

# 氷表面の「ダングリングOH」による 赤外吸収線の吸収断面積測定実験

羽馬 哲也<sup>1</sup>・長澤 拓海<sup>2</sup>・佐藤 玲央<sup>3</sup>・  
長谷川 健<sup>4</sup>・沼舘 直樹<sup>5</sup>



羽馬

〈<sup>1-5</sup> 東京大学大学院 総合文化研究科 先進科学研究機構／同研究科 広域科学専攻 〒153-8902 東京都目黒区駒場 3-8-1〉  
e-mail: <sup>1</sup>hamatetsuya@g.ecc.u-tokyo.ac.jp

星間物質（星間分子や星間塵など）の観測から得られた吸収線（ピーク）の強度から、その物質の存在量を知るためには、そのピークの光吸収の強さを表す「吸収断面積」がわかっていなければならない。多くの星間物質の吸収断面積については、長年にわたる室内実験の積み重ねにより明らかになっているが、未だに吸収断面積が不明なピークも数多い。その1つが氷表面の水分子の「ダングリングOH」による  $3696\text{ cm}^{-1}$  ( $2.7\text{ }\mu\text{m}$ ) のピークである。本稿では「赤外多角入射分解分光法」という新しい赤外分光法を用いることでダングリングOHの吸収断面積の測定に成功した実験研究について紹介する。結果として、氷表面のダングリングOHは氷内部よりおよそ20倍も小さい吸収断面積を持つことが明らかになった。本成果により今後ジェイムズ・ウェッブ宇宙望遠鏡などによりダングリングOHが観測できれば、宇宙の氷の表面構造について定量的な理解が得られるであろう。

## 1. はじめに

2021年は新たに約40種の星間分子が発見された“豊作”の年であったようだ[1]。これまでに見つかった分子の合計がおよそ250種類であることを考えると、1年間で40種類というのがいかに大きな数字であるかが想像できる。これら新しい分子はおもに電波観測（気相の星間分子の回転遷移）により発見されている。近年の電波電文学の進歩は目覚ましく、今後も新しい分子が発見されるであろう。

さらに昨年12月25日には赤外線観測の次世代宇宙望遠鏡「ジェイムズ・ウェッブ宇宙望遠鏡（James Webb Space Telescope, 以下JWST）」が打ちあがった。赤外光は星間分子の振動遷移による吸収や発光の波長領域に対応し、気相分子だけでなく星間塵（大きさ  $0.1\text{ }\mu\text{m}$  ほどの鉱物や炭素質

物質でできた微粒子）と呼ばれる固相分子についての情報も得ることができる[2]。星間塵は惑星系の材料物質となるため、今後JWSTによって星間塵の構造、ひいては星・惑星系の形成について理解が大きく進むことが期待される。

## 2. 氷表面のダングリングOH

星や惑星系形成の舞台となる星間分子雲や原始惑星系円盤の外縁部は、星間空間のなかでも低温な領域でありその温度はおよそ10 Kまで下がる。これらの低温領域において星間塵は、その表面をアモルファス（非晶質、結晶のような長距離秩序構造を持たない状態）の氷 ( $\text{H}_2\text{O}$ )、一酸化炭素 ( $\text{CO}$ )、二酸化炭素 ( $\text{CO}_2$ )、アンモニア ( $\text{NH}_3$ )、メタン ( $\text{CH}_4$ )、ホルムアルデヒド ( $\text{H}_2\text{CO}$ )、メタノール ( $\text{CH}_3\text{OH}$ )、ギ酸 ( $\text{HCOOH}$ ) などの固相分子で覆われおり、「氷星間塵」と呼ばれて

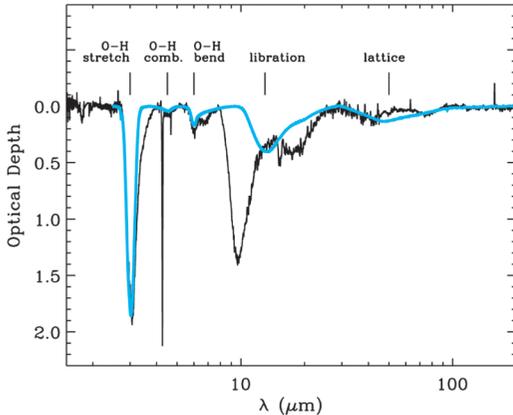


図1 低質量原始星天体 (Elias 29) の赤外スペクトル。縦軸は光学的深さ (optical depth)。薄い実線として重ねられているのは室内実験で測定した 10 K のアモルファス氷の赤外スペクトル。参考文献 [3] より引用。Credit: Boogert et al., A&A, 360, 683, 2000, reproduced with permission© ESO.

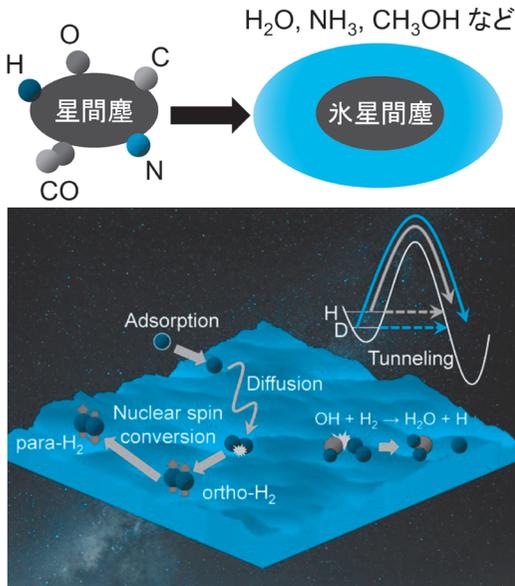


図2 (上図) 星間塵の表面反応のイメージ図。星間塵の表面は表面反応によりアモルファス氷を主成分とするさまざまな固相分子で覆われる。(下図) 星間塵の表面物理化学過程。参考文献 [4] より引用。Reprinted with permission from Hama and Watanabe, Chem. Rev. 2013, 113, 8783-8839. Copyright 2013 American Chemical Society.

表1 星間塵表面の固相分子 (氷) の組成 (H<sub>2</sub>O を 100 として規格化) [4].

	低質量原始星天体 (Elias 29)	彗星 (Hale-Bopp)
H <sub>2</sub> O	100	100
CO	5	20
CO <sub>2</sub>	20	20
CH <sub>4</sub>	<2	0.6
NH <sub>3</sub>	<7	0.6
H <sub>2</sub> CO	<2	0.1-1
CH <sub>3</sub> OH	<4	2
HCOOH	<0.09	0.05

いる (図1, 2と表1) [3]. これらの固相分子は COを除き星間塵の表面反応で生成したと考えられている (COは気相反応で生成する) (図2). これら固相分子の生成過程の詳細についてはこれまでの筆者や北海道大学低温科学研究所の研究グループによる解説記事を参照されたい [4-8].

