地 球 化 学 **43**, 117–131 (2009) Chikyukagaku (Geochemistry) **43**, 117–131 (2009)

総説

極低温星間塵表面原子反応による水分子生成

大	場	康	弘* ·	宮	内	直	弥*・千	貝	健*
日	高		宏* ·	渡	部	直	樹*・香	内	晃*
(2009年1月31日受付, 2009年4月27日受理)									

Formation of water molecule by surface atomic reactions on interstellar grains at low temperatures

Yasuhiro Oba^{*}, Naoya Miyauchi^{*}, Takeshi Chigai^{*}, Hiroshi Hidaka^{*}, Naoki Watanabe^{*} and Akira Kouchi^{*}

* Institute of Low Temperature Science, Hokkaido University, N19W8 Kita-ku, Sapporo, Hokkaido 060-0819, Japan

Formation of water by reaction of oxygen molecules (O_2) with hydrogen atoms (H) were investigated at low temperatures (10-40 K) in order to reveal the possible reaction pathways to yield water on grain surfaces in molecular clouds. Two types of experiments for surface reaction between O_2 and H were performed: one of which was that solid O_2 was deposited onto the surface, followed by H irradiations to the O_2 , another of which was that gaseous O_2 was continuously codeposited with H onto the surface and was reacted with each other. $H_2O(D_2O)$ and H_2O_2 (D_2O_2) were quickly produced through successive reactions of O_2 with H (D). Reaction kinetics and isotope effect are discussed for the former experiment. For the latter experiment, the dependence of compositions of the products on the temperature and O_2/H ratio, and also the structure of the H_2O ice produced are examined.

Key words: water, surface atomic reaction, molecular cloud, amorphous ice

1.序 論

水(液体 H_2O) は生命にとって欠かすことのでき ない物質であるだけではなく,生命の材料および生命 発生の場(海)としても重要である。地球の水(海) の起源物質として以下の3つが提案されている。(1) H_2O に富む微惑星(たとえば, Matsui and Abe, 1986),(2)炭素質隕石や彗星(たとえば, Morbidelli *et al.*, 2000),(3) 微量の水を含む原始太陽系円盤ガス

(Genda and Ikoma, 2008)。しかし,いまだ議論は 続いており,はっきりとした結論は出ていない(生 駒・玄田, 2007)。また,H₂Oは氷という形で太陽系 の外惑星やその衛星にも大量に存在しており,これら の惑星系の起源や進化を議論する上でも重要な物質で ある。地球を含めた太陽系の惑星系は星間分子雲から 作られたので,分子雲でのH₂O分子の起源は惑星系 や生命の起源を議論する上で本質的に重要性な課題で ある。

次に、本稿で取り扱う分子雲における H₂O 生成に ついて、背景とこれまでに明らかにされていることを 紹介する。分子雲は、宇宙空間に希薄に存在している ガスとケイ酸塩や炭素質物質などの固体微粒子が、重 力により収縮してできた巨大な領域であり、星や惑星 形成の場である(Tielens, 2006)。分子雲は宇宙空間 では比較的密度の高い領域だが、それでも水素の数密 度で10⁴/cm³程度であり、温度は低いところで10K 程 度という、超高真空・極低温の環境である(Fig. 1)。 分子雲の初期には、気相には H, O, C, N等の原子 が、固体としてはケイ酸塩や炭素質物質などが存在し

^{*} 北海道大学低温科学研究所 〒060-0819 札幌市北区北19条西8丁目

ているだけだが,時間の経過とともに多くの分子が形成される。その結果,ケイ酸塩をマントル状に取り囲む厚さが0.01 µm以下の氷の層(星間塵アイスマントル)が形成される(Greenberg, 1998)。Table 1にこれまでに分子雲で観測されているアイスマントルの主要な分子を示す(Gibb et al., 2004)。このような分子はいったいどのようにして形成されたのだろうか。多くの星間分子は,気相における化学反応(イオン一分子反応など)によって形成されることが長年の研究で明らかになった。しかし,星間分子として主要な H₂



Fig. 1 Schematic illustrations of diffuse and molecular clouds, and of surface reactions (1) and (2). Dotted and solid arrows indicate absorption and diffusion of H atoms on the grain surface, respectively.

はじめアイスマントルを構成している CO 以外の主 要な分子 (H₂O, 二酸化炭素 (CO₂), アンモニア (NH₃), メタノール (CH₃OH) など) は気相反応で はその存在量を説明できないことが指摘されている (たとえば, d'Hendecourt *et al.*, 1985; Hasegawa *et al.*, 1992)。

分子雲での化学進化には、分子雲中に漂う星間塵の 存在が重要である。これまでに星間塵アイスマントル を模擬した H₂O, CO, NH₃などを含む多成分氷への 紫外線や宇宙線などのエネルギー照射による化学反応 に関する研究が多く行われてきた(たとえば、 Allamandola *et al.*, 1988; Bernstein *et al.*, 1995; Takano *et al.*, 2004)。しかし、このような多成分氷 へのエネルギー照射実験では定性的な情報しか得るこ とができず、詳細な反応経路や反応速度に関する情報 はほとんど未解明のままである。

一方,密度の高い分子雲では紫外光が内部まで届き にくく,光化学反応はあまり期待できない。そうした 環境では星間塵表面での原子反応が,化学進化に重要 な役割を果たすと考えられている。それは,星間塵表 面では化学反応の反応熱が吸収され,気相では起こり 得ない反応が可能になる場合があるからである。これ までに最も注目されてきた原子反応の一つは,COへ の水素原子(H)付加反応である。10K,10⁻¹⁰ Torr の条件下で,固体COにHを照射すると,反応経路 (1)-(4)に従ってホルムアルデヒド(H₂CO)を経て, 最終的にメタノール(CH₃OH)が効率的に生成され る(例えばWatanabe and Kouchi, 2002; Watanabe *et al.*, 2003; Hidaka *et al.*, 2004),

	W33A	NGC7538:IRS9	Elias16	Elias29
H ₂ O	100	100	100	100
CO	8.1	17	25	5
CO_2	13.2	23.3	24	20
H_2CO	3.1	2.2	-	<1.8 ^a
CH ₃ OH	16.8	~4.3	<2.9 ^a	<4.4 ^ª
CH_4	1.5	1.5	-	<1.5 ^a
NH ₃	15	15	<10 ^a	<7.3 ^a
^a upper limit				

Table 1 Relative abundances of major molecules found in interstellar icy grains $(H_2O = 100)$ (Gibb *et al.*, 2004).

