

アモルファスH₂Oの蒸気圧と天文学への応用

香 内 晃*

(昭和63年8月1日受理)

Vapour Pressure of Amorphous H₂O and its Implication to Astrophysics

Akira Kouchi

Experimental results of the measurement of vapour pressure of amorphous H₂O (H₂O_{as}), ice Ic and ice Ih are described. The vapour pressure of H₂O_{as} is one or two orders of magnitude larger than those of ice Ic and ice Ih and depends greatly on the condensation temperature, T_c and the rate of condensation, R . When T_c is low and when R is small, the difference in vapour pressure between H₂O_{as} and ice Ic is large. On the other hand, with increasing T_c and R the vapour pressure of H₂O_{as} approaches that of ice Ic. Also the vapour pressure of ice Ic is slightly larger than that of ice Ih. We discuss the condensation and evaporation of H₂O_{as} in space.

1. はじめに

0℃以下の大気中におかれた雪の結晶は、空気中の水蒸気分圧が、その温度での氷の平衡蒸気圧より大きければ成長し、小さければ蒸発する。氷の平衡蒸気圧は雪の結晶成長を研究する場合のみならず、他のいろいろな分野でも重要な基礎データである。事実、古くから多くの人々により、0～100℃における氷の平衡蒸気圧の測定がおこなわれてきた。

いっぽう、氷は地球上だけでなく、宇宙空間にも大量に存在する。太陽系では木星や土星の衛星や環、それに彗星などで水の存在が確認されている^{1), 2)}。太陽系以外でも、暗黒星雲や分子雲などと呼ばれている星雲に氷の微粒子が存在することが、赤外線分光観測によって明らかになった^{3), 4)}。このような氷微粒子は、分子雲が太陽系へと進化する一連の過程で、蒸発、凝縮を何度かくり返している。分子雲でケイ酸塩鉱物の微粒子上に凝縮した氷は、原始太陽系星雲で一部が蒸発し、星雲の温度低下とともに再び凝縮する。火星軌道より内側の領域では高温のために、氷が再凝縮することはないが、木星より外側では低温になり氷が凝縮する。これらの微粒子

が集まって、やがて惑星や彗星核がつくられる。このように分子雲や原始太陽系星雲に存在する微粒子は惑星や彗星の原料になった物質であり、微粒子の蒸発・凝縮過程を明らかにすることは、太陽系の起源にとって非常に重要な課題である。現在の太陽系でも、彗星核が太陽に近づくとき、さかんに氷の蒸発が起こり、彗星特有のコマや尾のできる原因となる。宇宙空間での氷の凝縮や蒸発過程の解析でも、地球上で雪の結晶成長を考える場合と同じように、氷の平衡蒸気圧が重要な基礎データとなる。

宇宙空間に最も多く存在する元素は水素で、次いで、ヘリウム、酸素、炭素、チッ素と続く。これらの元素からつくられる固体氷はH₂O、CH₄、NH₃、CO₂等であるが、H₂Oが80～90%を占める。したがって、H₂O氷の凝縮、蒸発過程、およびその物性の理解は、太陽系の進化、とくに外惑星や彗星の起源を探るうえで重要な鍵となる^{5), 6)-7)}。

ところで、H₂Oの氷にはいろいろな多形があるが、宇宙空間でのH₂Oの凝縮・蒸発は、100 K以下の温度、圧力はH₂分子の密度で10⁻⁵～10⁻¹³ cm⁻³という低圧でおこっている。低温、低圧での相関係が重要となる。常温の水蒸気を、低圧(1気圧～真空)下におかれた低温の基板上に凝縮させた時、できた氷は次のような構造をとる⁸⁾。おおよそ170 K*以上では六方晶系の氷(Ih)が安定相として凝縮する。この氷は、雪の結晶と同じである。170 K*～130 K*の温度では準安定相の立方晶系の氷(Ic)が凝縮する。130 K*以下の温度ではアモルファスのH₂O