星間塵を覆うアモルファス氷の構造はおもに赤外光によって観測研究が進められており、およそ 3.1 μm (波数にして 3600-3000 cm<sup>-1</sup>) あたりに氷内で4配位の水素結合ネットワークを形成した H<sub>2</sub>OのOH伸縮振動に由来する強い吸収線 (ピーク) が観測される (図1, 3). いっぽう、氷の赤外スペクトルには 2.7 μm (3696 cm<sup>-1</sup>) あたりにも非常に弱いピークが存在する (図3). このピークは「ダンゲリングOH」の伸縮振動に由来する。「ダンゲリングOH」とは氷の表面に存在する水素結合ネットワークが不十分な3配位のH<sub>2</sub>Oの自由OH基のことである (図3) [9]. ダングリングOHは氷の表面構造 (空孔率や比表面積) を反映しており [10], さらに氷表面の化学反応において触媒効果をもたらす (吸着や反応をおこす場となる) ことが知られている [11]. またダンゲリングOHは氷表面の物性 (摩擦など) とも関係していることが知られている [12]. そのため氷星間塵の表面にどれだけダンゲリングOHが存在するかを明らかにすることは、氷星間塵の表面反応ならびに惑星形成を引き起こす塵同士の衝突・凝集過程

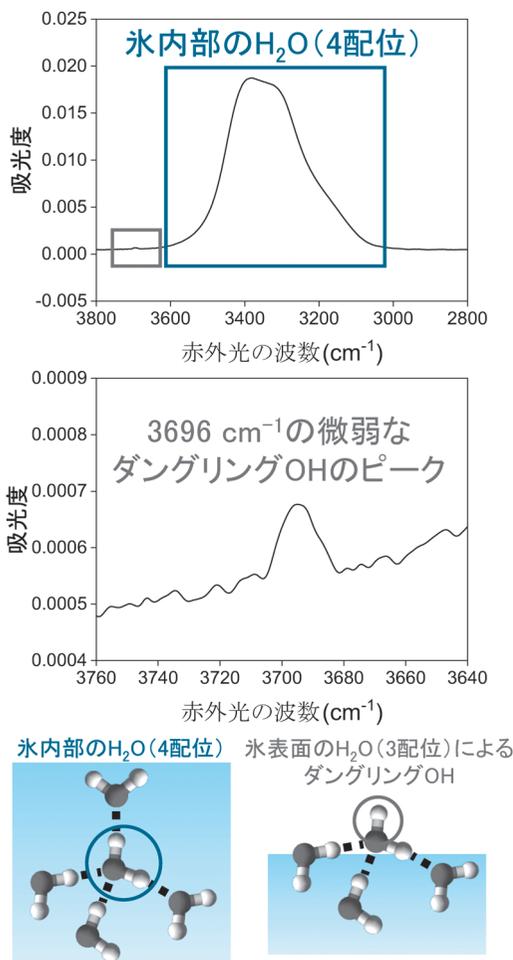


図3 90 Kのアモルファス氷の赤外スペクトル. (上図) 3600–3000  $\text{cm}^{-1}$ の幅広いピークは氷内部で4配位の水素結合ネットワークを形成した $\text{H}_2\text{O}$ に由来. (中図) 3696  $\text{cm}^{-1}$ の微弱なピークは氷表面の3配位の $\text{H}_2\text{O}$ が持つダンダリングOHに由来. (下図) 氷内部の4配位の $\text{H}_2\text{O}$ と氷表面の3配位の $\text{H}_2\text{O}$  (ダンダリングOH)の模式図.

について理解を深めるために極めて重要である.

### 3. 星間分子の存在量を知るために必要な吸収断面積

電波天文学や赤外線天文学では、観測から得た「星間物質の吸光度 (分子によって光がどの程度吸収されたかを示す無次元量)」と「観測に用いた光の波長に対する吸収断面積 (分子による電磁

波の吸収の効率を表す物理量)」から、星間物質の存在量 (柱密度) を求めることができる (詳細は4章で説明する). これまでに氷内部の4配位の $\text{H}_2\text{O}$ に由来する幅広いピーク (図3) や、そのほかの星間分子の吸収断面積については、幸い多くの研究がなされており、観測天文学で活用されている [13–15]. 表1は氷星間塵の化学組成について $\text{H}_2\text{O}$ の存在量を100として分子ごとにまとめたものであるが、このように各分子の存在量を定量できているのは、室内実験によって分子ごとに吸収スペクトルが測定され、分子固有の各吸収線について吸収断面積の測定が行われているためである (図1). このことから室内実験によって星間物質の研究を進めることがいかに重要であるかがわかる. しかし氷表面のダンダリングOHの吸収断面積については、追って4章で説明するがその測定が原理的に困難であり、発見から30年以上経つにもかかわらず未だに不明である.

この記事を書いている2022年現在、氷星間塵の赤外スペクトルからダンダリングOHは観測されていないが [16], 今後JWSTなどによる観測で検出される可能性はある. その際にもダンダリングOHの吸収断面積がわかっていれば、「氷表面に存在する $\text{H}_2\text{O}$ 」と「氷内の $\text{H}_2\text{O}$ 」の柱密度比が定量できるようになるため、宇宙の氷の表面構造について正確な理解が得られるようになる. またダンダリングOHの吸収断面積が天文学に限らず物理・化学の分野での氷や水の実験研究にとっても重要であるのはもちろんのことである [12].

筆者はこれまでに極低温な氷星間塵の表面物理化学過程を明らかにするために超高真空・極低温実験装置を開発し、アモルファス氷表面における水素原子の吸着と拡散 [17–20], 量子トンネル効果で進む表面反応 [7, 8, 21, 22], 水素分子 ( $\text{H}_2$ ) や $\text{H}_2\text{O}$ の核スピン転換 [23–27] などについて研究を進めてきた (図2). 本稿では、筆者が最近取り組んでいる「アモルファス氷表面のダンダリング

OHの吸収断面積の測定実験」について解説する[28].

#### 4. ダングリングOHの吸収断面積を得ることはできるか？

##### 4.1 ダングリングOHの柱密度を得る困難

以下では、まずなぜダングリングOHの吸収断面積を得ることが困難であるのか、その理由について解説する。赤外光を用いた分析(赤外分光法)は天文学に限らず、物理や化学でも広く用いられる。そのため似た意味を持つ複数の用語が存在するので、まず本稿で用いる用語の意味について整理する。

一般に、赤外光を含む吸収分光実験では物質による光吸収の程度を表す無次元量として「吸光度(A)」をよく用いる。波長 $\lambda$ の光における吸光度 $A$ とは、試料がない場合で測定した光の強度( $S^b$ : バックグラウンド測定)と試料がある場合で測定したときの光の強度( $S^s$ : サンプル測定)との比を常用対数で表した数値である(式(1))。

$$A = -\log_{10} \frac{S^s}{S^b} \quad (1)$$

吸光度 $A$ は試料の厚さ(あるいは測定容器の光路長) $d$  [cm]と試料の分子密度(濃度) $c$  [molecules  $\text{cm}^{-3}$ ]に比例すると仮定することが多く(この仮定の妥当性については4.2節と5章で吟味する)、 $A$ が $c$ に比例することをBeerの法則、 $d$ に比例することをLambertの法則と呼ぶ。また両者を合わせてBeer-Lambertの法則と呼ぶ(式(2))。

$$A = \epsilon cd = \frac{\sigma N}{\ln 10} = \frac{4\pi dk}{\lambda \ln 10} \quad (2)$$

