

平成 26 年 6 月 13 日現在

機関番号：10101

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24740329

研究課題名(和文) 彗星分子の核スピン温度は太陽系形成初期の温度環境を反映するか？

研究課題名(英文) Do the nuclear-spin temperatures of cometary molecules reflect the temperature of their birth place?

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) 3,500,000円、(間接経費) 1,050,000円

研究成果の概要(和文)：彗星から放出されるH<sub>2</sub>Oの原子核スピン温度は太陽系形成初期の塵の温度を反映していると提唱されているが、そのことを示唆する実験的研究は未だない。本研究ではH<sub>2</sub>O氷に光を照射しH<sub>2</sub>Oを気相へ脱離させ、その原子核スピン温度を共鳴多光子イオン化法により測定する実験をおこなった。その結果、氷は8 Kで作製したにもかかわらず、532 nmのレーザーで光刺激脱離をおこしたH<sub>2</sub>Oの原子核スピン温度は8 Kとは異なることが明らかになった。この結果は、氷から光刺激脱離をおこしたH<sub>2</sub>Oの原子核スピン温度は、氷生成時の温度を必ずしも反映しない可能性があることを示す。

研究成果の概要(英文)：The nuclear-spin temperatures of molecules such as H<sub>2</sub>O have often been observed in cometary comae, because they have been suggested to reflect the temperature of their birth place. However, laboratory investigation to support this hypothesis is not thus far reported, and the real meaning of the observed nuclear-spin temperature in cometary comae remains a topic of debate. Here I studied nuclear-spin temperature of photodesorbed H<sub>2</sub>O molecules from water ice at 8 K using 532 nm laser photo-stimulated desorption and resonance-enhanced multiphoton ionization (PSD-REMPI). The PSD-REMPI spectra of H<sub>2</sub>O molecules imply that the nuclear spin temperature is higher than 8 K. On the basis of the present and previous experimental studies, the hypothesis that the nuclear-spin temperatures of cometary molecules reflect the temperature of their birth place appears unlikely.

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：超高層物理学

キーワード：彗星 原子核スピン温度 アモルファス氷

## 1. 研究開始当初の背景

彗星は太陽系外縁部に存在する天体であり、主に  $H_2O$  の氷でできている。ガスや塵の放出といった彗星を特徴付ける現象は、彗星が太陽に近づいたときに光を吸収することで、 $H_2O$  などの分子が熱・光脱離するためである。彗星は太陽系形成初期に生まれたと考えられており、彗星から放出された分子を調べることで、太陽系形成初期の環境を探ることができると考えられている。そのなかでも  $H_2O$  の原子核スピン温度の観測研究が盛んにおこなわれている。

$H_2O$  は2つの水素原子核(プロトン)をもつ。プロトンのスピン角運動量は ( $I = 1/2$ ) なので、 $H_2O$  には2つのプロトンの原子核スピンがそろっている場合 ( $I = 1$ , オルソ) と反対向き ( $I = 0$ , パラ) の場合がある。また、プロトンはフェルミ粒子であるため、分子全体の波動関数(電子・振動・回転・原子核スピン)はプロトンの交換に対して反対称にならなければならない。オルソ、パラ  $H_2O$  はそれぞれ別々の回転準位とカップリングしている。このことは低温(50 K 以下)における  $H_2O$  のオルソ/パラ比を考える際に重要であり、室温ではオルソ/パラ比は統計重率である 3:1 であるが、低温では最低回転準位がパラ  $H_2O$  とカップリングしているため、熱平衡を仮定するとパラ  $H_2O$  の存在量が増えていく。そこで  $H_2O$  のオルソ/パラ比を熱平衡状態で実現する温度を原子核スピン温度と称する。

オルソ・パラ転換は気相では極めて遅いため、太陽系形成初期に  $H_2O$  が塵の表面反応で生成し彗星となったあとに、その原子核スピン温度が変化することは難しいと考えられている。そのため「彗星から放出された分子の原子核スピン温度は太陽系形成初期の塵の温度を反映している(過去の温度計)」と提唱されている。20年以上にわたる観測から、オールト雲からの彗星の多くは 30 K 前後の原子核スピン温度を示し、カイパー・ベルトからの彗星は 30 K よりも高い温度をとることが知られており、この温度から彗星の起源が議論されている。

