2 \times$	
2		10-1	10-1	
CH <sub>2</sub> DOH	_	_	$1 \times 10^{-1} - 5 \times 1$	imes 10 <sup>-3 b</sup>
2			10-1	
CHD <sub>2</sub> OH	_	_	$1 \times 10^{-2} - 1 \times$	
2			10-1	
CD <sub>3</sub> OH	_	_	$2 \times 10^{-3} - 3 \times$	
5			10-2	
CH <sub>3</sub> OD	$3  imes 10^{-2}$	_	$1 \times 10^{-2} - 3 \times b$	
3			10-2	

**Table 10.** Deuterium fractionation for some interstellar species in the gas phase<sup>*a*</sup>

<sup>*a*</sup>Ratio relative to the normal hydrogen form. <sup>*b*</sup>[CH<sub>2</sub>DOH]/[CH<sub>3</sub>OD] =  $0.7 \pm 0.3$ .



アモルファス

拡散係数と温度の両対数プロット (アレニウスプロット)

kinks

Low T

Low T



(1)  $H_2O$  vapor-deposited amorphous solid water (ASW) at 8 K (for the idea that  $T_{spin}$  relates to the condensation temperature.)



(2) Photo-produced ASW at 8 K

(for the idea that  $T_{spin}$  relates to the formation temperature.)



#### MD calculations for adsorption energy of H atom on ASW



**Table 1.** Calculated  $\tau$  in seconds of H atoms adsorbed to crystalline and amorphous ice.

$T_{\rm s}$	Crystalline (s)	Amorphous (s)
10	$1.0 \times 10^{5}$	$7.3 \times 10^{15}$
12	128	$1.4 \times 10^{11}$
15	0.16	$2.8 \times 10^{6}$
20	$2.0 \times 10^{-4}$	56



**Table 1.** Calculated energies for the adsorption of H and formation of  $H_2$  on a forsterite (010) surface in K.

Reactive event	Energy
$H_g \rightarrow H_{phys}$	-1240
$H_g \rightarrow H_{chem}^+ + e_S^-$	-12200
$TS (H_{phys} \rightarrow H_{chem}^+ + e_S^-)$	1240
TS $(H_g \rightarrow H_{chem}^+ + e_S^-)$	6
$H_g + H_{chem}^+ + e_s^- \rightarrow H_{chem}^+ + H_{chem}^-$	-39800
$TS (H^+_{chem} + H^{chem} \rightarrow H_{2,phys})$	5580
$H_{chem}^+ + H_{chem}^- \rightarrow H_{2,phys}$	-3670
$H_{2,phys} \rightarrow H_{2,g}$	1120
$H_g + H_{chem}^+ + H_{chem}^- \rightarrow H_{2,g} + H_{chem}^-$	-14800

Note. g = gas phase, chem = chemisorbed, phys = physisorbed,  $e_{S}^{-} = surface$  electron, TS = transition state. **Table 1** Relative energies  $(kJ \text{ mol}^{-1})$  of reactants, products and transition states for H<sub>2</sub>O formation on a forsterite (010) surface. The numbers in the first column correspond to steps in the formation pathways, as discussed in the text

Reaction step	Species	Relative energy
1	Surface + $2H_g$ + $O_g$	0
2 3	$H_{ads} + H_g + O_g$ $H_{ads} + O_{ads} + H_g$	-102 -534
3/4 4	$TS 3 \rightarrow 4 \\ OH_{ads} + H_{g}$	-508 -530
5 5/6	$OH_{ads} + H_{ads}$ TS 5 $\rightarrow 6$	$-1036 \\ -1018$
6 7	$H_2O_{ads}$ Surface + $H_2O_g$	$-1040 \\ -945$



### **Experimental Setup**



Reactions in Astrophysics (ASURA)

### H<sub>2</sub>O vapor-deposited ASW at 8 K



 $H_2O$  REMPIスペクトルは氷を8 Kで9日間保持しても変化しなかった. ( $H_2O$ 分子を4 Kの希ガスマトリックスにいれると2-10 hrで転換で起きる.)