ここで $\epsilon$  [molecules $^{-1}$   $\text{cm}^2$ ]を光の波長 $\lambda$ における吸光係数と呼ぶ。分子数についてモルを基本単位とする場合は、 $\epsilon$ にアボガドロ定数 $N_A$  [mol $^{-1}$ ]をかけたモル吸光係数 $N_A \epsilon$  [mol $^{-1}$   $\text{cm}^2$ ]を用いる。

また吸光度 $A$ の対数の底を自然対数とし、試料

内の分子数を $c$ と $d$ との積である柱密度 $cd = N$  [molecules  $\text{cm}^{-2}$ ]として表すことも多い。その場合、Beer-Lambertの法則は「試料の吸光度 $A$ は柱密度 $N$ に比例する」という意味になる。試料内の分子数を柱密度 $N$ として表現したときの係数 $\sigma$  [molecules $^{-1}$   $\text{cm}^2$ ]を波長 $\lambda$ の光における吸収断面積と呼ぶ。吸光係数 $\epsilon$ 、吸収断面積 $\sigma$ ともに面積の次元をもつことから両者は本質的に同じものである。天文学では吸収断面積と試料の柱密度の積である無次元量“ $\sigma N$ ”を「光学的深さ」と呼ぶ(図1)。式(2)の右辺は、Beer-Lambertの法則が成り立つ場合の吸光度 $A$ を電磁気学に基づいて表したもので、 $k$ は試料の複素屈折率( $n+ik$ )の虚部である。式(2)の右辺については次章4.2で議論する。

式(2)に基づく、未知の試料について吸収断面積 $\sigma$ を得るには、柱密度 $N$ が既知の試料を用意し吸光度 $A$ を測定すればよい。そのために実際の測定では、光路長 $d$ が定まった容器に濃度 $c$ が既知の試料を封入することで試料の柱密度 $N$ を定めることが多い(図4)。しかしダングリングOHの

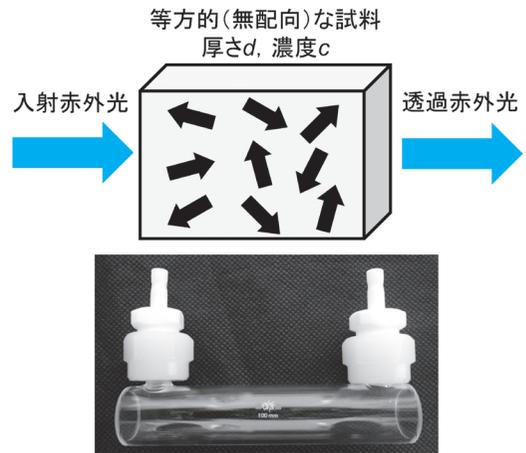


図4 (上図) Beer-Lambertの法則のイメージ。「界面の影響は無視する」、「試料内の分子は等方的(無配向)である」という2つの仮定が必要である。試料内の黒矢印は試料内の分子が等方的であることを示している。(下図) 光路100 mmの測定容器の写真。

場合、上述のやり方では氷試料全体の厚さ、つまり氷内の分子の柱密度を制御できるだけで、氷表面にのみ存在するダングリングOHの柱密度 $N$ を知ることはできない。このダングリングOHの柱密度を調べるための困難さが、吸収断面積を得るための大きな障害の1つになっている。

#### 4.2 薄膜試料測定における単純なBeer-Lambertの法則の破綻

ダングリングOHの吸収断面積を得るために立ち加えるもう1つの大きな問題は、室内実験で作製したアモルファス氷（氷星間塵の模擬物質）は通常厚さがナノメートルオーダーの薄膜試料であるため、式(2)で表されるような単純なBeer-Lambertの法則が成り立たないことである。薄膜試料について単純なBeer-Lambertの法則（式(2)）が成り立たないことはあまり知られていないように感じるが、最近の赤外分光法の教科書には説明があるので詳細はそちらを参照されたい[29-31]。以下では薄膜試料を測定する光学系と照らし合わせて説明する（図4, 5）。

まず式(2)の成立にはいくつかの仮定が必要である。1つ目は「光学界面の無視」である。上述したように実際の吸収スペクトル測定では、試料を保持するための容器が必要である。そのため測定の際には、光は試料だけでなく容器の2枚の窓板を透過する（図4）。しかし式(2)では容器／試料間といった光学界面を無視することで、試料の吸光度 $A$ は試料の吸収断面積 $\sigma$ のみに依存すると仮定する。このことを電磁気学に基づいて表現すると、試料の吸光度 $A$ は試料の複素屈折率 $(n+ik)$ の虚部 $k$ のみに依存し、容器（窓板）の光学的性質には依存しないと仮定する（式(2)）。実際の測定で光学界面の影響を無視できるほど小さくするには、試料の厚み $d$ が光の波長 $\lambda$ と同等あるいは長いことが必要である（ $d \geq \lambda$ ）。たとえば図4の測定容器の光路長は100 mmと赤外光の波長よりも十分に長いので、光学界面の影響はほぼ無視できる。

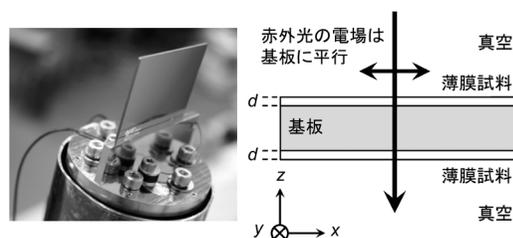


図5 (左図) アモルファス氷の赤外スペクトル測定に用いるシリコン基板（厚さ1 mm）の写真。（右図）基板上的ナノメートルオーダーの薄膜試料（厚さ $d$ ）に直線偏光の赤外光を垂直入射して赤外スペクトルを測定するイメージ図。

いっぽう、氷星間塵の実験には超高真空・極低温環境が必要であり、アモルファス氷は一般に蒸着法（ $H_2O$ のガスを低温基板に吹き付けること）によって基板上に作製される。図5の写真は東京大学の実験装置に組み込まれているシリコン基板（厚さ1 mm）である。低温基板上に蒸着法により作製されるアモルファス氷の厚みは、 $3.1 \mu\text{m}$ （ $3600\text{--}3000 \text{ cm}^{-1}$ ）の氷内の $H_2O$ によるピークの光吸収の飽和を防ぐために通常ナノメートルのオーダーである[13, 14]。このような赤外光の波長 $\lambda$ よりも薄い薄膜試料について測定する場合（ $d \ll \lambda$ ）、薄膜試料の光吸収は「真空／薄膜試料界面」と「薄膜試料／基板界面」における特殊な電場（真空や基板の屈折率の影響を受けた電場）によって引き起こされることが知られている[29-32]。結果として、薄膜試料の吸光度は単純なBeer-Lambertの法則（式(2)）では表すことができない。

