

令和元年5月18日現在

機関番号：10101

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H06024

研究課題名(和文) 宇宙の水の核スピン温度がもつ意味の解明 - 星間雲から原始惑星系・彗星まで -

研究課題名(英文) Laboratory study for understanding the meaning of the nuclear-spin temperature of water in interstellar clouds, protoplanetary disks, and comets

研究代表者

羽馬 哲也 (Hama, Tetsuya)

北海道大学・低温科学研究所・助教

研究者番号：20579172

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 16,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、星間塵を想定した表面反応によりH<sub>2</sub>O氷を10 Kの基板にその場で生成し、そこから光脱離(原始惑星系円盤で生じる過程を模擬)、あるいは熱脱離(彗星コマを模擬)したH<sub>2</sub>O分子の核スピン温度を共鳴多光子イオン化法によって直接測定する実験をおこなった。結果として、10 KでH<sub>2</sub>O氷を作製したにもかかわらず、H<sub>2</sub>O氷から熱脱離もしくは光脱離したH<sub>2</sub>O分子の核スピン温度は高温極限(50 K以上・オルソ/パラ比は統計重率比である3)となり、H<sub>2</sub>O氷生成時の温度である10 K(オルソ/パラ比：0.3)にはならないことがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまで、宇宙の水(H<sub>2</sub>O)の核スピン温度は「H<sub>2</sub>O氷が星間塵の表面で生成したときの温度を反映している(生成温度計)」と考えられてきたが、本研究によって「H<sub>2</sub>Oの核スピン温度からはH<sub>2</sub>O氷の生成時の温度環境を知ることができない(生成温度計ではない)」ことが明らかになった。この結果は、これまでのH<sub>2</sub>Oの核スピン温度の観測結果すべてを再解釈する必要があることを示している。今後本研究の成果に基づいて、宇宙でどのようにしてH<sub>2</sub>Oが生成したのかについて理解が進むことが期待される。

研究成果の概要(英文)：The nuclear-spin temperature of gaseous water (H<sub>2</sub>O) in space have been used to study the past formation temperature of H<sub>2</sub>O ice on interstellar dust. However, the relation between the formation temperature of H<sub>2</sub>O ice on the dust surface and the nuclear-spin temperature of gaseous H<sub>2</sub>O desorbed from the ice has yet to be explored experimentally. In this study, we report that the nuclear-spin temperature of gaseous H<sub>2</sub>O desorbed from ice at 10 K shows the high-temperature limit (> 50 K), even when the ice is produced in situ by hydrogenation of O<sub>2</sub>, a known formation process of interstellar H<sub>2</sub>O ice. This indicates that the nuclear-spin temperature of gaseous H<sub>2</sub>O in space cannot be used to deduce the past formation temperature of H<sub>2</sub>O ice on dust.

研究分野：地球宇宙化学

キーワード：星間塵 星間分子 核スピン温度 アモルファス氷 核スピン異性体 彗星 原始惑星系円盤

1. 研究開始当初の背景

宇宙には水分子(H<sub>2</sub>O)がさまざまな形態で普遍的に存在する。とくに H<sub>2</sub>O 固体(氷)は、星が生まれる星間雲から、原始惑星系円盤、太陽系の彗星にいたるまで広く存在している。つまり、H<sub>2</sub>O は星間雲から太陽系までの進化をつなぐ分子であり、H<sub>2</sub>O の存在量・同位体比などから星間雲から彗星形成までの環境を探ることができる。

近年、H<sub>2</sub>O のオルソ/パラ比(ortho-to-para ratio, OPR)から得られた核スピン温度(spin temperature,  $T_{\text{spin}}$ )が注目されている(図1)。オルソ-パラ間の転換は気相(孤立系)では極めて遅い(光放出や分子との衝突による転換は禁制遷移であるため)。そのため、オルソ H<sub>2</sub>O とパラ H<sub>2</sub>O は別々の分子として扱われることが多い。さらに 50 K 以下では、気相でのオルソ H<sub>2</sub>O とパラ H<sub>2</sub>O の回転エネルギー差(34.2 K)から、パラ H<sub>2</sub>O の方が熱力学的に安定となる。そのため、熱力学的平衡を仮定すると、オルソ/パラ比は統計重率比である 3 よりも小さくなる。特定のオルソ/パラ比に対応する温度を核スピン温度と呼ぶ(表1)。