$CO + H \rightarrow HCO$	(1)
$HCO + H \rightarrow H_2CO$	(2)
$H_2CO + H \rightarrow CH_3O \text{ or } CH_2OH$	(3)
$CH_{3}O + H \rightarrow CH_{3}OH$	(4)

反応(1)と(3)の活性化エネルギーは非常に大きく(そ れぞれ~15 kJ/mol, ~21 kJ/mol, Woon, 2002), 10K という極低温では CH₃OH 生成に必要なエネルギーは 得ることができないと考えられる。しかし,水素原子 などの小質量の原子は、低温下ではド・ブローイ波長 が反応のポテンシャル障壁の幅に匹敵するようにな り、いわゆるトンネル反応の進行が期待される。した がって、CH₃OHやH₂COが効率的に生成された結果 は、反応(1)、(3)がトンネル反応であることを示し ている。Watanabe et al. (2007) は、アイスマント ル中に比較的多く存在する H₂CO と CH₃OH は光化 学反応だけではその存在量を説明することができず, H原子付加反応が両分子の主要な生成プロセスであ ることを明らかにした。このような表面原子反応が, アイスマントルの主成分である H₂O 生成とどのよう に関連するのか、非常に興味が持たれる。

極低温の星間分子雲では、ほとんどの H₂O 分子は アイスマントル中に存在しており、構造はアモルファ スであることが知られている(Hagen *et al.*, 1981; Smith *et al.*, 1989)。低圧下での H₂O 氷の構造を決定 する要因は主に温度と氷の生成速度(水分子の分圧に 比例)であるが、10K 程度の分子雲環境では H₂O 氷 はアモルファスになることが理論的にも確かめられて いる(Kouchi *et al.*, 1994)。こうした天文観測、理論 的研究とは対照的に、星間塵表面での H₂O 生成に関 する実験的研究は、これまでにほとんど例がない。表 面反応による H₂O 分子生成の最も単純な経路として は、以下に示す O 原子への H 原子付加反応がある。

$$\begin{array}{ccc} O+H \rightarrow & OH & (5) \\ OH+H \rightarrow & H_{2}O & (6) \end{array}$$

反応(5),(6)はラジカル—ラジカル反応であるため に、エネルギー障壁は存在しない。Hiraoka *et al.* (1998)は一酸化二窒素(N₂O)をプラズマ解離さ せて生成した N₂Oマトリックス中の O 原子と、同じ くプラズマ解離させて生成した D 原子との反応で D₂O が生成されたと報告している。しかし、彼らの 実験方法では、O 原子以外にも N₂O などの分子が反 応基板上に存在しているために、純粋な O+D の反 応を検証したとはいえない。さらに、生成物を反応温度(12K)でその場観測したわけではなく、基板温度を上昇させたときに脱離する D_2O 分子を四重極型質量分析計(Q-MS)で検出しており、12K での O 原子と D 原子との直接反応で D_2O が生成されたのか、それとも温度上昇による熱的な反応で D_2O が生成されたのかを、明確に区別することができなかった。

さらに, H₂O はヒドロキシルラジカル(OH)と H₂ 分子の反応によっても生成される。

$$OH + H_2 \rightarrow H_2O + H$$
 (7)

気相中で反応(7)が起こるためには21.6 kJ/molの活 性化エネルギーが必要とされる(Schiff, 1973)。

3つめの H_2O 分子生成経路として, Tielens and Hagen (1982) は酸素分子 (O_2) への水素原子付加 反応モデルを提案している (Fig. 2)。

 $O + O \rightarrow O_2$ (8)

$$O_2 + H \rightarrow HO_2$$
 (9)

$$HO_2 + H \rightarrow H_2O_2$$
 (10)

$$H_2O_2 + H \rightarrow H_2O + OH$$
(11)

反応(9)のエネルギー障壁は非常に低く,理論計算 によって0.4-1.4 kJ/molだと見積もられている (Walch et al., 1998)。O₂分子が持つ不対電子がH原 子付加によって局在化され,それにともないO-O間 の結合エネルギーが減少し,そのエネルギーの減少分 と,新たに生成したO-H結合の結合エネルギーとの 差が非常に小さいため,反応(9)のエネルギー障壁が 低いと考えられる (Dunning Jr. et al., 1981)。一方, 反応(11)の活性化エネルギーは反応(9)よりも大き く,17 kJ/mol 程度だといわれている (Koussa et al., 2006)。ここで,反応(9),(11)の活性化エネルギー



Fig. 2 Possible reaction pathways for formation of H_2O involving H and O atoms in interstellar clouds (modified after Tielens and Hagen, 1982; Tielens, 2006).

はすべて気相反応の場合の値であり,表面反応では活 性化エネルギーが異なる可能性があることに注意され たい。しかし、もし気相反応と表面反応による H₂O 分子生成に必要な活性化エネルギーが同程度であれ ば、反応(11)に必要なエネルギーはCOへの水素原 子付加反応に必要なそれとほぼ同程度である。また, 最近の理論モデル(Cuppen and Herbst, 2007)によ れば、比較的密度の高い分子雲では反応(7)-(11)が H₂O生成に最も寄与すると考えられる。分子雲のO 原子の存在量はこれまでに観測された例はない。しか し、H₂Oがアイスマントル中で卓越して存在するこ と (たとえば, Gibb et al., 2004), H₂O の生成には表 面反応が不可欠であること(たとえば、Hasegawa et al., 1992), そして, H₂O は表面反応(5)-(11)で生成 される (たとえば, Tielens and Hagen, 1982) こと を考慮すると, 分子雲中に O 原子は多く存在すると 考えられる。

我々の実験装置では、極低温表面原子反応によって 生成される分子をフーリエ変換型赤外分光計 (FTIR) でその場分析することができ、 H_2O 分子の 生成メカニズムや反応速度の詳細を明らかにすること が可能である。この実験装置を用いて、これまでに、 表面原子反応による O_2 からの H_2O 生成実験を異なる 2種の方法で行った(Miyauchi *et al.*, 2008; Oba *et al.*, 2009)。本稿では、 O_2 を出発物質とした H_2O 生成に 関する実験結果を紹介し、その天文学的意義を考察す る。

2.実 験

2.1 実験装置

Fig. 3に ASURA(Apparatus for SUrface Reaction in Astrophysics)と名づけた極低温表面原子反応実 験装置の概略図を示す。装置は複数のターボ分子ポン プで排気され、真空度は10⁻¹⁰ Torr(H 原子照射中は 10⁻⁷ Torr)となる。装置の中心にアルミニウム製の 試料基板が設置され、ヘリウム冷凍機により10K程 度まで冷却される。基板温度はシリコンダイオードを 用いて測定される。H(D)原子は、Fig. 3のパイレッ クスガラス管内に導入された0.2 Torr 程度のH₂(D₂) ガスをマイクロ波放電で解離させて生成される。生成 された H(D)原子はガラス管を出た後、同軸上に設置 されたアルミニウムパイプを通ってアルミニウム基板 上に照射される。パイプは100K程度に冷却されてお り、通過する H(D)原子はパイプ内壁との衝突により



Fig. 3 Schematic view of the experimental apparatus (ASURA) used in this study.

熱化される。原子フラックスは、H原子の場合には マイクロ波放電前後に Q-MS で測定される m/z=1 (H) と m/z=2(H₂)の出力変化によって決定され (Hidaka *et al.*, 2004),その値は \sim 2×10¹⁴ atoms/ cm²/s である。生成物は FTIR でその場観測される。 実験装置のさらなる詳細については Watanabe *et al.* (2006)や渡部ほか(2007)を参照されたい。本研 究では大きく分けて二種類の方法で O₂と H(D)原子 を反応させた。以下に各実験の詳細を示す。

2.2 固体 O₂への H(D) 照射実験

まず、 O_2 ガスを基板面に60度の角度で対向したキャ ピラリープレートを通して10K で蒸着させ、8-10分 子層 (1分子層= 10^{15} 分子/cm²)の厚さの固体 O_2 を作 成する。その後、基板温度を一定温度(10-30K)に 保持し、固体 O_2 へ H(D)原子を照射して生成物をFTIR でその場観測する。また、アモルファス氷の固 $体 <math>O_2$ への水素原子付加反応に対する効果を明らかに するため、約30分子層の D_2O を、10K のアルミニウ ム基板に蒸着させ、その上に~3分子層の O_2 を蒸着さ せて H 原子を照射した。そのときの基板温度は、H 原子照射中一定に保持される(10-40K)。

2.3 O₂-H 同時照射実験

H 原子と O₂ガスを同時にアルミニウム基板に蒸着 し反応を観察する。このとき, H 原子フラックスを 固定 (2×10¹⁴atoms/cm²/s) し, O₂ガスのフラックス



Fig. 4 Schematic illustration of experiments : (a) H atoms irradiation onto solid O_2 and (b) O_2 -H codeposition experiments.

