

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年5月9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：2010～2011

課題番号：22840001

研究課題名（和文）極低温表面反応により生成した分子の原子核スピン温度の測定

研究課題名（英文）Measurements of nuclear-spin temperature of water molecules produced from low-temperature surface reactions

## 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

研究成果の概要（和文）：低温表面で生成した  $\text{H}_2\text{O}$  分子の原子核スピン温度と氷生成時の表面温度との関係を調べた。8 K の表面に  $\text{H}_2\text{O}$  氷を生成させ、昇温し  $\text{H}_2\text{O}$  分子を熱脱離させることで原子核スピン温度を測定したところ、氷生成時の温度(8 K)より高くほぼ高温極限の値を示した。彗星から熱脱離する  $\text{H}_2\text{O}$  分子の原子核スピン温度は、太陽系形成初期に氷が生成したときの塵表面温度を保存していると提唱されているが、以上の結果はその解釈に一石を投じるものである。

研究成果の概要（英文）：The present study reports measurements of nuclear-spin temperatures of thermally desorbed  $\text{H}_2\text{O}$  molecules from amorphous solid water (ASW) by combining temperature-programmed desorption and resonance-enhanced multiphoton ionization. The nuclear-spin temperature of thermally desorbed  $\text{H}_2\text{O}$  molecules from ASW prepared at 8 K was almost at the statistical high-temperature limit. This result suggests that the nuclear-spin temperatures of gaseous  $\text{H}_2\text{O}$  molecules thermally desorbed from comets do not necessarily reflect the surface temperature at which  $\text{H}_2\text{O}$  molecules condensed or formed.

## 交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,250,000	375,000	1,625,000
2011年度	1,150,000	345,000	1,495,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,400,000	720,000	3,120,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：地球惑星科学・地球宇宙化学

キーワード：彗星・星間分子雲・アモルファス氷・表面・低温・原子反応・原子核スピン温度

## 1. 研究開始当初の背景

彗星は太陽系形成初期に生まれた天体である。ガスや塵の放出といった彗星を特徴付ける現象は、彗星が太陽光を吸収して温度が上昇し氷が昇華するためであり、彗星から放出されたガス(主に  $\text{H}_2\text{O}$  分子)を観測すること

で太陽系形成初期の様子を探ることができると考えられている。

これらの分子の物理量のうち、特に過去の太陽系の情報を持つと考えられているものとして  $\text{H}_2\text{O}$  のオルソ/パラ存在比から得られた原子核スピン温度が挙げられる。 $\text{H}_2\text{O}$  は、

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  $\text{H}_2\text{O}$ )と反対向き(パラ  $\text{H}_2\text{O}$ )の場合があり、観測されたオルソ/パラ比を熱力学的平衡状態で実現するような温度を「原子核スピン温度」と称する。

彗星から放出された分子の原子核スピン温度はオールト雲起源の彗星について多く観測されており、多くは 30 K 前後の値をとることが分かっている。一方、カイパー・ベルト起源の彗星においては 30 K よりも高い温度が得られている。太陽系形成初期に  $\text{H}_2\text{O}$  分子が塵の表面で生成もしくは蒸着した後、その原子核スピン温度が彗星からの昇華過程や気相での放射遷移によって変化することは難しいとされている。そのため今までのところ、彗星で観測された分子の原子核スピン温度は太陽系形成初期の温度を反映する「過去の温度計」になるのではないかと考えられている。しかし、この仮説を支持する実験的根拠はまだなく、観測値がどのような意味を持つかは不明である。

## 2. 研究の目的

彗星の観測結果を理解するために必要となる、低温表面で生成もしくは蒸着した  $\text{H}_2\text{O}$  分子の原子核スピン温度と表面温度の関係、および表面上で  $\text{H}_2\text{O}$  分子のオルソ/パラ変換反応が起きるかどうかを調べる。得られた結果から表面温度を反映しているのかどうか、および原子核スピン温度がオルソ/パラ変換反応により時間とともに変化するかどうかを明らかにし、彗星観測研究が示す分子の原子核スピン温度が持つ意味について考察する