北海道大学低温科学研究所：札幌市北区北19条西8丁目
〒060

Institute of Low Temperature Science, Hokkaido University, Sapporo 060, Japan

(H₂O_{as}) が凝縮する。ただし、*で示した温度は、ある特定の凝縮条件での値で、凝縮条件、とくに圧力や凝縮速度によってかなり大きく変動し、一義的には決まらないことに注意されたい。H₂O_{as} は温度上昇にともない不可逆的に氷 Ic へ、さらには氷 Ih へと転移する。宇宙空間（分子雲や暗黒星雲）の条件では H₂O_{as} が凝縮する⁶⁾ ので、H₂O_{as} の蒸気圧は、凝縮・蒸発を議論する場合に重要となる。しかし、これまで H₂O_{as} の蒸気圧の測定例はなく、結晶の氷 (Ih) の蒸気圧を低温まで外挿して議論していた。最近われわれは H₂O_{as}⁹⁾ と氷 Ic の蒸気圧を測定したので、その結果を紹介する。

2. 低温下での H₂O 氷の蒸気圧

氷 Ih の蒸気圧は 170～270 K では古くからの測定があり^{10)–12)}、それらを表わす近似式もいくつか提案されている^{12)–15)}。ところが、氷 Ic や H₂O_{as} の低温における測定はほとんどおこなわれていない。しかし、いくつかの興味ある研究例があるので以下に紹介する。

Bryson *et al.*¹⁶⁾ は 100 K で凝縮した氷の蒸気圧をマイクロバランス法で測定した。蒸気圧は温度領域によってそれぞれ次式で表されることを示した。

153～187 K では、

$$\ln(P/\text{torr}) = \frac{-12.2 \text{ kcal/mol}}{RT} + 24.0 \quad \dots\dots(1)$$

132～153 K では、

$$\ln(P/\text{torr}) = \frac{-11.4 \text{ kcal/mol}}{RT} + 21.7 \quad \dots\dots(2)$$

彼らは 150 K 以下では H₂O_{as} であり、150 K 以上は氷 I の蒸気圧に対応するとした。しかし、凝縮温度が 100 K と比較的高いこと、および凝縮速度が明らかでないことから、彼らの用いた試料が H₂O_{as} がどうかは明らかではない。また、高温部で氷 I としているものが氷 Ic なのかあるいは氷 Ih なのかは不明である。

Dubochet *et al.*¹⁷⁾ は液体を急冷してつくった H₂O_{as}、および氷 Ic、氷 Ih 薄膜の厚さを低温電子顕微鏡で測定し、次のような結果を得た。① 110 K における H₂O の蒸発速度は、H₂O_{as} のほうが氷 Ih より大きいことを見出したが、蒸気圧の具体的な値は明らかにしていない。② 氷 Ih と氷 Ic からの蒸発速度がほぼ等しいことから、氷 Ih と氷 Ic の蒸気圧は等しいと結論した。彼らの結果は低温電顕を利用したユニークな観察法であるが、氷の薄膜の厚さの測定の誤差が大きいこと、および電子線照射による試料温度の上昇があることなどから、蒸気圧の絶対値は不明である。

いっぽう、このように満足できる H₂O_{as} の蒸気圧の測定値がないことから、Leger *et al.*⁴⁾ は次のような方法で H₂O_{as} の蒸気圧を推定した。一般に蒸気圧 $P(T)$ は

次式で与えられる。

$$P(T) = \left(\frac{2\pi M}{h^2}\right)^{3/2} (kT)^{5/2} \zeta_{\text{rot}} \zeta_{\text{vib}} \exp\left\{-\frac{\Delta H(0)/k + \phi_v(T)}{T}\right\} \quad \dots\dots(3)$$

$$\text{ここで } \phi_v(T) = \frac{T}{k} \int_0^T \frac{dT'}{T'^2} \int_0^{T'} C_v(T'') dT''$$

ここで M は分子量、 h はプランク定数、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度、 ζ_{rot} 、 ζ_{vib} はそれぞれ分子の回転および振動による分配関数、 $\Delta H(0)$ は 0 K における蒸発熱、 C_v は定積比熱である。

(3) 式に含まれている諸量のうちいくつかは測定値がある。赤外線吸収スペクトルの測定から分配関数がわかる¹⁸⁾：

$$\zeta_{\text{rot}} \approx \left(\frac{T}{22.4 \text{ K}}\right)^{3/2}, \quad \zeta_{\text{vib}} \approx 1.$$