Abouaf-Marguin et al., 2009, CPL, 480, 82, Sliter et al. 2011, JPCA, 115, 9682

水の表面でのイオンの挙動 –化学の主役– (雲・エアロゾル, 電極, 細胞膜, 隕石の水質変性も?)

2 H<sub>2</sub>O ↔ H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> + OH<sup>-</sup> 液体での活性化エネルギー 0.9 eV ~ 10400 K 右向きは吸熱反応 氷での 活性化エネルギー 1.2 eV ~ 14000 K

> 液体(氷) $H_2O$ の中のイオン濃度比(H<sup>+</sup> + OH<sup>-</sup>)/ $H_2O$ ~ exp(-10400/2T), exp(-14000/2T)

Air





Lis et al, A&A. 2010, 521, L26.; Emprechtinger et al. A&A. 2010, 521, L28.; Hogerheijde et al. Science 2011, 334, 338.

Why did not  $T_{spin}$  reflect the condensation or formation temperatures? - Theoretical approach -

When the different nuclear-spin states are mixed by the perturbation, NSC can progress.

In a two-level system of the two eigenstates (and their energies)  $\Psi_a$  and  $\Psi_b$ , the perturbed wave functions  $\Psi_-$  and  $\Psi_+$ 

$$\begin{split} \Psi_{-} &\approx \Psi_{a} + \frac{|\langle a|H^{1}|b\rangle|}{\Delta E_{ab}} \Psi_{b}, \\ \Psi_{+} &\approx \Psi_{b} - \frac{|\langle a|H^{1}|b\rangle|}{\Delta E_{ab}} \Psi_{a}, \end{split}$$

The perturbation magnitude depends on

(a) the magnitude of the matrix element of the perturbation function

(b) the energy difference between the unperturbed states.

### 希ガスマトリックス中のH<sub>2</sub>O分子の転換

- 1. 分子内(高H<sub>2</sub>O濃度の場合は分子間)磁気双極子相互作用
- 2. エネルギーはマトリックスへと散逸される (↔ 禁制光遷移).
- 3. マトリックスとの相互作用(分子間力)で回転エネルギー準位がシフト→ΔEabが減少。
  - $H_2O$  in the gas phase (34.2 K, 3 meV)

in solid argon (28.8 K, 2 meV).





Conversion of H<sub>2</sub>O isolated in an argon matrix at 4.2 K (H<sub>2</sub>O:Ar = 1: 2000). Abouaf-Marguin et al. Chemical Physics Letters 447 (2007) 232–235

### 氷のH<sub>2</sub>O分子の転換(水素結合している系)

- 1. 分子間磁気双極子相互作用
- 2. 水素結合 (≤40 kJ mol<sup>-1</sup>) > 分子間力 (~1 kJ mol<sup>-1</sup>)
  - → NMRによる、ice中のH<sub>2</sub>Oのreorientationの活性化エネルギー56 kJ mol<sup>-1</sup>



### 氷のH<sub>2</sub>O分子の転換(水素結合している系)

- 1. 分子間磁気双極子相互作用
- 2. 水素結合 (≤40 kJ mol<sup>-1</sup>) > 分子間力 (~1 kJ mol<sup>-1</sup>)
  - → NMRによる、ice中のH<sub>2</sub>Oのreorientationの活性化エネルギー56 kJ mol<sup>-1</sup>



#### 8 Kで蒸着・生成した氷から熱脱離したH<sub>2</sub>O分子の核スピン温度は150 K。 蒸着・生成時の温度を反映しなかった。

理論 → 100 µs 以内で転換 実験 →希ガスマトリックス中のH<sub>2</sub>O分子の転換 2-10 hr (≤ 9 days).

氷内でH<sub>2</sub>O分子は転換を起こし、昇温中に高いスピン温度へと変化した?



Fillion et al. EAS Publications Series, 58 (2012) 307 Mumma & Charnley, Annu. Rev. Astron. Astrophys. (2011). 49:471. 彗星コマのH<sub>2</sub>Oの核スピン温度はなぜ30 Kなのか?(仮説)

- 1 コマの温度?
- 2 彗星核の表面温度(脱離時の温度)?
- 3 彗星核の内部の温度?
- 4 彗星の分子が分子雲もしくが原始太陽系でできたときの温度、つまりスピン温度は分子生 成時の温度を反映している?

