

氷の上の化学反応 —地球から宇宙まで—

羽馬 哲也 (北大低温研)

謝辞

横山 正明 藪下 彰啓 (京大院工)
川崎 昌博 (総合地球環境学研究所)
渡部 直樹 (北大低温研)

氷の上の化学反応

大きく分けて2種類→光をつかうか、つかわないか

地球でおきる氷の上の化学反応

1. 極域成層圏雲でおきる化学反応とオゾンホール
2. 極域地表の氷でおきる光反応

宇宙でおきる氷の上の化学反応

3. 氷星間塵の表面反応
4. 真空紫外光による氷の光分解

青色は光をつかわない反応
赤色は光をつかう反応

氷の上の化学反応

大きく分けて2種類→光をつかうか、つかわないか

地球でおきる氷の上の化学反応

1. 極域成層圏雲でおきる化学反応とオゾンホール
—フロン由来のハロゲンと氷の反応—
2. 極域地表の氷でおきる光反応

宇宙でおきる氷の上の化学反応

3. 氷星間塵の表面反応
4. 真空紫外光による氷の光分解

青色は光をつかわない反応
赤色は光をつかう反応

極域成層圏雲 (Polar stratospheric clouds)



極域成層圏雲とは、
極域をはじめ高緯度地方の冬に高度15 - 25km付近の成層圏にできる雲。

この極域成層圏雲が、南極成層圏のオゾン破壊(オゾンホール)に深く関係している。

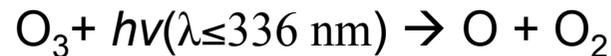
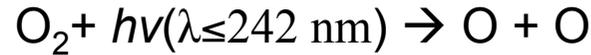
1. 成層圏のオゾンについて
2. 成層圏オゾン破壊モデル

(気相反応モデル→ フロンを含めた気相反応モデル→極域成層圏雲の含んだモデルへ)

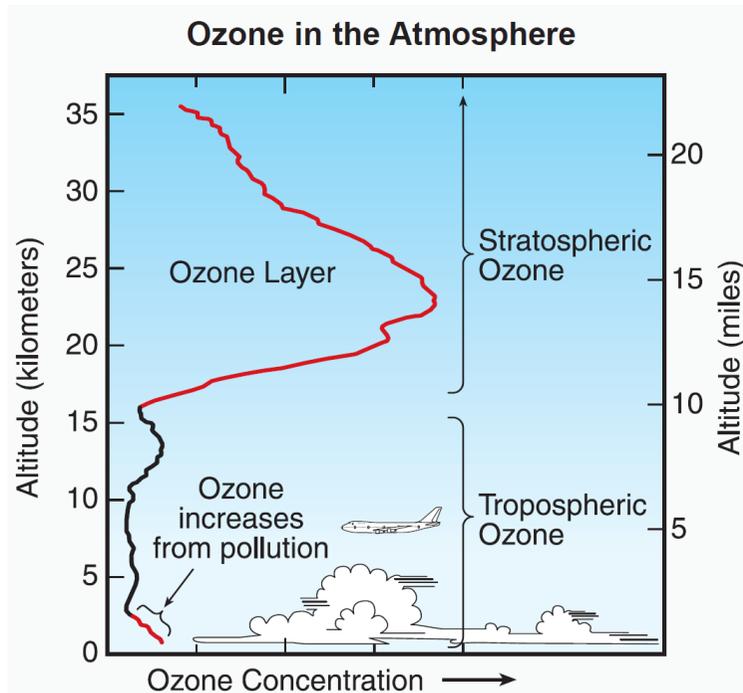
成層圏オゾン→生物を太陽紫外線から守る

成層圏では酸素(O₂)が光分解を起こし、オゾン(O₃)が生成する。
O₃がO₂が吸収しない太陽光を吸収するため、地表には高エネルギーな光は届かない。

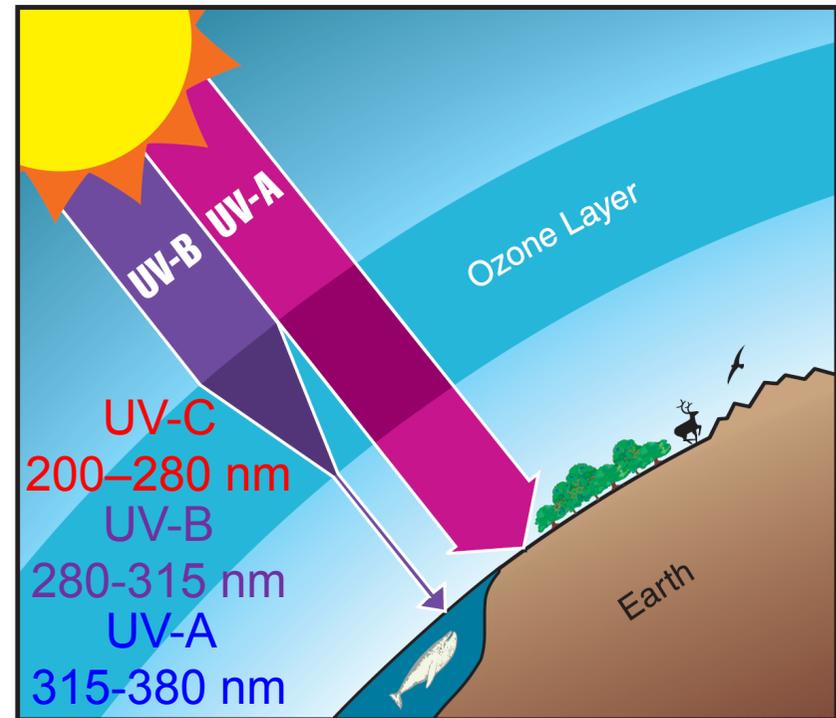
Chapman(1930)が提案した成層圏オゾン反応系



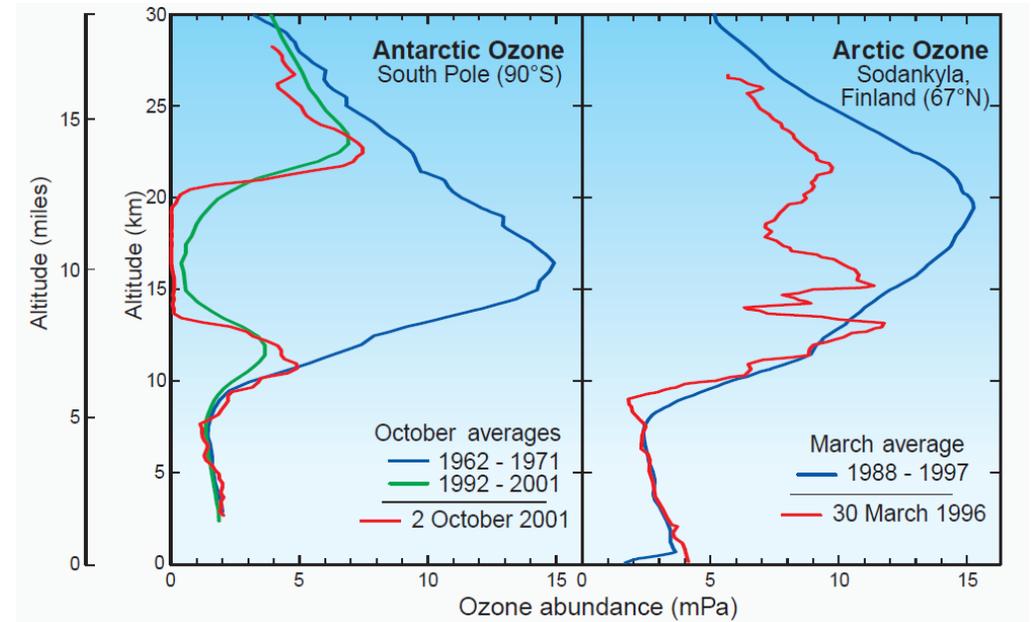
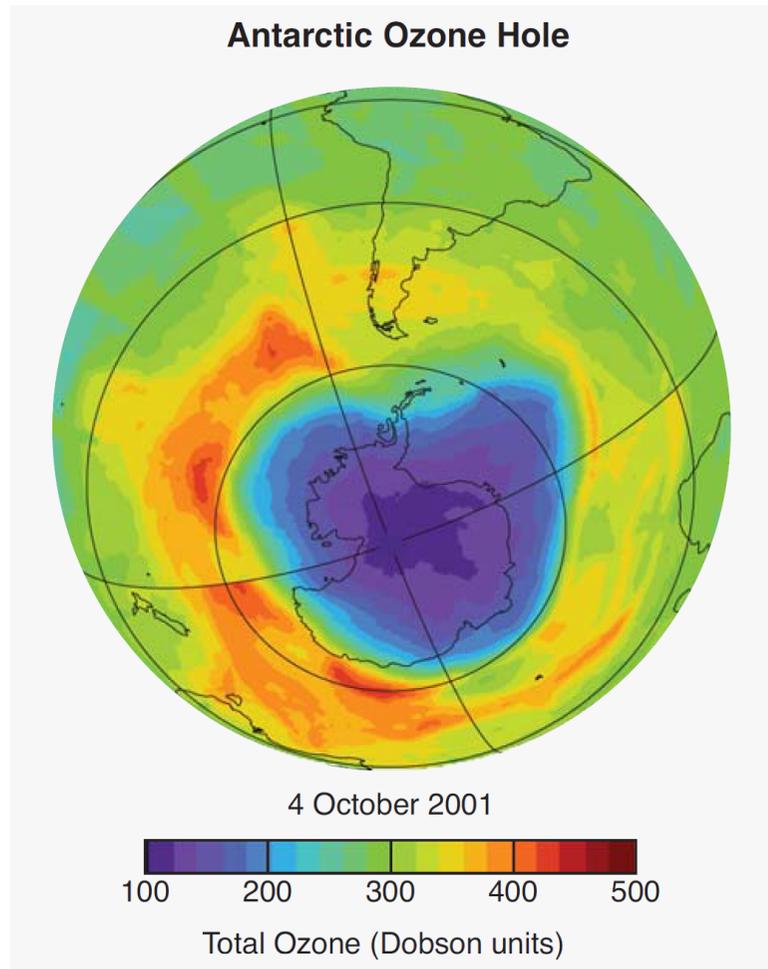
HOx(OH, HO₂ラジカル)や
NOx(NO+NO₂)も深く関連している。



2~8ppmと、地表の濃度0.03ppmに比べ高い。



南極成層圏におけるオゾンホールが発見

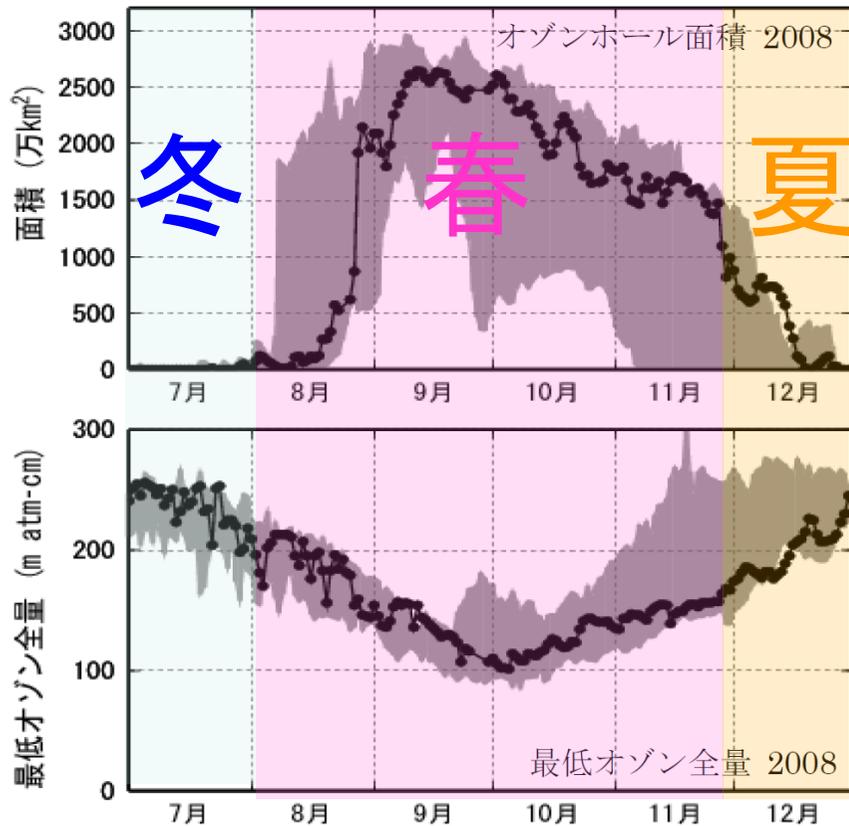


南極でのオゾン減少は顕著であるのに対し、北極では、南極ほどの減少はみられない。

ドブソンユニット(D.U.):
m atm-cmとも表される。
地表から大気圏上限までの
気柱に含まれるオゾンを、
標準状態(1気圧、0°C)としたときの厚さ。
1 mmなら100(D.U.)。

南極成層圏のオゾン減少を報告した最初の論文は
Chubachi, Memoirs of National Institute of Polar
Research Special issue 34, 13 (1984).

オゾンホールは、
 極夜明けの春先8月に発達し、夏前に消えるというサイクルを繰り返す。

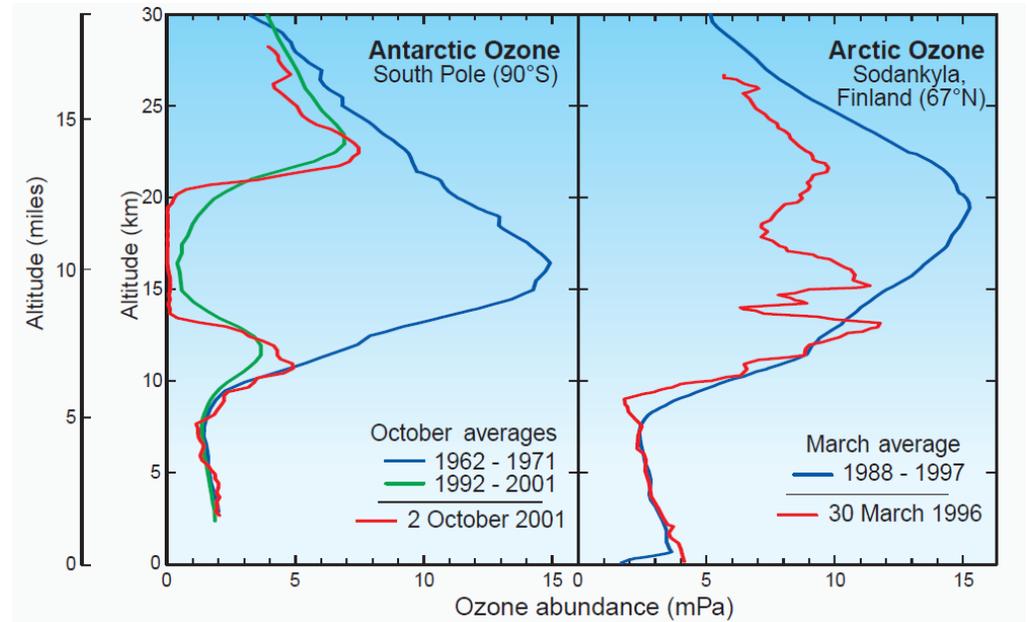


オゾンホールの規模の推移(2008年7-12月)

●は2008年のオゾンホールの規模。

灰色の領域は1998~2007年の
 日別値の最大及び最小値。

(気象庁 オゾン層観測報告:2008を改変)



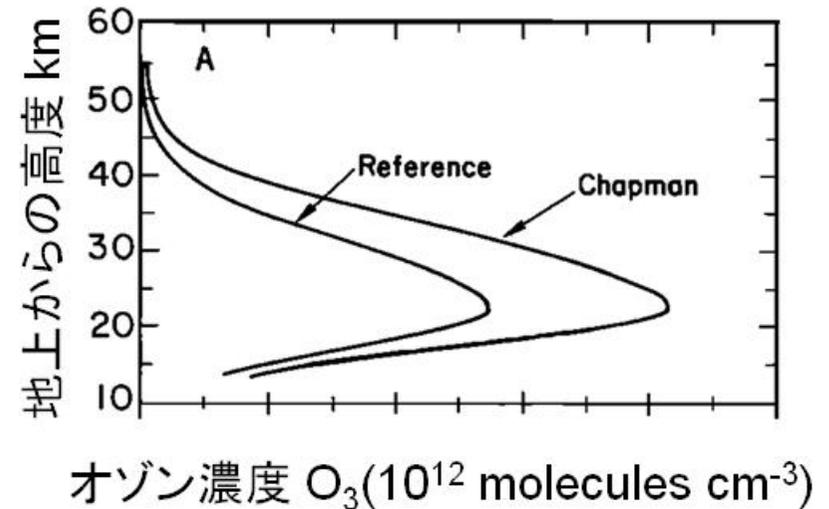
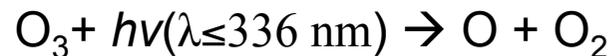
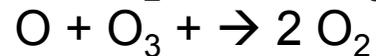
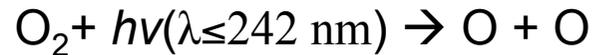
南極でのオゾン減少は顕著であるのに対し、
 北極では、南極ほどの減少はみられない。

南極成層圏のオゾン減少を報告した最初の論文は
 Chubachi, Memoirs of National Institute of Polar
 Research Special issue 34, 13 (1984).