$\Delta H(0)$ は次式で与えられる。

$$\Delta H(0) = \Delta H(T) + \int_0^T \{C_p(\text{sol}) - C_p(\text{gas})\} dT,$$

ここで $C_p(\text{sol})$ と $C_p(\text{gas})$ はそれぞれ固相とガスの定圧比熱である。H₂O_{as} の $C_p(\text{sol})$ は Sugisaki *et al.*¹⁹⁾ の測定値を用い、 $C_p(\text{gas})$ は $T > 22.4 \text{ K}$ では $C_p(\text{gas}) = 8k/2$ 、 $T < 22.4 \text{ K}$ では $C_p(\text{gas}) = 5k/2$ を用いる。結晶の氷では Dwight²⁰⁾ のデータを用いて、 $\Delta H^{\text{cryst}}(0)/k = 5725 \text{ K}$ が得られる。いっぽう H₂O_{as} では $\Delta H(0)$ に H₂O_{as} の結晶化熱 δH が含まれるべきなので、Ghormley²¹⁾ による測定値 $\delta H/k = 220 \text{ K}$ を用いて、 $\Delta H^{\text{as}}(0)/k = 5505 \text{ K}$ が得られる。

ところが $\phi_v(T)$ を計算するための $C_v(T)$ の測定値はないので、次のような手順で $\phi_v(T)$ を推定した：① $C_p(T)$ の測定値を用いて $\phi_p(T)$ を計算する、② $T_i = 162 \sim 270 \text{ K}$ における氷 Ih の蒸気圧の測定値 $p_i(T_i)$ と (3) 式から、 $162 \sim 270 \text{ K}$ における $\phi_v(T)$ を計算し、 $\phi_p(T)$ と同じ形になるように $\phi_v(T)$ を 0 K まで外挿する。これで (3) 式をつかって H₂O_{as} の蒸気圧を推定することが可能になったわけである。ところで、160 K 以下では $\phi_v - \phi_p < 60 \text{ K}$ となり、 $\Delta H(0)/k \approx 5500 \text{ K}$ と比べると ϕ_v は小さいので、 $P(T)$ に対する影響はそれほど大きくならない。したがって、結晶の蒸気圧と H₂O_{as} の蒸気圧は、主として δH に依存することになる。このような方法で H₂O_{as} の蒸気圧を推定すると、同一蒸気圧における温度差に換算して 3～4 K ほど H₂O_{as} の蒸気圧が結晶の蒸気圧より大きいという結果が得られる。彼らの方法は非常に興味深い、ある特定の凝縮温度、凝縮速度でできた H₂O_{as} の結晶化熱の測定 (Ghormley, ²¹⁾) にもとづいた推定なので、必ずしも H₂O_{as} の蒸気圧を代表しているとは思われない。

したがって、様々な温度、速度で凝縮した $\text{H}_2\text{O}_{\text{as}}$ の蒸気圧の測定が望まれるわけである。

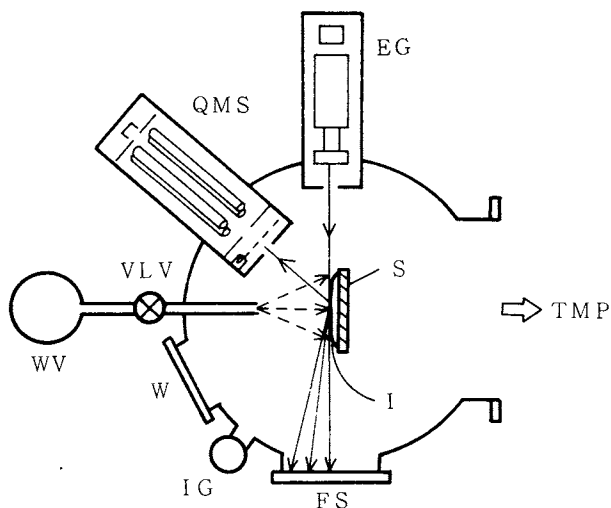


Fig. 1 Schematic illustration of experimental apparatus. TMP, turbomolecular pump; S, metal substrate cooled by continuous flow of liquid nitrogen; EG, electron gun (0–30 kV); QMS, quadrupole mass spectrometer; VLV, variable leak valve; W, optical window; IG, ionization gauge; FS, fluorescence screen; WV, water vapour; I, thin film of ice.