天文学や地球惑星科学では、H<sub>2</sub>O のオルソ-パラ転換が気相では極めて遅いことと、オルソ/パラ比が温度( $T_{\text{spin}}$ )に焼き直せることから「H<sub>2</sub>O の核スピン温度は、過去に星間雲で H<sub>2</sub>O 氷が星間塵の表面で生成したときの塵の温度を反映している(生成温度計)」と考えられている。1986 年のハレー彗星コマの観測を皮切りに、彗星コマ・原始惑星系円盤・星間雲における H<sub>2</sub>O の核スピン温度が観測されてきた(表1)。その結果、彗星コマの H<sub>2</sub>O の核スピン温度は 30 K 前後の値をとることがわかり「彗星を構成する H<sub>2</sub>O 氷は 30 K の星間塵の表面で生成した」と解釈されている(図2b)。いっぽう、星間雲や原始惑星系円盤における H<sub>2</sub>O の核スピン温度は、彗星よりもずっと低い値(8-13 K)をとることが近年明らかとなった(表1)。この結果から「太陽系の彗星氷は低温領域(~10 K)でできた氷と高温領域(> 50 K)でできた氷の混合物である」という主張もあり(図2c)、宇宙の H<sub>2</sub>O の核スピン温度については統一的な解釈がなされていないのが現状である。

2. 研究の目的

宇宙の H<sub>2</sub>O の核スピン温度の解釈における根本的な問題として「核スピン温度が生成温度計になるかどうかを検証する実験研究がおこなわれていない」ことが挙げられ、観測研究者から実験研究の必要性が繰り返し強調されている。

宇宙で H<sub>2</sub>O 氷は星間塵の表面化学反応で生成している。生成した氷は彗星では熱脱離、星間雲・原始惑星系円盤では光脱離することで H<sub>2</sub>O が気相へ放出され核スピン温度が観測されている。つまり、核スピン温度の意味を理解するためには「“H<sub>2</sub>O 氷生成時の表面温度”と“H<sub>2</sub>O 氷から熱脱離もしくは光脱離した H<sub>2</sub>O 分子の核スピン温度”との関係」を調べなければならない。そこで本研究では、H<sub>2</sub>O 氷を星間雲を模した低温表面反応により生成させ、H<sub>2</sub>O 氷から熱脱離/光脱離した H<sub>2</sub>O 分子の核スピン温度を測定する実験をおこなった。

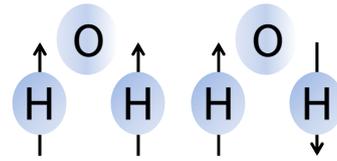


図1: H<sub>2</sub>O の場合、2つの水素原子核の核スピンの向きがそろっている場合(オルソ, 左図)と反対向き(パラ, 右図)の場合がある。核スピン統計重率から、オルソ/パラ比は3:1である。

表1: 宇宙の H<sub>2</sub>O のオルソ/パラ比と核スピン温度

	オルソ/ パラ比	核スピン 温度	注釈
星間雲	0.1-2.4	8-27	OPR が 3 ( $T_{\text{spin}} > 50$ K) の領域も多い。
原始惑星系円盤	0.8	13	
彗星	2.0-3.0	20-50	中央値は ~30 K

Hama and Watanabe, Chem. Rev. 113, 8783 (2013). より

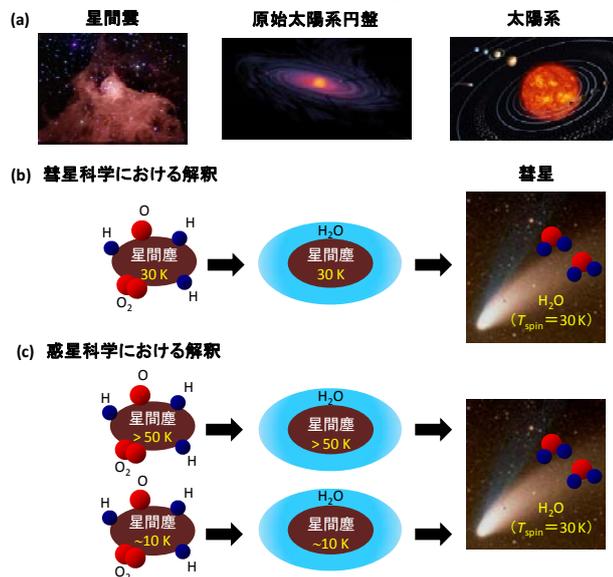


図1: (a) 星間分子雲から太陽系にいたるまでの天体の物理的進化。(b) 星間塵から彗星への進化と彗星科学における H<sub>2</sub>O の核スピン温度の解釈の例。(c) 惑星科学における H<sub>2</sub>O の核スピン温度の解釈の例。

