

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年5月17日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2010～2012

課題番号：22340157

研究課題名（和文） アモルファス氷の表面構造解析：低温表面原子反応における触媒の効果の実体解明

研究課題名（英文） Observation of surface structure of amorphous ice and role of amorphous ice in surface atomic reactions at low temperatures

研究代表者

香内 晃 (KOUCHI AKIRA)

北海道大学・低温科学研究所・教授

研究者番号：60161866

研究成果の概要（和文）：超高真空原子間力顕微鏡の試料冷却装置ならびに水蒸気を導入するためのガス導入系を作製した。これにより、低温の金属基板上にアモルファス氷を蒸着法で作製し、表面構造を原子分解能で観察できるシステムが完成した。蒸着法で作製したアモルファス氷の表面構造の直接観察に初めて成功し、アモルファス氷が非常にポーラスであることが分かり、触媒の効果を与える一因になっていることが明らかになった。

研究成果の概要（英文）： An ultrahigh vacuum low temperature atomic force microscope for *in-situ* deposition of amorphous ice and for observation of ice surface has been developed. We have succeeded to observe the surface structure of amorphous ice and found that the surface of amorphous ice is very porous. This might cause the catalytic properties of amorphous ice in surface atomic reactions.

交付決定額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|------------|-----------|------------|
| 2010年度 | 9,500,000 | 2,850,000 | 12,350,000 |
| 2011年度 | 3,700,000 | 1,110,000 | 4,810,000 |
| 2012年度 | 1,900,000 | 570,000 | 2,470,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 15,100,000 | 4,530,000 | 19,630,000 |

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：地球惑星科学 / 岩石・鉱物・鉱床学

キーワード：アモルファス氷・原子間力顕微鏡・表面構造・低温・表面原子反応・水分子

1. 研究開始当初の背景

星間分子雲（温度が 10 K 程）には、 H_2O を主成分とし他の分子（ CO 、 CO_2 、 H_2CO 、 CH_3OH 、 NH_3 など）を含むアモルファス氷からなる微粒子が存在している。これらの分子のうち CO は気相反応で生成されるが、星間分子として最も多量に存在する H_2 をはじめ、 H_2O 、 CO_2 、 H_2CO 、 CH_3OH 、 NH_3 など主要な固相分子は低温の固体微粒子表面における原子結合反応によって生成される。しかし、星間塵表面反応はその重要性にもかかわらず、実

験的にはほとんど解明されていなかった。私たちは、分子雲でおこる分子進化に対する星間塵表面反応の寄与を明らかにするために、極低温表面反応実験装置を開発し、主要表面原子反応を実験的に研究してきた。その結果、(i) 10K という極低温にもかかわらず反応が実際に量子力学的なトンネル反応で起こること、(ii) アモルファス氷が下地として存在すると、反応速度が大きくなりかつ反応上限温度が上昇すること、を見出した。このアモルファス氷の触媒的效果の実態を解明する

ためには、まず、アモルファス氷の表面構造を調べることが必須である。

2. 研究の目的

星間分子雲で起こっている表面原子反応による分子生成は、下地（基板）であるアモルファス氷の存在によって、反応速度が大きくなることが明らかになっている。しかし、アモルファス氷の表面構造は全く明らかになっておらず、その構造解明が急がれる。本研究計画では、超高真空原子間力顕微鏡の試料冷却装置ならびに水蒸気導入のためのガス導入系を開発し、超高真空容器内でアモルファス氷を蒸着法で作製し、その表面構造を観察する。これをもとに、極低温表面原子反応においてアモルファス氷が持つ触媒的効果の実体を解明する。

3. 研究の方法

現有の超高真空原子間力顕微鏡の試料ホルダーを、液体ヘリウムを用いて 10 K まで冷却する装置を作製する。また、水蒸気を超高真空容器中に導入するガス導入系を作製する。それを用いて、超高真空原子間力顕微鏡中でアモルファス氷を作製し、その表面構造を観察する。