3. 実 験

蒸気圧の測定は Fig. 1 に示すような装置を用いておこなった。真空チェンバーはターボ分子ポンプで排気する。氷を凝縮させる金属基板は、液体チッソ連続フロー型のクライオスタットを用いて、温度 T_c に冷却する。 H_2O ガスはバリアブルリークバルブを通してチェンバー内に導入する。全圧、蒸発ガス測定用の電離真空計、四重極型質量分析計（日電アネルバ、AQS-360）が付属している。凝縮速度 R は He-Ne レーザーを用いた干渉法による氷薄膜の厚さ測定から求める。また、結晶構造を調べるための電子銃、蛍光スクリーンが付属している。

実際の測定は次のような手順でおこなった。原料の水は通常の方法で 2 回蒸留後、ターボ分子ポンプを用いた真空蒸留装置で、蒸留を 2 回おこなったものを使用した。真空チェンバーを 1×10^{-6} Pa に排気後、液体チッソ連続フロー型のクライオスタットで、金属基板を T_c に冷却する。基板の裏側に取りつけた Rh-Fe 抵抗温度計で金属

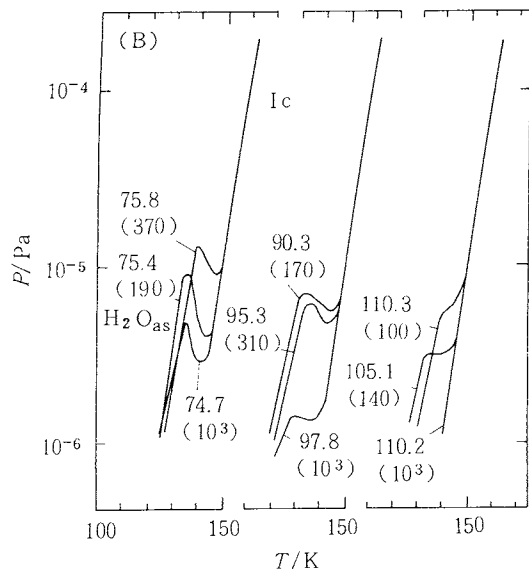
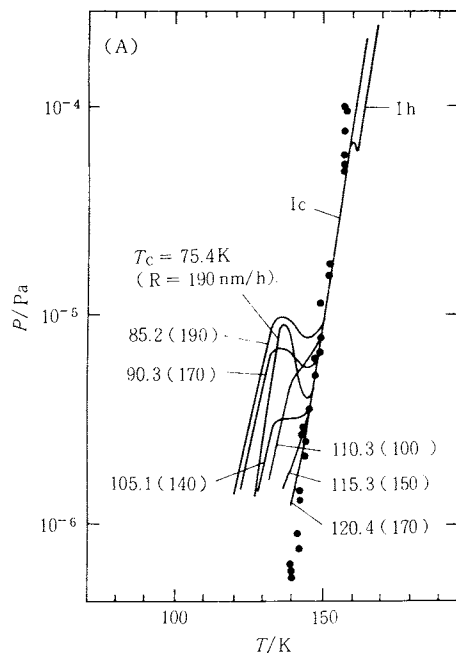


Fig. 2 The temperature dependence of vapour pressure of H_2O ice produced at various condensation temperatures, T_c (a) and condensation rates, R (b). Values without parentheses are condensation temperature, T_c ; values in parentheses are condensation rate, R . $\text{H}_2\text{O}_{\text{as}}$, amorphous H_2O ; Ic, cubic ice; Ih, hexagonal ice. The data of Bryson *et al.*¹⁶⁾ are shown by dots in (a).