### 3. 研究の方法

北海道大学低温科学研究所で稼働している実験装置(図3上図)を用いて、10 Kに冷却したアルミ基板の表面に、酸素分子(O<sub>2</sub>)と水素原子(H)の表面化学反応によってH<sub>2</sub>O氷を作製し、このH<sub>2</sub>O氷から熱脱離もしくは光脱離したH<sub>2</sub>O分子の核スピン温度を測定した。具体的な手順は以下の通りである。

(1) 10 Kの基板にO<sub>2</sub>分子とH原子のガスを同時蒸着することでH<sub>2</sub>O氷を生成させた。H原子は水素分子(H<sub>2</sub>)ガスをマイクロ波放電で解離することによって生成した。H原子(解離していないH<sub>2</sub>分子を含む)を蒸着しているときの実験装置内の全圧は $1-2 \times 10^{-4}$  Paであり、酸素分圧はおよそ $5 \times 10^{-7}$  Paである。H原子のフラックスはおよそ $10^{14}$  atoms cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>である。

(2) H<sub>2</sub>O氷作製後、H<sub>2</sub>O氷を150 Kまで昇温し、熱脱離したH<sub>2</sub>O分子の核スピン温度を共鳴多光子イオン化法により測定した。

(3) 熱脱離実験とは別に、10 KのH<sub>2</sub>O氷に真空紫外光レーザー(157 nm)を照射することでH<sub>2</sub>O分子を光脱離させ、その核スピン温度を共鳴多光子イオン化法により測定した。

### 4. 研究成果

結果として、10 Kの基板にH原子とO<sub>2</sub>分子を7時間にわたり同時蒸着すれば、熱脱離/光脱離実験をおこなうために十分な量のアモルファス氷を作製できることが明らかとなった。10 Kで生成したH<sub>2</sub>O氷について、熱脱離/光脱離実験をおこなったところ、両方の場合においてH<sub>2</sub>O分子の核スピン温度は高温極限である50 K以上(オルソ/パラ比は統計重率比である3)となり、H<sub>2</sub>O氷生成時の温度である10 K(オルソ/パラ比:0.3)にはならないことが明らかとなった。この結果は、宇宙のH<sub>2</sub>O分子の核スピン温度からH<sub>2</sub>O氷が生成したときの温度環境を知ることにはできないことを意味している。なぜ従来の予想と異なる結果が得られたのかについては、気相(孤立系)と氷(凝縮系)におけるH<sub>2</sub>Oの核スピン状態の違いを考慮することで理解できることも示唆された(詳細は発表論文3“羽馬哲也(2018)原子衝突学会誌「しょうとつ」、15、4-21.”、ならびに発表論文9 Hama et al., (2017) Journal of the Vacuum Society of Japan, 60, 264-274.を参照)。

さらに発展的課題として、H<sub>2</sub>O氷内におけるH<sub>2</sub>O分子の核スピン動力学に迫るために、パラH<sub>2</sub>Oから氷を作製し、その核スピン温度を測定する実験についても挑戦した。具体的には、6 Kに冷却したアルミ基板に、H<sub>2</sub>Oとネオン(Ne)の混合ガス(H<sub>2</sub>O:Ne=1:1000)を蒸着し、H<sub>2</sub>Oモノマーが単離された固体ネオンマトリックスを作製した。この固体ネオンマトリックスを6 Kのまま静置すると、H<sub>2</sub>Oモノマーのスピナー回転相互作用によりオルソ-パラ転換がおき、およそ8時間でパラH<sub>2</sub>Oのみに変化することがわかった。

その後、固体ネオンマトリックスを11 Kに加熱すると、ネオンのみが昇華(熱脱離)をおこし、パラH<sub>2</sub>Oが凝集してアルミ基板に氷が生成することがわかった(以下この手法をネオンマトリックス昇華法と呼ぶ)。このパラH<sub>2</sub>Oから作製した氷について熱脱離/光脱離実験をおこない、核スピン温度を測定する予定であったが、ネオンマトリックス昇華法によって生成した氷の赤外スペクトルを測定したところ、結晶(Ice I)が存在していることがわかった。通常の蒸着法で作製したH<sub>2</sub>O氷の結晶化温度がおよそ130 K以上(実験室の時間スケール)であることを考えると、11 Kでの結晶氷の生成は驚くべきものである。そこでネオンマトリックス昇華法による氷生成メカニズムについてまず研究を進め、論文を執筆した(詳細は発表論文8 Hama et al. (2017) Physical Chemistry Chemical Physics, 19, 17677-17684.を参照)。パラH<sub>2</sub>Oから作製した氷の核スピン温度の測定実験については現在進行中である。