一方で、固相(氷)においても、気相と同じようにオルソ・パラ転換が遅いかどうかは自明ではなく、原子核スピン温度が実際に過去の温度計になり得るか、実験で調べる必要があるという主張も多くなされている。しかしながら現在に至るまで実験研究は非常に少なく、観測値が一体どのような意味を持つかはいまだに不明である。

研究代表者の最近の研究により、氷から熱脱離する  $H_2O$  の原子核スピン温度は、氷生成時の温度を反映しない(「過去の温度計」にならない)可能性が浮かび上がった。真空チャンバー内に設置したアルミ基板(8 K)に  $H_2O$  ガスを蒸着させて氷をつくり、この氷を 150 K まで昇温させ、熱脱離した  $H_2O$  分子の原子核スピン温度を共鳴多光子イオン化(REMPI)法により測定した。その結果、原子核スピン温

度は 30 K 以上を示し、氷生成時の温度(8 K)より高かった。このような結果が得られた原因として、オルソ・パラ転換が固相(氷)では、 $H_2O$  分子間の相互作用(プロトンの磁気双極子相互作用や水素結合による回転準位間のエネルギー差の変化)で劇的に加速され、氷が 150 K に昇温されるあいだに、 $H_2O$  の原子核スピン温度が高温へ変化した可能性がある。

この可能性を評価するためには、原子核スピン温度を測定するさいに時間をかけて氷の温度をあげてしまう昇温脱離法(熱平衡プロセス)だけではなく、光照射などによる非熱平衡プロセスにより、 $H_2O$  を低温のまま短時間で氷から脱離させ、原子核スピン温度を測定する必要があることがわかった。

## 2. 研究の目的

本研究では、 $H_2O$  のオルソ・パラ転換が低温の固相(氷)で進むかどうかを調べるために、氷に光を照射し  $H_2O$  を脱離(光刺激脱離)させ、その原子核スピン温度を REMPI 法により測定する実験をおこなった。

## 3. 研究の方法

真空チャンバー内に設置したアルミ基板(8 K)に、 $H_2O$  のアモルファス氷を作製し、氷試料に光を照射することで、 $H_2O$  を光刺激脱離させ、原子核スピン温度を共鳴多光子イオン化法により測定できるかどうか調べる実験をおこなった。

## 4. 研究成果

光刺激脱離用の光源として、まず重水素ランプを用いた。氷試料に重水素ランプからの真空紫外光を照射し、共鳴多光子イオン化法で  $H_2O$  が検出できるかどうか調べてみたところ、光刺激脱離の量子収率が非常に小さく、 $H_2O$  の共鳴多光子イオンスペクトルをえることができず、原子核スピン温度を測定できないことがわかった。次にキセノンフラッシュランプを集光し実験をおこなってみたものの、結果は同様であった。以上の結果から、光量子束密度の低い光源では  $H_2O$  の原子核スピン温度は測定できず、パルスレーザーなどの光量子束密度の高い光源が必要であることがわかった。

そこで、パルス Nd:YAG レーザーの第二高調波(532 nm)をアモルファス氷へ照射したところ、 $H_2O$  の共鳴多光子イオンスペクトルを測定することができた。その結果、アモルファス氷は 8 K で作製したにもかかわらず、光刺激脱離をおこした  $H_2O$  分子の原子核スピン温度は 8 K よりも有意に高い ( $> 30$  K) 可能性があることがわかった。この結果は、氷から光刺激脱離をおこした  $H_2O$  の原子核スピン温度は、熱脱離と同様に氷生成時の温度を必ずしも反映しないことを示すものであり、従来提唱されている解釈とは異なる結果であった。

今後、光刺激脱離メカニズムや光刺激脱離

中におけるオルソ・パラ転換の可能性を明らかにし、なぜ氷から熱脱離や光刺激脱離したH<sub>2</sub>Oの原子核スピン温度は氷生成時の温度と異なるのかを理解できれば、彗星についてだけでなく、物理学的観点からみた固相におけるオルソ・パラ転換についての研究を大きく発展させることができると考えている。