4. 研究成果

(1) 極低温超高真空原子間力顕微鏡の開発

図 1 に液体ヘリウムを用いる冷却装置（アルミ箔で覆われた部分）を取り付けた極低温超高真空原子間力顕微鏡の全景を示す。液体ヘリウムタンクの先端からは、振動を除去するために厚さ 50 μm 、幅 5 mm、長さ 30 mm の銀箔 20 枚を重ねたものを試料ホルダーに取り付けた。これで、試料の 30 K までの冷却が可能になった。

図 2 にガス混合系を示す。ガラス製の水容器（下側に水が入り、上側には水蒸気が入っている）から水蒸気を 10 Torr 程度サンプリングし、バリアブルリークバルブを通して超高真空中に水蒸気を導入する。バリアブルリークバルブの先には、水蒸気の導入法（通常の細いパイプ、キャピラリープレート、バックグラウンド導入）を選択できるように 3 個のバルブがついている。ガス導入前はフレキシブルチューブで排気用のターボ分子ポンプに接続されているが、観察時は振動を除くため、フレキシブルチューブを切り離す。



図 1 極低温超高真空原子間力顕微鏡



図 2 水蒸気導入系

(2) アモルファス氷の表面構造観察

図 3 に室温で観察した Si(111)の原子間力顕微鏡写真を示す。7x7 構造が明瞭に観察され、原子分解能が達成されていることが分かる。図 4 には、104 K でサファイヤ(0001)上に成長したアモルファス氷の写真を示す。104 K という高い温度にもかかわらずアモルファス氷がポーラスな構造をしていることが一目瞭然である。1980 年代後半から、種々の物性測定（表面積、熱伝導率、拡散係数など）により、「アモルファス氷はポーラスであろう」と想像されてきたが、直接観察の成功は今回が初めてであり、これまでの想像を直接確認する画期的な成果だと言える。また、「10-77 K で作製されたアモルファス氷はポーラスであるが、それ以上の温度になると垂直化されてポーラスでなくなる」とも考えられてきたが、104 K でも依然としてポーラスであることも示された。今後、様々な温度や作製条件でアモルファス氷を作製して、表面構造の観察を継続していきたい。

表面原子反応実験で示されたアモルファス氷の持つ触媒的性質の一因として今回示されたポーラスな構造が大きな役割を果たしていることが分かる。アモルファス氷がある時、表面反応の上限温度を上げることや反

応速度が大きくなる原因として以下のことが考えられる。アモルファス氷がマクロに見てポーラスなため、(i) 表面に吸着する水素原子数の増加、(ii) 高温になって脱離する水素原子の再トラップ、(iii) 水素原子を深く吸着するサイト数の増加、等が考えられるが、詳細は今後の研究で明らかにしていきたい。