成層圏のオゾン破壊メカニズムをめぐる先行研究

成層圏全体でみても、オゾン濃度はChapman機構で予想されるよりも少ない。
→気相化学反応によるモデルの構築。

Chapman(1930)が提案した成層圏オゾン反応系



成層圏に存在するH₂OとHOxラジカル(OH, HO₂)、
窒素酸化物N₂O や NOx(NO, NO₂)を加えたモデルが提唱された Crutzen(1977)。
→大幅な改善がみられたものの、オゾン濃度の挙動をすべて説明することはできない。

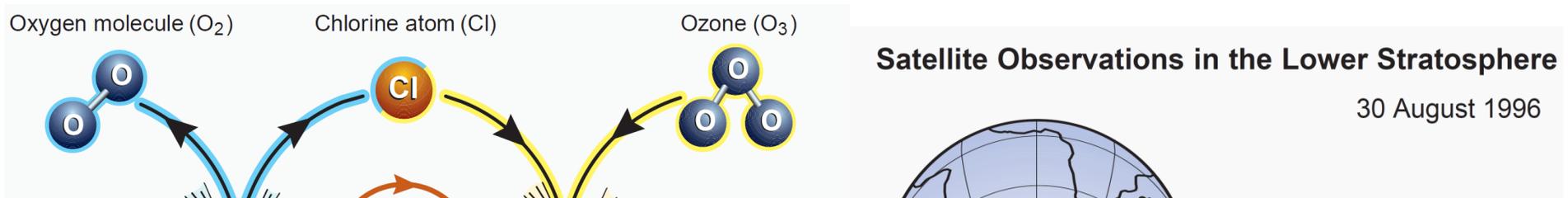
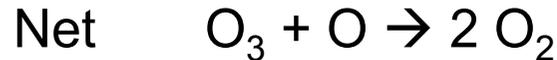
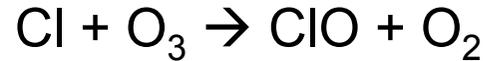
人為起源の化学物質フロンを含めたモデルが提唱された。

人間活動から排出されたフロンが成層圏オゾンを破壊する。

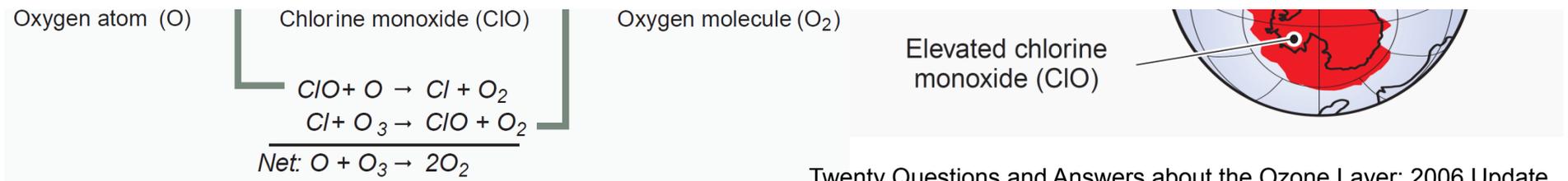
フロン:クーラーなどの冷媒に用いられる人工的な物質. 対流圏では安定。
しかし、熱帯からオゾン層の存在する成層圏に運ばれると、光分解によりCl原子に変化する。



フロンから生成したCl原子がオゾンを破壊する。

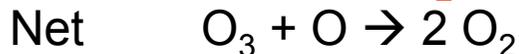
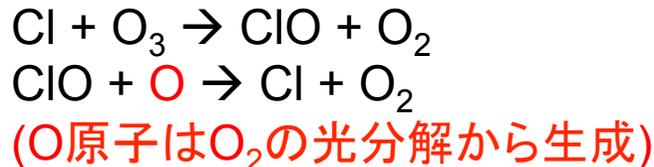


**しかし、この反応サイクルが
オゾンホールの原因になりうるのか、
疑問が浮かびあがる。**

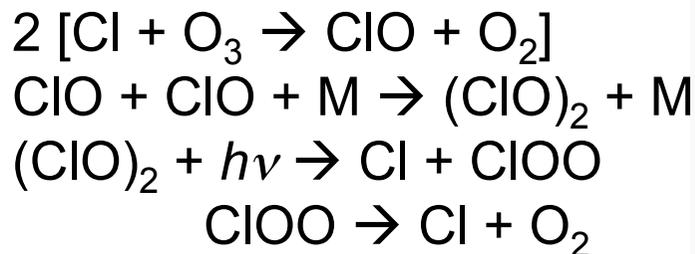


浮かび」

1. O原子が少ない(太陽光が弱い)春

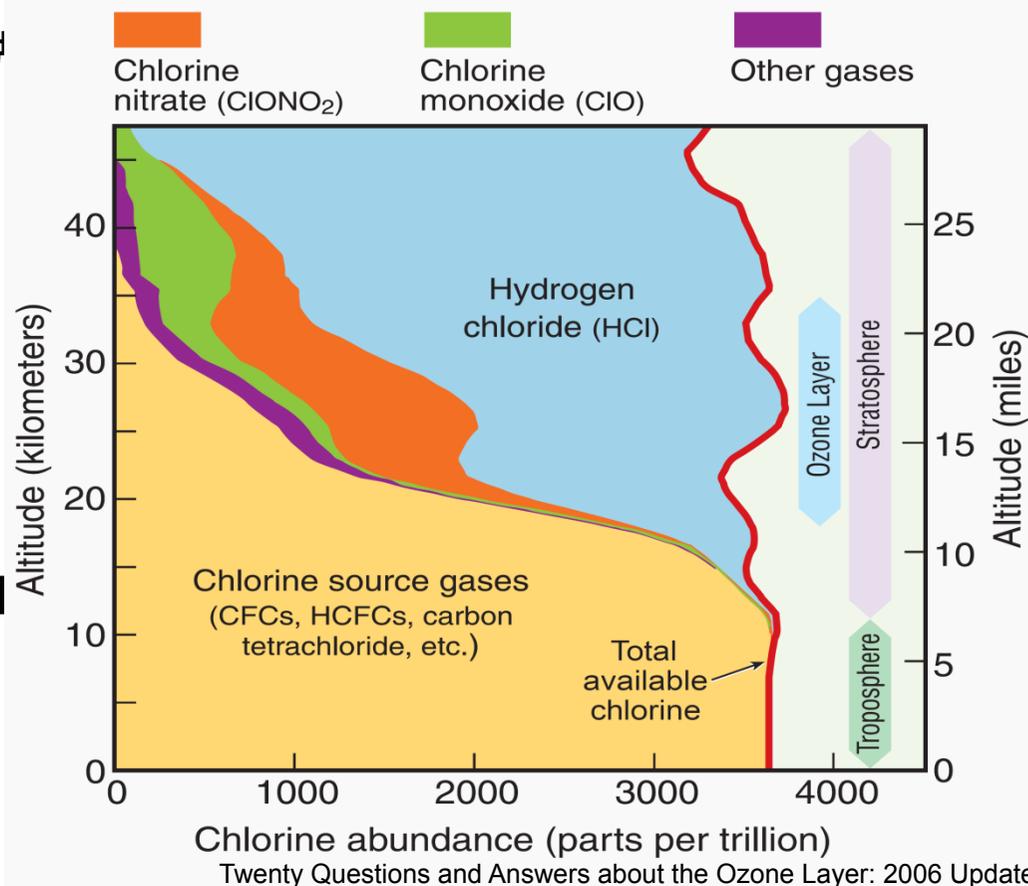


新しい反応サイクルが提唱される*。

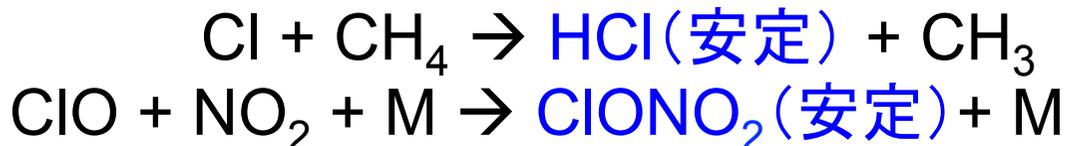


Measurements of Reactive Chlorine from Space

November 1994 (35° – 49°N)

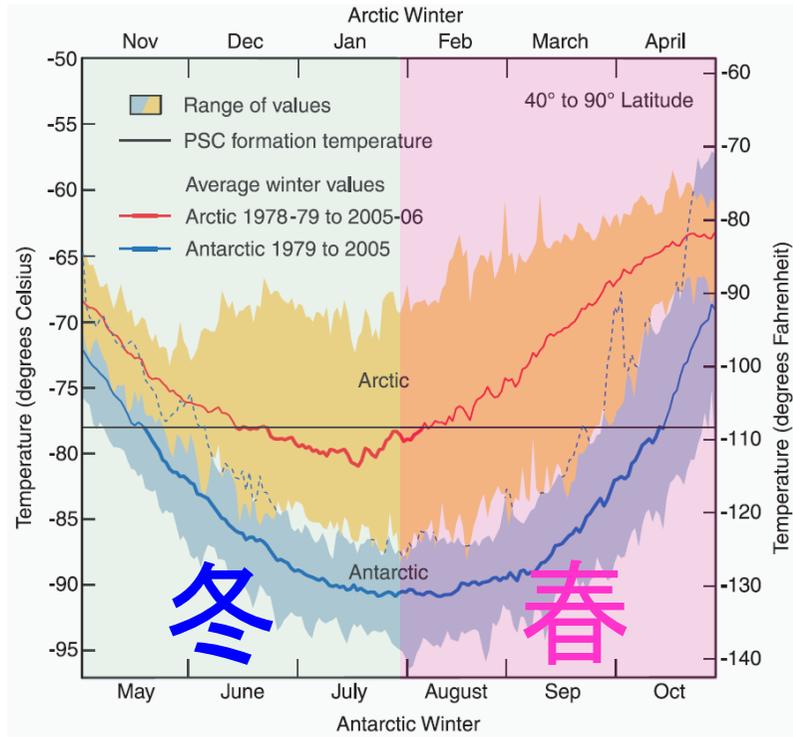


2. Cl, ClOは不安定なので、大気中に存在するメタンや窒素酸化物と結びついて、安定な物質(reservoir; リザボア)に変わってしまう。
(そうでないと成層圏すべてのオゾンがなくなってしまう)



極域成層圏雲がこの疑問にたいする答のカギとなる。

南極では、極夜期(冬)に極成層圏雲が生成する。



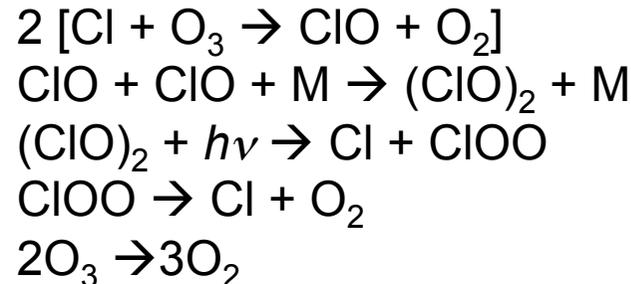
北極は南極に比べて、海陸分布が複雑なので、気温低下の原因となる極渦が発達しにくく、極域成層圏雲ができにくい。

雲の表面で、塩素のリザーブア(HCl, ClONO₂)はCl₂や次亜塩素酸(HOCl)に変化する。



春になると
オゾン破壊サイクルが
活性化する。

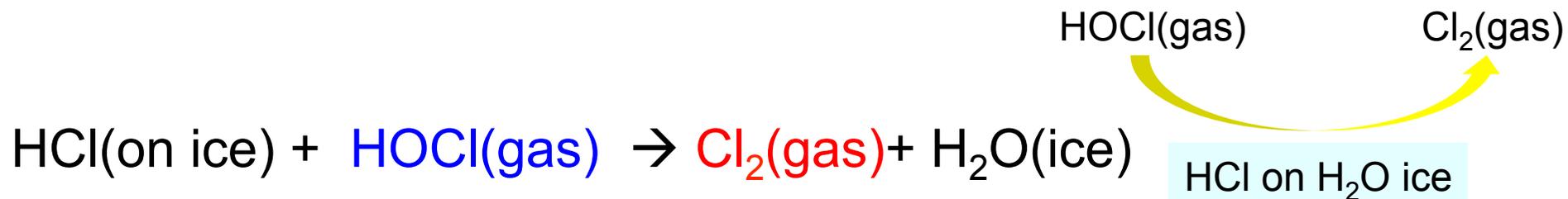
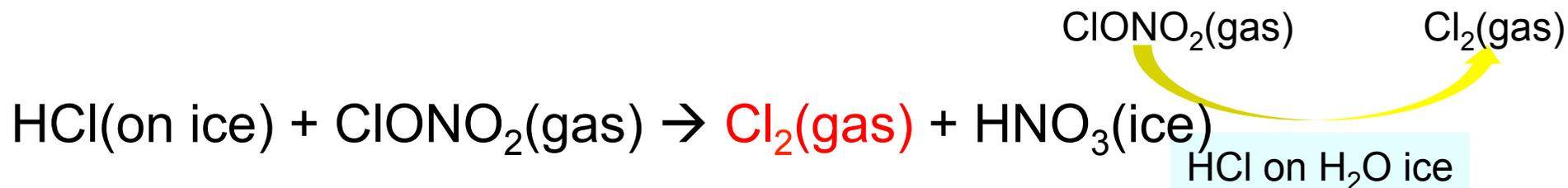
Net



どのような反応によって、
リザーブア(HCl, ClONO₂)は
Cl₂やHOClに変化するのか？

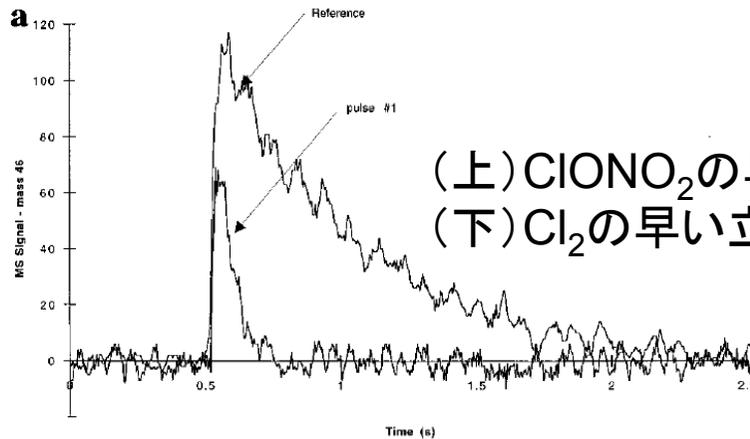
極域成層圏雲での化学反応

塩素のリザーブ(HCl, ClONO₂)は、雲の表面でCl₂や次亜塩素酸(HOCl)に変化する。
生成されるHNO₃は雲の成分となり、地上に落下することで成層圏から取り除かれる。



HCl and ClONO₂ on ice → Cl₂ (and HOCl) + hν → 2 Cl (OH + Cl) → オゾン破壊サイクル

3つの反応のメカニズムに迫る

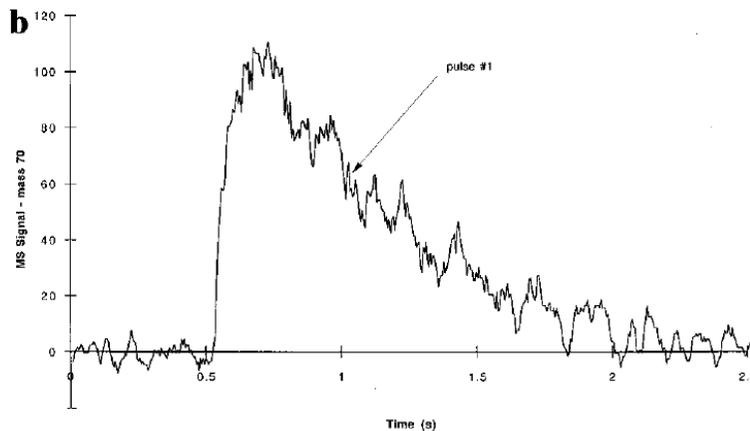


(上) ClONO₂の早い減少
(下) Cl₂の早い立ち上がり

HCl(gas)