#### 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6件)

すべて査読あり

1. T. Hama, and N. Watanabe (2013) Surface Processes on Interstellar Amorphous Solid Water: Adsorption, Diffusion, Tunneling, Reaction, and Nuclear-Spin Conversion, **Chemical Reviews**, 113, 12, 8783–8839, DOI: 10.1021/cr4000978
2. N. Watanabe, T. Hama, and A. Kouchi (2013) Nuclear spin temperatures of hydrogen and water molecules on amorphous solid water, **AIP Conference Proceedings**, 1543, 308-316, DOI: 10.1063/1.4812625
3. A. Yabushita, T. Hama, and M. Kawasaki (2013) Photochemical reaction processes during vacuum-ultraviolet irradiation of water ice, **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, 16, 46-61, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2013.01.001>
4. T. Hama, K. Kuwahata, N. Watanabe, A. Kouchi, Y. Kimura, T. Chigai, and 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, 185 (12pp), DOI:10.1088/0004-637X/757/2/185
5. Y. Oba, N. Watanabe, T. Hama, K. Kuwahata, H. Hidaka, and A. Kouchi (2012) Water formation through a quantum tunneling surface reaction, OH + H<sub>2</sub>, at 10 K, **Astrophys. J.**, 749, 67 (12p), DOI:10.1088/0004-637X/749/1/67
6. 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, *Physicochemical Processes of Hydrogen on Cosmic Dust in Molecular Clouds*, 表面科学, 33(12), 662-668, 2012年12月号, DOI: 10.1380/jsssj.33.662

〔学会発表〕(計32件)

1. A. Kouchi, N. Watanabe, H. Hidaka, T. Hama, S. Nakatsubo, K. Fujita, K. Sinbori, and M. Ikeda (2014) Development of an ultrahigh vacuum transmission electron microscope for in-situ observation of ice, 13<sup>th</sup> International Conference on the Physics and Chemistry of Ice(PCI-2014), 17-20 March(18), Thayer School of Engineering at Dartmouth, Hanover, US.
2. Y. Oba, N. Watanabe, T. Hama, K. Kuwahata, H. Hidaka, and A. Kouchi (2014) Role of quantum tunneling for the formation of H<sub>2</sub>O by reaction of H<sub>2</sub> with OH on interstellar grains, March 16-20 (March 19), 247th ACS Chemistry & Materials for Energy, The Dallas convention center, Dallas, USA.
3. N. Watanabe, K. Kuwahata, T. Hama, and A. Kouchi. (2014) Diffusion of hydrogen atom on amorphous solid water: Thermal or tunneling? March 16-20 (March 16), 247th ACS National Meeting & Exposition, The Dallas convention center, Dallas, USA.
4. 植田寛和, 羽馬哲也, 中坪俊一, 森章一, 藤田和之, 齋藤史明, 香内晃, 渡部直樹 (2013) 水素分子-氷表面相互作用研究のための分子線装置開発, 第19回低温科学研究所 技術部 技術報告会, 12月13日, 北海道大学低温科学研究所(北海道).
5. 羽馬哲也 (2013) 分子雲有機物の生成・分析にむけた光化学反応実験装置の開発, 「宇宙における分子進化: 星間雲から原始惑星系へ」平成25年度研究集会, 11月27日 - 28日 (27日), 北海道大学(北海道).
6. 羽馬哲也, 植田寛和, 渡部直樹, 香内晃 (2013) 固体ベンゼンの水素原子トンネル付加反応によるシクロヘキサン生成, 第38回原子衝突学会年会, 1月16日-17日(16日), 理化学研究所(和光)鈴木梅太郎記念ホール(埼玉県).
7. 桑畑和明, 羽馬哲也, 日高宏, 香内晃, 渡部直樹 (2013) 氷表面における水素原子の熱拡散およびトンネル拡散の実験研究, 第38回原子衝突学会年会, 11月16日-17日(17日), 理化学研究所(和光)鈴木梅太郎記念ホール(埼玉県).
8. 桑畑和明, 羽馬哲也, 日高宏, 香内晃, 渡部直樹 (2013) 氷表面において水素原