基板の温度 T_c の制御および測定をおこなった。基板の表面(氷の薄膜を蒸着した面)温度はあらかじめAu-Fe 0.07%クロメル熱電対で測定し、Rh-Fe 抵抗温度計の読みを補正した。したがって T_c には ± 0.5 K 程度の誤差がある。20°C, 10^3 Pa の水蒸気をバリアブルリークバルブ、基板に向いている直径1mmのチューブを通して、真空チャンバー内に導入する。ガスはただちに温度 T_c の基板上に速度 10^{-3} nm/h で凝縮し、氷の薄膜が形成される。0.5~1 μ m の厚さの薄膜が形成されたら蒸着を終了する。次に、基板の温度をヒーターを用いて1K/minで上昇させながら、H₂O氷の蒸気圧を測定する。H₂Oガスの蒸発速度はQMSで測定した。QMSはH₂Oのスタンダードリーク、および氷Ihの蒸気圧をもとに校正した。蒸気圧はラングミュア法により、蒸発係数 $\alpha v = 1$ と仮定して^{16), 22), 23)}求めた。この方法は通常おこなわれている蒸気圧の測定方法¹⁶⁾と比べると、絶対値の測定精度は落ちるが、異なる条件下で形成されたアモルファスH₂Oの同一温度における蒸気圧の差異を検出する能力はすぐれている。また、一部の試料については結晶構造の変化、すなわちH₂O_{as} $\rightarrow$ 氷Ic $\rightarrow$ 氷Ihの転移を、反射電子回折法(10 kV)で調べた。

4. 結果と議論

Fig. 2 に種々の凝縮温度 T_c や凝縮速度 R で形成されたH₂O氷の蒸気圧の温度変化を示す⁹⁾。また、Fig. 2(a)にはその後の測定による氷Ihの蒸気圧もあわせて示した。Fig. 2 より蒸気圧は氷Ih、氷Ic、H₂O_{as}でそれぞれ異なっていることが明らかである。低温部はH₂O_{as}であり、140~165 Kは氷Ic、160 K以上は氷Ihの蒸気圧である。* H₂O_{as}の蒸気圧は氷Ihや氷Icの蒸気圧より1~2桁大きく、 T_c や R によって大きく変化しているのがわかる。一般に、 T_c が低いほど、また、 R が小さいほど、H₂O_{as}と氷Icとの蒸気圧の差が大きくなる。この差はLeger *et al.*⁴⁾により推定された値、3~4 Kよりかなり大きくなっている。このことは、今回測定した試料の δH が、Ghormley²¹⁾による測定値よりかなり大きくなることを意味している。また、Fig. 2 からH₂O_{as}の蒸気圧曲線の勾配は、 T_c が低いほど、また、 R が小さいほど、大きいことがわかる。これらの実験結果は、H₂O_{as}の構造が蒸気圧に敏感に反映され、しかも構造は温度のみで一義的には決まらず、 T_c や R に依存することを示している。これまでH₂O_{as}の諸物性の T_c 依存性は比較的多く調べられているが^{24), 25)}、凝縮速度(R)依存性を調

べた研究はほとんどなく、蒸気圧以外の物性の R 依存性の研究が望まれる。

いっぽう、Fig. 2(a)より氷Icの蒸気圧も、わずかではあるが、氷Ihより大きいことがわかる。これまでは氷Ihと氷Icの蒸気圧は等しい¹⁷⁾とされていたが、二つは異なることが明らかになった。蒸気圧は固体の化学ポテンシャルを直接反映しているので、氷の化学ポテンシャルは氷Ih、氷Ic、H₂O_{as}の順に大きくなるといえる。このことはこれまでの、結晶化熱の測定等とコンシステントである。Fig. 2(a)にはBrysonら¹⁶⁾によって測定された $T_c = 100$ K の氷の蒸気圧も示してある。彼らは150 K 以下ではH₂O_{as}で、150 K 以上は氷Iの蒸気圧に対応すると述べているが、140~160 K ではむしろ彼らの測定値は、我々の測定した氷Icの蒸気圧とよく一致している。Brysonらの T_c が比較的高いことおよび R についての記載がないことから、彼らの測定はH₂O_{as}と氷Icではなく氷Icと氷Ihとみなすべきである。したがって、氷Icおよび氷Ihの蒸気圧はそれぞれ(2), (1)式によって表されるとみなされる。Fig. 3にはH₂O_{as}の結晶化温度 T_x と T_c の関係を示す。低温で凝縮したH₂O_{as}ほど T_x が高いのがわかる。