基板上の薄膜試料（厚さ $d$ ）の吸光度については幸い既に電磁気学的に解析解が求められており[33]、図5のような両面蒸着の5層系（真空／薄膜試料／基板／薄膜試料／真空）において直線偏光の赤外光を垂直入射した場合（垂直透過法）の吸光度 $A_{\text{thin}}^{\theta=0}$ は以下のように表される。

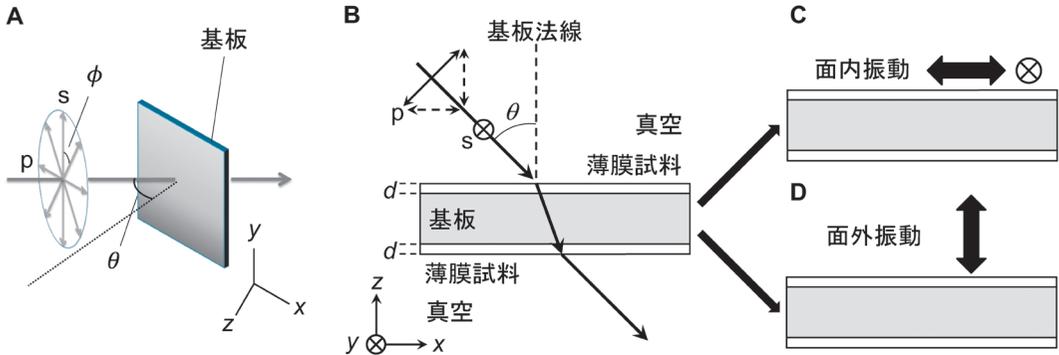


図6 赤外MAIRS法のイメージ図。(A図) 赤外光の入射角 $\theta$ と偏光角 $\phi$ の定義。(B図)  $\theta=45^\circ$ に固定し、赤外光の偏光角 $\phi$ を $\phi=0^\circ$  (s偏光) から $\phi=90^\circ$  (p偏光) まで $15^\circ$ ずつ変えて合計7つの赤外スペクトルを測定する。(C, D図) 多変量解析を用いて7つの赤外スペクトルから面内振動スペクトルと面外振動スペクトルを計算する。

$$A_{\text{thin}}^{\theta=0} = -\log_{10} \frac{S^s}{S^b} = \frac{4\pi a (2d)(2nk_{xy})}{\lambda \ln 10} \quad (3)$$

薄膜試料の吸光度 $A_{\text{thin}}^{\theta=0}$  (式(3)) は単純なBeer-Lambertの法則に基づく吸光度 $A$  (式(2)) とは以下の2つの点が異なる。1つ目は、真空と基板の屈折率(それぞれ $n_v$ ,  $n_s$ とする。光吸収はないと仮定し実部のみを持つ) で表される係数 $a$ が付加する。ここで $a$ は以下のようなやや複雑な式で表される [33]。

$$a = \frac{1}{n_v + n_s} + \left( \frac{n_v - n_s}{n_v + n_s} \right)^4 \times \left\{ 1 - \left( \frac{n_v - n_s}{n_v + n_s} \right)^4 \right\}^{-1} \left( \frac{2n_s}{n_s^2 - n_v^2} \right) \quad (4)$$

式(3) では、基板のみ(薄膜試料なし) のバックグラウンド測定での光の強度( $S^b$ ) と、基板に薄膜試料を載せたサンプル測定での光の強度( $S^s$ ) との比から $A_{\text{thin}}^{\theta=0}$ を得ているが、 $S^s$ を $S^b$ で割り算しているにもかかわらず $A_{\text{thin}}^{\theta=0}$ において基板の影響が完全に消えていない点は特筆すべきである。これは薄膜試料の光吸収が光学界面での特殊な電場

(真空や基板の屈折率の影響を受けた電場) で引き起こされているためである。

2つ目は、試料の複素屈折率の虚部 $k$ が横光学(transverse optic, TO) 関数を表す $2nk_{xy}$ に置き換わっている点である。このことによって $A_{\text{thin}}^{\theta=0}$ は薄膜試料自身の複素屈折率の実部( $n$ )の影響も受ける。加えてTO関数は試料の複素屈折率の虚部の $x, y$ 軸方向成分である $k_{xy}$ で構成されている(図5, 6)。そのため、垂直透過法で得た赤外スペクトルには面内(基板に平行な)振動成分のみが選択的に観測される。このことは赤外吸収分光法には「振動双極子の向きと電場の向きが一致したとき、もっとも強い赤外吸収が起こり、直交したときは吸収が生じない」という選択則があることから理解できる [32]。裏を返せば、垂直透過法では面外(基板に垂直な)振動成分を持つピークは観測できない。

しかし5章で実験データ(図7)として見せるように、アモルファス氷表面のダングリングOHは実は面外振動成分を非常に強く持つ、つまり氷表面に対して垂直に配向している(図8)。そのため、面内振動成分のみを観測する従来の垂直透過法では「ダングリングOHの柱密度と吸光度とが全く比例しない」という吸収断面積を測定するにあたり致命的な問題が生じることになる。

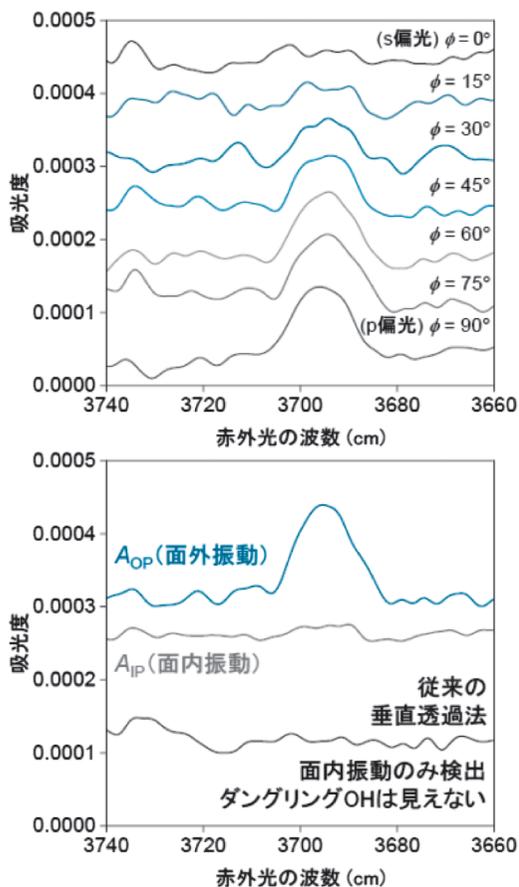
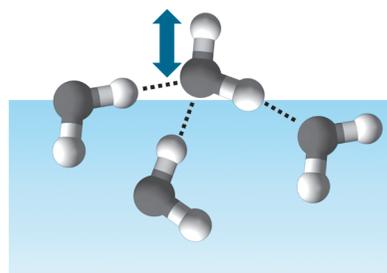