## 3. 研究の方法

低温表面で  $\text{H}_2\text{O}$  が蒸着し氷になった場合と、表面化学反応により  $\text{H}_2\text{O}$  氷が生成した場合の 2 種類について、それらが熱脱離したとき(彗星が太陽に近づき氷が昇華するとき)に相当する  $\text{H}_2\text{O}$  分子の原子核スピン温度を測定した。

まず「氷が低温表面に蒸着したときの温度と、その氷が熱脱離したときの  $\text{H}_2\text{O}$  分子の原子核スピン温度の関係」を調べるために、真空チャンバー内のアルミ基板(8 K)に  $\text{H}_2\text{O}$  ガスを蒸着させて氷を生成し、150 K まで昇温させ熱脱離した  $\text{H}_2\text{O}$  分子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した。

次に「表面化学反応により氷(固体  $\text{H}_2\text{O}$ )が生成したときの表面温度とその氷が熱脱離したときの  $\text{H}_2\text{O}$  分子の原子核スピン温度の関係」を調べるために、基板に  $\text{CH}_4:\text{O}_2$  混合ガスを蒸着させ、紫外光ランプを照射し光

反応により基板上に  $\text{H}_2\text{O}$  分子を生成させた。このようにして低温表面上で生成した  $\text{H}_2\text{O}$  分子を熱脱離させて原子核スピン温度を測定した。

## 4. 研究成果

結果として「 $\text{H}_2\text{O}$  ガスを蒸着させて生成させた氷」「化学反応により生成させた氷」両方の場合において、原子核スピン温度は 30-150 K 以上とほぼ高温極限の値を示し、氷蒸着時の温度(8 K)より有意に高かった。また、紫外光を照射した場合や、常磁性体である  $\text{O}_2$  分子を試料氷に添加した場合などについても調べてみたが、結果に変化はみられなかった。

彗星など氷でできた天体から熱脱離する  $\text{H}_2\text{O}$  分子の原子核スピン温度は、太陽系形成初期に氷が生成したときの塵表面温度を保存している「過去の温度計」であると提唱されているが、以上の結果は「原子核スピン温度は過去の温度計である」という天文観測研究における解釈に一石を投じるものである。このような結果が得られた原因として、オルソ/パラ変換反応が固相では分子間の相互作用により劇的に加速され、氷が 150 K に昇温されるあいだに、 $\text{H}_2\text{O}$  分子の原子核スピン温度が高温へ変化した可能性が考えられる。この可能性を評価するためには、本研究で用いた昇温脱離法(熱平衡プロセス)のみではなく、レーザー光照射などによる非熱平衡プロセスで  $\text{H}_2\text{O}$  分子を氷から脱離させ、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。

## 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 7 件)  
すべて査読有

1. Y. Oba, N. Watanabe, T. Hama, K. Kuwahata, H. Hidaka, A. Kouchi (2012) Water Formation Through a Quantum Tunneling Surface Reaction,  $\text{OH} + \text{H}_2$ , at 10 K, **Astrophys.J.**, 749, 67 (12pp), DOI: 10.1088/0004-637X/749/1/67
2. S. Andersson, C. Arasa, A. Yabushita, M. Yokoyama, T. Hama, M. Kawasaki, C.M. Western, M.N. Ashfold (2011) A theoretical and experimental study on translational and internal energies of  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{OH}$  from the 157 nm irradiation of amorphous solid water at 90 K, **Phys. Chem. Chem. Phys.**, 13, 35, 15810-20, DOI: 10.1039/C1CP21138B