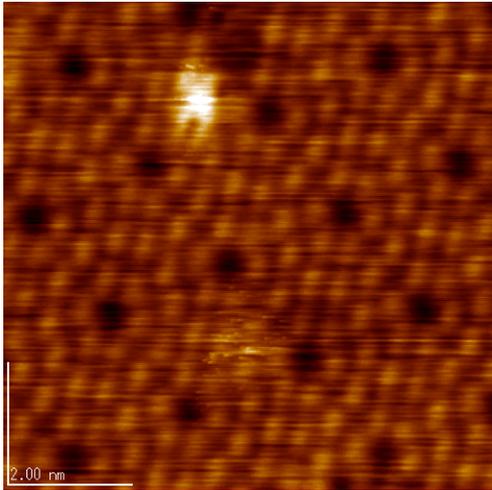


図3 Si(111)の原子間力顕微鏡像

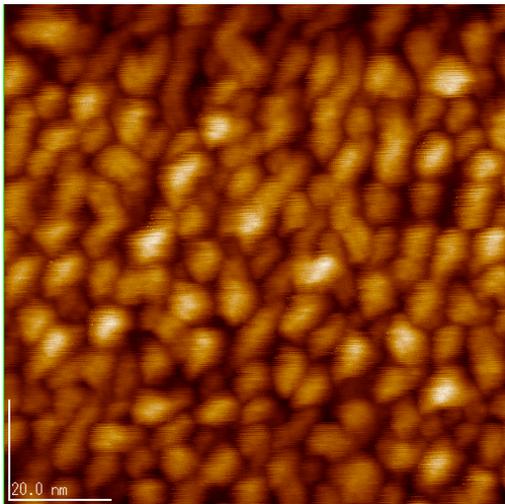


図4 104 K でサファイヤ(0001)上に成長したアモルファス氷

液体ヘリウム冷却装置の作製時には、液体ヘリウムを用いて冷却温度のテストを行うことができた。しかし、その後、世界的なヘリウム不足のため、液体ヘリウムを購入することができず、アモルファス氷の観察は液体窒素を用いて行わざるを得なかった。今後、液体ヘリウムの入手が可能になった時点で10-100 K の温度領域での観察を行う。

(3) 反応速度定数の測定

これまで私たちが測定してきた表面原子反応の反応速度定数は真の反応速度定数(k)ではなく、実効的な反応速度定数(k_{eff})であった： $k_{\text{eff}} = k \cdot n_{\text{H}}$ 、ここで、 n_{H} は表面の水素原子数密度。その理由は、 k を直接測定することができず、 $k \cdot n_{\text{H}}$ しか測定できなかったからである。今回の研究で、水素原子および重水素原子の表面数密度の測定に成功し、10年来の懸案であった真の反応速度 k を導出することにつながった。また、水素原子および重水素原子のアモルファス氷表面での拡散の活性化エネルギーの測定にも成功した。それによると、アモルファス氷表面は、拡散の活性化エネルギーの異なる表面サイトがあることが分かった： $<18, 22, >30$ meV。なお、この拡散の活性化エネルギーは、水素原子でも重水素原子でもほぼ同一の値をとることから、アモルファス氷表面での水素原子の拡散はトンネル拡散ではなく、アレニウス式に従う熱的拡散であることも分かった。

今後は、拡散係数の測定と表面構造の観察結果を比較して議論を展開していきたい。それをもとに、氷星間塵上で起こる表面原子反応の全容を解明していきたい(図5)。

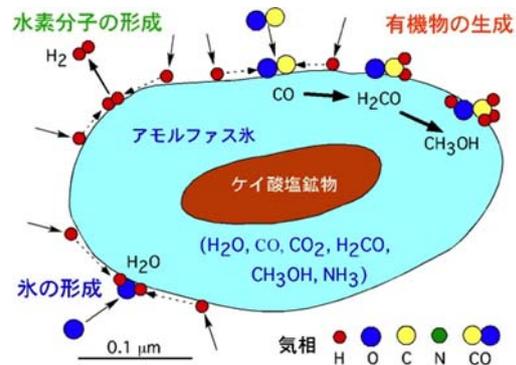


図5 氷星間塵上での表面原子反応

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計8件)

すべて査読あり

1. Y. Oba, N. Watanabe, T. Hama, K. Kuwahata, H. Hidaka, A. Kouchi (2012) Water formation through a quantum tunneling surface reaction, OH + H₂, at 10 K, *Astrophys. J.*, 749(1), 67 (12p), DOI: 10.1088/0004-637 X/749/1/67
2. T. Hama, K. Kuwahata, N. Watanabe, A. Kouchi, Y. Kimura, T. Chigai, V. Pirronello