を7.5-380×10¹⁰分子/cm²/s まで変化させる。したがっ て、 O_2 /Hフラックス比は 3.8×10^{-4} から 1.9×10^{-2} とな る。また、固体 O_2 へのH照射実験と同様にアモル ファス D_2 O氷上でも反応させ、アモルファス氷のH 付加反応に対する影響を明らかにする。

Fig. 4に本研究で行った2つの実験方法の概念図を示した。

3. 結果と考察

3.1 固体 O₂への H 原子(D) 照射実験

3.1.1 効率的な H₂O₂および H₂Oの生成 Fig.5 に8分子層のO₂を10Kの基板に蒸着させ、H原子、 またはD原子を照射したときのIRスペクトルの変化 を示す。H原子を照射するとH2O, H2O2ピークが, D原子を照射するとD₂O, D₂O₂ピークの成長が見ら れた。これらのピークは固体 O₂に H₂分子, D₂分子を 照射したときには見られなかったことから、生成され た各分子は O₂と H,および D 原子との反応で生成さ れたといえる。また、H₂O₂および D₂O₂の生成が確認 されたことから、反応(9)-(11)によって H₂O および D₂O 生成が進行したと考えられる。一方, HO₂, およ びDO₂分子は本実験では確認されなかった。これは 反応(10)が反応(9)よりも非常に速く進行したためと 考えられる。H原子照射の場合,反応(11)で生成し たOH ラジカルは、反応(6)、(7)で消費されると考 えられる (Fig. 1)。密度の低い分子雲では反応(6)が 卓越し,密度の高い分子雲では,H原子はH₂分子よ り少ないため、反応(7)が卓越する (Cuppen and Herbst, 2007)。一方で、本実験条件では H 原子と H₂



Fig. 5 IR spectra of products after (a) H atom and (b) D atom irradiations onto solid O_2 at 10K for 10 minutes. Arrow indicates electric noise caused by vibration of the He refrigerator.

分子の両方が存在するため、反応のエネルギー障壁の ない反応(6)によって OH が消費されると考えられる (Miyauchi *et al.*, 2008)。さらに、 H_2O 生成経路と しては反応(11)も寄与しているが、本研究では反応 (6)と(11)で生成される H_2O 量を区別することがで きないため、 H_2O 生成量は両反応の合算として示さ れている。

Fig. 6に IR スペクトルの変化から見積もった反応 生成物 (H₂O, H₂O₂, D₂O, D₂O₂)の柱密度の時間変 化を示す。H 原子照射とD 原子照射では生成量が異 なるものの, H(D)原子照射開始後数秒でそれぞれの 分子の生成が確認された。これは CO への H 原子照 射による H₂CO と CH₃OH 生成が,同じ温度でそれ ぞれ30秒,1分後であったこと(Watanabe *et al.*, 2004)を考慮すると,非常に速い反応であるといえ る。また,反応(11)の活性化エネルギーが約17 kJ/ mol であるにもかかわらず, 10K で H₂O および D₂O が生成されたことは, この H₂O 分子生成反応がアレ ニウス型の反応ではなく,トンネル反応で進行したこ とを示している。H₂O₂, H₂O 生成は H 原子照射後そ れぞれ30秒, 1分程度まで継続し,その後生成量はほ とんど変化しなかった (Fig. 6 a)。また,そのときの 生成量は H₂O がおよそ0.1分子層, H₂O₂がおよそ0.5 分子層であることから,蒸着された O₂分子 (~8分子 層)のごく一部だけで反応が起こったといえる。D



Fig. 6 Variations in column density of (a) H₂O and H₂O₂ and (b) D₂O and D₂O₂ vs. time at 10K. The solid lines are fitted to the rate equations defined by Miyauchi *et al.* (2008).

原子照射でも同様の傾向が見られ(Fig.6b),大部分 のO₂分子は反応せずに基板上に残っていることがわ かる。H₂O,H₂O₂が逐次生成されるとき,H₂O,H₂O₂ 中のH原子の拡散速度が非常に遅く表層のみの分子 と反応するため,Al基板上にO₂層,その上にH₂O₂ 層,そして最上部にH₂O層という層構造が形成され ると考えると,生成分子の少ない飽和量は説明でき る。このような生成量の飽和はCOへの水素原子付加 反応でもみられ,その最終生成物であるCH₃OHの生 成量もある時間で飽和している(Watanabe *et al.*, 2004)。

次に H₂O 分子生成反応の反応速度について考えて みたい。議論を単純化するために O2から H2O 生成ま での経路をO₂→H₂O₂→2H₂Oと単純化し、O₂→ H₂O₂,およびH₂O₂→2H₂Oの実効的反応速度定数を それぞれ k₁₁₁, k₁₁₂ (D 原子照射の場合はそれぞれ k_{D1}, k_{D2})とする。ここで、実効的反応速度定数は、反応 速度定数 k'に表面水素原子密度 n_H を乗じたものであ る。反応(9)で生成される HO2のピークが検出されな いため、反応(10)は反応(9)に比べて非常に速く進行 すると考えられ、したがって、O₂→H₂O₂という単純 化は妥当である。次にH₂O₂→2H₂Oの単純化に関し て、H₂Oの生成経路としては複数あるものの、1分子 のH₂O₂から最終的に生成されるのは2分子のH₂Oの み(反応(7)で生成されるH原子は除く)であり、反 応全体を考慮するとこれも妥当である。Table 2に示 したように、 $k_{\rm HI}$ と $k_{\rm DI}$ の値はおおよそ一致しており、 反応(9)-(11)には同位体効果は見られないことが明ら かになった。これは反応(9)に必要な活性化エネル ギーが本質的にゼロであるという結果(Walch et al., 1998) と調和的である。一方, k_{H2}と k_{D2}は大きく異な り、 $k_{\rm H2}/k_{\rm D2}$ =8となった。この結果は、反応(11)に 必要な活性化エネルギーが大きく(~17kJ/mol, Koussa et al., 2006), この反応がいわゆるトンネル反 応によって進行したことを示す。原子の波動性は質量 が小さいほど顕著になり、重い原子(ここでは D) ではトンネル反応が抑制される。また CO への H 原

	$O_2 + H(k_{H1})$	$H_2O_2 + H(k_{H_2})$	$O_2 + D(k_{D1})$	$D_2O_2 + D(k_{D2})$
This study (10K)	12.8	3.9	12.0	0.49
Ioppolo et al. (2008)	0.078	0.011	0.198	0.162

Table 2 Effective rate constants (min^{-1}) .