3. Y. Oba, N. Watanabe, A. Kouchi, T. Hama and V. Pirronello (2011) Experimental studies of surface reactions among OH radicals that yield H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> at 40-60 K, **Phys. Chem. Chem. Phys.**, 13, 35, 15792-15797, DOI:10.1039/c1cp20596j
4. T. Kinugawa, A. Yabushita, M. Kawasaki, T. Hama and N. Watanabe (2011) Surface abundance change in vacuum ultraviolet photodissociation of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O mixture ices, **Phys. Chem. Chem. Phys.**, 13, 35, 15785-15791, DOI:10.1039/C1CP20595A
5. T. Hama, N. Watanabe, A. Kouchi, M. Yokoyama (2011) Spin Temperature of Water Molecules Desorbed from the Surfaces of Amorphous Solid Water, Vapor-deposited and Produced from Photolysis of a CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> Solid Mixture, **Astrophys. J. Lett.**, 738, 1, L15(5pp), DOI:10.1088/2041-8205/738/1/L15
6. 大場康弘, 渡部直樹, 香内晃, 羽馬哲也, ピロネロ バレリオ(2011) 星間分子雲における二酸化炭素生成に関する実験的研究, **地球化学**, 45, 213-226
7. 羽馬哲也 (2010)157 nm レーザー光照射による氷からの OH ラジカルと O 原子の脱離機構, 原子衝突研究協会誌「しょうとつ」, 7, 6, 5-15  
[学会発表] (計 13 件)
1. 羽馬哲也, 渡部直樹, 香内晃 (2012) 共鳴多光子イオン化法による氷から熱脱離した水分子の原子核スピン温度測定実験, 日本物理学会第 67 回年次大会, 3 月 24 日, 関西学院大学 (西宮市)
2. T. Hama, N. Watanabe and A. Kouchi (2012) Spin temperature measurement of thermally desorbed water molecules from water ice prepared at 8K, 18th Symposium on Atomic, Cluster, and Surface Physics (SASP2012), 23 Jan.2012, The Conference Center de l'Alpe d'Huez (France)
3. 羽馬哲也, 渡部直樹, 香内晃 (2011) 氷から熱脱離した水分子の原子核スピン温度測定実験, 第 2 回表面科学若手研究会, 11 月 20 日, (独)理化学研究所 (埼玉県)
4. T. Hama (2011) Surface diffusion of atomic hydrogen on ice grains at very low temperature, Mini-Workshop on Gas-Grain Interactions in Interstellar Clouds, 28 Oct.2011, Univ. of Tokyo (Tokyo)
5. 羽馬哲也, 渡部直樹, 香内晃, V. Pirronello (2011) 重水素原子の低温氷表面における拡散, 日本物理学会秋季大会, 9 月 23 日, 富山大学 (富山市)
6. 羽馬哲也, 渡部直樹, 香内晃, 木村勇氣, V. Pirronello (2011) アモルファス氷表面における水素原子の拡散メカニズム, 第 9 回水素量子アトミクス研究会, 8 月 23 日, 東北大学 (仙台市)
7. T. Hama, N. Watanabe, A. Kouchi, M. Yokoyama (2011) REMPI measurements of spin temperatures of desorbed water molecules from vapor-deposited and photo-produced amorphous solid water at 8 K, 第 27 回化学反応討論会, 6 月 9 日, 東京工業大学 (東京都目黒区)
8. T. Hama, N. Watanabe, Y. Kimura, A. Kouchi, T. Chigai, V. Pirronello (2011) Diffusion mechanism of hydrogen and deuterium atoms and the spin temperature of molecules on the surface of water ice at 8 - 15 K, IAU Symposium280: The Molecular Universe, 2 June 2011, Univ. of Castilla-La Mancha (Spain)
9. 羽馬哲也, 渡部直樹, 木村勇氣, 香内晃, 千貝健 (2011)水素および重水素原子の氷表面拡散と水素分子生成, 日本地球惑星科学連合大会, 5 月 23 日, 幕張メッセ (千葉県)
10. 羽馬哲也, 渡部直樹, 香内晃, 木村勇氣, V. Pirronello (2011) 低温氷表面に吸着した水素原子の拡散メカニズム, 日本物理学会第 66 回年次大会, 3 月 28 日, 新潟大学 (新潟市)
11. 羽馬哲也 (2011) アモルファス氷表面上の光反応機構, CPS セミナー, 3 月 23 日, 神戸大学 (神戸市)
12. 羽馬哲也 (2011) 氷への真空紫外光照射による原子・分子・ラジカルの脱離, 2010 年度宇宙空間原子分子過程研究会 低温衝突— 星間分子から量子縮退気体まで, 2 月 16 日, JAXA (神奈川県)
13. T. Hama, M. Yokoyama, A. Kouchi, N. Watanabe (2010) Spectroscopic approach to physicochemical processes on ices at low temperatures, Dec.18 2010, Pacificchem 2010,

Sheraton Waikiki (U.S.A)

[その他]

ホームページ等

<http://www.lowtem.hokudai.ac.jp/astro/>

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