H₂O ice

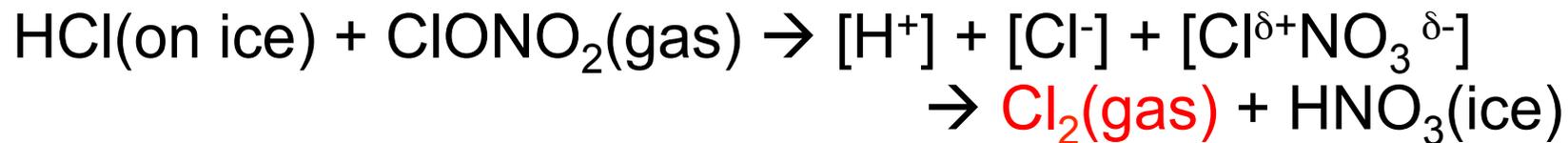
H⁺ + Cl⁻ on H₂O ice



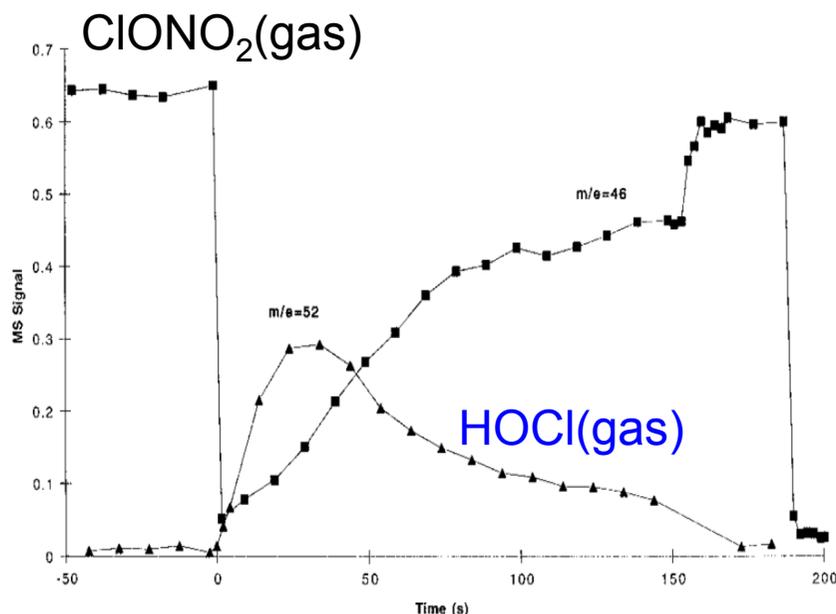
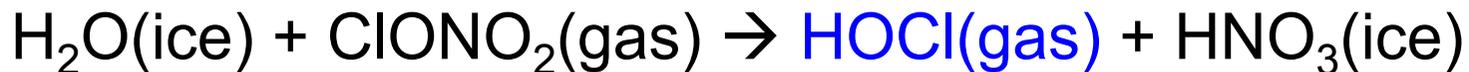
ClONO₂(gas)

早いCl₂(gas)

H⁺ + Cl⁻ + [Cl^{δ+}NO₃^{δ-}]
on H₂O ice



3つの反応のメカニズムに迫る



ClONO₂(gas)

H₂O ice

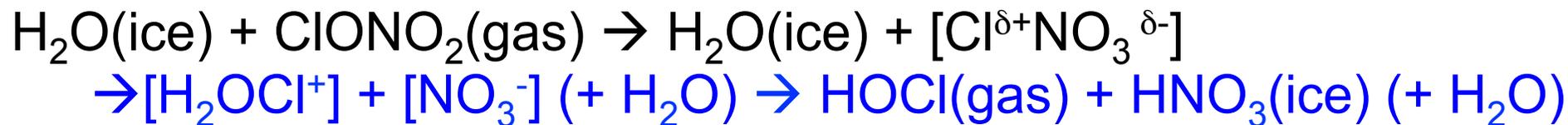
[Cl^{δ+}NO₃^{δ-}] on H₂O ice

遅いHOCl(gas)

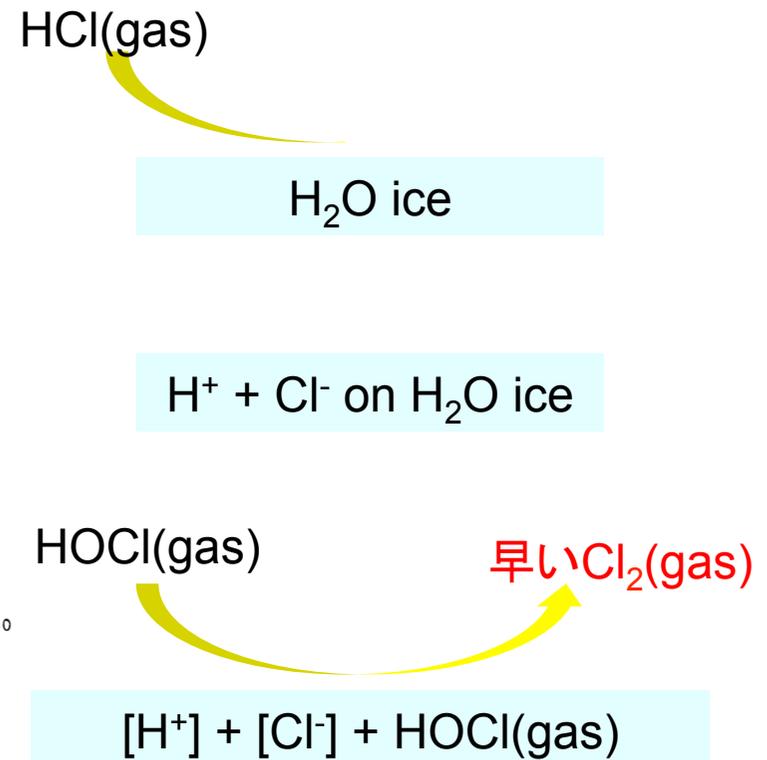
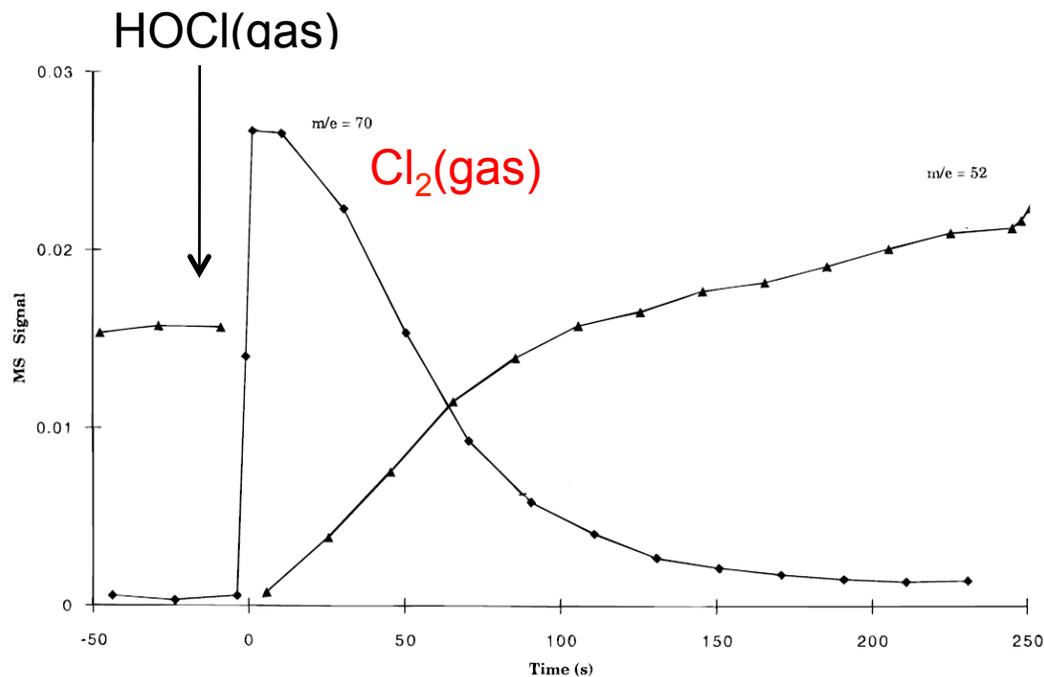
[H₂OCl⁺] + [NO₃⁻] (+ H₂O)

青色の反応が、前頁の反応にくらべて遅いため
ClONO₂曝露とHOCl放出に時間差が生じる。

H₂OCl⁺は中間体ではない、と批判的。Bianco et al., J. Phys. Chem. A 105, 3132 (2001).



3つの反応のメカニズムに迫る

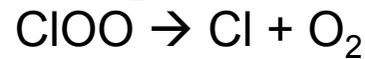
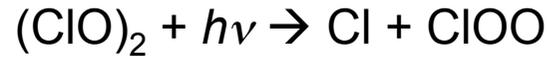
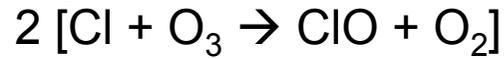


Mundy and Kuo,
Chem. Rev. 106, 1282 (2006).

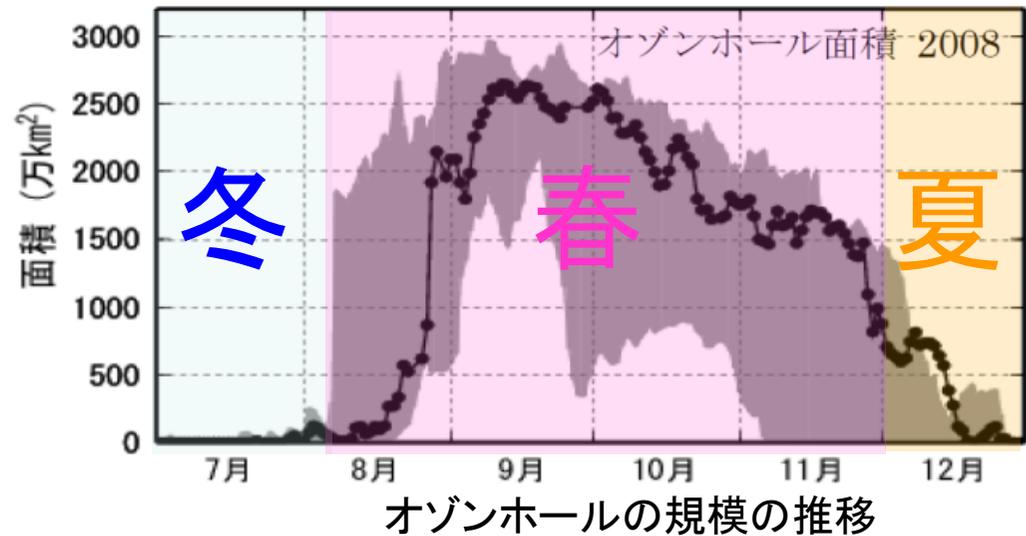
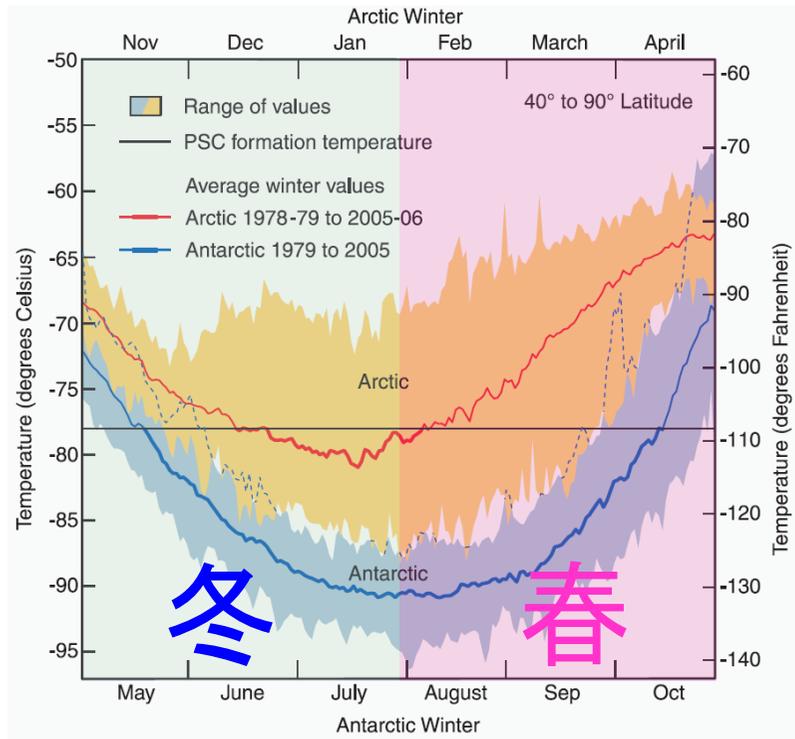


Molina et al., Science 238, 1253 (1987)., Rowland et al., J. Phys. Chem. 90, 1985 (1986).
Oppliger et al. J. Phys. Chem. A 101, 1903 (1997).より一部改変して引用

極域成層圏雲により生成したCl₂やHOClは
 極夜が明けると直ちに光分解によりClとなり、オゾン分子破壊サイクルが活性化する。



夏になると極渦は崩壊し、
 中緯度からオゾンが
 流れ込むことで、
 オゾン濃度が回復する。



オゾン破壊サイクルが
 活性化する。



極夜があける。→太陽が注がれる。→大量のClが生成する。

Cl₂やHOClが蓄積していく。

Solomon et al., Nature 321, 755 (1986)., Solomon, Rev. Geophys. 37, 275,

オゾン層を破壊する物質に関するモントリオール議定書

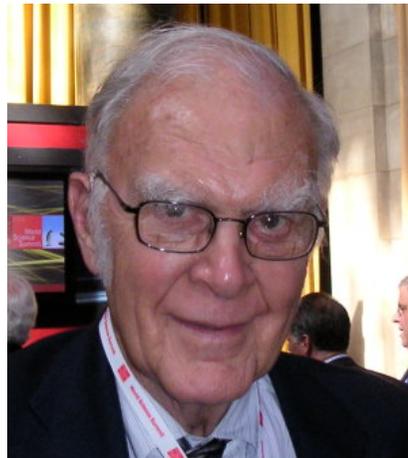
オゾン層の保護のためのウィーン条約(1985年採択。1988年発効)に基づき、オゾン層を破壊するおそれのある特定フロン、ハロン、四塩化炭素などの製造、消費及び貿易の規制にかんする議定書。1987年に採択。1989年に発効。

先進国では、1996年までに(代替フロンも2020年までに)全廃することが求められた。日本では1988年に、「オゾン層保護法」を制定し、フロン類の規制を行っている。

ノーベル賞受賞者



P. J. Crutzen



F. S. Rowland



M. J. Molina



S. Solomon

少し後日談

(ClO)₂の光分解効率はモデルで採用されている値よりも悪い。

Chemists poke holes in ozone theory

Schiermeier, Nature 449, 382 (2007)

Ultraviolet Absorption Spectrum of Chlorine Peroxide, ClOOCl

Pope et al., J. Phys. Chem. A 111, 4322 (2007)



モデルの採用値で問題ない。

UV absorption cross sections of ClOOCl are consistent with ozone degradation models

Chen et al., Science 324, 781 (2009)

Cosmic ray(宇宙線電子)がオゾンの減少に寄与している。

Correlation between cosmic rays and ozone depletion

Lu, Phys. Rev. Lett. 102, 118501 (2009)



その仮説には問題がある。

Comment on "Correlation between cosmic rays and ozone depletion"

Alvarez-Madrigo, Phys. Rev. Lett. 105, 169801 (2010)



やはり、Cosmic rayはオゾンの減少に寄与している。

Comment on "Correlation between Cosmic Rays and Ozone Depletion" Reply

Lu, Phys. Rev. Lett. 105, 169802 (2010)

Cosmic-ray-driven electron-induced reactions of halogenated molecules adsorbed on ice surfaces: Implications for atmospheric ozone depletion and global climate change

Lu, Phys. Rep. 487, 141-167 (2010)

氷の上の化学反応

地球でおきる氷の上の化学反応

1. 極域成層圏雲でおきる化学反応とオゾンホール
—フロン由来のハロゲンと氷の反応—
2. 極域地表の氷でおきる光反応
—氷に吸着した窒素酸化物の光分解反応—
(比較的新しい分野なので短めに)

宇宙で起きる氷の上の化学反応

3. 氷星間塵の表面反応
4. 真空紫外光による氷の光分解

青色は光をつかわない反応
赤色は光をつかう反応

そもそも、極域を観測する意義とは？

- 1) 極域特有の現象の観測・研究拠点としての役割
→オーロラや氷床のような特有の現象の観測・研究.
- 2) 内陸調査の拠点 →氷床掘削, 隕石探査など内陸氷原での探査・研究の拠点.