子付加反応(1)-(4)の反応速度(Watanabe *et al.*, 2006)と比較すると、O₂へのH原子付加反応は1-2 桁速く進行することになり、星間塵アイスマントル中 でH₂O分子が卓越して存在するという観測結果(e.g., Gibb *et al.*, 2004)と調和的である。

我々の研究の発表後, オランダのライデン大学グ ループも我々と同様の研究を行った(Ioppolo et al., 2008)。彼らの実験は基本的には我々と同様だが、以 下の点に問題がある。彼らは熱解離型の原子源を用い ており,室温の水素原子を固体 O₂に照射している。 また, H原子のフラックスは測定しておらず推定値 を用いている。さらに、生成物の定量に用いた吸光係 数は、文献値ではなく彼ら自身が測定した値を用いて いるが、論文に用いた値の記述がない。定性的には 我々の結果とおおむね一致しているが、定量的に見る と問題が多い。彼らの結果では、 $k_{\rm H1} = k_{\rm H2}$ 、 $k_{\rm D1} = k_{\rm D2}$ (Table 2) となっており、反応(9)と(11)の活性化 エネルギー (それぞれ0.4-1.4 kJ/mol, Walch et al., 1998; ~17 kJ/mol, Koussa et al., 2006)の差がまっ たく反映されていない。さらに、 $k_{\rm H1}/k_{\rm D1}=0.4$ 、 $k_{\rm H2}/k_{\rm D2}$ =0.7であり、これではH原子の反応よりもD原子と O2の反応のほうが速く進行したことになってしま う。このように物理化学的に見ておかしな結果が出て しまったのは、実験データをフィットするときに、反 応の前半と後半で異なる速度式を用いたためであると 考えられる。

3.1.2 反応速度の温度依存性とアモルファス氷の 触媒効果 前項で10K での固体 O₂からの H₂O 生成反 応を紹介した。次に、温度を上げたときにどのような 変化が見られるかを紹介する。温度10Kでの実験と 同様に、23Kまでの温度でH₂O₂,H₂Oの生成が確認 されたが、30Kでは反応生成物は確認されなかった。 また、反応中間生成物のHO₂はここでも確認されな かった。30Kで反応生成物が確認されなかったのは、 より高温で反応速度定数が減少したわけではなく, 10K で O₂を蒸着後, 基板温度上昇によって O₂が Al 基板から脱離してしまったためである。O₂は Al 基板 から23~30Kで脱離するが、これはO₂が金基板から 脱離する温度(~30K, Acharyya et al., 2007),と調 和的である。温度を変化させたとき,kmと kmは温度 上昇とともに減少する傾向が見られた(Fig.7a)。こ れと同様の傾向がCOへのH(D)原子付加反応 や CH₃OH の H-D 交 換 反 応 で も 見 ら れ て い る (Watanabe and Kouchi, 2008)。一般的に, 熱的な



Fig. 7 Variations in effective rate constants vs. temperature for the reaction on (a) Al substrate and (b) amorphous D_2O ice.

反応では温度上昇とともに反応速度が大きくなる,いわゆるアレニウス型の温度依存性を示すが,反応(11)は、反応速度が温度依存性を示さないトンネル反応によって進行したと考えられる。それにもかかわらず、 Fig. 7 a に示されるように $k_{\rm HI}$ と $k_{\rm H2}$ に温度依存性が見られるのは、反応速度定数k'の温度依存性を反映しているわけではなく、表面水素原子密度 $n_{\rm H}$ が温度依存性を示すためだと考えられる。これは、Hの表面滞在時間が、基板温度上昇とともに指数関数的に減少する(Watanabe and Kouchi, 2008)ためである。現状では H 原子の基板への吸着係数が不明であるために $n_{\rm H}$ を決定することは困難であり、反応速度定数k'を得ることはできないが、今後 $n_{\rm H}$ を直接測定できるようになれば、 O_2 からの H₂O 生成などの極低温表面原子反応の詳細が明らかになっていくだろう。

約30分子層のアモルファス D₂O 氷を Al 基板に蒸着 させ、その上に約3分子層の O₂を蒸着させた試料に H 原子を照射すると、10-40KでH₂OとH₂O₂の生成が 確認された。Fig. 7 bに $k_{\rm H1}$ と $k_{\rm H2}$ の温度依存性を示 す。 $k_{\rm H2}$ には明確な温度依存性は見られないが、 $k_{\rm H1}$ は 温度上昇とともに小さくなった。温度40KでもH原 子付加反応が起こったことは、アモルファス氷を用い ない実験と比べると対照的である。これらの結果に は、アモルファスD₂O上にO₂および水素原子がより 高温まで滞在できること、つまり $n_{\rm H}$ の温度依存性が 反映されている。このH原子のAl基板上とD₂O氷 上での滞在可能温度の違いは、H原子とD₂O氷間の 結合エネルギーが、H原子とAl基板間の結合エネル ギーよりも大きいためだと考えられる。

これまでの表面反応に関する研究で、H₂O氷には 表面反応に対する触媒効果があることが,理論的,実 験的に示されている。たとえば、H₂COへのH原子 付加反応(反応(3))では、共存する数分子のH₂Oク ラスターが反応の活性化エネルギーを減少させること が理論計算により示されている(Woon, 2002)。CO への H/D 原子付加反応(反応(1))や CH₃OH の H-D 置換反応では、反応限界温度および反応速度が大 きくなることが実験的に示されている(Hidaka et al., 2004, 2007; Watanabe and Kouchi, 2008)。また,同 じH2O氷でも、アモルファスであるか結晶であるか によって反応速度が見かけ上異なり、より表面積の大 きい(~8倍)アモルファス氷上で、より効果的に反 応が進行することが明らかにされている(Hidaka et al., 2008)。本研究で行われた O₂への H 原子付加反応 では、アモルファス D₂O 氷の有無で反応速度に明確 な違いは見られなかったものの,少なくとも反応限界 温度を上昇させるという触媒的な効果があることが示 された。

3.2 O2-H 同時照射実験

3.2.1 H₂O 生成が支配的になる条件 O_2 分子とH 原子を同時にAl 基板上へ照射すると,固体 O_2 へのH 照射実験と同様, H_2O_2 および H_2O の生成が確認され た(Fig. 8)。一方,両分子の生成量は照射時間に比 例して増加し(Fig. 9),ある時間で生成量が飽和す る固体 O_2 へのH 照射実験(Fig. 6)とは大きく異な る傾向を示した。これは O_2 の導入方法の違いに起因 する結果であり,本質的には反応(9)-(11)によって H_2O および H_2O_2 が生成されたことに変わりはない。 したがって, O_2 -H 同時照射実験の結果を考慮する と,固体 O_2 へのH 照射実験で H_2O および H_2O_2 の生 成量が飽和したのは、生成された分子層が、3.1.1.で



Fig. 8 IR spectra of products after codeposition of O_2 with H under the conditions of (a) $O_2/H = 0.002$ at 20K and (b) $O_2/H = 0.009$ at 40K. IR spectra of pure amorphous H_2O ice made by vapor deposition at 20K is also shown in (c) for comparison.