### 5. 主な発表論文等

(研究代表者には下線)  
 [雑誌論文](計19件)  
 すべて査読あり

1. T. Shimonishi, N. Nakatani, K. Furuya, and T. Hama (2018) Adsorption energies

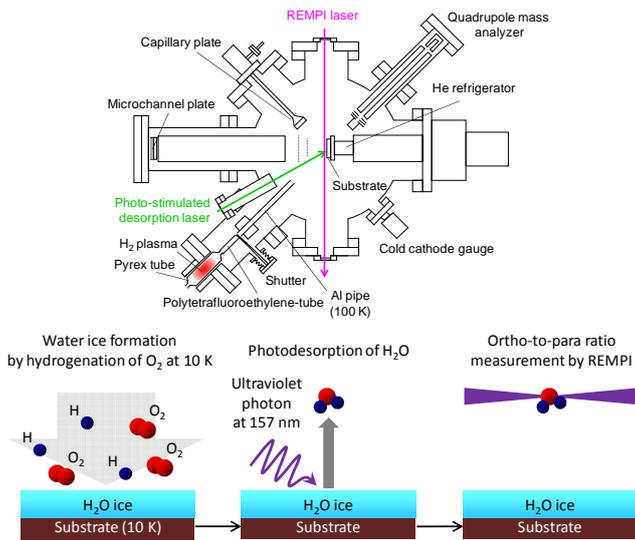


図3: (上図) 北大低温研で稼働している実験装置の模式図。

(下図) 実験のイメージ図。図は発表論文3“羽馬哲也(2018)