南極隕石の発見（日本は世界で2番目の隕石保有国）
オゾンホール発見（昭和基地におけるオゾン観測）

- 3) 人間活動から遠く、バックグラウンドを監視するには最適
- 4) 低温、日射の有無という条件から、
大気エアロゾルの性質や、化学反応過程を理解するのに適している。

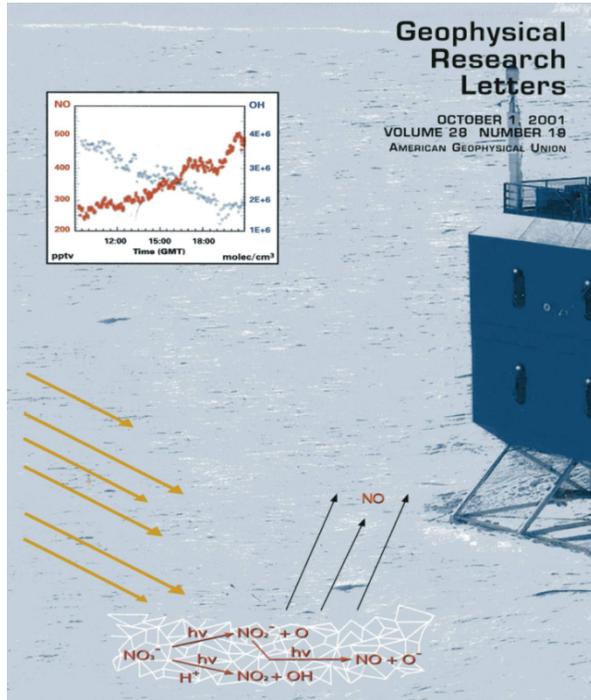
極域では、地表や海面は雪や氷におおわれているため、
化学反応は活発には起きていないと考えられてきた。

Grannas et al., Atmos. Chem. Phys., 7, 4329, (2007)

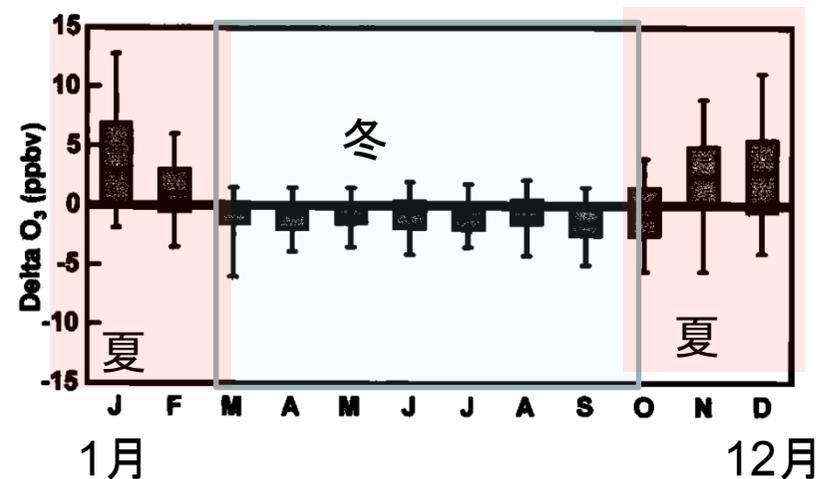


近年、氷表面上で活発な光化学反応が起きていることが明らかになった。

極域地表を覆う氷では活発な光反応が起きている。
 例 氷に吸着した窒素酸化物(NO_3^- など)の光分解に寄るオゾン生成



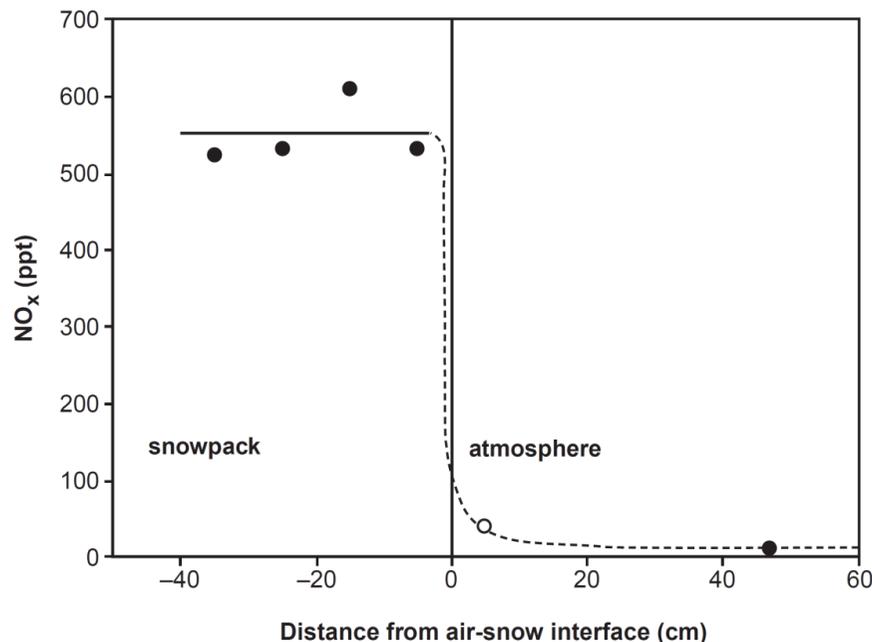
南極の対流圏オゾン濃度は夏になると増加する。
 →光反応によるオゾン生成を示唆している。



対流圏のオゾンは光化学スモッグの原因物質とされるなど、人体には悪影響をおよぼす。
 →氷に覆われた南極で、なぜオゾンが生成するのか？
 対流圏に注がれる光の波長は、およそ290 nmまで。O₂は光分解を起こさない。

オゾンを作るには、**○原子**が必要。では、何が○原子の生成源なのか？
 → **氷に吸着した窒素酸化物の光分解**

極域 (Summit, グリーンランド) の氷表面に吸着した窒素酸化物の濃度は、大気中よりも高い。



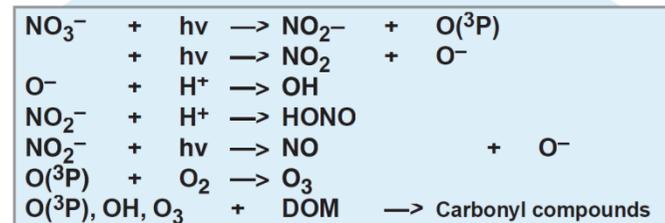
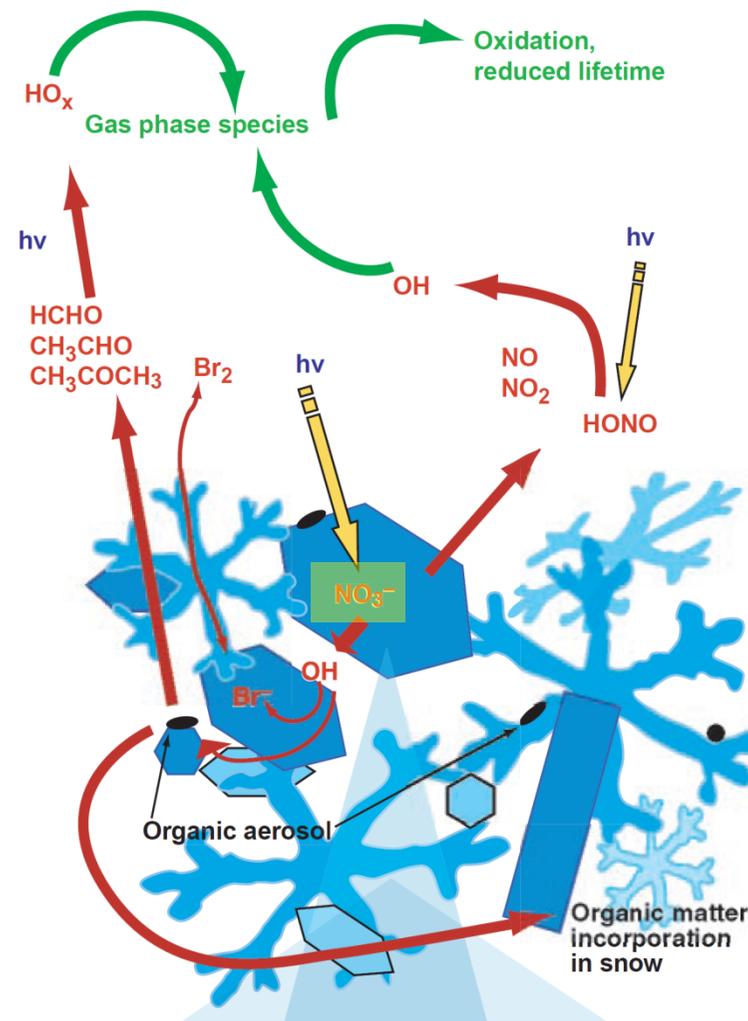
気相中で観測される化学物質は、気相反応だけでは説明できない。(Alert, カナダ)

Table 1. Measured (or calculated) concentrations of gaseous species at Alert at the end of April 2000, compared with values predicted by models that include gas-phase chemistry only.

Species	Value measured over snow	Prediction by gas-phase chemistry (19)
HCHO	200 pptv	70 pptv
CH ₃ CHO	80 pptv	40 pptv
NO _x	25 pptv	1 pptv
HONO	20 pptv	1 pptv
OH	0.03 pptv*	0.003 pptv
HO ₂	3.7 ppt*	0.9 ppt
O ₃	As low as 0.07 ppb	30–34 ppbv
Hg ⁰	0.02 pptv	0.17 pptv

*Calculated in (19, 20).

氷上のNO₃⁻の光分解がカギとなる。



Dominé, et al., Science 297, 1506 (2002)

An overview of snow photochemistry: evidence, mechanisms and impacts

A. M. Grannas¹, A. E. Jones², J. Dibb³, M. Ammann⁴, C. Anastasio⁵, H. J. Beine⁶, M. Bergin⁷, J. Bottenheim⁸, C. S. Boxe⁹, G. Carver¹⁰, G. Chen¹¹, J. H. Crawford¹¹, F. Dominé¹², M. M. Frey^{12,13}, M. I. Guzmán^{9,14}, D. E. Heard¹⁵, D. Helmig¹⁶, M. R. Hoffmann⁹, R. E. Honrath¹⁷, L. G. Huey¹⁸, M. Hutterli¹⁹, H. W. Jacobi¹⁹, P. Klán²⁰, B. Lefer²⁹, J. McConnell²¹, J. Plane¹⁵, R. Sander²², J. Savarino¹², P. B. Shepson²³, W. R. Simpson²⁴, J. R. Sodeau²⁵, R. von Glasow^{26,27}, R. Weller¹⁹, E. W. Wolff², and T. Zhu²⁸

¹Department of Chemistry, Villanova University, Villanova, PA 19085, USA

²British Antarctic Survey, Natural Environment Research Council, Cambridge, CB3 0ET, UK

³Institute for the Study of Earth, Oceans and Space, University of New Hampshire, Durham, NH 03824, USA

⁴Laboratory for Radio- and Environmental Chemistry, Paul Scherrer Institute, 5232 Villigen, Switzerland

⁵Department of Land, Air & Water Resources, University of California at Davis, Davis, CA 95616, USA

⁶Consiglio Nazionale delle Ricerche – Istituto Inquinamento Atmosferico (C.N.R. – I.I.A.); Via Salaria Km 29,3; 00016 Monterotondo Scalo, Roma, Italy

⁷School of Civil and Environmental Engineering and School of Earth and Atmospheric Sciences, Georgia Institute of Technology, Atlanta, GA 30332, USA

⁸Air Quality Research Branch, Environment Canada, Downsview, Ontario, Canada

⁹W. M. Keck Laboratories, California Institute of Technology, Pasadena, CA 91125, USA

¹⁰Center for Atmospheric Sciences, Department of Chemistry, Cambridge University, Lensfield Road, Cambridge, UK

¹¹NASA Langley Research Center, Hampton, VA 23681, USA

¹²Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement, CNRS/Université Joseph Fourier-Grenoble, St Martin d'Hères Cedex, France

¹³School of Engineering, University of California-Merced, Merced, CA 95343, USA

¹⁴Currently at School of Engineering and Applied Sciences, Harvard University, Cambridge, Massachusetts, USA

¹⁵School of Chemistry, University of Leeds, Leeds, LS2 9JT, UK

¹⁶Institute of Arctic and Alpine Research, University of Colorado, Boulder, CO 80309, USA

¹⁷Department of Civil and Environmental Engineering, Michigan Technological University, Houghton, MI 49931, USA

¹⁸School of Earth and Atmospheric Sciences, Georgia Institute of Technology, Atlanta, GA 30033, USA

¹⁹Alfred Wegener Institute for Polar and Marine Research, Bremerhaven, Germany

²⁰Masaryk University, Department of Chemistry, Brno, Czech Republic

²¹Department of Earth and Space Science and Engineering, York University, Toronto, Ontario, Canada

²²Air Chemistry Department, Max-Planck Institute of Chemistry, P.O. Box 3060, 55020 Mainz, Germany

²³Dept. of Chemistry and Department of Earth and Atmospheric Sciences, Purdue Univ., West Lafayette, IN 47907, USA

²⁴Department of Chemistry and Geophysical Institute, University of Alaska Fairbanks, Fairbanks, AK 99775-6160, USA

²⁵Department of Chemistry, University College Cork, Cork, Ireland

²⁶Institute of Environmental Physics, University of Heidelberg, Heidelberg, Germany

²⁷School of Environmental Sciences, University of East Anglia, Norwich, UK

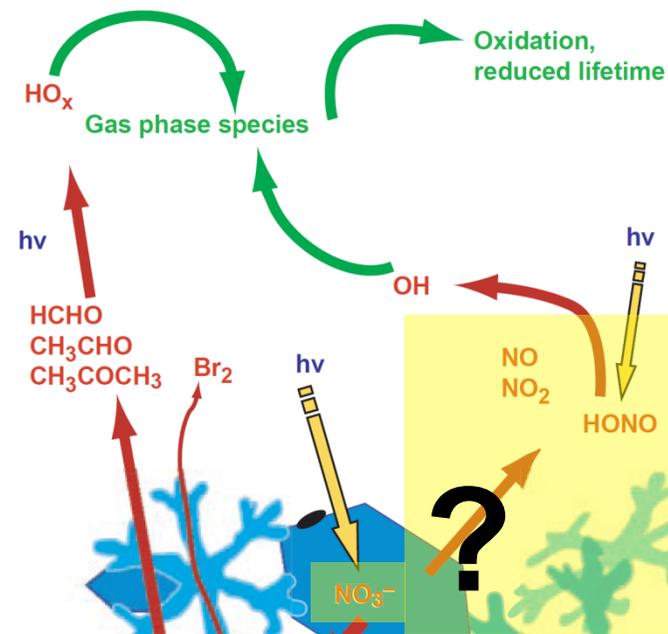
²⁸College of Environmental Sciences, Peking University, Beijing 100871, China

²⁹Department of Geosciences, University of Houston, TX 77204, USA

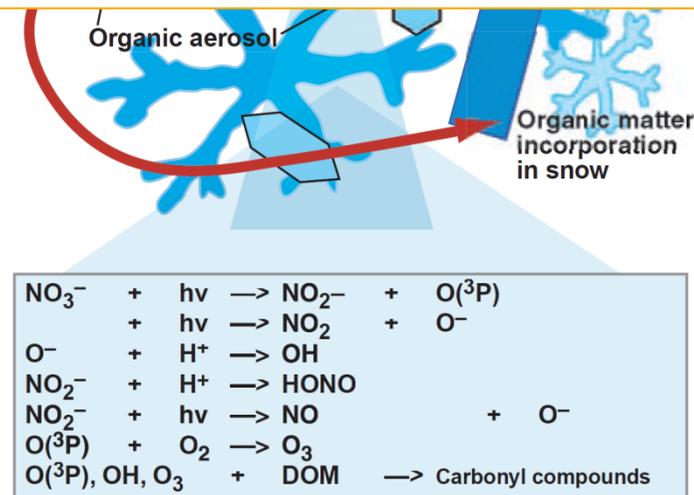
Received: 21 February 2007 – Published in Atmos. Chem. Phys. Discuss.: 29 March 2007

Revised: 17 July 2007 – Accepted: 13 August 2007 – Published: 22 August 2007

氷上のNO₃⁻の光分解がカギとなる。

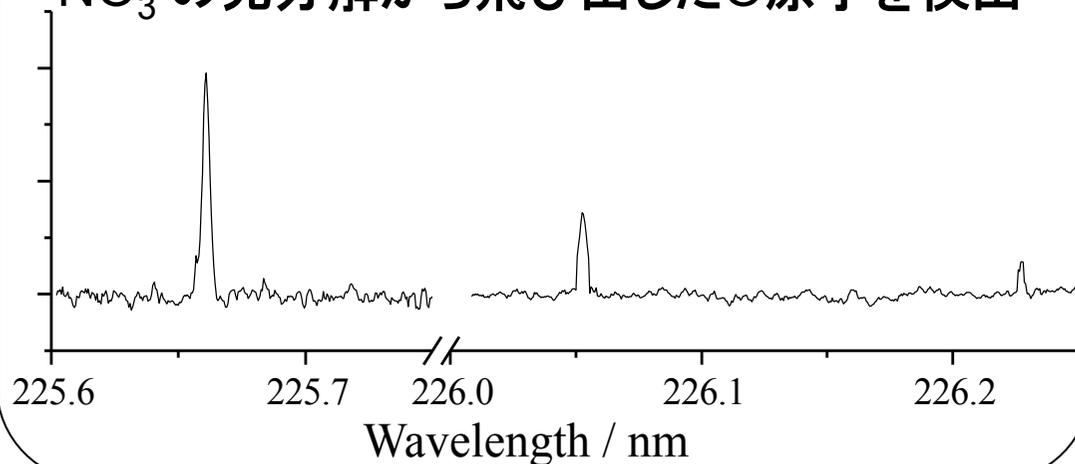


「氷から光生成物が放出される」という前提は本当なのか？

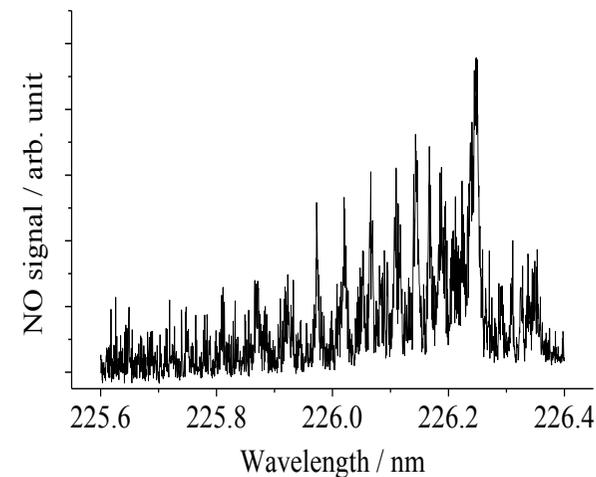


Dominé, et al., Science 297, 1506 (2002)

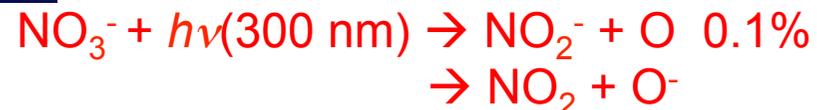
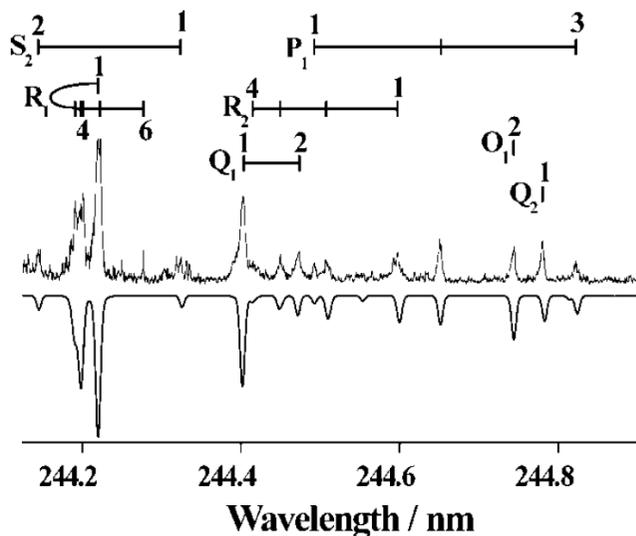
NO₃⁻の光分解から飛び出したO原子を検出



二次生成物としてNOを検出



二次生成物としてOHを検出



二次反応により、NOやOHも脱離する。

NOはNO₂⁻やNO₂の光分解。

OHは氷表面上にH₂O₂が生成する。

光脱離反応をモデルに組み込む。
→南極における対流圏オゾンの
有効な生成源となる。

Water ice

Au

Yabushita et al., J. Phys. Chem. A 111, 8629 (2007).