図7 (上図) 90 Kのアモルファス氷に対して $\theta=45^\circ$ 固定で $\phi=0^\circ$  (s偏光) から $\phi=90^\circ$  (p偏光) まで $15^\circ$ ずつ変えて測定した7つの赤外スペクトル。基板はシリコンである。(下図) 7つのスペクトルに対し多変量解析を用いて得られた面内振動スペクトルと面外振動スペクトル。下黒線は垂直透過法で測定したスペクトル。

いっぽう単純な Beer-Lambert の法則 (式(2)) では、吸光度  $A$  が柱密度  $N$  のみに比例するとするために「試料内の分子は等方的 (無配向) である」つまり「試料の複素屈折率の虚部  $k$  は光学的に等方である」という2つ目の仮定が暗に導入されている。光学的に等方な  $k$  と  $k_{xy}$  ならびに  $z$  軸 (面外) 方向成分  $k_z$  とのあいだは下記の関係がある (図5, 6)。

### ダングリグOHは面外振動



### ダングリグOHがメタノールと水素結合するためピークが消失

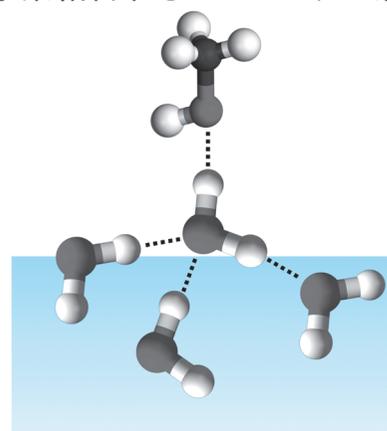


図8 (上図) 氷表面のダングリグOHのイメージ図。(下図) ダングリグOHがメタノールと水素結合を形成するイメージ図。

$$k = \frac{2k_{xy} + k_z}{3} \quad (5)$$

式(5) は直交座標において各方向成分 ( $k_{xy}$  と  $k_z$ ) を平均化したものが  $k$  であるということの意味している。また式(5) では  $x$  方向成分と  $y$  方向成分をまとめて  $k_{xy}$  としている。式(2) から吸収断面積  $\sigma$  には光学的に等方な  $k$  が必要となるが、垂直透過法で薄膜試料を測定しても  $k_{xy}$  しか測定できないため、何らかの方法で  $k_z$  についても測定し、式(5) から光学的に等方な  $k$  を求める必要がある。

以上をまとめると、薄膜試料の吸光度は式(2)

ではなく式(3)で表されるため、ダングリングOHの吸収断面積 $\sigma$ を得るためには、

- (1) 何らかの方法でダングリングOHの柱密度 $N$ を定量する。
- (2) 柱密度 $N$ が求まっている状況で、面内振動成分 $k_{xy}$ と面外振動成分 $k_z$ を反映した吸収スペクトルを測定し、 $k_{xy}$ と $k_z$ から光学的に等方な $k$ を得る。
- (3) 薄膜測定に伴う光学界面の影響( $n_s, n_g, n$ の影響)を補正する。

という3つの条件を達成する必要がある。しかし垂直透過法などのこれまでの測定方法では、これら3つの条件を達成することはほぼ原理的に困難である。そのため吸収断面積という極めて基礎的かつ重要な光学定数であるにも関わらず、ダングリングOHについてその測定はこれまで行われてこなかった。

## 5. 新規赤外分光法によるダングリングOHの吸収断面積の測定への挑戦

そこで本研究では「赤外多角入射分解分光法(Infrared Multiple Angle Incidence Resolution Spectrometry, 以降は赤外MAIRS法とする)」という新規赤外分光法を用いて、これまで不可能であったアモルファス氷のダングリングOHの吸収断面積 $\sigma$ の測定に成功した[28]。

赤外MAIRS法は京都大学化学研究所の長谷川健教授によって開発された手法であり、赤外分光法と多変量解析とを組み合わせることで、試料分子の面内振動と面外振動の赤外吸収スペクトルを定量的に得ることができる現状唯一の手法である。赤外MAIRS法は本来、有機太陽電池やバイオセンサーなどの有機薄膜の分子配向を解析するために開発された手法であるが[34]、本研究では氷星間塵の実験研究のために応用すべく独自の超高真空・極低温実験装置を開発し、アモルファス氷のダングリングOHについても赤外MAIRS法による分析を可能とした。紙面の都合から、赤外

MAIRS法の理論的詳細については文献に譲り[34]、以下は実際の実験結果に基づいて直感的な説明を行う(図6,7)。

赤外MAIRS法では、まず赤外光の入射角 $\theta$ を $45^\circ$ に固定し、赤外光の偏光角 $\phi$ を $\phi=0^\circ$ (s偏光)から $\phi=90^\circ$ (p偏光)まで $15^\circ$ ずつ変えて測定することで合計7つの赤外スペクトルを測定する(図6)。s偏光( $\phi=0^\circ$ )の電場の向きは入射角に依らず基板に対して平行であるため、垂直透過法( $\theta=0^\circ$ )と同様に面内振動( $k_{xy}$ )のみが選択的に赤外吸収スペクトルに現れる。いっぽう、p偏光( $\phi=90^\circ$ )を含むそのほかの偏光角で測定した場合、電場の向きは面内成分( $k_{xy}$ )と面外成分( $k_z$ )両方を含み、両者の寄与は偏光角によって異なる。

実際に開発した装置を用いて90 Kのシリコン基板に作製したアモルファス氷について測定してみると、面内振動のみを観測するs偏光( $\phi=0^\circ$ )測定ではダングリングOHのピークは検出されない。しかし、偏光角を $\phi=15^\circ$ からp偏光( $\phi=90^\circ$ )まで変化させて測定すると、徐々にダングリングOHに由来するピークが現れてくる(図7)。この結果は、ダングリングOHは面内振動成分をほぼ持たず主に面外振動成分で構成されている、つまりダングリングOHは氷表面に対して垂直に配向していることが示唆される(図8)。

いっぽう図6に示すように、p偏光( $\phi=90^\circ$ )を含むどの偏光角の測定であっても電場の向きは面内振動/面外振動両方の成分を持っており、 $k_{xy}$ と $k_z$ が混ざったスペクトルになってしまう。つまり赤外光の入射角 $\theta$ や偏光角 $\phi$ を工夫して測定しただけでは純粋な面内振動スペクトル( $k_{xy}$ を反映)、面外振動スペクトル( $k_z$ を反映)の情報を得ることはできない。そこで赤外MAIRS法では、7本のスペクトルに対して多変量解析を行うことにより、純粋な面内振動スペクトル、面外振動スペクトルを最小二乗解として計算する(図6,7)[34,35]。測定条件を吟味することで、赤外

MAIRS法で得た面内振動スペクトル、面外振動スペクトルは定量的に信頼できる結果が得られることがわかっている [34]. 実際に赤外MAIRS法による分析を行ったところ、ダングリングOHは予想通り非常に強く面外振動していることがわかった (図7と図8). ダングリングOHが強く面外振動をしているという結果は、ダングリングOHは氷表面に対し垂直に配向するであろうという直感的なイメージとも整合的である. このようにして赤外MAIRS法を用いることで面内振動スペクトル ( $k_{xy}$ ), 面外振動スペクトル ( $k_z$ ) の情報を個別に得ることができたので、吸収断面積に必要な光学的に等方な  $k$  を計算することが可能になる (計算の詳細は7章で述べる).