(観測の精度を信じるとして)核から100 km 程度離れたコマでの、 イオン、H<sub>2</sub>Oクラスター、氷微粒子、ダスト(ケイ酸塩など)での転換を調べる必要がある。 分子雲などの天体では気相の転換はさらに重要(天体の寿命が数千万年と長い)。



Schematic illustration of the coma structure.

Gas kinetic temperatures in Comet 1996 B2 (Hyakutake)

Combi et al. In Comets II; 2004; pp. 523.; Rodgers et al. In Comets II; 2004; p. 505.

まとめ

(1)  $H_2O$  vapor-deposited ASW at 8 K \_\_\_\_ 熱脱離した $H_2OO$ スピン温度は > ~150 K.

8 Kで蒸着・生成した氷から熱脱離したH<sub>2</sub>O分子の核スピン温度は150 K。 蒸着・生成時の温度を反映しなかった。

理論 → 100 µs 以内で転換

実験 →希ガスマトリックス中のH<sub>2</sub>O分子の転換 2-10 hr (≤ 9 days).

氷内でH<sub>2</sub>O分子は転換を起こし、昇温中に高いスピン温度へと変化した? 天体で観測されているオルソパラ比は脱離温度と気相での転換を考慮しないといけない。

### 未解決問題

・本実験では、室温のH2Oガス(スピン温度300 K)を蒸着させている。

・本実験でのH<sub>2</sub>O生成法は分子雲とは異なる。

・8 KのH<sub>2</sub>O氷からH<sub>2</sub>O分子を光脱離させた場合の核スピン温度は8 Kか? (光脱離の時間スケール(~fs) と転換の時間スケールの相関性)

・理論研究がそもそも少ない

分子( $H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $CH_4$ ,  $H_2CO\alpha \mathcal{E}$ )が $H_2O\mathcal{E}$ 相互作用した場合の転換速度は? (プロトン同士の相互作用、水素結合するしないで転換速度はどう変わるか) など

See T. Hama, N. Watanabe, A. Kouchi, and M. Yokoyama, Astrophys. J. Lett. 738, L15 (2011). for detail.

## 最近の実験

キャビティリングダウン分光法による超音速ジェット中のH2O/Arの赤外スペクトル(2n3 band)





# 氷の光反応

氷の光吸収断面積の大きさは、気相と(ブルーシフトしているが)似ている.



**Fig. 5.** The comparison of the VUV photoabsorption spectrum of condensed water (solid line) at 25 K adsorbed onto CaF<sub>2</sub> substrate with the gas phase spectrum (dashed line) at 295 K.

Modified from reference [79].

しかし, 光反応素過程は相(気相,液相,固相)によって大きく異なる. Lyman-α(121.6 nm, 10.2eV)の光照射:

気相では,  $H_2O分子はほぼH + OHに光分解$  $H_2O(g) + hv \rightarrow H_2O^* \rightarrow H + OH$ イオン化に必要なエネルギーは12.6 eV (およそ98 nm).  $H_2O(g) + 98 \text{ nm} \rightarrow H_2O^+(g) + e^-$ 

液相では、光分解に加え、イオン化も進むことができる.  $H_2O(aq) + hv \rightarrow H_2O^* \rightarrow H + OH$ 

H<sub>2</sub>O(aq) + hv(< 200 nm) → H<sub>2</sub>O<sup>+</sup>(aq) + e<sup>-</sup> H<sub>2</sub>O<sup>+</sup>(aq) + e<sup>-</sup> + H<sub>2</sub>O → OH + H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>(aq) + e<sup>-</sup>(aq, 溶媒和電子)









marized photochemical processes during VUV photoirradiation of water ice. The 157 nm photolysis studies, i.e., at a wavelength within the first absorption band re principally used as an illustrative example. Although other reactions, such as the reformation of H<sub>2</sub>O in ice via H+OH  $\rightarrow$  H<sub>2</sub>O, O+H  $\rightarrow$  OH, or hydrogenation issociation of O<sub>2</sub>, should also occur in water ice, it has been removed in the figure for simplification [28–37]. 氷の光吸収断面積は気相と似ている.しかし氷に光を照射しても、光分解は効率よく進まない. なぜIRは減少しない?氷内部で光が吸収されたとき何が起きている?