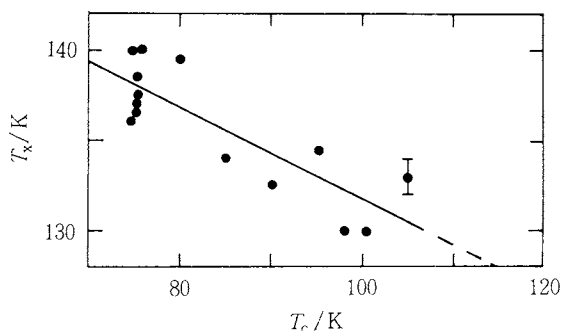


Fig. 3 The crystallization temperature T_x of H₂O_{as} vs. condensation temperature, T_c . Although T_x has been assumed by the peak of vapour pressure of H₂O_{as}⁹⁾, we confirmed that T_x is the real crystallization temperature by reflection electron diffraction.

* 文献9) では低温部がH₂O_{as}、140~170 Kが氷Icであると仮定していたが、その後、反射電子回折法を併用した測定により、 $T_c = 75$ Kの試料についてはこの仮定が確認された。

5. 宇宙空間における氷の凝縮・蒸発過程

Seki & Hasegawa⁶⁾は分子雲中での H_2O の結晶成長過程を理論的に考察し、均一核生成はおこらず、すでに存在しているケイ酸塩鉱物の微粒子上に H_2O の核が形成される不均一核生成が起こることを示した。さらに、不均一核生成の温度は平衡凝縮温度より10K程低いことを示した。いっぽう、実験によると H_2O 蒸気が130K以下の温度の基板に凝縮したときに $\text{H}_2\text{O}_{\text{as}}$ が生成される⁸⁾。したがって、分子雲における凝縮温度は100K以下と考えられるので、分子雲では $\text{H}_2\text{O}_{\text{as}}$ が凝縮すると彼らは結論した。また、分子雲に存在する H_2O 氷の赤外線吸収スペクトルが $\text{H}_2\text{O}_{\text{as}}$ のスペクトルに似ていることが、分子雲中で $\text{H}_2\text{O}_{\text{as}}$ が形成されることの傍証になるとした。

しかし、実験室では高温(室温)の H_2O 蒸気を130K以下の低温の基板上に吹きつけることによって蒸気を急冷し、 $\text{H}_2\text{O}_{\text{as}}$ をつくっている。この場合、過飽和度は非常に大きいといえよう。いっぽう、分子雲では、 H_2O 蒸気と下地となるケイ酸塩鉱物はともに100K以下の温度であり、この場合の過飽和度は平衡凝縮温度と不均一核生成温度の差、約10Kによる。したがって、状況が大きく異なる室内実験の結果にもとづいて、分子雲中で $\text{H}_2\text{O}_{\text{as}}$ が形成されるとするのは問題がある。今後、分子雲と同じ条件下での実験が望まれる。

また、Lepault *et al.*²⁶⁾は70K以下の温度で氷Ihまたは氷Icに電子線を照射すると、 $\text{H}_2\text{O}_{\text{as}}$ ができることを見出した。電子線照射量の多い $\text{H}_2\text{O}_{\text{as}}$ は温度上昇にともない、 $\text{H}_2\text{O}_{\text{as}} \rightarrow \text{氷Ic} \rightarrow \text{氷Ih}$ と変化するが、ある特定の照射量しか受けなかった試料は、 $\text{H}_2\text{O}_{\text{as}} \rightarrow \text{氷Ih}$ と変化することを示した。宇宙空間に存在する氷微粒子は、電子線だけでなく、紫外線、高エネルギー粒子線などにさらされており、このような現象は宇宙空間でもおこりうると思われる。したがって、分子雲でいったん氷Ihまたは氷Icが凝縮し、後にradiation damageによって $\text{H}_2\text{O}_{\text{as}}$ が生成されたと考えても、現に分子雲に $\text{H}_2\text{O}_{\text{as}}$ が存在することは説明できる。

以上のことを考慮すると、分子雲中で H_2O 蒸気の凝縮によって直接 $\text{H}_2\text{O}_{\text{as}}$ ができるかどうかは、今のところ不明であり、今後の研究が望まれる。しかし、分子雲中に $\text{H}_2\text{O}_{\text{as}}$ が存在することは確かなので、次に、 $\text{H}_2\text{O}_{\text{as}}$ の蒸発過程を考えてみる。