- 子はトンネル拡散するか？, 第 34 回原子衝突若手の会 秋の学校, 10 月 12 日 - 10 月 14 日, 熱海姫の沢自然の家(静岡県).
9. 羽馬哲也 (2013) 「氷の表面でおきる化学反応とその天文学における意義」, 第 34 回原子衝突若手の会 秋の学校, 2013 年 10 月 12 日 - 10 月 14 日, 熱海姫の沢自然の家(静岡県).
  10. 桑畑和明, 羽馬哲也, 日高宏, 香内晃, 渡部直樹 (2013) 低温アモルファス氷上での水素原子表面拡散の同位体効果, 日本物理学会 2013 年秋季大会, 9 月 25 日 ~ 28 日(27 日), 徳島大学常三島キャンパス(徳島県).
  11. T. Hama, A. Kouchi, and N. Watanabe (2013) The Ortho-Para Ratio of H<sub>2</sub>O Desorbed from Ice: Implications for Cometary Coma, Goldschmidt2013, August 25-30(27), Firenze Fiera Congress & Exhibition Center, Florence, Italy.
  12. 羽馬哲也 (2013) 氷でおきる化学反応, 衛星系研究会: 衛星観測から探る衛星形成環境, 8 月 7 日 - 9 日(8 日), 定山溪温泉溪流荘(札幌).
  13. K. Kuwahata, T. Hama, A. Kouchi, and N. Watanabe (2013) Surface number density of physisorbed H and D atoms on water ice during continuous atomic deposition, 29th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics, June5-7(June 5), Katahira Sakura Hall, Tohoku Univ., Sendai.
  14. Y. Oba, N. Watanabe, T. Hama, H. Hidaka., K. Kuwahata, and A. Kouchi (2013) Experimental study of quantum-tunneling surface reaction OH + H<sub>2</sub> → H<sub>2</sub>O + H at 10 K, 29th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics, June5-7(June 5), Katahira Sakura Hall, Tohoku Univ., Sendai.
  15. T. Hama (2013) Ortho-to-para Ratio of Water Molecules Thermally Desorbed from Ice, Workshop on Ice and Water Films, May6-8(May 6), Mogam Hall, Seoul National Univ., Seoul, South Korea. <http://cmd.snu.ac.kr/IceWorkshop.htm>
  16. 桑畑和明, 羽馬哲也, 日高宏, 香内晃, 渡部直樹 (2013) 表面への水素・重水素原子照射による吸着原子数密度の同位体依存性, 日本物理学会第68回年次大会, 3/26-29(26), 広島大学(広島県).
  17. 羽馬哲也 (2013) 天文学におけるオルト-パラ分子比の意義と実験研究によるアプローチ, 第 2 回卓越拠点物理化学若手ワークショップ 核スピン異性体 (オルト-パラ)分子科学の新展開 ~ 孤立分子から凝縮相・天体観測への応用~, 3月5日, 京都大学理学部6号館(京都府).
  18. N. Watanabe, T. Hama, H. Hidaka, Y. Kimura, A. Kouchi, Y. Oba, and V. Pirronello (2013) Physics and chemistry of hydrogen on cosmic dust: diffusion, spin temperatures, and water formation, First Workshop on Experimental Laboratory Astrophysics, February 25-27(February 27), Sheraton Kauai, Poipu, Kauai, Hawaii.
  19. A. Kouchi, N. Watanabe, H. Hidaka, T. Hama, S. Nakatsubo, K. Fujita, K. Sinbori, and M. Ikeda (2013) Development of an ultrahigh vacuum low temperature transmission electron microscope for *in situ* observation of ice, First Workshop on Experimental Laboratory Astrophysics, February 25-27, Sheraton Kauai, Poipu, Kauai, Hawaii.
  20. T. Hama, N. Watanabe, and A. Kouchi (2013) Experimental measurements of nuclear-spin temperature of thermally desorbed water molecules from ice, First Workshop on Experimental Laboratory Astrophysics, February 25-27, Sheraton Kauai, Poipu, Kauai, Hawaii.
  21. K. Kuwahata, T. Hama, N. Watanabe, A. Kouchi, Y. Kimura, and V. Pirronello (2013) Surface diffusion mechanism of H and D atoms on amorphous solid water, First Workshop on Experimental Laboratory Astrophysics, February 25-27, Sheraton Kauai, Poipu, Kauai, Hawaii.
  22. 羽馬哲也, 桑畑和明, 渡部直樹, 香内晃, 千貝健 (2012) 低温アモルファス氷表面に物理吸着した水素原子の拡散, 第3回真空・表面科学若手勉強会, 2012年11月12日-13日, 甲南大学 ポートアイランドキャンパス(兵庫県).
  23. T. Hama, N. Watanabe, and K. Kouchi (2012) Laboratory measurements of spin temperature of water molecules from ice in thermal desorption, Workshop on Interstellar Matter 2012, Oct.17-19(Oct.17), Hokkaido Univ. Sapporo.
  24. Y. Oba, N. Watanabe, T. Hama, K. Kuwahata, H. Hidaka, and A. Kouchi (2012) Water formation by OH + H<sub>2</sub> on grain surfaces at 10 K: large isotope effects by quantum