提案した層構造を形成したためだということが実証されたことになる。この層構造は実際の星間塵アイスマントル中では現実的でないため、O₂-H同時照射実験は星間塵上での反応を再現するための、よりよい手法であるといえる。さらに、固体O₂へのH照射実験と異なるもう一つの点は、アモルファスD₂O氷をあらかじめAI基板上に蒸着させなくても、30Kと40KでH原子付加反応が進行したことである。固体O₂への



Fig. 9 Variations in column density of H_2O and H_2 O_2 after codeposition of O_2 with H under the conditions of (a) $O_2/H = 0.002$ at 20K and (b) $O_2/H = 0.009$ at 40K.

H 照射実験では10K で O_2 を Al 基板に蒸着させ, そ の後基板温度を上昇させる間に O_2 が脱離し, 30K に 達した際にはすでに O_2 が基板上に残っていなかった ために反応が進行しなかった (3.1. 参照)。一方, O_2 -H 同時照射実験では,基板温度を上昇させてから O_2 を導入しているため, O_2 および H 原子が基板に到達 し,脱離するまでの非常に短い時間 (<~1.7×10⁻⁵ sec, Oba *et al.*, 2009) で O_2 への H 原子付加反応が 進行し, H_2O_2 , さらに H_2O が生成されたといえる。

生成された H₂O と H₂O₂の量比(H₂O/H₂O₂)は導入される O₂/H 比(3.8×10^{-4} - 1.9×10^{-2})や Al 基板の温度(10-40K)によって大きく変化した(Fig. 10 and 11)。一定温度のもとでは、O₂/H 比が小さいほど生成される H₂O/H₂O₂比は大きくなった(Fig. 10)。たとえば20K では、O₂/H 比が 3.8×10^{-4} のとき H₂O/H₂O₂比が最大(5.3)となり、一方、O₂/H 比が 1.9×10^{-2} のとき H₂O/H₂O₂比は最小(0.6)となった。本研究では、H フラックスが一定の条件でO₂フラックス



Fig. 10 Plots of H₂O/H₂O₂ ratio vs. O₂/H at 10 and 20K. Solid symbols represent experimental results of codeposition without amorphous D₂O ice, open symbolsthose onto amorphous D₂O ice.



Fig. 11 Plots of H_2O/H_2O_2 ratio vs. temperature under the constant O_2/H (0.009) conditions. Symbols are the same as in Fig. 10.

を変化させて、 O_2/H 比を 3.8×10^{-4} から 1.9×10^{-2} まで 変化させているが、 O_2 フラックスよりHフラックス のほうが絶対値として2桁以上大きいにもかかわら ず、 O_2 フラックスの変化でこれほどH $_2O/H_2O_2$ 比が変 化するのは興味深い。この原因を探るために、H $_2O$ 、 H $_2O_2$ 生成量とH原子総照射量との比較を行った。そ の結果、付加反応に用いられたH原子は総H原子照 射量の2%以下であり、大部分のH原子は再結合によ るH $_2$ 生成に使われ、反応に用いられるO $_2/H$ 比は導入 されたO $_2/H$ 比ほど大きくないことが明らかになっ た。本研究の条件では、H原子(およびO原子)の 表面拡散は非常に遅いので、入射フラックス量のみで H₂OとH₂O₂の生成量を議論することが可能になる。 O₂フラックスが大きい場合、 $k_{\rm H1} > k_{\rm H2}$ なので(Table 2)、大部分のH原子は反応(9)、(10)によってO₂か らH₂O₂を生成するために使われてしまう。その結 果、反応(11)によるH₂O生成に使うことのできるH 原子が相対的に少なくなってしまい、H₂O/H₂O₂比が 小さくなったと考えられる。逆にO₂フラックスが小 さい場合、相対的にH₂O₂との反応に使うことができ るH原子量が増加し、結果として大きなH₂O/H₂O₂比 になったと考えられる。

O₂/Hが一定の条件でのH₂O/H₂O₂の温度依存性を Fig. 11に示す。10KではH₂O/H₂O₂はおよそ0.6であ り、20Kでは、 H_2O/H_2O_2 はおよそ1.3であった。一 方, 30K, 40K では H₂O の生成量は20K 以下に比べ て相対的に少なく、H₂O/H₂O₂はおよそ0.15であった。 H₂O/H₂O₂の温度依存性は、基板表面における H 原子 の滞在時間や拡散距離と関係している。トンネル反応 によって反応(11)が進行するためには、H原子が基 板上に長く滞在する必要がある。10Kと20Kで比較 的多くH₂Oが生成されたのは、H原子が基板上で長 く滞在できたからである。10K と20K で H₂O/H₂O₂の 値が異なったのは、ともにH原子が基板上に滞在 し、拡散は遅いものの、相対的に20Kのほうが基板 上でH原子が速く動けるためであると考えられる。 その結果, H原子はより多くのH₂O₂と反応すること が可能になり、20K でのH₂O/H₂O₂が10K のそれより も大きくなったと考えられる。これに対して、30K, 40KではH原子の表面滞在時間は非常に短いため (<~1.7×10⁻⁵sec, Oba *et al.*, 2009), トンネル反 応による反応(11)の進行が制限され、その結果H2O 生成が少なくなったといえる。また、反応(9)の進行 に必要な活性化エネルギーは非常に小さい(0.4-1.4 kJ/mol, Walch et al., 1998) ため、O₂, Hの滞在時 間が短いにもかかわらず,30K以上の比較的高温で も反応が進行したと考えられる。

3.1.2. で示したように,固体 O₂への H 原子照射実 験ではアモルファス D₂O 氷は反応可能温度を上昇さ せた。一方,O₂-H 同時照射実験では,アモルファス D₂O 氷の有無にかかわらず,40K でも O₂からの H₂O 生成反応が進行した。さらに,一定 O₂/H 条件で基板 温度を変化させたときでも,H₂O/H₂O₂変化の傾向は アモルファス D₂O 氷の有無にかかわらず一致した (Fig. 11)。このように,O₂-H 同時照射実験では生 成物の H_2O/H_2O_2 に対するアモルファス D_2O 氷の触媒 的効果は明瞭ではない。しかし、固体 O_2 実験とは異 なり、 D_2O 氷がなくても基板温度40Kで反応(9)-(11) が進行したことは、 O_2 -H同時照射開始直後に生成さ れた微量の H_2O の触媒的効果によると考えることも できる。

3.2.2 生成された H₂O 氷の構造 H₂O 氷はその 構造によって IR スペクトルの形状が異なることが知 られている (たとえば, Hagen *et al.*, 1981)。それは 3400 cm⁻¹付近の OH 伸縮バンドで顕著であり, H₂O 氷の構造が結晶であるか, アモルファスであるかに よって, バンドの位置 (ピークの波数) や形状 (バン ド幅など) が変化する (Fig. 12 a)。O₂-H 同時照射実 験で生成された H₂O 氷 (Fig. 8 a) と Fig. 12 a を比 べると, 同時照射実験で生成された H₂O 氷はアモル ファスであることが明らかである。これは, 星間塵ア イスマントル中の H₂O 氷の天文観測結果とも一致す る (Smith *et al.*, 1989)。水蒸気を10K で蒸着させて 作製したアモルファス H₂O 氷では, 温度上昇ととも に, 不可逆的に OH 伸縮バンドの幅が狭くなると同 時にピーク波数が小さくなる事が報告されている

