

令和 3 年 5 月 17 日現在

機関番号：10101

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2019～2020

課題番号：19K23450

研究課題名(和文) 彗星アンモニア分子のオルソパラ比は太陽系初期温度を知るプローブとなりうるか？

研究課題名(英文) Can the ortho-to-para ratio of ammonia in comet be a probe for the initial temperature of the solar system?

研究代表者

北島 謙生 (Kitajima, Kensei)

北海道大学・低温科学研究所・博士研究員

研究者番号：70845445

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,200,000円

研究成果の概要(和文)：極低温の氷表面から脱離した水素原子を含む分子種のオルソパラ比(O/P比)を測定し、その値が氷表面温度を反映するプローブとなりうるかを調べた。もし得られたO/P比が統計重率(3/1)と異なる値であれば氷表面温度を反映していると考えられる。ところが近年のH₂Oの実験では、光脱離した分子のO/P比は常に3/1であるという結果が示唆された。そこで本研究ではH₂SやNH₃といった水素を含む分子に対しても同様に測定し、光脱離した分子のO/P比を確かめたところ、H₂Oと同様にその値は3/1であるという実験結果を得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

従来の天文学では氷表面から脱離した分子のO/P比は、分子生成時の氷の表面温度を反映した値であるとされてきた。その結果から太陽系初期温度が推定されてきた。しかし本研究では、氷表面から脱離した分子のO/P比は、氷表面温度によらず、統計重率(3/1)であるという結果が示された。これは、従来のH₂Oの測定結果で示唆されたように、太陽系初期温度を分子のO/P比から推定する天文学的なアプローチを再検討する必要性を示している。

研究成果の概要(英文)：We measured the ortho to para ratios (OPRs) of molecular species containing hydrogen atoms desorbed from the extremely low temperature ice surface, and investigated whether the value could be a probe that reflects the ice surface temperature. If the obtained OPRs are different from the statistical weight (3/1), it is considered to reflect the ice surface temperature. However, recent H₂O experiments suggest that the OPRs of photodesorbed molecules are always 3/1. Therefore, in this study, we measured the hydrogen-containing molecules such as H₂S and NH₃ in the same way, and confirmed the OPR of the photodesorbed molecules. As a result, the value was 3/1 as previously shown in H₂O.

研究分野：地球惑星科学およびその関連分野

キーワード：核スピン オルソパラ比 アンモニア 硫化水素

1. 研究開始当初の背景

彗星核の水を構成する主要な分子は、分子内に複数の水素原子を持つものが多く、それぞれの原子核スピンの応じてオルソとパラの状態が存在する。なかでも、 NH_3 、 H_2S 、 H_2O は水星間塵上で生成したと考えられ、生成時の分子雲の温度を推定する手段として、彗星コマに存在するこれらの分子の核スピン温度が調べられてきた。核スピン温度とは、分子の O/P 比が熱平衡状態で決まるとして定められた温度である。図 1 に示すように気相中では禁制遷移のためにオルソパラ間の遷移は起こらない。一方、氷表面で分子が生成した場合、生成時の余剰エネルギーが表面に散逸するため、O/P 比は氷の熱平衡温度に従うことが予想される。天文学の分野では長い間こうした仮説が支持され、彗星コマ分子に観測された O/P 比が示す分子生成時の水星間塵の表面温度はいずれも 30 K 程度であると報告された。

では、氷表面から脱離した分子の O/P 比は、どんな分子であっても氷表面の温度を真に反映するのだろうか？この疑問に答えることは、宇宙空間における分子の進化過程を解明する上で極めて重要である。近年の研究では水分子について O/P 比を調べたところ、氷表面から脱離した分子は表面温度を反映せず、常に一定（統計重率：3/1）であることが報告された[1]。一方で、同様にオルソ、パラ状態を持つ水素分子の場合には O/P 比が氷表面温度に依存することが確かめられている[2]。これらは核スピン温度が氷表面に吸着した分子の回転状態に依存することを示唆している。つまり、氷表面と水素結合で強く結びつく H_2O では回転が抑制され、自由分子でのみ定義される O/P 比は物理的意味を失う一方で、 H_2 と氷表面では分散力による緩い結合のため、自由分子のように回転が許される。このように分子の回転運動と O/P 比との関連については今なお議論の余地があり、結合状態の異なる新たな分子を用いて、O/P 比と氷表面温度との関係を明らかにする必要がある。