- tunneling, Workshop on Interstellar Matter 2012, Oct.17-19(Oct.17), Hokkaido Univ. Sapporo.
25. K. Kuwahata, T. Hama, N. Watanabe, A.Kouchi, and Y. Kimura (2012) The surface diffusion mechanism of hydrogen atom on interstellar ice, Workshop on Interstellar Matter 2012, Oct.17-19 (Oct.17), Hokkaido Univ. Sapporo.
  26. T. Hama (2012) Spin temperature of water molecules desorbed from ice produced by photolysis of a CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> solid mixture and its implication in a cometary coma, Gordon Research Conference on Radiation Chemistry, July 29 - August 3, (Aug.1st), Proctor Academy, Andover, New Hampshire, USA.
  27. T. Hama, K. Kuwahata, A. Kouchi, and N. Watanabe (2012) The diffusion mechanism of H atom on the surface of amorphous solid water: quantum tunneling or thermal hopping, 第 28 回化学反応討論会 28<sup>th</sup> Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics, June 6-8 (June 7), 九州大学筑紫キャンパス (福岡県春日市).
  28. T. Hama (2012) Chemical Reaction on Interstellar Grain Surfaces (星間塵表面でおきる化学反応), The 76th Seminar on Formation of Stars & Planets (第76回「星・惑星形成」ゼミ), 2012年5月26日(日) 名古屋大(愛知県).
  29. 羽馬哲也, 渡部直樹, 香内晃 (2012) 彗星コマの水分子の核スピン温度は彗星氷の生成温度を反映しているか? Does nuclear-spin temperature of water molecules in comet coma reflect the formation temperature of the cometary ice? 日本地球惑星科学連合2012年大会, 5月20日-25日(5月25日), 幕張メッセ国際会議場(千葉県).
  30. 大場康弘, 渡部直樹, 羽馬哲也, 桑畑和明, 日高 宏, 香内晃 (2012) 星間塵表面での水分子とその重水素置換体生成, Formation of H<sub>2</sub>O and its isotopologues on interstellar grains(2012) 日本地球惑星科学連合2012年大会, 5月20日-25日(5月20日), 幕張メッセ国際会議場(千葉県).
  31. T. Hama, N. Watanabe, and A. Kouchi (2012) Nuclear-Spin Temperature of Water Molecules Thermally Desorbed from Ice: A Laboratory Study, ACM2012 (Asteroid, Comets, Meteors (2012)), May16-20 (May 16) Niigata Toki Messe (Niigata Convention Center), Niigata.
  32. Y. Oba, N. Watanabe, H. Hama, K. Kuwahata, H. Hidaka, and A. Kouchi (2012) Surface Chemical Reactions to the Formation of Solid H<sub>2</sub>O and its Isotopologues on Interstellar Grains at 10K, ACM2012(Asteroid, Comets, Meteors(2012)), May16-20 (May 16) Niigata Toki Messe (Niigata Convention Center), Niigata.
- 〔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  
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
- (2)研究分担者  
なし
- (3)連携研究者  
なし