(Hagen et al., 1981)。このようなバンドの温度依存 性を考慮することにより、アモルファス氷が経験した 熱履歴を議論することができる。20K での同時照射 実験で生成された H₂O 氷 (Fig. 8 a) と, 20K で水蒸 気を蒸着させて作製したアモルファス H₂O 氷(Fig. 8c)のスペクトルを比較してみよう (Fig. 12b)。 ピーク位置を見ると、同時照射実験で生成された H₂O 氷がわずかに高温側にシフトしている。バンド幅を見 ると、同時照射実験で生成された H₂O 氷が低波数側 でわずかに広がっているが、これは H₂O₂ピークの重 なりによるものであろう。現時点ではまだ確定的なこ とは言えないが、両者のマイクロスコピックな構造に は大きな相違はないといえる。H原子の再結合によ るH₂生成に伴う生成熱や反応(9)-(11)の反応熱は数 百 kJ/mol のオーダーであり、生成された H₂O 氷表面 を局所的に加熱し、より高温の構造のアモルファス氷 に変化させることも考えられる。一方、水蒸気を蒸着 させてアモルファス氷を作製する時の凝縮熱は52.4 kJ/mol である。したがって、O₂-H 同時照射実験で生 成された H₂O 氷のマイクロスコピックな構造には反 応熱の影響はほとんどないと結論される。

基板温度20K で H₂O を0.4分子層/min で Al 基板上 に蒸着させた IR スペクトルには,3700 cm⁻¹付近に



Wave number (cm⁻¹)

Fig. 12 IR spectra of (a) amorphous (solid line) and crystalline (dotted line) H_2O ice deposited at 20K and 146K, respectively, and (b) amorphous H_2O ice made byvapor deposition at 20K (solid line) and the product of O_2 -H codeposition experiment under the conditions of $O_2/H = 0.002$ at 20K (dotted line).

小さな2つのピークが見られる (Fig. 13 a)。これらは アモルファス H₂O 氷中の H₂O 分子のうち,水素結合 をしていない H₂O 分子 (ダングリングボンド)の OH 伸縮に由来する (たとえば, Buch and Devlin, 1991)。氷結晶中では H₂O 分子は4配位をとりダング リングボンドはないが,結晶やアモルファス氷の表面 では配位数が小さくなり,ダングリングボンドが生じ る。アモルファス氷は多孔質で表面積が非常に大きい ため, IR スペクトルでの検出が可能になり,ダング リングボンドの密度はアモルファス H₂O 氷の多孔質 性を示すよい指標となる。10K で水蒸気を蒸着させ て作製したアモルファス H₂O 氷が120K 程度まで加 熱されると、ダングリングボンドが消失することが知



Fig. 13 IR spectra of (a) pure amorphous H₂O ice made by vapor deposition at 20K and (b) products of the codeposition experiments under the conditions of O₂/H=0.002 at 20K. Peaks with the number 2 and 3 in (a) indicate 2- and 3-coordinated OH-dangling bonds, respectively.

られている (Rowland and Devlin, 1991; Zondlo *et al.*, 1997)。また,アモルファス H₂O 氷のダングリン グボンドは,極低温であっても、200 keV のプロトン 照射 (Palumbo, 2006) や100 keV のアルゴンイオン 照射 (Raut *et al.*, 2007) によって消失する。これら はともに,アモルファス氷内部の多孔質構造の崩壊に よる。Fig. 13 b に示すように,O₂-H 同時照射実験 (20K) で生成された H₂O-H₂O₂混合氷 (H₂O/H₂O₂~ 5) には,ダングリングボンドに由来するピークは見 られなかった。これは,同時照射実験で生成された H₂O 氷が,基板表面での H₂O₂や H₂O 生成,そして H 原子の再結合による H₂分子生成に伴う反応熱を吸収 したことが主な原因となり,水蒸気を蒸着させて作製 したアモルファス H₂O 氷よりコンパクトな構造に なったためだと考えられる。

4. 分子雲環境への適用

分子雲の水素原子密度を1 cm⁻³と仮定すると、10⁴ 年、10⁵年間に照射される H 原子の総数はそれぞれ、 1.3×10^{16} , 1.3×10^{17} cm⁻²となる。本研究でのこれら の H 原子総数に対応する時間は、それぞれ1分、10分 である。分子雲の平均的な寿命(~10⁶年)を考慮す ると、分子雲での O₂からの H₂O 生成反応(反応(9)-(11))は非常に早く(分子雲の初期に)起こるとい える。また、実際の分子雲と比べて、本研究で用いた H 原子フラックスや O₂分子量ははるかに大きい。し かし、たとえそうであっても、本実験条件では O₂+ H+H という3体反応は起こりえず、反応経路に違い は見られないはずである。さらに、はるかに低い分子 雲での H 原子フラックスは、H 原子が H-H 再結合に よって H₂分子を生成する割合を低下させ、結果とし て H₂O 生成に有利に作用する。

実際の星間塵はAlではなく、ケイ酸塩や炭素質物 質で核が形成されている。Al とは異なる表面上での H₂O 生成反応は、Al 基板上での反応とは反応速度や 反応の温度依存性などが異なる可能性がある。これ は、O₂分子やH原子と表面物質との結合エネルギー の違いや、表面の形状の違いが原因として考えられ る。たとえば、O₂分子と炭素間の結合エネルギーは O₂分子とH₂O間のそれよりも大きく(Cuppen and Herbst, 2007), O₂分子は H₂O 氷上よりも炭素質物質 上でより高温まで滞在できる。また、表面の形状の違 いに関して、Al 基板やケイ酸塩、炭素質物質表面の ミクロスコピックな構造については明らかではない。 しかし, 氷表面の場合, より起伏に富むアモルファス 氷表面での反応のほうが,結晶氷上での反応よりも, 実効的反応速度定数が大きくなるので(Hidaka et al., 2008), Al 基板上とケイ酸塩や炭素質物質表面上では 反応速度が異なる可能性がある。

H₂Oの生成メカニズムと同様に,分子雲に存在するH₂O水の構造も興味がもたれている。分子雲に存在するH₂Oの構造はアモルファスであることが知られている(Smith *et al.*, 1989)。しかし,これまでにそのIRスペクトルには、ダングリングボンドに由来するピークは見つかっていない(Keane *et al.*, 2001)。その原因としては、アモルファス氷生成時からダングリングボンドがなかった(コンパクトな構造であった)、アモルファス氷生成時は多孔質であったがその後の宇宙線照射でダングリングボンドが消失し

た (たとえば, Palumbo, 2006; Raut *et al.*, 2007), などの可能性が指摘されていた。しかし,前者に関し ては,これまで実験的な裏付けが全くなかった。本研 究結果から,分子雲のアモルファス氷は,生成時から コンパクトな構造でありダングリングボンドは始めか らなかったと結論される。

星間分子には重水素(D)濃集がみられる分子も多 く,分子種によってその程度は異なるが,宇宙存在度 (D/H~1.5×10⁻⁵)より数桁高いD濃集を示すこと もある。Dが濃集している水も観測されており,原 始星 IRAS 16293で観測された HDO/H₂O 比は0.03と 非常に大きく,その重水素濃集過程が注目されている