fluence. The decreasing ice-loss yield with fluence is due to the fact that ice is lost through a combination of bulk photolysis and photodesorption. The small bump at  $2730 \text{ cm}^{-1}$  is probably caused by the free OD stretch.

UV irradiation time (min)

Watanabe et al. (2000): 氷に十分な光を照射してもH2Oは10-20%しか壊れない. なぜ?

氷表面で光が吸収された場合, H, OH, H, Oなどが気相へ飛び出していく(Yabushita et al.).







Fig. 1. Evolution of features in  $H_2O$  irradiation.  $H_2O$  is represented by its 3270 cm<sup>-1</sup> band. All other bands are indicated in Table 1. The dotted lines indicate linear and quadratic time dependencies

**Fig. 12.** Evolution of features in CH<sub>3</sub>OH irradiation. CH<sub>3</sub>OH is represented by its 1026 cm<sup>-1</sup> band. All other features are indicated in Table 9. MF = methyl formate. The dotted lines indicate linear and quadratic time dependencies



Figure 5. Potential energy diagram for the low-energy photophysics of liquid water projected onto the HO····H degree of freedom. The  $H_2O$   $A(^1B_1)$  state dissociates to (HO····H) as in the gas phase, but H immediately runs into another water molecule, which is the  $H_3O$  repulsive potential on the right. In the event that a suitable trap site for an electron is nearby, ionic surfaces (dashed lines) cross the neutral potential.



### 量子トンネル反応とは?物質の波動性による

de Broglie wavelength of particles

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{\sqrt{2mkT}}$$

*h* : the Planck constant *v* : the velocity of the species *m* : the mass of the species *k* : the Boltzmann constant *T* : Temperature



物質のドブロイ波長が化学反応のバリアの「厚さ(およそ0.1 nm)」に近い(大きい)とき トンネル反応が起きる.

De Broglie wavelengths (nm) for particles (mass)\*

Temperature (K)	<i>e</i> <sup>-</sup> (5.5×10 <sup>-4</sup> )	H (1)	D (2)	C (12)	N (14)	O (16)
10	41.78	0.98	0.69	0.28	0.26	0.24
300	7.63	0.18	0.13	0.05	0.05	0.04

\*unified atomic mass unit

$$G \approx \exp\left[\frac{-2\sqrt{2m}}{\hbar}\int_{x_1}^{x_2} (V(x)-W)^{\frac{1}{2}} \mathrm{d}x\right]$$

$$k \cong v \exp\left[-(2a/\hbar)(2mE_{\rm b})^{1/2}\right]$$



JC BENOIST, Felix Kling,

The Tunnel Effect in Chemistry; Bell, R. P.; Chapman and Hall: New York, 1980.



vacancy i=4 kink site i=2

The rate coefficient  $k_{h,i}$  (s<sup>-1</sup>) for hopping from one site with *i* neighbours to a nearest neighbour is given by the expression

$$k_{h,i} = \nu \exp\left(-\frac{E_{\rm b}}{T}\right) \exp\left(-\frac{iE_{\rm l}}{T}\right),\tag{4}$$

where  $E_b$  is the diffusive barrier. The rate of hopping is slowed down by horizontal neighbours. For example, if i = 1, there is an additional Boltzmann factor involving the binding energy of the H atom because in order to hop in a given direction, the H atom must also extricate itself from its binding energy to another site on the surface. For simplicity, we use  $E_1 = E_D$  in most cases in this paper. Since this limit may exaggerate the effect, we consider in Section 4 systems for which  $E_1 < E_D$ .

Cuppen and Eric Herbst, Mon. Not. R. Astron. Soc. 361, 565–576 (2005)