参考として、従来の垂直透過法で90 Kのアモルファス氷について測定してみたところ、s偏光測定と同様に面外振動はスペクトルに現れないためダングリングOHのピークは観測されなかった (図7). このように垂直透過法ではあたかもダングリングOHが存在しないように見える. つまり薄膜試料測定では吸光度  $A$  と試料の柱密度  $N$  とのあいだに単純な比例関係が成り立っておらず、式 (2) を適用してはいけなことがわかる. この結果は、従来の垂直透過法ではダングリングOHの吸収断面積  $\sigma$  を正確に得ることができないことを端的に示している.

## 6. ダングリングOHの柱密度の定量

4章で述べたように、ダングリングOHの吸収断面積  $\sigma$  を求めるためには、何らかの方法でダングリングOHの柱密度  $N$  を定量する必要がある. そこで本研究では、90 Kのアモルファス氷表面にメタノール ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) を蒸着することでダングリングOHの柱密度  $N$  の定量を試みた (図9).

$\text{CH}_3\text{OH}$  が90 Kのアモルファス氷表面に吸着するとダングリングOHと水素結合を形成することが知られている [36]. つまりダングリングOHをもつ3配位の  $\text{H}_2\text{O}$  は、 $\text{CH}_3\text{OH}$  により4配位の

素結合ネットワークを形成することになり、結果としてダングリングOHのピークは消える (図8). 実際に、赤外MAIRS法を用いて、 $\text{CH}_3\text{OH}$  の蒸着に伴う90 Kのアモルファス氷の面内振動

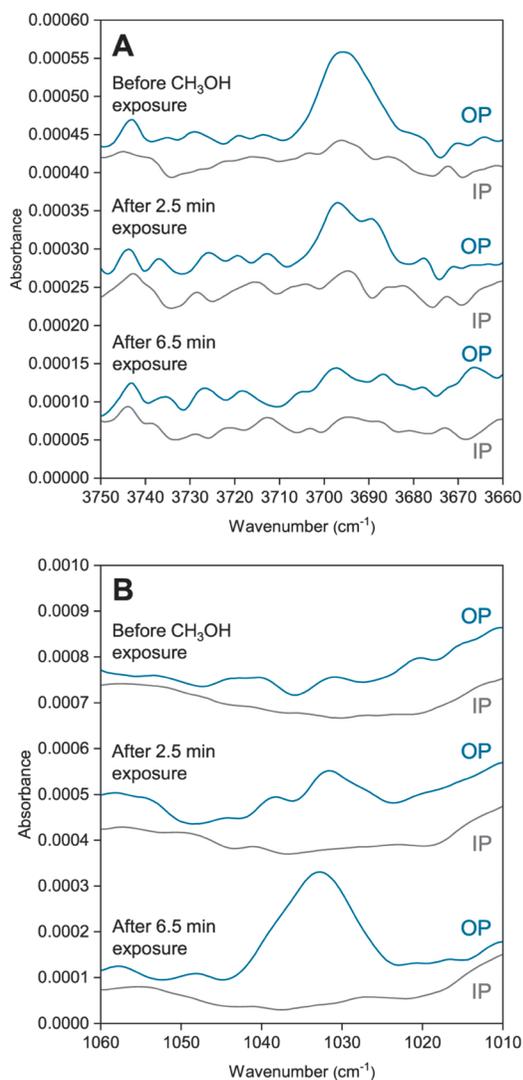


図9  $\text{CH}_3\text{OH}$  の蒸着に伴う90 Kのアモルファス氷の面内振動スペクトル (in plane, IP) と面外振動スペクトル (out of plane, OP) の吸光度の変化 (上図) ダングリングOHのピーク. (下図)  $\text{CH}_3\text{OH}$  のCO伸縮振動のピーク. 上から  $\text{CH}_3\text{OH}$  蒸着前, 2.5分蒸着後, 6.5分蒸着後のIP, OPスペクトルであり,  $\text{CH}_3\text{OH}$  の蒸着圧は  $2.2 \times 10^{-8}$  Paである. 参考文献[28]より引用.

スペクトルと面外振動スペクトルの変化を測定したところ、CH<sub>3</sub>OHによりダングリングOHの面外振動スペクトルの吸光度が減少し、同時にCH<sub>3</sub>OHのCO伸縮振動によるピークが面内振動スペクトルに現れた(図9)。この結果は、氷表面に対して垂直配向しているダングリングOHとCH<sub>3</sub>OHとが水素結合を形成することでCH<sub>3</sub>OHもまた氷表面に対して垂直配向していることを強く示唆している(図8)。そこでダングリングOHが完全に消えるCH<sub>3</sub>OHの蒸着量がダングリングOHの柱密度*N*と等しいとし、CH<sub>3</sub>OHの蒸着量を計算することで柱密度*N*を $3.3 \pm 0.6 \times 10^{13}$  [molecules cm<sup>-2</sup>]と求めることができた\*1。

参考として、結晶の氷表面にはおよそ $1.0 \times 10^{15}$  [molecules cm<sup>-2</sup>]の水分子が存在し、90 Kのアモルファス氷表面もおおよそ似た数の水分子が存在する[37, 38]。また仮に結晶氷表面の構造が結晶氷内部の構造と全く同様であるとした場合、ダングリングOHの柱密度*N*は表面に存在する水分子の半分( $5.0 \times 10^{14}$  [molecules cm<sup>-2</sup>])となるはずである(被覆率は50%)。いっぽう本研究で得たダングリングOHの柱密度*N*は $3.3 \pm 0.6 \times 10^{13}$  [molecules cm<sup>-2</sup>]と予想外に小さく、その被覆率はおよそ3%ほどであることがわかった。本研究が世界で初めてのダングリングOHの柱密度測定実験となるため今後も継続的な研究が必要であるが、この小さなダングリングOHの柱密度と被覆率は、氷表面の構造は氷内部とは大きく異なる(表面再構成がおきている)ことを示唆しており、氷の基礎研究として非常に興味深い結果である。

## 7. ダングリングOHの吸収断面積

以下ではついにダングリングOHの吸収断面積σの導出に移る。吸収断面積σは赤外MAIRS法に

よる面内振動スペクトル、面外振動スペクトルの吸光度(それぞれ*A*<sub>IP</sub>, *A*<sub>OP</sub>)の解析式から求めることができる。*A*<sub>IP</sub>, *A*<sub>OP</sub>の解析式は伊藤雄樹氏らと塩谷暢貴氏らによって電磁気学に基づいてすでに導出されており[33, 35], *A*<sub>IP</sub>から*k*<sub>xy</sub>を、*A*<sub>OP</sub>から*k*<sub>z</sub>をそれぞれ得ることができる。さらに*k*<sub>xy</sub>と*k*<sub>z</sub>から吸収断面積σに必要な「光学的に等方な*k*」を式(5)から計算する。*k*さえ得られれば、式(2)から吸収断面積σが得られることになる。その導出過程はやや複雑に見えるかもしれないので、興味のない読者はこの章については飛ばして構わない。