Fig. 4に宇宙空間での H_2O の模式的な凝縮ダイアグラムをしめした。温度 T_1 で凝縮した氷Ihが、図のような熱史をたどったとき、 p_0 の圧力では温度 T_1' で蒸発する。いっぽう、温度 T_2 および T_3 で凝縮した $\text{H}_2\text{O}_{\text{as}}$ は、それぞれ T_2' 、 T_3' で蒸発する。このように $\text{H}_2\text{O}_{\text{as}}$ の蒸発温度は

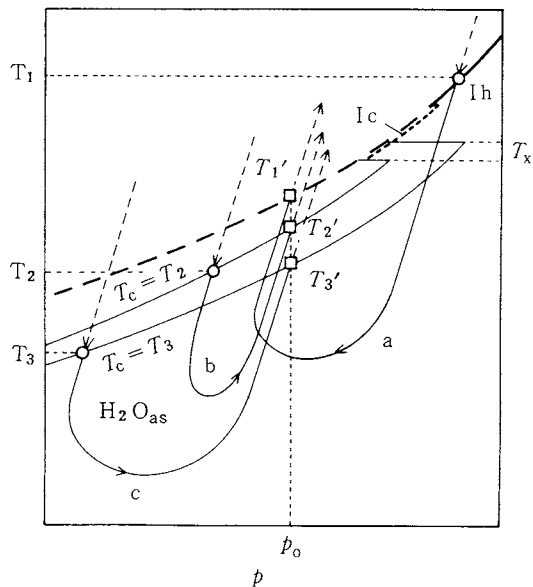


Fig. 4 A schematic illustration of condensation and sublimation of H_2O ice in space. The thick solid line shows the vapour pressure of ice Ih, where the condensation and sublimation of ice Ih occurs; the broken part is the low temperature extrapolation, where only sublimation of ice Ih occurs. The thin solid lines labeled $T_c = T_2$ and $T_c = T_3$ are the vapour pressure of $\text{H}_2\text{O}_{\text{as}}$ condensed at T_2 and T_3 , respectively. Curves a, b, c shows the supposed thermal history. The sublimation temperatures of ices at p_0 condensed at T_1 , T_2 and T_3 are T_1' , T_2' and T_3' , respectively.

氷Ihや氷Icの蒸発温度より低く、さらに凝縮温度や凝縮速度に依存して大きく変化しう。すでに述べたように、 $\text{H}_2\text{O}_{\text{as}}$ の蒸気圧は凝縮条件によって大きく変化するので、実際の宇宙でおこりうる $\text{H}_2\text{O}_{\text{as}}$ の凝縮ダイアグラムをつくるのは困難である。逆に、分子雲などに存在する $\text{H}_2\text{O}_{\text{as}}$ の蒸気圧をなんらかの方法で推定できれば、それらの氷の蒸発温度が推定可能になる。

また、蒸気圧は真空中におかれた氷からの H_2O 蒸気の蒸発量を知るうえでも重要である。彗星核は主に H_2O の水からできているが、彗星核が太陽に近づいてきたときに蒸発する H_2O 量を決定するのが氷の蒸気圧である。太陽にはじめてやってくる新彗核の核は $\text{H}_2\text{O}_{\text{as}}$ でできている。いっぽう、太陽のまわりを何度もまわっている短周期彗星の核表面は氷Ihである。これまではいずれの星でも H_2O の蒸発量を計算するのに氷Ihの蒸気圧を使

っていたが、今回の実験により、新彗星では H₂O_{as} の蒸気圧を用いるべきであり、また、そのほうが観測事実をよく説明できることが明らかになった。この問題の詳細については別の解説²⁷⁾を参照していただきたい。

6. おわりに

これまで、H₂O_{as} の諸物性についての研究は液体チッソ温度以上で作製された試料についてのみおこなわれてきた。Narten ら²⁸⁾は 77 K と 10 K で凝縮した H₂O_{as} の X 線構造解析をおこない、両者の構造や密度が大きく異なることを報告した。また、赤外線吸収スペクトル³⁾やラマンスペクトル²⁹⁾による研究でも、10 K で凝縮した H₂O_{as} のスペクトルが高温 (80 ~ 130 K) になると変化することが示されている。したがって、10 K 付近で生成された試料についても、今後詳細な物性研究が望まれる。その際に凝縮速度、真空度などの試料作成条件を考慮すべきであることはいうまでもない。