(Parise *et al.*, 2005)。本研究で得られた $k_{\rm HI}/k_{\rm DI}$ =1, $k_{\rm H2}/{\rm kD}_2$ =8 (Table 2), さらにモデル計算によって予 想されている分子雲での D/H (<0.1, Roberts *et al.*, 2002)を考慮すると、10⁴から10⁵年程度で HDO/H₂O =0.03が実現可能である。また、本稿ではその詳細を 述べないが、星間塵アイスマントルに比較的多く存在 する CH₃OH や H₂CO に見られる重水素濃集は、CO への D 原子付加反応というよりはむしろ、星間塵表 面での H-D 交換反応が主要な経路であると明らかに されている (Nagaoka *et al.*, 2005, 2007)。一方、H₂O 氷に D 原子を照射しても H-D 交換は起こらない (Nagaoka *et al.*, 2005) ことから、分子雲の大きな HDO/H₂O 比は表面原子付加反応によって実現された と考えることもできる。

Table 1に示したように, H_2O は星間塵アイスマン トルの主要な分子であり様々な分子雲で観測されてい るが, H_2O_2 を観測した例はいまだにない。理論的に は, H_2O/H_2O_2 は30程度であると見積もられている

(Blake et al., 1987)。また,原始星 NGC 7538: IRS 9近傍の H₂O₂量は,H₂O₂量の上限値が推定されただ けであるが,H₄O/H₂O₂比で20以上である(Boudin et al., 1998)。これらの推定で得られた大きな H₂O/H₂O₂ 比に対し,本研究の O₂-H同時照射実験で得られた H₂ O/H₂O₂比はかなり小さい(0.1-5.3)。Fig. 10の結果を 用いてより小さな O₂/H (~1×10⁻⁴)まで外挿する と,そのときに期待される生成物の H₂O/H₂O₂比は15 から30程度になる(Fig. 10)。しかし,実際の分子雲 では,反応(8)に示したように表面に入射した2個の O 原子が反応して O₂分子が作られ,それが次々に入 射してくる H 原子と反応して反応(9)-(11)が進行す る。一方,表面に入射した O 原子のうちどのくらい の割合の原子が O₂分子になるかは不確定性が大き い。また,表面に入射する O 原子/H 原子の比は, 分子雲の進化とともに大きく変化することが予想され 観測値もないので,推定が困難である。したがって, 現時点では,実験結果との比較は時期尚早であろう。 今後,分子雲の H_2O_2 量の観測データが増え,さらに, 実験的には,反応(5)と(7)に関する反応速度等のデー タを出すことにより,分子雲での H_2O 生成機構に対 する 反応(8)~(11)と反応(5)と(7)の寄与および H_2O_2 存在量が明らかになるであろう。

謝 辞

本論文を執筆する機会を与えてくださった,北海道 大学の圦本尚義先生にお礼申し上げます。本稿に対 し,有益なコメントを頂いた奥地拓生氏と匿名差読者 の方に感謝いたします。また,本研究で用いた実験装 置を開発するにあたり,北海道大学低温科学研究所技 術部の新堀邦夫,中坪俊一,石井弘道,藤田和之の各 氏に大変お世話になりました。この場を借りてお礼申 し上げます。本研究を行うにあたり,日本学術振興会 からの科学研究費補助金の一部を使用した。

文 献

- Acharyya, K., Fuchs, G. W., Fraser, H. J., van Dishoeck, E. F. and Linnartz, H. (2007) Desorption of CO and O₂ interstellar ice analogs. Astronomy and Astrophysics 466, 1005–1012.
- Allamandola, L. J., Sandford, S. A. and Valero, G. J. (1988) Photochemical and thermal evolution of interstellar/precometary ice analogs. *Icarus* 76, 225–252.
- Bernstein, M. P., Sandford, S. A., Allamandola, L. J. and Chang, S. (1995) Organic compounds produced by photolysis of realistic interstellar and cometary ice analogs containing methanol. *The Astrophysical Journal* **454**, 327–344.
- Blake, G. A., Sutton, E. C., Masson, C. R. and Phillips, T. G. (1987) Molecular abundances in OMC-1: The chemical composition of interstellar molecular clouds and the influence of massive star formation. *The Astrophysical Journal* 315, 621–645.
- Boudin, N., Schutte, W. A. and Greenberg, J. M. (1998) Constraints on the abundances of various molecules in interstellar ice: laboratory

studies and astrophysical implications. Astronomy and Astrophysics **331**, 749–759.

- Buch, V. and Devlin, J. P. (1991) Spectra of dangling OH bonds in amorphous ice: Assignment to 2and 3-coorinated surface molecules. *Journal of Chemical Physics* 94, 4091–4092.
- Cuppen, H. M. and Herbst, E. (2007) Simulation of the formation and morphology of ice mantles on interstellar grains. *The Astrophysical Journal* 668, 294–309.
- d'Hendecourt, L. B., Allamandola, L. J. and Greenberg, J. M. (1985) Time dependent chemistry in dense molecular clouds I. Grain surface reactions, gas/grain interactions and infrared spectroscopy. Astronomy and Astrophysics 152, 130-150.
- Dunning, Jr., T. H., Walch, S. P. and Goodgame, M. M. (1981) Theoretical characterization of the potential energy curve for hydrogen atom addition to molecular oxygen. *Journal of Chemical Physics* 74, 3482–3488.
- Genda, H. and Ikoma, M. (2008) Origin of the ocean on the Earth: Early evolution of water D/H in a hydrogen-rich atmosphere. *Icarus* **194**, 42–52.
- Gibb, E. L., Whittet, D. C. B., Boogert, A. C. A. and Tielens, A. G. G. M. (2004) Interstellar ice: The infrared space observatory legacy. The Astrophysical Journal Supplement Series 151, 35–73.
- Greenberg, J. M. (1998) Making a comet nucleus. Astronomy and Astrophysics **330**, 375–380.
- Hagen, W., Tielens, A. G. G. N. and Greenberg, J. M. (1981) The infrared spectra of amorphous solid water and ice Ic between 10 and 140 K. *Chemical Physics* 56, 367–379.
- Hasegawa, T. I., Herbst, E. and Leung, C. M. (1992)
 Models of gas-grain chemistry in dense interstellar clouds with complex organic molecules. *The Astrophysical Journal Supplement Series* 82, 167–195.
- Hidaka, H., Watanabe, N., Shiraki, T., Nagaoka, A. and Kouchi, A. (2004) Conversion of H₂CO to CH₃OH by reactions of cold atomic hydrogen on ice surfaces below 20 K. *The Astrophysical Journal* **614**, 1124–1131.