伊藤氏らと塩谷氏らによると、赤外MAIRS法で測定した*A*<sub>IP</sub>の解析式は垂直透過法による薄膜試料の吸光度*A*<sub>thin</sub><sup>θ=0</sup>の解析式(式(3))と等価になる。

$$A_{IP} = A_{thin}^{\theta=0} = \frac{4\pi a(2d)(2nk_{xy})}{\lambda \ln 10} \quad (6)$$

そのため*k*<sub>xy</sub>について式(7)のように解くことができる。

$$k_{xy} = \frac{A_{IP} \lambda \ln 10}{16\pi d a n} \quad (7)$$

*A*<sub>OP</sub>の解析式も*A*<sub>IP</sub>と似た形で表されるが、TO関数(2*n**k*<sub>xy</sub>)が縦光学(longitudinal optictransverse optic, LO)関数(2*n**k*<sub>z</sub>/(*n*<sup>2</sup>+*k*<sub>z</sub><sup>2</sup>))に置き換わる。

$$A_{OP} = \frac{4\pi a(2d)}{H\lambda \ln 10} \frac{(2nk_z)}{(n^2 + k_z^2)} \approx \frac{4\pi a(2d)}{H\lambda \ln 10} \frac{(2nk_z)}{n^4} \quad (8)$$

ここで新たに表れた係数*H*は、面内(*x*, *y*軸)方向と面外(*z*軸)方向の電場強度を補正するための係数である、係数*H*の値は基板の屈折率ごと

\*1 CH<sub>3</sub>OHの蒸着量については2種類の計算方法があり、1つはCH<sub>3</sub>OHの蒸着圧(2.2×10<sup>-8</sup> Pa)と蒸着時間(6.5 min)から計算する方法、もう1つはCH<sub>3</sub>OHのCO伸縮振動のピーク面積と吸収断面積から計算する方法である。本研究では両方の方法からCH<sub>3</sub>OHの蒸着量を計算し $3.3 \pm 0.6 \times 10^{13}$  molecules cm<sup>-2</sup>と求めた。

に異なり、シリコン基板の場合は $H=0.33$ とすればよいことがわかっている [35].

LO関数には分母と分子両方に $k_z$ が付くため、そのままでは $k_z$ について解くことができないが、アモルファス氷の $n$ は $k$ よりも二桁ほど大きいことから $n \gg k_z$ と近似でき、式(8)の右辺のように変形できる [14]. その結果、 $k_z$ について以下のように解くことができる.

$$k_z = \frac{n^4 HA_{OP} \lambda \ln 10}{16\pi dan} \quad (9)$$

結果として、式(7)と(9)で表される $k_{xy}$ ,  $k_z$ を式(5)に代入することで吸収断面積 $\sigma$ に必要な「光学的に等方な $k$ 」が得られる.

$$k = \frac{2k_{xy} + k_z}{3} = \left( \frac{2A_{IP} + n^4 HA_{OP}}{3} \right) \frac{\lambda \ln 10}{16\pi dan} \quad (10)$$

式(10)の右辺には $n_v$ と $n_s$ で表される係数 $a$ (式(4))や $n$ が入っていることから、薄膜測定の際に伴う光学界面の影響が補正されていることがわかる. さらに6章の $\text{CH}_3\text{OH}$ 蒸着実験からダングリングOHの柱密度 $N$ は $3.3 \pm 0.6 \times 10^{13}$  [molecules  $\text{cm}^{-2}$ ]と求められたため、4章で述べた吸収断面積の測定に必要な条件(1)-(3)が達成できたことになる. 最終的に吸収断面積 $\sigma$ は式(2)に $k$ を代入することで得られる.

$$\begin{aligned} \sigma &= \frac{4\pi dk}{\lambda N} = \frac{4\pi d}{\lambda N} \left( \frac{2A_{IP} + n^4 HA_{OP}}{3} \right) \frac{\lambda \ln 10}{16\pi dan} \\ &= \left( \frac{2A_{IP} + n^4 HA_{OP}}{3} \right) \frac{\ln 10}{4anN} \end{aligned} \quad (11)$$

式(11)の右辺で出てくる係数 $a$ や $n^4 H$ は、真空、アモルファス氷、シリコン基板の屈折率である $n_v=1$ ,  $n=1.26$ ,  $n_s=3.41$ を用いて $a=0.290$ ,  $n^4 H=0.832$ と計算できるため、測定で得た $A_{IP}$ ,  $A_{OP}$ の値(図9の縦軸の値)と $N=3.3 \pm 0.6 \times 10^{13}$  [molecules  $\text{cm}^{-2}$ ]を代入すれば、吸収断面積 $\sigma$ を求めることができる. 結果として、 $3696 \text{ cm}^{-1}$ におけるダングリングOHの吸収断面積は $\sigma=1.0 \pm 0.2 \times 10^{-18}$  [molecule $^{-1} \text{ cm}^2$ ]であることが明らかになった.

## 8. 本研究の天文学的意義

天文学では吸収断面積をピーク全体の波数領域で積分した値である「積分吸収断面積」あるいは「バンド強度 (Band strength)」をよく用いる. そこでダングリングOH, アモルファス氷内部の $\text{H}_2\text{O}$ のOH伸縮振動, 結晶氷内部の $\text{H}_2\text{O}$ のOH伸縮振動の積分吸収断面積の値を表2にまとめた [39, 40].

これまでダングリングOHの吸収断面積は氷内部の $\text{H}_2\text{O}$ と同じと仮定されてきたが [41], 本研究からダングリングOHの積分吸収断面積の値は、アモルファス氷内部や結晶氷内部の $\text{H}_2\text{O}$ のOH伸縮振動の積分吸収断面積の値よりもおよそ20倍も小さい値であることが明らかになった. この理由としては、水の水素結合数に伴って増大するため [42], アモルファス氷表面の3配位の $\text{H}_2\text{O}$ はアモルファス氷や結晶氷内部の4配位の $\text{H}_2\text{O}$ よりも双極子モーメントが小さくなるためと考えられる. また本実験の値は最近の量子化学計算による計算値とも良い一致をしている [39].

表2 水の積分吸収断面積 [cm molecule $^{-1}$ ] のまとめ (カッコ内の数値は積分に用いた波数領域).

ダングリングOH (本実験)	$1.4 \pm 0.3 \times 10^{-17}$ (3710-3680 $\text{cm}^{-1}$ )
ダングリングOH (量子化学計算) <sup>1</sup>	$1.2 \times 10^{-17}$ (3700-3640 $\text{cm}^{-1}$ )
アモルファス氷内部の $\text{H}_2\text{O}$ のOH伸縮 <sup>2</sup>	$2.9 \times 10^{-16}$ (4320-2956 $\text{cm}^{-1}$ )
結晶氷内部の $\text{H}_2\text{O}$ のOH伸縮 <sup>3</sup>	$2.3 \times 10^{-16}$ (3900-2700 $\text{cm}^{-1}$ )

<sup>1</sup>文献 [39] より引用. <sup>2</sup>文献 [14] より引用. <sup>3</sup>文献 [40] より引用.