本稿では H₂O の水にしかふれなかったが、宇宙空間に存在する水には他のいろいろな分子が含まれている。特に、CO や N₂ の量が、彗星の起源を明らかにする上で、重要な鍵となる⁷⁾。今後、アモルファス CO、アモルファス N₂ および 10 K 付近で凝縮した H₂O_{as} の蒸気圧の測定をおこなっていく予定であり、現在より低温、低圧での蒸気圧測定が可能となるように、Fig. 1 に示した装置の改良をおこなっている。

この研究は文部省科学研究費・重点領域研究「太陽系の起源」(No. 62611501, No. 63611501) によりおこなわれているものである。関係する方々に謝意を表します。

文 献

- 1) 前野紀一, 月刊地球 **2**, 250 (1980).
- 2) J. Klinger, D. Benest, A. Dollfus, R. Smoluchowski (ed.), "*Ices in the Solar System*", Reidel, Dordrecht (1985).
- 3) W. Hagen, A.G.G.M. Tielens, J.M. Greenberg, *Chem. Phys.* **56**, 367 (1981).
- 4) A. Léger, S. Gauthier, D. Défourneau, D. Rouan, *Astron. Astrophys.* **117**, 164 (1983).
- 5) T. Yamamoto, H. Hasegawa, *Prog. Theor. Phys.* **58**, 816 (1977).

- 6) J. Seki, H. Hasegawa, *Astrophys. Space Sci.* **94**, 177 (1983).
- 7) T. Yamamoto, N. Nakagawa, Y. Fukui, *Astron. Astrophys.* **122**, 171 (1983).
- 8) P.V. Hobbs, "*Ice Physics*", Oxford University Press, London (1974).
- 9) A. Kouchi, *Nature* **330**, 550 (1987).
- 10) K. Scheel, W. Heuse, *Anal. Phys.* **29**, 723 (1909).
- 11) S. Weber, *Comm. Phys. Lab. Leiden* **150a** (1915).
- 12) G. Jancso, J. Pupezin, W.A.V. Hook, *J. Phys. Chem.* **74**, 2984 (1970).
- 13) E.W. Washburn, *Mon. Weath. Rev.* **52**, 488 (1924).
- 14) K.K. Kelley, *U.S. Bur. Mines. Rep. Invest.* **383**, (1935).
- 15) R.E. Honig, H.O. Hook, *RCA Rev.* **21**, 360 (1960).
- 16) C.E. Bryson III, V. Cazcarra, L.L. Levenson, *J. Chem. Eng. Data* **19**, 107 (1974).
- 17) J. Dubochet, J. Lepault, R. Freeman, J.A. Berriman, J.C. Homo, *J. Microsc.* **128**, 219 (1982).
- 18) G. Herzberg, "*IR and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*" V.N.R., New York (1950).
- 19) M. Sugisaki, H. Suga, S. Seki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **41**, 2591 (1968).
- 20) E.G. Dwight, "*American Inst. of Phys. Handbook*" McGraw-Hill, New York (1972).
- 21) J.A. Ghormley, *J. Chem. Phys.* **48**, 503 (1968).
- 22) K. Tschudin, *Helv. Phys. Acta* **19**, 91 (1946).
- 23) J.G. Davy, G.A. Somorjai, *J. Chem. Phys.* **55**, 3624 (1971).
- 24) M.G. Sceats, S.A. Rice, "*Water*" Vol. 7 (F. Franks, ed.), Plenum, New York (1982), Chap. 2.
- 25) 小国正晴, 菅宏, 化学 **39**, 719 (1984).
- 26) L. Lepault, R. Freeman, J. Dubochet, *J. Microsc.* **132**, RP3 (1983).
- 27) 香内晃, 日本物理学会誌 **43**, 601 (1988).
- 28) A.H. Narten, C.G. Venkatesh, S.A. Rice, *J. Chem. Phys.* **64**, 1106 (1976).
- 29) T.C. Sivakumar, D. Schuh, M.G. Sceats, S.A. Rice, *Chem. Phys. Lett.* **48**, 212 (1977).