Yabushita et al., J. Phys. Chem. A 112, 9763 (2008).

Hamer et al., Environ. Chem. 5, 268 (2008).

地球でおきる氷の上の化学反応のまとめ

1. 極域成層圏雲でおきる化学反応とオゾンホール

(1) 気相反応モデルの改良

Chapman機構→HO_xやNO_x→フロン由来のハロゲン

(2) 極域成層圏雲での表面反応

Cl, ClOは、安定な物質(リザボア)に変わる。

→ 極域成層圏雲での表面反応により、Clが再生成されてオゾンが破壊される。

2. 極域地表の氷でおきる光反応

(1) 氷に吸着した窒素酸化物の光分解による対流圏オゾンの生成。

(2) ほかに、有機物やハロゲンによる反応なども重要視されている。

氷の上の化学反応

地球でおきる氷の上の化学反応

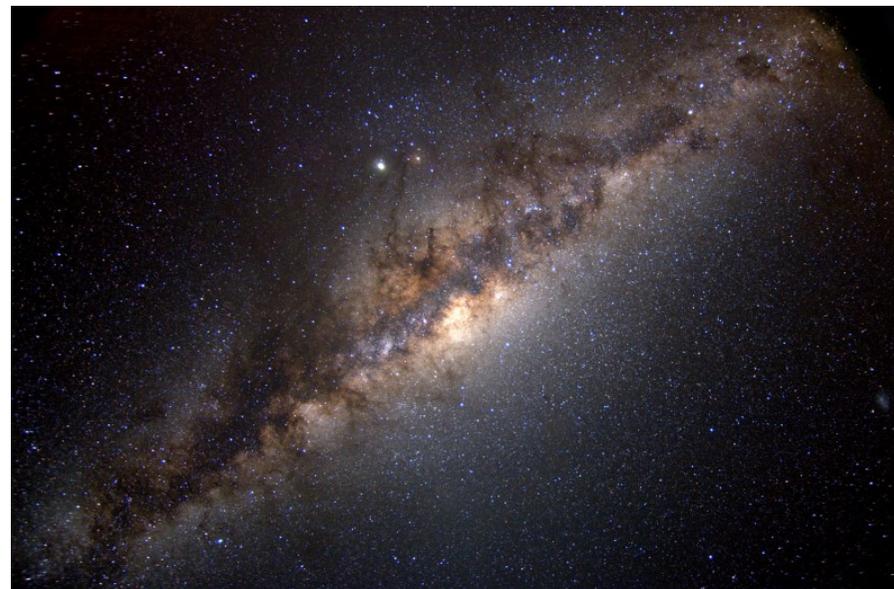
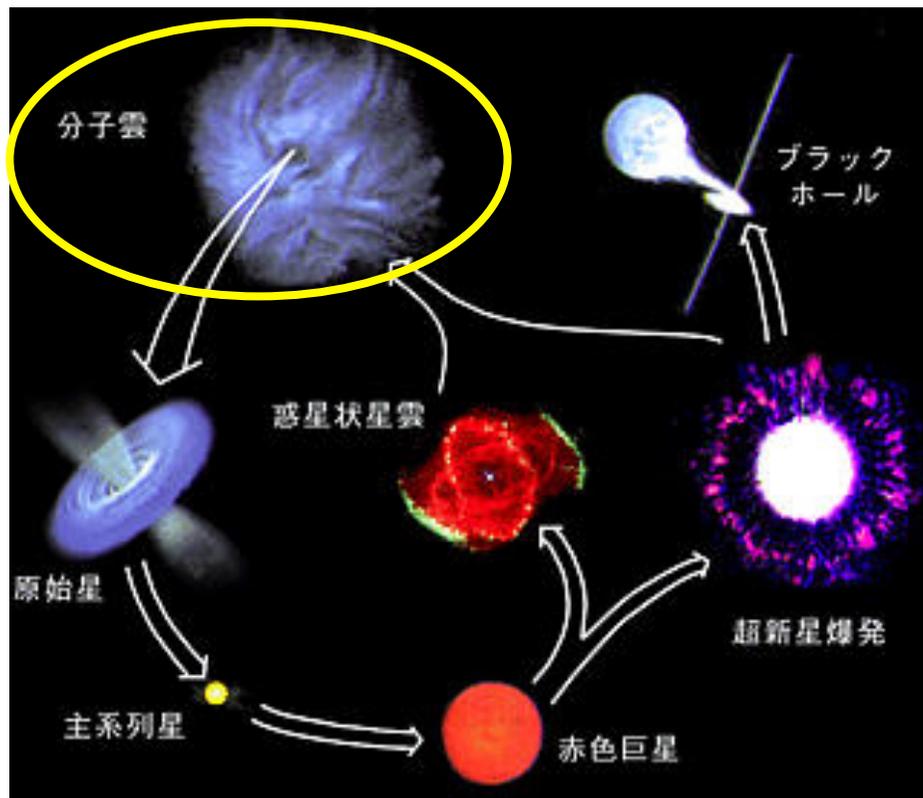
1. 極域成層圏雲でおきる化学反応とオゾンホール
— フロン由来のハロゲンと氷の反応 —
2. 極域地表の氷でおきる光反応
— 氷に吸着した窒素酸化物の光分解反応 —

宇宙でおきる氷の上の化学反応

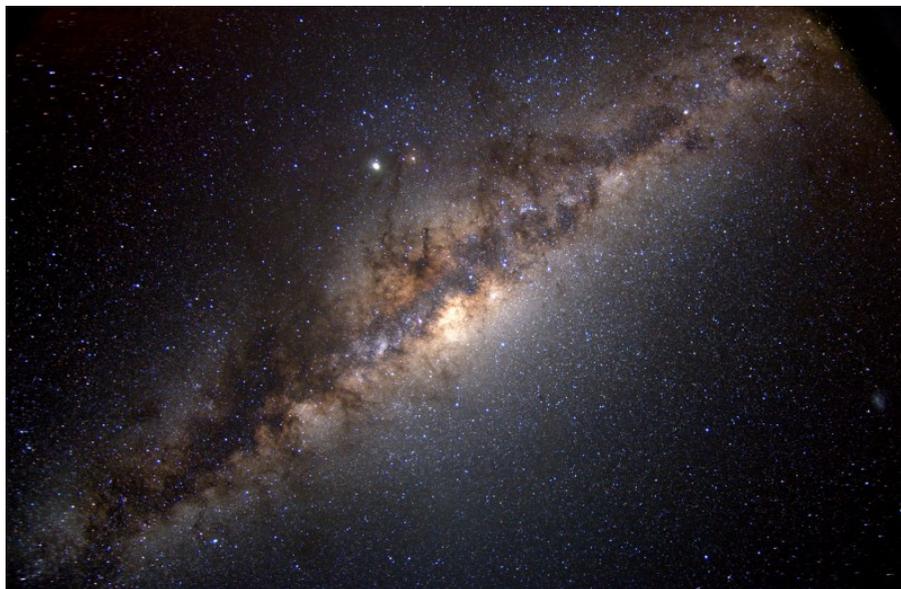
3. 氷星間塵の表面反応
— 低温 (10 K) な氷星間塵表面でおきる量子トンネル反応 —
4. 真空紫外光による氷の光分解

青色は光をつかわない反応
赤色は光をつかう反応

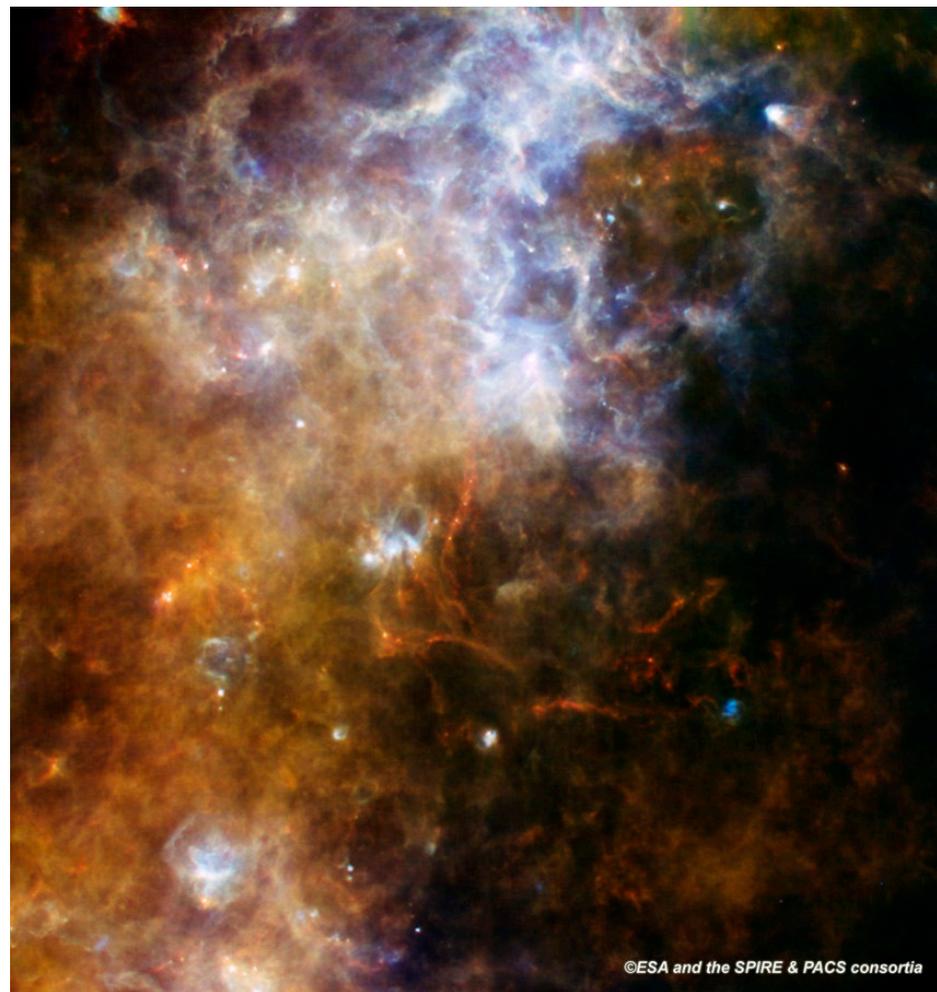
星の一生



天の川に見える黒い部分や、
オリオン座にある馬頭星雲は**分子雲**であり、
黒く見える理由は**多量のガスや塵が**、
近くにある星からの光を吸収してしまうためである。



可視光で観測した天の川
(黒く見える部分が分子雲)



ESAの赤外線天文衛星「ハーシェル」が、2009年に赤外線によって観測した天の川の分子雲。
星間物質が集まって繊維状となった構造がみえる。
また、星形成領域が点在しており、小さな丸い点としてみえる。

星間物質とは??

観測された星間物質(分子)の一例

簡単な水素化物、酸化物、硫化物、ハロゲン化物

$\text{H}_2 (> 99 \%)$	CO	NH_3	CS	NaCl
H_2O	O_2	CO_2	PN	AlF

ニトリル、アセチレン誘導体

C_3	C_3O	HCN	CH_3CN	C_2H_2
C_2H_4	HC_{11}N	$\text{CH}_3\text{C}_5\text{N}$	HCCNC	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}$

アルデヒド、アルコール、エーテル、ケトン、アミド

H_2CO	CH_3OH	HCOOH	CH_2NH	H_2C_3
$(\text{CH}_3)_2\text{O}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	CH_3OCHO	CH_3CONH_2	H_2C_6

環状分子

$c\text{-C}_3\text{H}_2$	$c\text{-SiC}_2$	$c\text{-C}_2\text{H}_4\text{O}$	$c\text{-C}_6\text{H}_6$	$c\text{-H}_2\text{C}_3\text{O}$
--------------------------	------------------	----------------------------------	--------------------------	----------------------------------

分子イオン

CH^+	HCO^+	H_3^+	H_3O^+	SO^+
---------------	----------------	----------------	------------------------	---------------

ラジカル

OH	C_2H	CN	C_2O	HNO
-------------	----------------------	-------------	----------------------	--------------

140種以上の分子がどのようにして生成したのか？ → **星間化学**

写真提供: Serge Brunier, T.A.Rector (NOAO/AURA/NSF) and Hubble Heritage Team (STScI/AURA/NASA)

分子雲 → 宇宙空間では高濃度な領域といえども、
非常に低温で低圧な環境にある。



典型的な分子雲の環境

大きさ	~0.3 光年 (3 兆キロメートル) = 太陽・地球間距離の2 万倍
密度 (n_{H_2})	$10^3 - 10^6 \text{ cm}^{-3}$ (真空度にすると $10^{-12} \sim 10^{-9} \text{ Pa}$)
温度	10 - 100 K
光子場	$> 10^3 \text{ photons cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$
寿命	$\sim 10^6 \text{ yr}$
氷星間塵	$\sim 10^{-9} \text{ cm}^{-3}$

分子雲ではどのような化学反応が進むのか？

(1) 気相でのイオン-分子反応

→ 数々の分子生成機構について成功をおさめる。

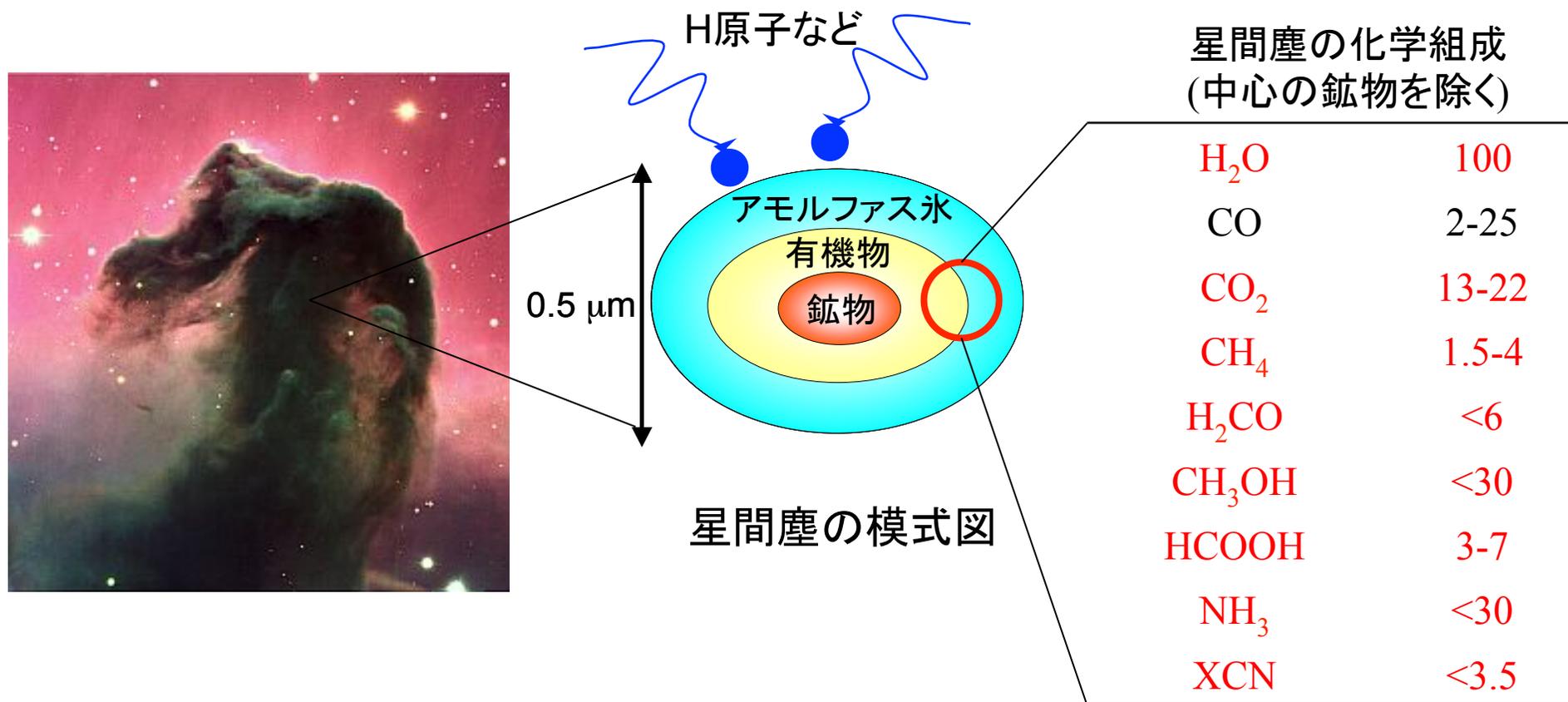
→ 長年の研究により, H_2 , H_2O , CO_2 , NH_3 , H_2CO などの重要な分子を

効率よく生成できないことが明らかとなった。Charnley, MNRAS., 291, 455, (1997).