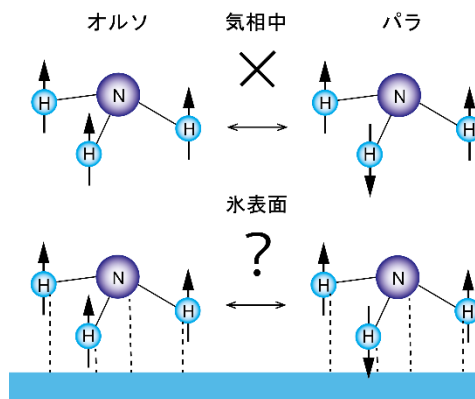


図 1 アンモニア分子の場合の気相と氷表面における O/P 転換の比較。気相中では O/P 転換は禁制遷移であると知られるが、氷表面での振る舞いは理解されていない。

2. 研究の目的

本研究では氷表面から脱離した分子が氷表面の温度を反映したプローブとなるかを確認するために、 NH_3 と H_2S に対する O/P 比を測定し、氷表面温度との関係を調べる。 NH_3 の場合、分子軸回りの回転のみ起こりうるということが報告されており[3]、 H_2 の測定結果のように O/P 比が温度によって変化する可能性がある[2]。その上で、彗星コマで得られた観測値と比較しうるかを検討する。

3. 研究の方法

彗星氷を模擬した薄膜氷を実験室で作成し、その表面から光脱離した分子 (NH_3 または H_2S) の O/P 比の測定を試みる。図 2 に示すように、高真空環境で極低温に冷却したアルミニウム基板に対し、試料ガスを蒸着させる。作成した氷の基板に対して 532 nm のパルスレーザーを照射し、脱離した分子を共鳴多光子イオン化法 (REMPI) と呼ばれる手法により検出する。熱平衡下で行うため、ガスが基板に吸着してから十分な時間経過後 ($>3 \times 10^4$ s) に光脱離する。氷薄膜は基板に接続されたヒーターにより任意の温度に制御されている。本手法は当研究グループで既に確立された手法で様々な原子や分子の検出に成功した実績がある。得られた REMPI スペクトルを分子の回転温度や核スピン温度を仮定したシミュレーションで再現し、脱離した分子の O/P 比を算出する。得られた O/P 比の値から、熱平衡を仮定した核スピン温度へと換算し、これまで観測された核スピン温度の値と比較する。

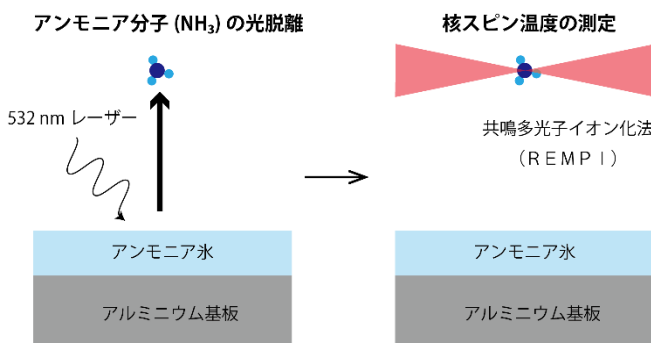


図 2 レーザー誘起光脱離と共鳴多光子イオン化法 (REMPI) を組み合わせた核スピン温度の測定手法 (アンモニアの場合)。アルミ基板に蒸着させた氷に 532 nm のパルスレーザーを照射し、脱離した分子を REMPI 用のレーザーで検出する。