- (2012) The mechanism of surface diffusion of H and D atoms on amorphous solid water: Existence of various potential sites, **Astrophys. J.**, 757(2), 185 (12pp) DOI:10.1088/0004-63 X/757/2/185
3. 渡部直樹, 香内晃, 羽馬哲也, 日高宏, 大場康弘, 千貝健 (2012) 星間分子雲での微粒子表面における水素の化学物理過程, **表面科学**, 33(12), 662-668, DOI: 10.1380/jsssj.33.662
 4. H. Hidaka, M. Watanabe, A. Kouchi, N. Watanabe (2011) FTIR study of ammonia formation via the successive hydrogenation of N atoms trapped in a solid N₂ matrix at low temperatures, **Phys. Chem. Chem. Phys.**, 13, 35, 15798-15802, DOI: 10.1039/c1cp20645a
 5. Y. Oba, N. Watanabe, A. Kouchi, T. Hama, V. Pirronello (2011) Experimental studies of surface reactions among OH radicals that yield H₂O and CO₂ at 40-60 K, **Phys. Chem. Chem. Phys.**, 13, 35, 15792-15797, DOI: 10.1039/c1cp20596j
 6. T. Hama, N. Watanabe, A. Kouchi, M. Yokoyama (2011) Spin temperature of water molecules desorbed from the surfaces of amorphous solid water, vapor-deposited and produced from photolysis of a CH₄/O₂ solid mixture, **Astrophys. J. Lett.**, 738, 1, L15(5p), DOI: 10.1088/2041-8205/738/1/L15
 7. 大場康弘, 渡部直樹, 香内晃, 羽馬哲也, ピロネロ バレリオ (2011) 星間分子雲における二酸化炭素生成に関する実験的研究, **地球化学**, 45, 213-226, URL: http://ci.nii.ac.jp/vol_issue/nels/AN00141280/ISS0000477010_ja.html
 8. Y. Oba, N. Watanabe, A. Kouchi, T. Hama, V. Pirronello (2010) Formation of carbonic acid (H₂CO₃) by surface reactions of non-energetic OH radicals with CO molecules at low temperatures, **Astrophys. J.**, 722, 1598-1606, DOI:10.1088/0004-637X/722/2/1598

[学会発表] (計 47 件)

1. Y. Oba (2013) Formation of H₂O Ice on Cold Interstellar Grains: Reaction Kinetics and the Structure of Ice, Workshop on Ice and Water Films, May 7, Seoul National University, (South Korea), Invited
2. A. Kouchi (2013) Development of an ultrahigh vacuum low temperature transmission electron microscope for *in situ* observation of ice, First Workshop on Experimental Laboratory Astrophysics, February 26, Sheraton Kauai, Hawaii(USA)

3. T. Hama (2013) Experimental measurements of nuclear-spin temperature of thermally desorbed water molecules from ice, First Workshop on Experimental Laboratory Astrophysics, February 26, Sheraton Kauai, Hawaii(USA)
4. N. Watanabe (2013) Physics and chemistry of hydrogen on cosmic dust: diffusion, spin temperatures, and water formation, First Workshop on Experimental Laboratory Astrophysics, February 27, Sheraton Kauai, Hawaii(USA), Invited
5. Y. Oba (2013) Hydrogen isotopic fractionation of solid methylamine through atomic-surface reactions at 10K, First Workshop on Experimental Laboratory Astrophysics, February 26, Sheraton Kauai, Hawaii(USA)
6. 香内 晃(2012) 氷の構造・電子状態解析のための極低温超高真空透過型電子顕微鏡の開発, 低温科学研究所萌芽研究「氷の物理と化学研究の新展開」共同研究集会「H₂Oを科学する・2012」, 12月7日, 北海道大学

[その他]

ホームページ等

<http://www.lowtem.hokudai.ac.jp/astro/index.html>

6. 研究組織

(1)研究代表者

香内 晃 (KOUCHI AKIRA)
北海道大学・低温科学研究所・教授
研究者番号：60161866

(2)研究分担者

渡部 直樹 (WATANABE NAOKI)
北海道大学・低温科学研究所・教授
研究者番号：50271531

日高 宏 (HIDAKA HIROSHI)
北海道大学・低温科学研究所・助教
研究者番号：00400010