(2) 氷星間塵の表面反応

星間塵上の表面反応

H₂分子をはじめ星間塵に含まれる赤字の物質は表面反応が必要であると考えられている。



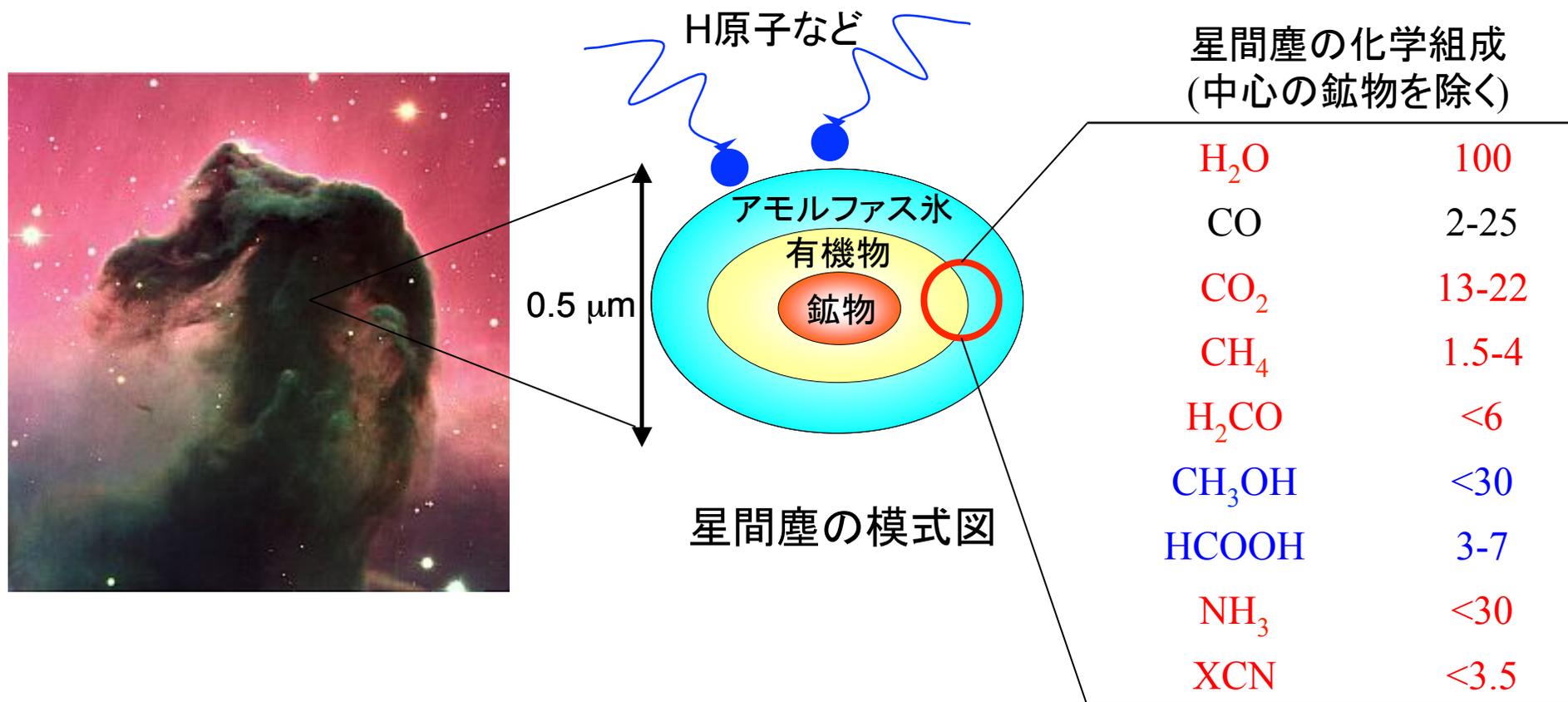
地球環境とくらべ、どのような表面反応がおきるか

低温(~10 K)な環境のため、(H, O)原子、ラジカル、分子が表面上に吸着する。
→反応断面積の小さい反応も進むことができる。→量子トンネル反応

意味が少しわかりにくい？

星間塵上の表面反応

H₂分子をはじめ星間塵に含まれる赤字の物質は表面反応が必要であると考えられている。



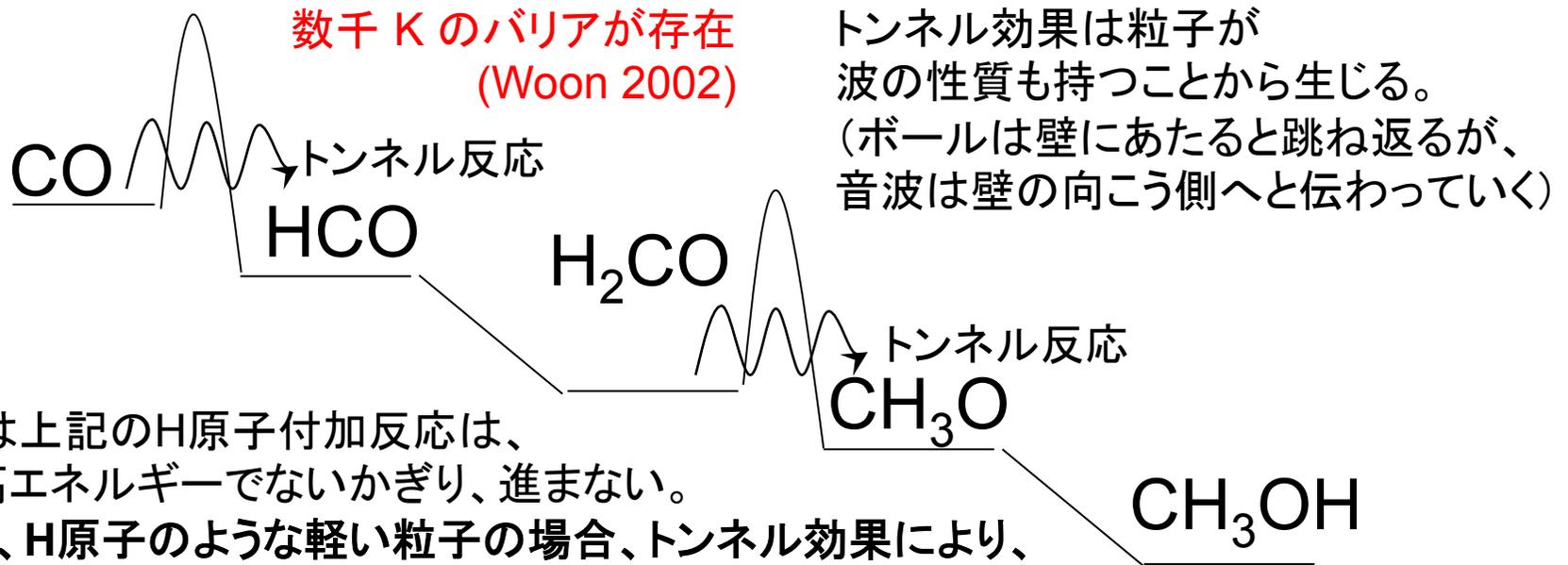
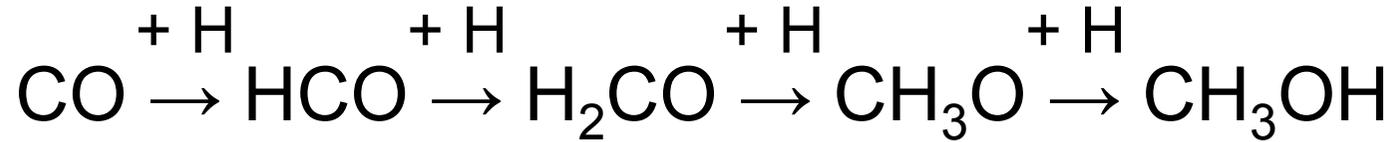
地球環境とくらべ、どのような表面反応がおきるか

低温(~10 K)な環境のため、(H, O)原子、ラジカル、分子が表面上に吸着する。
→反応断面積の小さい反応も進むことができる。→量子トンネル反応

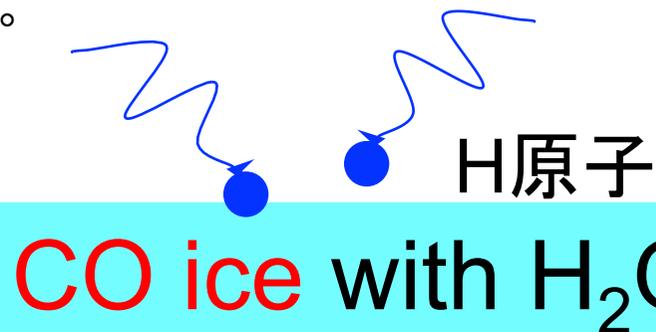
意味が少しわかりにくい? → ホルムアルデヒド(H₂CO) メタノール(CH₃OH)生成で説明

星間分子雲におけるH₂CO, CH₃OH生成

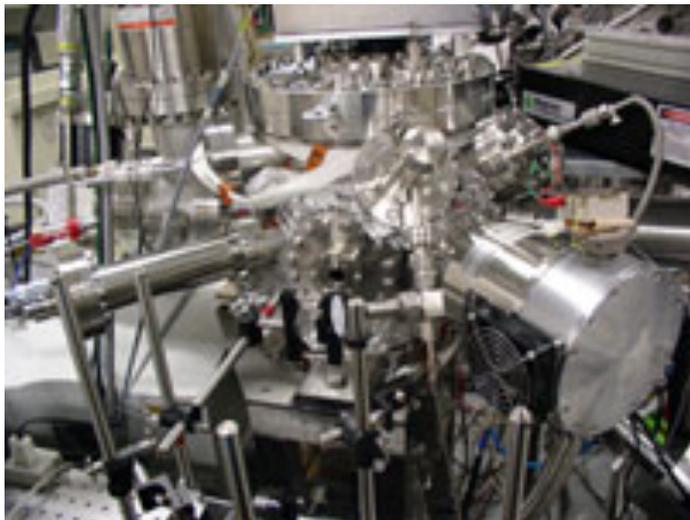
気相から、低エネルギー(~10 K)なH原子が氷星間塵表面に吸着する。



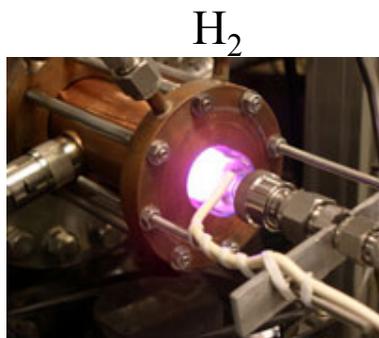
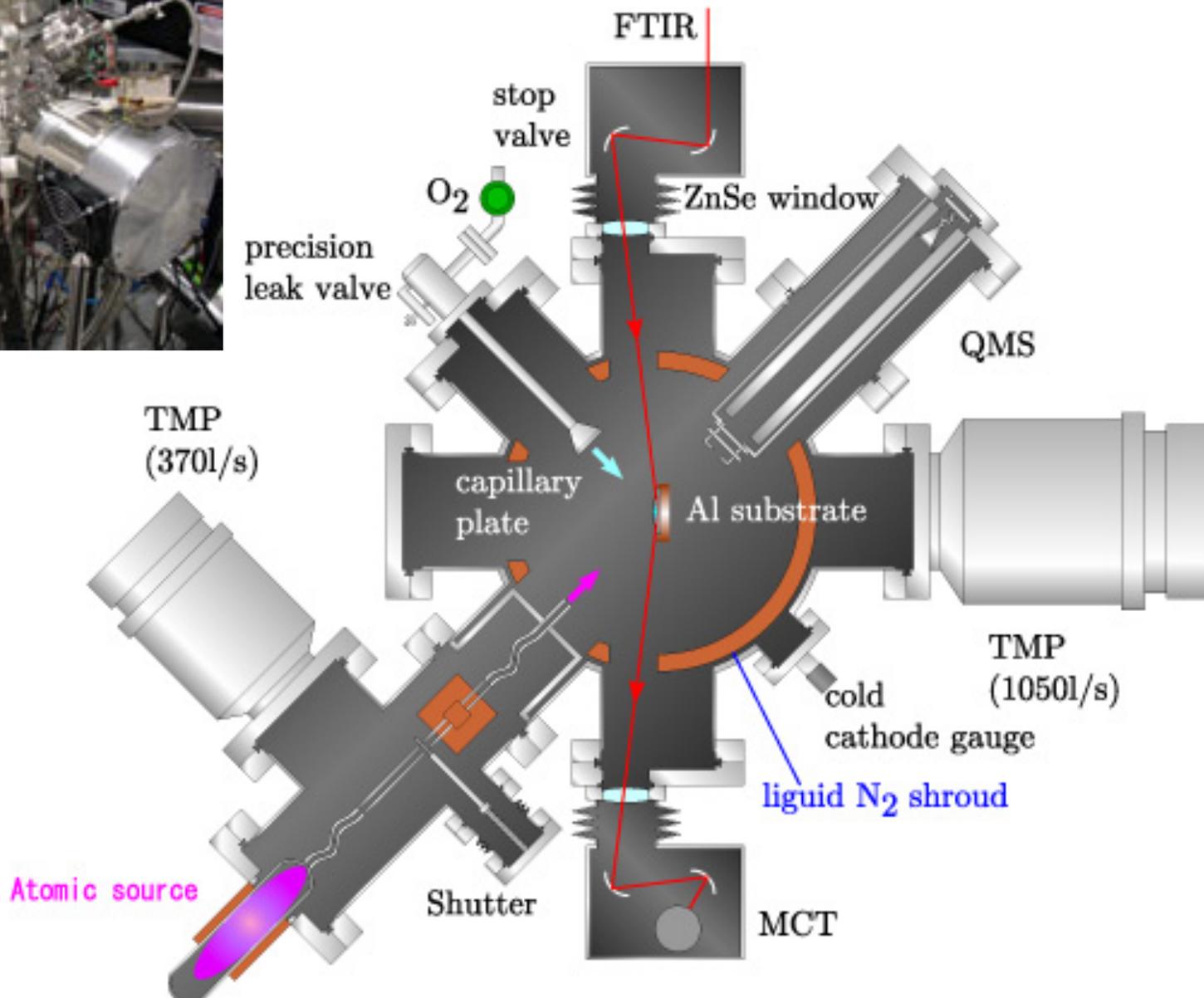
古典的には上記のH原子付加反応は、H原子が高エネルギーでないかぎり、進まない。
→ところが、H原子のような軽い粒子の場合、トンネル効果により、バリアをすり抜けて反応する。



Experimental Setup

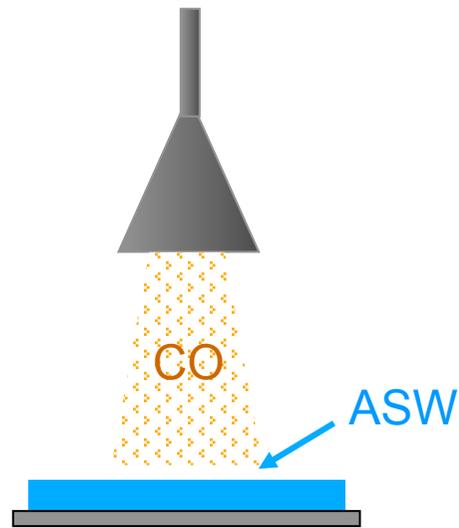


Al substrate temperature: 10-40 K
H flux: $\sim 2 \times 10^{14}/\text{cm}^2/\text{s}$
H temp: 100 K
Background pressure: $\sim 10^{-10}$ Torr