4. 研究成果

彗星コマ分子のうち、まずはアンモニアが持つ O/P 比の測定を試みた。得られた REMPI スペクトルの解析から、固体表面から光脱離した NH_3 分子が検出されていることを確認した。さらに REMPI スペクトルを分子の回転温度や核スピン温度を考慮したシミュレーションで再現したところ、脱離した NH_3 の O/P 比は 3/1 であるという結果が得られた。ところが、解析に取り組む中で、そもそも NH_3 が持つオルソ状態とパラ状態のエネルギー間隔が狭く[4]、本測定システムにおける波長分解能 (0.01 nm) ではオルソとパラのピークを明瞭に分離できないことが分かった。したがって、たとえ基板温度を変化させても、O/P 比に明確な変化が見られない可能性が高い。そこで、もう一つの彗星コマ分子である H_2S にフォーカスして測定を行うこととした。 H_2S であれば、 NH_3 よりもオルソとパラのエネルギー間隔が広く[5]、これらのピークの分離が容易である。

そこで 10 K に冷却したアルミニウム基板に H_2S ガスを蒸着し、光脱離した H_2S 分子の O/P 比を求めた。得られた REMPI スペクトルは 10 K という低温であるにも関わらず、そこから求められた H_2S の O/P 比は統計重率 (3/1) であり、 H_2O と同様に氷表面温度を反映しない結果が得られた。ただ、本実験で導入している試料ガスは室温であり、O/P 比はもともと 3/1 である。そのため、 H_2S が初期の O/P 比を保持したまま基板に蒸着している可能性を考慮して、先行研究と同様に「マトリックス昇華法」を用いて H_2S を一度パラ化させることとした。これは分子をパラ化させた後に、マトリックスのみを昇華させ、残った固体に対して O/P 比を測定する手法である。本手法をもとに、Ar マトリックスに混合させた微量の H_2S ガスを 10 K の基板に蒸着し、十分な時間放置することで H_2S のパラ化を促した。その後 40 K まで昇温し Ar を昇華させた。そして基板上に残留した H_2S 固体に対して脱離した H_2S の O/P 比を測定したものの、それでも得られた O/P 比は 3/1 であった。さらに O/P 転換が非常に遅い時間スケール ($>3 \times 10^4$ 秒) で進む可能性もあるため、 H_2S 固体を 24 時間ほど 10 K で冷却し続け、O/P 転換が起こるかを確認したが、やはり O/P 比は 3/1 であった。したがって、 H_2S 固体から脱離した H_2S 分子の O/P 比は固体の温度によらず 3/1 であると結論付けられる。

実験当初は、 H_2O と比べて水素結合が弱く、氷上でも分子の回転が許容される系であれば、その分子の O/P 比は氷の表面温度を反映しうると考えられた。測定で使用した H_2S は NH_3 と同様に、 H_2O よりも電気双極子の値も小さく、弱い水素結合をもつ分子である。ところが上記の結果から、 H_2S のような弱い回転束縛系であっても固相での O/P 転換は非常に起こりにくいものと考えられる。本研究結果は従来の H_2O 氷において示唆されたように[1]、氷表面から脱離した分子の O/P 比は氷表面の温度を反映するという従来の天文学の仮説を再検討する必要性を示している。

<引用文献>

- [1] T. Hama *et al.*, *Science*, **351**, 65, (2016).
- [2] H. Ueta *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **116**, 253201 (2016).
- [3] H. S. Gutowsky *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **18**, 162, (1950)
- [4] M. Ashfold *et al.*, *Eur. Phys. J. D.*, **4**, 189 (1998).
- [5] J. Steadman *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **89**, 5498 (1988).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 0件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kitajima Kensei, Nakai Yoichi, Sameera W. M. C., Tsuge Masashi, Miyazaki Ayane, Hidaka Hiroshi, Kouchi Akira, Watanabe Naoki	4. 巻 12
2. 論文標題 Delivery of Electrons by Proton-Hole Transfer in Ice at 10 K: Role of Surface OH Radicals	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 704 ~ 710
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.jpcllett.0c03345	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 1件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 [1]北島謙生, 中井陽一, W.M.C. Sameera, 宮崎彩音, 柘植雅士, 日高宏, 香内晃, 渡部直樹
2. 発表標題 極低温アモルファス氷への紫外光・電子線同時照射による負の氷透過電流生成
3. 学会等名 原子衝突学会第45回年会（招待講演）
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------