- Hidaka, H., Kouchi, A. and Watanabe, N. (2007) Temperature, composition, and hydrogen isotope effect in the hydrogenation of CO on amorphous ice surface at 10-20 K. *Journal of Chemi*cal Physics **126**, 204707.
- Hidaka, H., Miyauchi, N., Kouchi, A. and Watanabe, N. (2008) Structural effects of ice grain surfaces on the hydrogenation of CO at low temperatures. *Chemical Physics Letters* 456, 36–40.
- Hiraoka, K., Miyagoshi, T., Takayama, T., Yamamoto, K. and Kihara, Y. (1998) Gas-grain processes for the formation of CH₄ and H₂O: Reactions of H atoms with C, O, and CO in the solid phase at 12 K. *The Astrophysical Journal* 498, 710–715.
- 生駒大洋, 玄田英典(2007)地球の海水の起源.地 学雑誌, **116**, 196-210.
- Ioppolo, S., Cuppen, H. M., Romanzin, C., van Dishoeck, E. F. and Linnartz, H. (2008) Laboratory evidence for efficient water formation in interstellar ices. *The Astrophysical Journal* 686, 1474–1479.
- Keane, J. V., Tielens, A. G. G. M., Boogert, A. C. A., Schutte, W. A. and Whittet, D. C. B. (2001) Ice absorption features in the 5-8 mm region toward embedded protostars. Astronomy and Astrophysics 376, 254–270.
- Kouchi, A., Yamamoto, T., Kozasa, T., Kuroda, T. and Greenberg, J. M. (1994) Conditions for condensation and preservation of amorphous ice and crystallinity of astrophysical ices. Astronomy and Astrophysics 290, 1009–1018.
- Koussa, H., Bahri, M., Jaidane, N. and Ben Lakhdar, Z. (2006) Kinetic study of the reaction H₂O₂+H→H₂O+OH by ab initio and density functional theory calculations. Journal of Molecular Structure: *THEOCHEM* 770, 149–156.
- Matsui, T. and Abe, Y. (1986) Evolution of an impact-induced atmosphere and magma ocean on the accreting Earth. *Nature* **319**, 303–305.
- Miyauchi, N., Hidaka, H., Chigai, T., Nagaoka, A., Watanabe, N. and Kouchi, A. (2008) Formation of hydrogen peroxide and water from the reaction of cold hydrogen atoms with solid oxygen at

10 K. Chemical Physics Letters 456, 27-30.

- Morbidelli, A., Chambers, J., Lunine, J. I., Petit, J. M., Robert, F., Valsecchi, G. B. and Cyr, K. E. (2000) Source regions and time scales for the delivery of water to the Earth. *Meteoritics and Planetary Science* 35, 1309–1320.
- Nagaoka, A., Watanabe, N. and Kouchi, A. (2005) H-D substitution in interstellar solid methanol: A key route for D enrichment. *The Astrophysical Journal* 624, L 29–L 32.
- Nagaoka, A., Watanabe, N. and Kouchi, A. (2007) Effective rate constants for the surface reaction between solid methanol and deuterium atoms at 10 K. Journal of Chemical Physics 111, 3016 -3028.
- Oba, Y., Miyauchi, N., Chigai, T., Hidaka, H., Watanabe, N. and Kouchi, A. (2009) Formation of amorphous H₂O ice by codeposition of hydrogen atoms with oxygen molecules on grain surfaces. *The Astrophysical Journal* **701**, 464–470.
- Palumbo, M. E. (2006) Formation of compact solid water after ion irradiation at 15 K. Astronomy and Astrophysics 453, 903–909.
- Parise, B., Caux, E., Castets, A., Ceccarelli, C., Loinard, L., Tielens, A. G. G. M., Bacmann, A., Cazaux, S., Comito, C., Helmich, F., Kahane, C., Schilke, P., van Dishoeck, E., Wakelam, V. and Walters, A. (2005) HDO abundance in the envelope of the solar-type protostar IRAS 16293-2422. Astronomy and Astrophysics 431, 547-554.
- Raut, U., Teolis, B. D., Loeffler, M. J., Vidal, R. A., Fama, M. and Baragiola, R. A. (2007) Compaction of microporous amorphous solid water by ion irradiation. *Journal of Chemical Physics* 126, 244511-1–244511-5.
- Roberts, H., Herbst, E. and Millar, T. J. (2002) The importance of new rate coefficients for deuterium fractionation reactions in interstellar chemistry. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* **336**, 283–290.
- Rowland, B. and Devlin, J. P. (1991) Spectra of dangling OH groups at ice cluster surfaces and within pores of amorphous ice. *Journal of*

chemical Physics 94, 812–813.

- Schiff, H. I. (1973) In: *Physics and chemistry of upper atmospheres*, B. M. McCormac ed. Reidel, Dordrecht, pp. 85.
- Smith, R. G., Sellgren, K. and Tokunaga, A. T. (1989) Absorption features in the 3 micron spectra of protostars. *The Astrophysical Journal* 344, 413–426.
- Takano, Y., Ohashi, A., Kaneko, T. and Kobayashi,
 K. (2004) Abiotic synthesis of high-molecular weight organics from an inorganic gas mixture of carbon monoxide, ammonia, and water by 3 MeV proton irradiation. *Applied Physics Letters* 84, 1410–1412.
- Tielens, A. G. G. M. and Hagen, W. (1982) Model calculations of the molecular composition of interstellar grain mantles. Astronomy and Astrophysics 114, 245–260.
- Tielens, A. G. G. M. (2006) In: The physics and chemistry of the interstellar medium. Cambridge University Press, Cambridge, pp. 495.
- Walch, S. P., Rohlfing, C. M., Melius, C. F. and Bauschlicher, Jr. C. W. (1998) Theoretical characterization of the minimum energy path for the reaction H+O₂→HO₂→HO+O. Journal of Chemical Physics 88, 6273–6281.
- Watanabe, N. and Kouchi, A. (2002) Efficient formation of formaldehyde and methanol by the addition of hydrogen atoms to CO in H₂O-CO ice at 10 K. *The Astrophysical Journal* 571, L173– L176.
- Watanabe, N. and Kouchi, A. (2008) Ice surface reactions: A key to chemical evolution in space. *Progress in Surface Science* 83, 439–489.
- Watanabe, N., Shiraki, T. and Kouchi, A. (2003) The

dependence of H₂CO and CH₃OH formation on the temperature and thickness of H₂O-CO ice during the successive hydrogenation of CO. *The Astrophysical Journal* **588**, L 121–L 124.

- Watanabe, N., Mouri, O., Nagaoka, A., Chigai, T. and Kouchi, A. (2007) Laboratory simulation of competition between hydrogenation and photolysis in the chemical evolution of H₂O-CO ice mixtures. *The Astrophysical Journal* 668, 1001 -1011.
- Watanabe, N., Nagaoka, A., Shiraki, T. and Kouchi, A. (2004) Hydrogenation of CO on pure solid CO and H₂O-CO mixed ice. *The Astrophysical Journal* **616**, 638–643.
- Watanabe, N., Nagaoka, A., Hidaka, H., Shiraki, T., Chigai, T. and Kouchi, A. (2006) Dependence of the effective rate constants for the hydrogenation of CO on the temperature and composition of the surface. *Planetary and Space Science* 54, 1107–1114.
- 渡部直樹,香内晃,毛利織絵,長岡明宏,日高宏
 (2007)アモルファス氷宇宙塵:宇宙における
 化学進化の舞台,真空,50,282-290.
- Woon, D. E. (2002) Modeling gas-grain chemistry with quantum chemical cluster calculations. I. Heterogeneous hydrogenation of CO and H₂CO on icy grain mantles. *The Astrophysical Journal* 569, 541–548.
- Zondlo, M. A., Onasch, T. B., Warshawsky, M. S., Tolbert, M. A., Mallick, G., Arentz, P. and Robinson, M. S. (1997) Experimental studies of vapor-deposited water-ice films using grazingangle FTIR-reflection absorption spectroscopy. *Journal of Physical Cemistry B* 101, 10887– 10895.