固体COにH原子を照射する実験 —トンネル反応によりH₂CO, CH₃OHが生成するか？—

氷の上にCOを蒸着させる

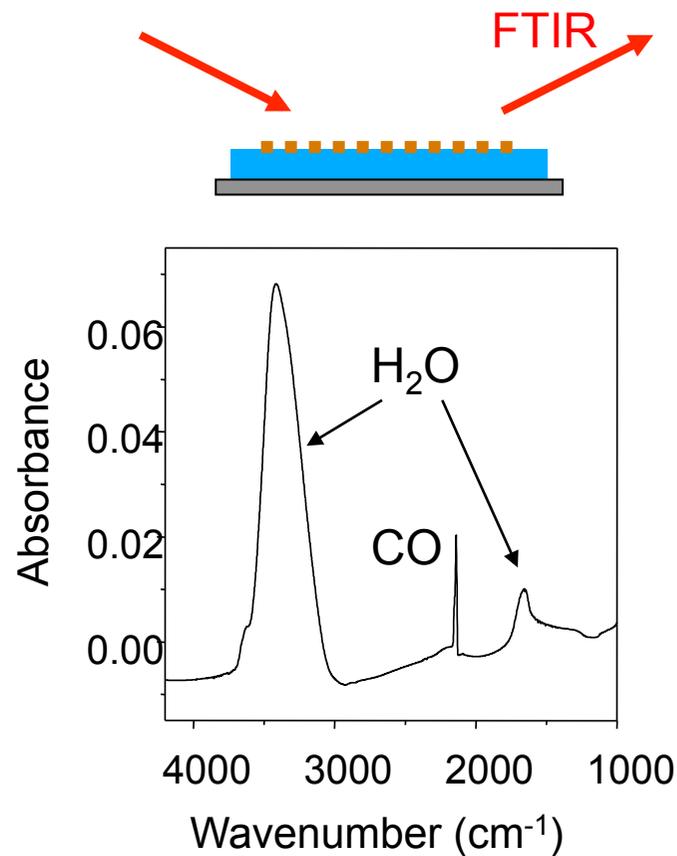


10 ~ 20 K

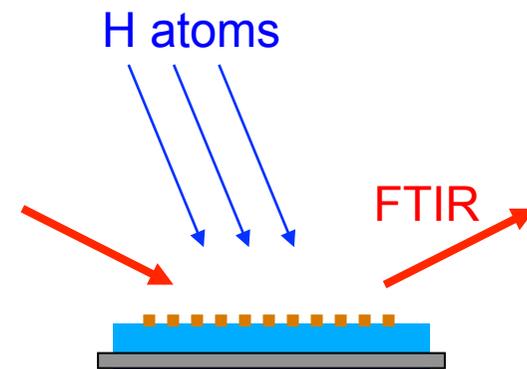
ASW: ~100Å

CO: ~10¹⁵cm⁻²
(coverage~0.1)
on ASW

赤外分光法で、
H原子照射前のスペクトルを
確認する。

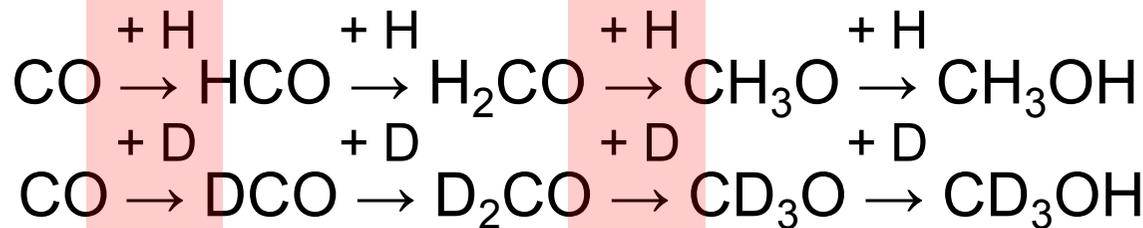
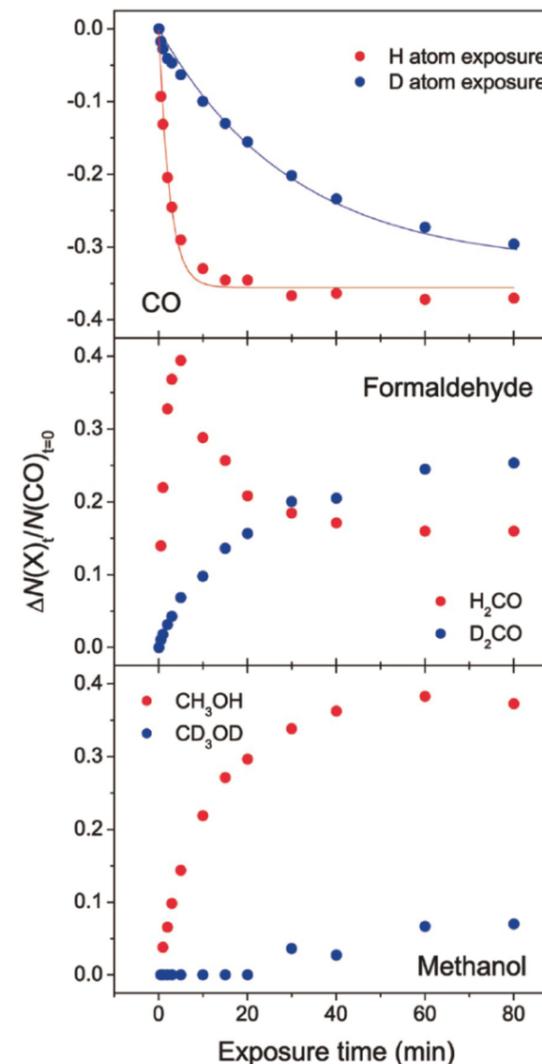
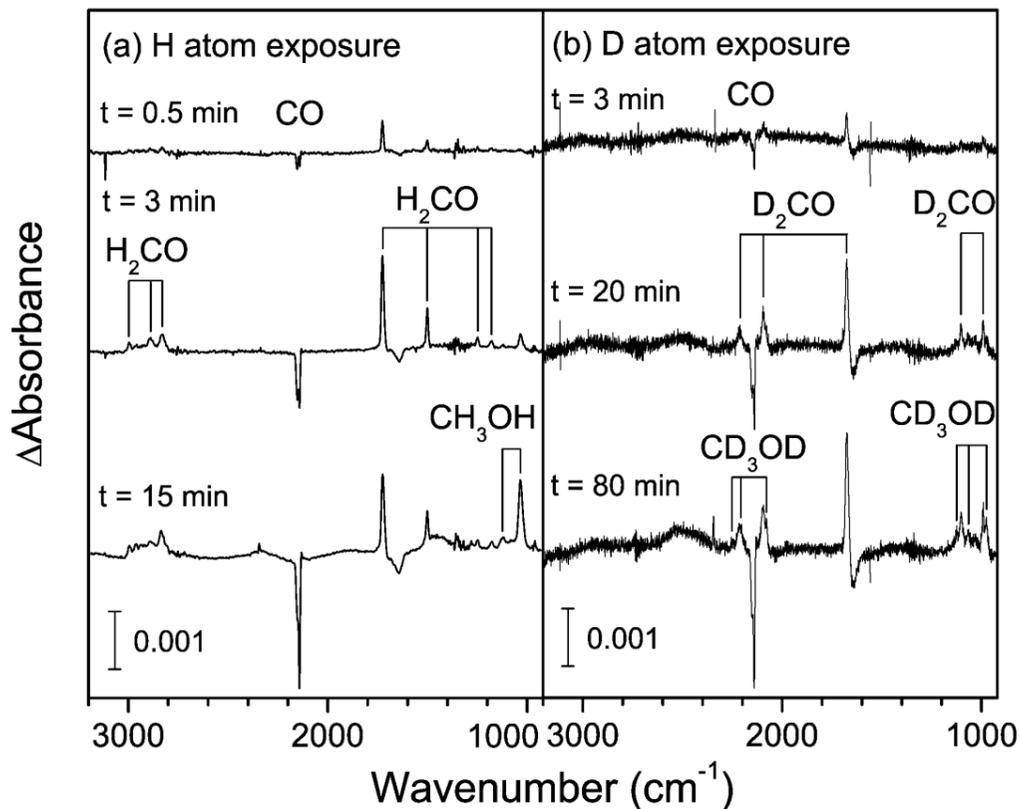


H原子を照射し、
赤外スペクトルにどのような
変化があらわれるか調べる。



?

固体COにH原子を照射する実験 —トンネル反応によりH₂CO, CH₃OHが生成する！！—

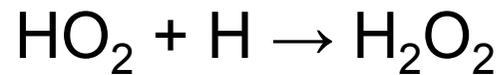
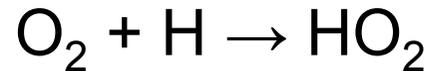


の部分トンネル反応

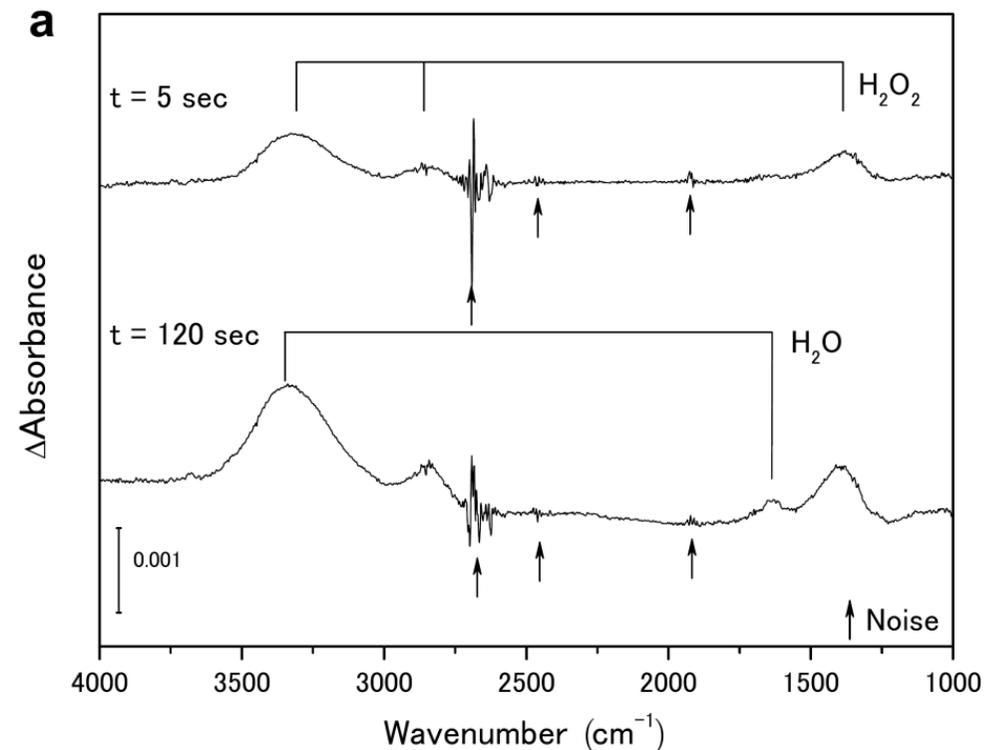
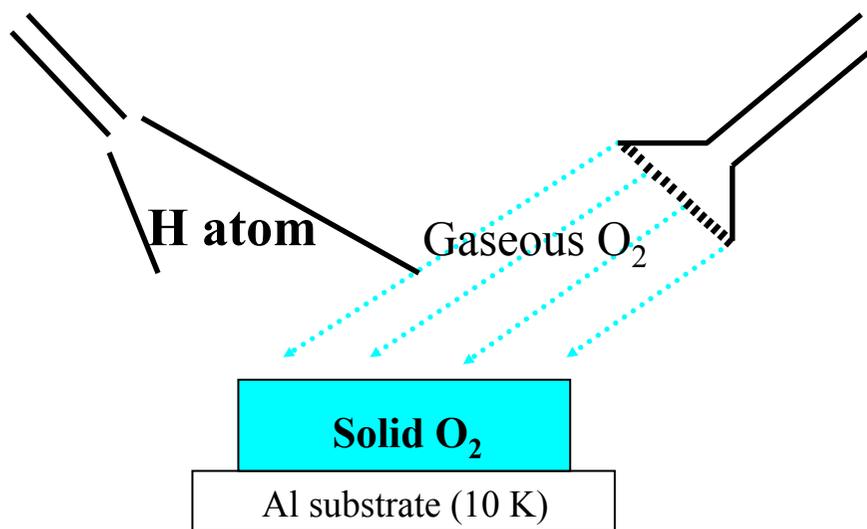
Dのほうが反応が遅い。
→トンネル反応を支持する。

そもそも、宇宙でH₂Oはどのように生成しているのか？
—O₂のH原子付加反応によるH₂O生成—

分子雲におけるH₂O生成経路(有力なもの1つ)



2000 Kのバリアが存在する。→トンネル反応により進むことができる。



氷の上の化学反応

地球でおきる氷の上の化学反応

1. 極域成層圏雲でおきる化学反応とオゾンホール
—フロン由来のハロゲンと氷の反応—
2. 極域地表の氷でおきる光反応
—氷に吸着した窒素酸化物の光分解反応—

宇宙で起きる氷の上の化学反応

3. 氷星間塵の表面反応
—低温(10 K)な氷星間塵表面でおきる量子トンネル反応—
4. 真空紫外光による氷の光分解
—水分子の気相への放出—

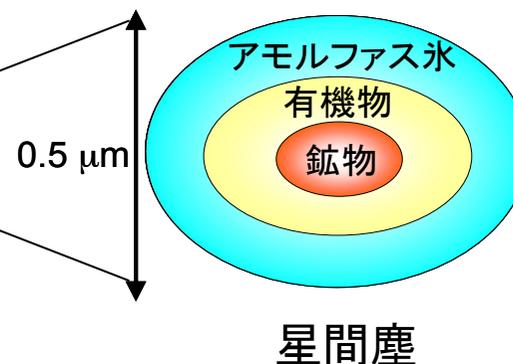
青色は光をつかわない反応
赤色は光をつかう反応

宇宙空間ではH-Lyman- α ($\lambda \approx 121$ nm, 10.2 eV) などの真空紫外光によって
氷が光分解反応を起こす。

→低温低圧な宇宙空間では(混合)氷の光分解反応は重要な化学プロセスとなる。
(氷(H₂O) + 有機物 + シアン(XCN) or アンモニア(NH₃) + $h\nu$ → アミノ酸??)



彗星



Lyman- α のフラックス $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$

Interstellar ices in cold diffuse clouds

9.6×10^7

Interstellar ices in cold dense clouds

1.4×10^3

Cometary ices in Oort cloud

9.6×10^7

実験で用いられるVUVランプ

8.6×10^{13}

氷に光を照射すると何ができるか?(先行研究)



真空紫外光($110\text{nm} \leq \lambda \leq 180\text{ nm}$)を氷に照射する

1. 赤外分光法 → **OH** や **H₂O₂** が生成を確認
(HO₂も生成したと主張しているが, Zheng らは否定的)
2. 気相へ放出される生成物を調べる(光イオン化, 四重極質量分析)
→ **H**、**O**原子、**H₂**や**O₂** の生成、さらに**H₂O**も放出も確認。

氷の光反応で明らかになっていない点

1. 表面における光反応機構(混合氷では特に！)
2. 生成物のエネルギー状態 → 電子、振動回転、原子核スピン温度
今回は、一例として、**H₂O**分子の気相への放出機構を説明

H_2O → 分子雲では主に氷として存在する。
一方、氷に対し $\sim 1 \times 10^{-3}$ 程度の割合で、
気相の H_2O も分子雲において観測されている。



しかし、低温低圧な分子雲では、

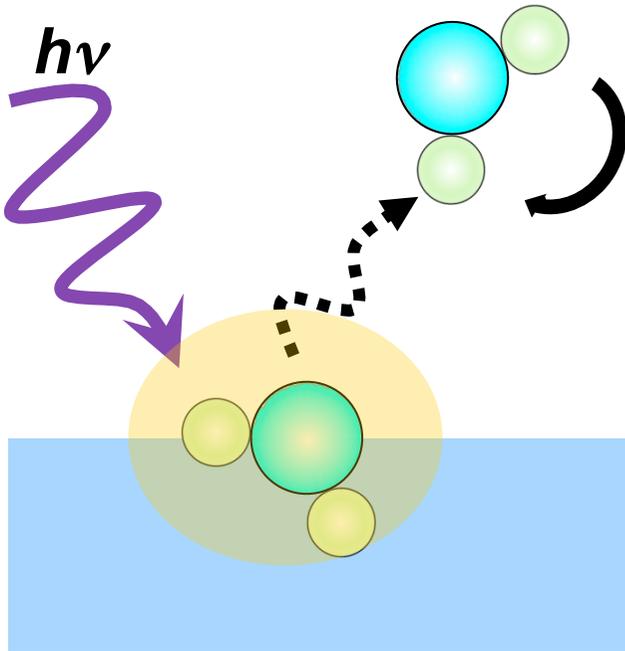
- (1) 気相での水分子生成は効率が悪い。
(表面反応で生成する)
- (2) 氷星間塵中の水分子が熱平衡的に昇華することも起こりにくい。



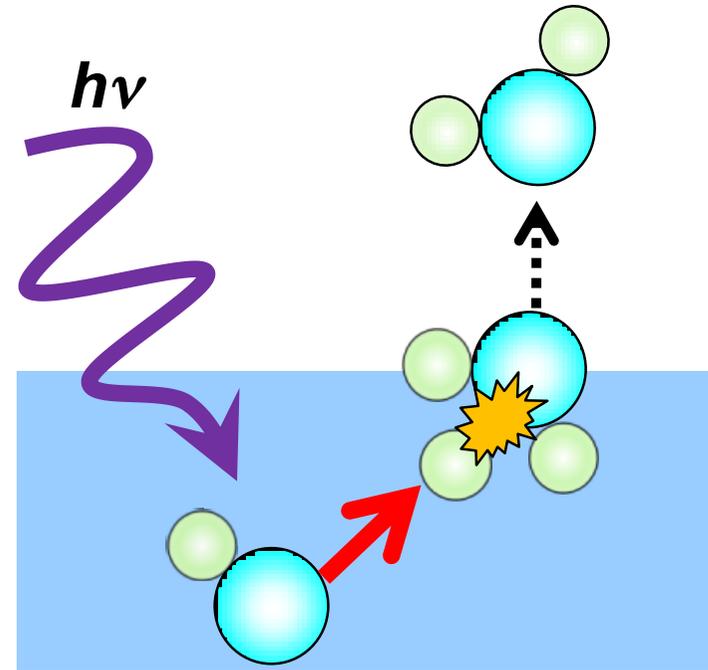
星間塵の氷から、 H_2O が光によって放出されているのではないか。
ところが、気相 H_2O 分子は高い量子収率で
 $\text{H}_2\text{O} + h\nu \rightarrow \text{H} + \text{OH}$ と光分解反応を起こす。
なぜ H_2O のまま気相へ放出されるのか？