原子衝突学会誌「しょうとつ」、15、4-21.”より引用。

- of carbon, nitrogen, and oxygen atoms on the low-temperature amorphous water ice: A systematic estimation from quantum chemistry calculations, *The Astrophysical Journal*, 855, 27(11pp). <https://doi.org/10.3847/1538-4357/aaaa6a>
2. 香内晃, 日高宏, 羽馬哲也, 木村勇氣, 渡部直樹, 中坪俊一, 藤田和之, 新堀邦夫, 池田正幸 (2018) 超高真空極低温透過型電子顕微鏡の開発—氷のその場観察をめざして—、*日本雪氷学会誌 雪氷*、80、19-36.
  3. 羽馬哲也 (2018) 低温 H<sub>2</sub>O 氷の光分解と脱離に関する実験的研究、*原子衝突学会誌「しようとつ」*、15、4-21.
  4. T. Hama, A. Kouchi, N. Watanabe, S. Enami, T. Shimoaka, and T. Hasegawa (2017) In Situ Nondestructive Analysis of Kalanchoe pinnata Leaf Surface Structure by Polarization Modulation Infrared Reflection Absorption Spectroscopy, *The Journal of Physical Chemistry B*, 121, 11124-11131. DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b09173
  5. S. Tachibana, A. Kouchi, T. Hama, Y. Oba, L. Piani, I. Sugawara, Y. Endo, H. Hidaka, Y. Kimura, K. Murata, H. Yurimoto, and N. Watanabe (2017) Liquid-like behavior of UV-irradiated interstellar ice analog at low temperatures, *Science Advances*, 3, eaao2538. DOI: 10.1126/sciadv.aao2538
  6. 羽馬哲也, 渡部直樹, 香内晃 (2017) 星間塵表面における量子トンネル水素付加反応: その同位体効果と表面構造依存、*触媒*、59、242-248.
  7. S. Ishizuka, Y. Kimura, S. Yokoi, T. Yamazaki, R. Sato, and T. Hama (2017) Self-Assembly of MoO<sub>3</sub> Needles in Gas Current for Cubic Formation Pathway, *Nanoscale*, 9, 10109-10116. DOI: 10.1039/C7NR02613G
  8. T. Hama, S. Ishizuka, T. Yamazaki, Y. Kimura, A. Kouchi, N. Watanabe, T. Sugimoto, and V. Pirronello (2017) Fast crystalline ice formation at extremely low temperature through water/neon matrix sublimation, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19, 17677-17684. DOI: 10.1039/C7CP03315J
  9. T. Hama, A. Kouchi, and N. Watanabe (2017) Ortho-to-para ratio of water photodesorbed from ice at 10 K and the origin of interstellar water, *Journal of the Vacuum Society of Japan*, 60, 264-274. <https://doi.org/10.3131/jvsj2.60.264>
  10. R. Escribano, E. Artacho, A. Kouchi, T. Hama, Y. Kimura, H. Hidaka, and N. Watanabe (2017) Simulations and Spectra of Water in CO Matrices, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19, 7280-7287. DOI: 10.1039/C6CP08248C
  11. L. Piani, S. Tachibana, T. Hama, H. Tanaka, Y. Endo, I. Sugawara, L. Dessimoulie, Y. Kimura, A. Miyake, J. Matsuno, A. Tsuchiyama, K. Fujita, S. Nakatsubo, H. Fukushi, S. Mori, T. Chigai, H. Yurimoto and A. Kouchi (2017) Evolution of morphological and physical properties of laboratory interstellar organic residues with ultraviolet irradiation, *The Astrophysical Journal*, 837, 35 (11pp). <https://doi.org/10.3847/1538-4357/aa5ca6>
  12. H. Kobayashi, H. Hidaka, T. Lamberts, T. Hama, H. Kawakita, J. Kästner, and N. Watanabe (2017) Hydrogenation and Deuteration of C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> on Cold Grains: Clue to the Formation Mechanism of C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> with Astronomical Interest, *The Astrophysical Journal*, 837, 155 (15pp). <https://doi.org/10.3847/1538-4357/837/2/155>
  13. K. Matsuoka, Y. Sakamoto, T. Hama, Y. Kajii, and S. Enami (2017) Reactive Uptake of Gaseous Sesquiterpenes on Aqueous Surfaces, *The Journal of Physical Chemistry A*, 121, 810-818. DOI: 10.1021/acs.jpca.6b11821
  14. S. Ishizuka, Y. Kimura, T. Yamazaki, T. Hama, N. Watanabe, and A. Kouchi (2016) Two-step Process in Homogeneous Nucleation of Alumina in Supersaturated Vapor, *Chemistry of Materials*, 28, 8732-8741. DOI: 10.1021/acs.chemmater.6b04061
  15. S. Enami, T. Fujii, Y. Sakamoto, T. Hama, and Y. Kajii (2016) Carboxylate Ion Availability at the Air-Water Interface, *The Journal of Physical Chemistry A*, 120, 9224-9234. DOI: 10.1021/acs.jpca.6b08868
  16. A. Kouchi, T. Hama, Y. Kimura, H. Hidaka, R. Escribano, and N. Watanabe (2016) Matrix sublimation method for the formation of high-density amorphous ice, *Chemical Physics Letters*, 658, 287-292. DOI:10.1016/j.cplett.2016.06.066
  17. H. Ueta, N. Watanabe, T. Hama, and A. Kouchi (2016) Surface temperature-dependence of hydrogen ortho-para conversion on amorphous solid water, *Physical Review Letters*, 116, 253201 (5pp). DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.116.253201>
  18. 羽馬哲也, 香内晃, 渡部直樹 (2016) 宇宙の塵の化学: 原子から分子・星・惑星系へ、*化学と教育*、64、282-283. <http://www.chemistry.or.jp/journal/chemical-education/>
  19. 羽馬哲也 (2016) 太陽系の水の起源を知るための室内実験—核スピン異性体比の解釈をめぐる—、*日本地球惑星科学連合ニュースレター*、16、12、15-17. <http://www2.jguu.org/publication/jgl/JGL-Vol12-2.pdf>

〔学会発表〕（計 5 件）以下に国際学会における招待講演を記す.

1. T. Hama, A. Kouchi, N. Watanabe, The ortho-to-para ratio of water molecules desorbed from ice made from para-water monomers, Hydride chemistry: From earth to space TSRC Workshop, March 18-22, 2018, Telluride, CO, USA.
2. T. Hama, Nuclear spin isomers of water photodesorbed from ice at 10 K towards understanding the origin of interstellar water, The 21st East Asian Workshop on Chemical Dynamics, Dec. 18-21, 2017, HOTEL CO-OP INN KYOTO, Kyoto, Japan.
3. T. Hama, A. Kouchi, N. Watanabe, Spin dynamics of water ice and the OPR of gaseous water desorbed from ice, Nuclear spin effects in astrochemistry, May 2-4, 2017, Bâtiment IMAG, Université Grenoble Alpes, Grenoble, France.
4. T. Hama, A. Kouchi, N. Watanabe, Nuclear-spin dynamics of interstellar water ice, The hydride toolbox, Dec. 12-15, 2016, the Auditorium of the University Pierre et Marie Curie, Paris, France.
5. T. Hama, A. Kouchi, N. Watanabe, Infrared spectroscopy as a tool for studying interstellar dust chemistry, SciX 2016, Sept. 18-23, 2016, Hyatt Regency, Minneapolis, MN, USA.

## 6. 研究組織

### (1) 研究分担者

なし

### (2) 研究協力者

なし

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。