本研究成果によって、氷星間塵の赤外スペクトルからダングリングOHが検出されればその柱密度を定量することができるようになる。万が一検出はできなくとも、本研究で得た吸収断面積から、氷星間塵に存在し得るダングリングOHの柱密度の上限を決めることは可能となる。

室内実験研究においては、アモルファス氷を含む氷星間塵の模擬物質に含まれるダングリングOHの数密度が本研究で得た吸収断面積から計算できるようになった。この意義は大きく、これまで困難であったダングリングOHが関連する化学反応の反応速度定数を定量的に調べられるようになる。また氷表面の物性と構造とがどのように関係しているのかについても、ダングリングOHの数密度を通して調べることができるようになる。そのため今後の実験研究により星間塵表面の物理・化学の理解が大きく進むことが期待される。

星間物質の観測から得られた結果を正しく解釈し、恒星や惑星系の形成に関する情報を引き出すためには、観測対象である物質の物性（吸収断面積など）や化学特性（反応速度定数など）について深く理解している必要がある。とくに氷星間塵はアモルファス氷で構成されており、核となる鉱物や炭素質物質もアモルファスであることが多い[43]。アモルファス物質の複雑な物性や化学特性を知るためには理論計算だけでなく室内実験が欠かせない。現在日本において天文学に資する実験研究を行っている研究グループが充実しているとは言いがたい状況であるが、観測・理論研究の発展に伴い今後実験研究の重要性はさらに増すであろう。近い将来に天文学に関する室内実験研究が日本でより充実することを望み筆をおく。

## 謝 辞

本研究は次の科学研究費補助金の助成を得て実施した。基盤研究(B)21H01143、学術変革領域研究(A)21H05421。また赤外MAIRS法の実験装置の開発にあたり、京都大学化学研究所の長谷

川健教授、下赤卓史助教、塩谷暢貴助教、ならびに北海道大学低温科学研究所の渡部直樹教授、香内晃教授には大変お世話になった。この場を借りて心より厚くお礼申し上げる。

## 参 考 文 献

- [1] 荒木光典. 2015, 天文月報, 108, 283 [http://www.rs.kagu.tus.ac.jp/tsukilab/research\\_seikanlist.html](http://www.rs.kagu.tus.ac.jp/tsukilab/research_seikanlist.html) (2022.1.25)
- [2] Boogert, A. C. A., et al., 2015, ARA&A, 53, 541
- [3] Boogert, A. C. A., et al., 2000, A&A, 360, 683
- [4] Hama, T., & Watanabe, N. 2013, Chem. Rev., 113, 8783
- [5] Watanabe, N., et al., 2012, J. Surf. Sci. Soc. Jpn, 33, 662
- [6] Oba, Y., et al., 2009, Chikyukagaku (Geochemistry), 43, 117
- [7] Hama, T., et al., 2016, Chikyukagaku (Geochemistry), 50, 33
- [8] 羽馬哲也, 香内晃, 渡部直樹, 2017, 触媒, 59, 242
- [9] Buch, V., & Devlin, J. P. 1991, J. Chem. Phys., 94, 4091
- [10] He, J., et al., 2019, ApJ, 878, 94
- [11] Noble, J. A., et al., 2020, A&A, 644, A22
- [12] Nagata, Y., et al., 2019, Acc. Chem. Res., 52, 1006
- [13] Hagen, W., et al., 1981, Chem. Phys., 56, 367
- [14] Mastrapa, R. M., et al., 2009, ApJ, 701, 1347
- [15] Bouilloud, M., et al., 2015, MNRAS, 451, 2145
- [16] Van Dishoeck, E. F., et al., 2013, Chem. Rev., 113, 9043
- [17] Watanabe, N., et al., 2010, ApJ, 714, L233
- [18] Hama, T., et al., 2012, ApJ, 757, 185
- [19] Kuwahata, K., et al., 2015, Phys. Rev. Lett., 115, 133201
- [20] 羽馬哲也, 香内晃, 渡部直樹, 2015, 日本物理学会誌, 70, 608
- [21] Hama, T., et al., 2014, J. Phys. Chem. Lett., 5, 3843
- [22] Hama, T., et al., 2015, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A., 112, 7438
- [23] Ueta, H., et al., 2016, Phys. Rev. Lett., 116, 253201
- [24] Hama, T., et al., 2016, Science, 351, 65
- [25] Hama, T., et al., 2018, ApJ, 857, L13
- [26] Hama, T., et al., 2017, J. Vacuum Soc. of Japan, 60, 264
- [27] 羽馬哲也, 香内晃, 渡部直樹, 2020, 低温科学, 78, 11
- [28] Nagasawa, T., et al., 2021, ApJ, 923, L3
- [29] Hasegawa, T. 2017, Quantitative infrared spectroscopy for understanding of a condensed matter (Tokyo, Springer Japan)
- [30] 古川行夫, 2018, 赤外分光法 (講談社)
- [31] 長谷川健, 尾崎幸洋, 2020, 赤外・ラマン分光分析 (共立出版)
- [32] 長谷川健, 2014, Bunseki Kagaku, 63, 485

- [33] Itoh, Y., et al., 2009, *J. Phys. Chem. A*, 113, 7810  
[34] Hasegawa, T., & Shioya, N. 2020, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 93, 1127  
[35] Shioya, N., et al., 2019, *J. Phys. Chem. A*, 123, 7177  
[36] Bahr, S., et al., 2008, *J. Chem. Phys.*, 128, 134712  
[37] Petrenko, V. F., & Whitworth, R. W. 1999, *Physics of Ice*, Vol. 1999 (New York, Oxford University Press)  
[38] Stevenson, K. P., et al., 1999, *Science*, 283, 1505  
[39] Maté, B., et al., 2021, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 23, 9532  
[40] Schaaf, J. W., & Williams, D., 1973, *J. Opt. Soc. Am.*, 63, 726  
[41] McCoustra, M., & Williams, D. A., 1996, *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, 279, L53  
[42] Gregory, J. K., 1997, *Science*, 275, 814  
[43] Bromley, S. T., et al., 2014, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16, 18623

## Absolute Absorption Cross Section of Dangling OH Bonds in Water Ice

Tetsuya HAMA, Takumi NAGASAWA, Reo SATO, Takeshi HASEGAWA and Naoki NUMADATE

*Komaba Institute for Science and Department of Basic Science, The University of Tokyo, Meguro, Tokyo 153-8902, Japan*

Abstract: The integrated absorption cross section (band strength) of dangling OH bonds in water ice, a free OH stretch mode by three-coordinated surface water molecules, is derived experimentally as  $1.4 \pm 0.3 \times 10^{-17}$  cm molecule<sup>-1</sup> at 3710–3680 cm<sup>-1</sup> for amorphous water at 90 K using infrared multiple-angle incidence resolution spectrometry, which is found to be more than 1 order of magnitude smaller than those in bulk ice or liquid water. This finding provides fundamental insights into the relationship between the structure and optical properties of ice surfaces, and aid quantitative understanding of the surface structure of interstellar ices and their laboratory analogs.