なぜ氷に光が照射されると水分子が脱離するのか?? ～考えられる二つのメカニズム～

光照射による局所的な加熱
→ H₂Oが**熱平衡的**に脱離



氷の光分解反応が引き起こす
H₂Oの脱離→**非熱平衡**



どちらのプロセスで水分子は氷から光脱離をおこすのか?
→氷の光反応素過程に迫る実験研究を行った。

検出器

氷表面から光脱離したH₂Oの
回転温度と並進温度は異なった。

↓
H₂Oは熱平衡状態にない。

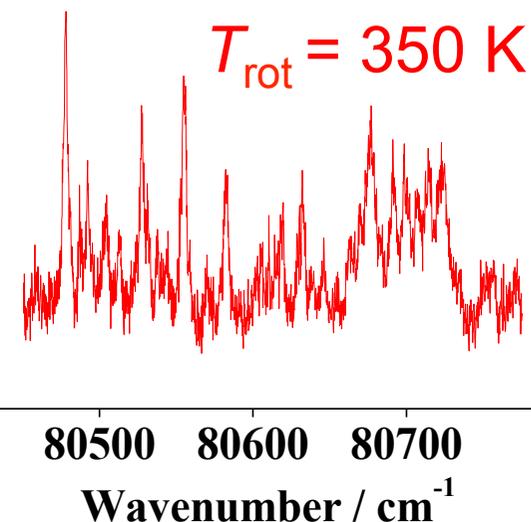
↓
H₂Oが昇華できるほど
氷の局所的加熱は起こっていない。

↓
どんな反応(非熱平衡過程)によって
H₂Oは氷から放出されているのか。

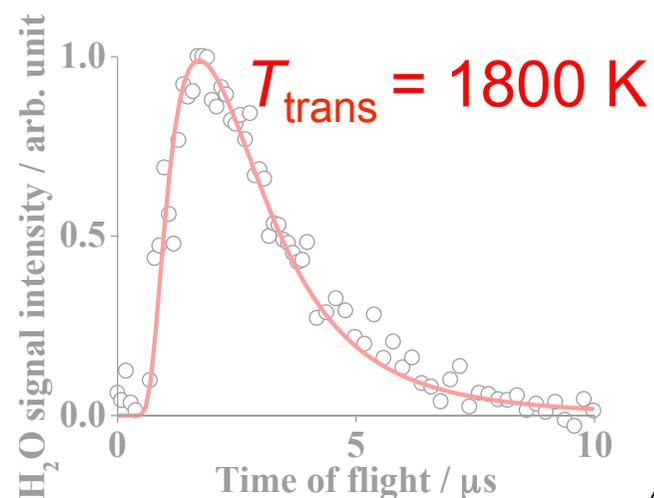
↓
H原子の衝突による “kick-out”
 $\text{H}_2\text{O}(\text{ice}) + h\nu \rightarrow \text{hot H} + \text{OH}$
 $\text{hot H} + \text{H}_2\text{O}(\text{ice}) \rightarrow \text{H} + \text{H}_2\text{O}(\text{gas})$

Au

回転スペクトル

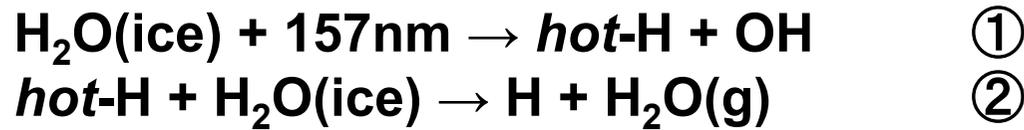


飛行時間スペクトル

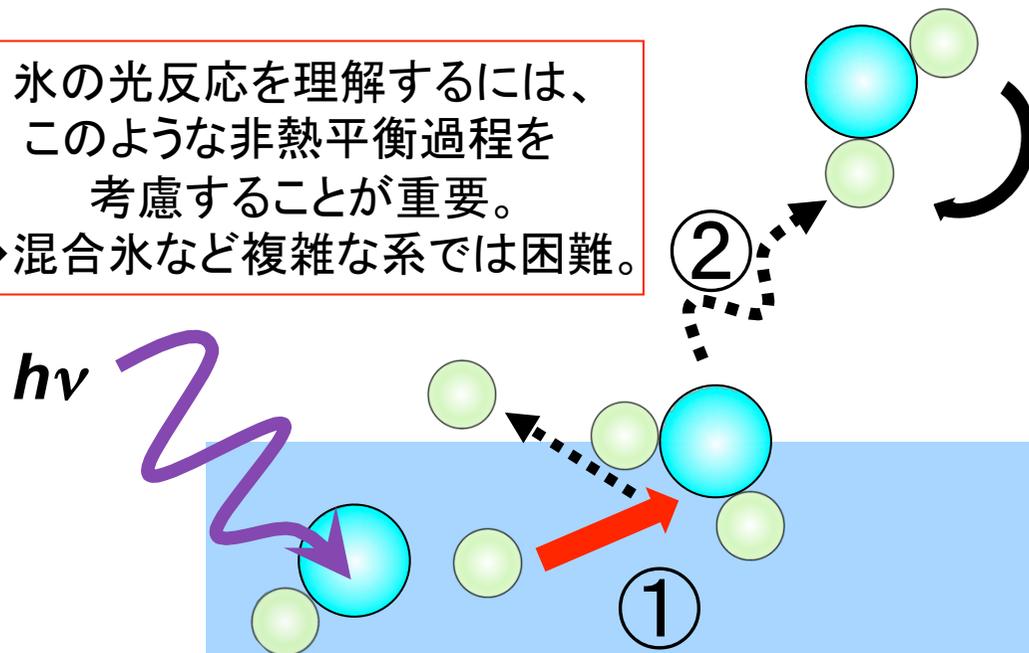


氷から “kick-out” により 光脱離したH₂Oの並進・回転エネルギー

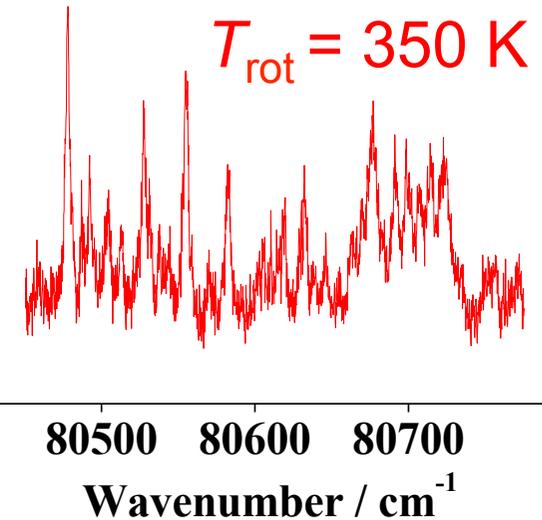
	Translational	Rotational
Experimental	1800 ± 500 K	350 ± 150 K
MD calculation	1450 ± 150 K	300 ± 50 K



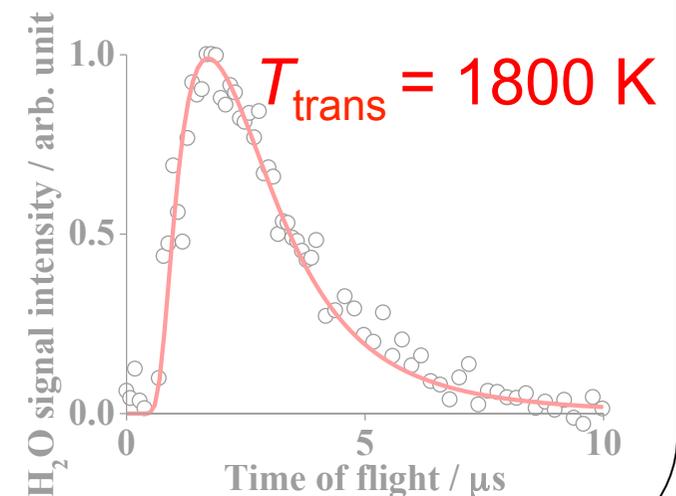
氷の光反応を理解するには、
このような非熱平衡過程を
考慮することが重要。
→ 混合氷など複雑な系では困難。



回転スペクトル



飛行時間スペクトル



地球でおきる氷の上の化学反応

(1) 極域成層圏雲でおきる化学反応とオゾンホール

Cl、ClOは、気相反応により安定な物質(リザボア)に変化する。

→ 極域成層圏雲での表面反応により、Clが再生成されてオゾンが破壊される。

(2) 極域地表の氷でおきる光反応

氷に吸着した窒素酸化物の光分解による対流圏オゾンの生成。

ほかに、有機物やハロゲンによる反応なども重要。

宇宙でおきる氷の上の化学反応

(1) 氷星間塵の表面反応

低温(10 K)な氷星間塵表面でおきる量子トンネル反応

→ H原子がトンネル効果により塵表面で付加反応をおこす。

→ 有機物やH₂O生成のカギとなる。

(2) 真空紫外光による氷の光分解

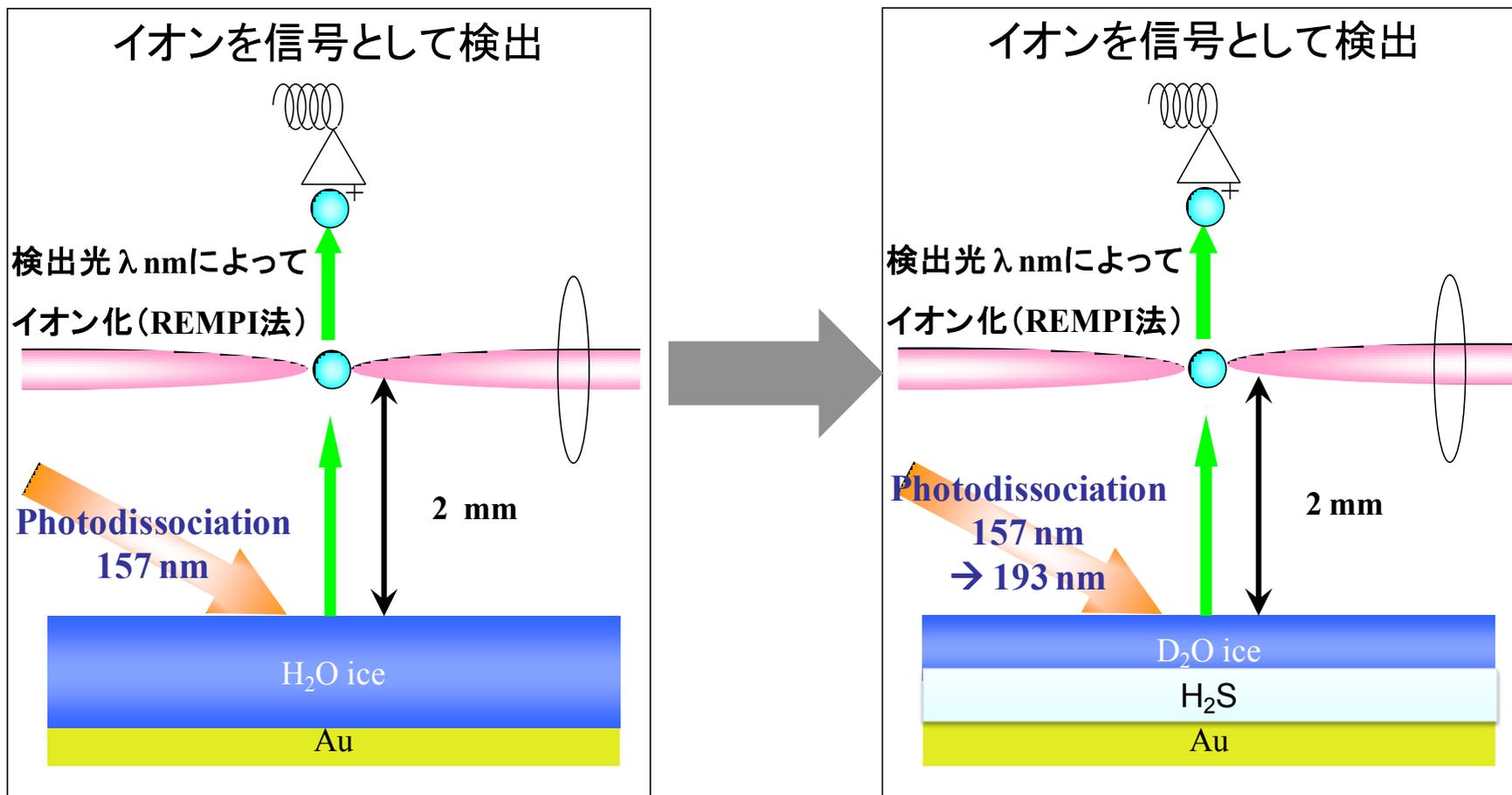
→ 宇宙では、真空紫外光により氷そのものが光分解を起こす。

→ 例として、氷の光分解から生じる、H₂Oの気相への放出(非熱平衡過程)

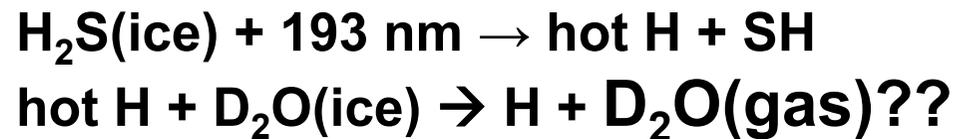
→ 表面における光反応機構(混合氷では特に)や、生成物のエネルギー状態(電子、振動回転、原子核スピン温度)など、不明な部分が多い。

“kick-out”の確認実験

D₂O + H₂S の混合氷から水分子は検出されるか？

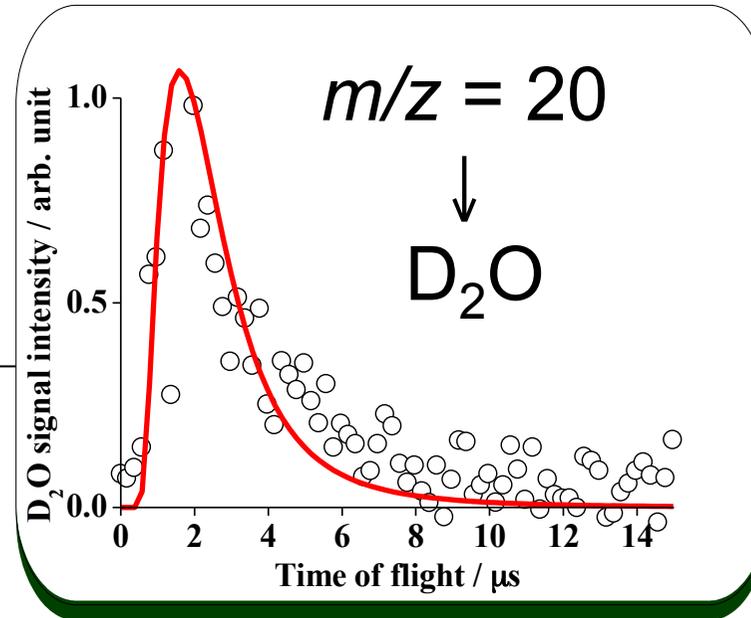
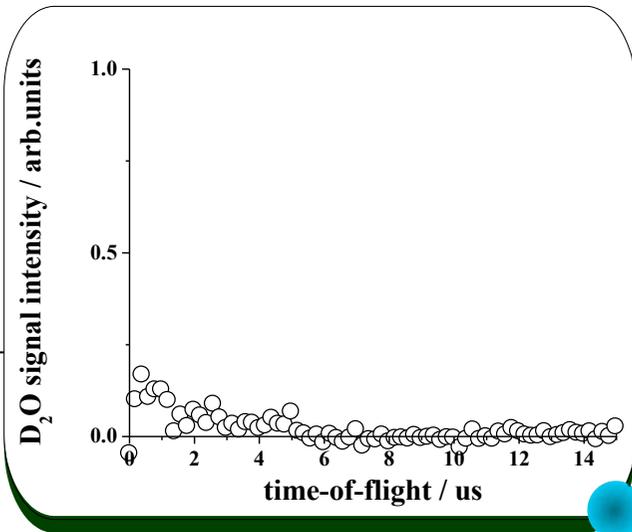


アモルファス氷に193 nmを
照射しても水分子は脱離しない

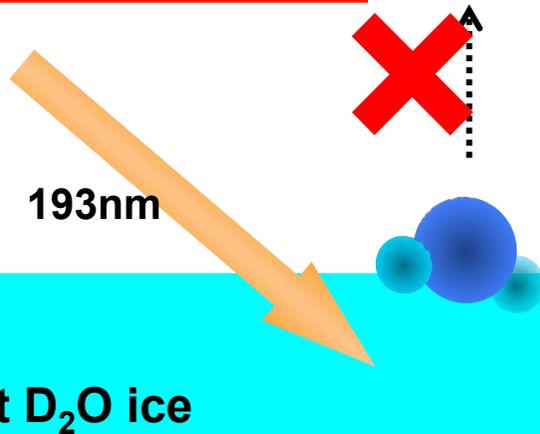


“kick-out”の確認実験

D₂O + H₂S の混合氷から水分子は検出された！



D₂O was not observed.



D₂O was observed.

