

10 Kの氷の表面から光脱離する水分子の核スピン異性体

¹北大低温研○羽馬哲也¹, 香内 晃¹, 渡部直樹¹

Ortho-to-para Ratio of Water Photodesorbed from Ice at 10 K

○Tetsuya Hama¹, Akira Kouchi¹, Naoki Watanabe¹¹ Institute of Low Temperature Science, Hokkaido University, Sapporo 060-0819, Japan.

【Abstract】 H₂O exists in two nuclear spin isomers, ortho and para. Although ortho states have a nuclear spin statistical weight three times that of the para states at room temperature, astronomical observations have found gaseous H₂O with a ortho-to-para ratio (OPR) of less than three. The anomalously low OPRs have been used to determine the formation temperature (< 50 K) of ice on cold interstellar dust. However, this approach assumes that the OPR of H₂O desorbed from ice is related to the ice formation temperature on the dust. Here, we report that gaseous H₂O photodesorbed from ice at 10 K shows a statistical OPR of 3, even when the ice is produced in situ by hydrogenation of O₂, a known formation process of interstellar water. This invalidates the assumed relation between OPR and temperature. Therefore, another explanation for the low OPRs in astronomical objects must be needed.

【序】 水(H₂O)は、地球や、氷でできた天王星型惑星、彗星などの天体に大量に存在しており、太陽系の起源や進化を議論するうえで極めて重要な分子である。宇宙で H₂O は、星間塵と呼ばれるサブミクロンサイズの塵の表面で酸素と水素が化学反応を起こすことで生成すると考えられている。しかし、星間分子雲(水素分子ガスと星間塵でできた天体。恒星や惑星系はここで誕生する)の内部で原始太陽が誕生し、現在の太陽系へと進化する間、「H₂O 氷はいつ、どのような環境でできたのか？」については、実は今でもほとんどわかっていない。

そこで近年、宇宙における気相 H₂O 分子の核スピン異性体が注目されている。H₂O は、2つの水素原子核の核スピン状態が三重項状態のオルト H₂O と一重項状態のパラ H₂O が存在し、光放出や分子との非反応性衝突による気相でのオルト-パラ転換は極めて遅い。天文学では、OPR は熱力学的平衡を仮定した核スピン温度(T_{spin})で表される。Fig. 1 は気相 H₂O 分子の回転エネルギー準位から計算した OPR- T_{spin} 曲線である。50 K 以下では、オルト H₂O、パラ H₂O はともにほぼ最低回転準位(それぞれ $J_{Ka,Kc}=1_{01}$ と 0_{00})に存在し、熱力学平衡を仮定すると回転エネルギー差(温度にして 34.2 K)から OPR は 3 より小さくなる(パウリの原理から、電子・振動基底状態においては K_a+K_c が奇数の回転状態にある H₂O がオルト、偶数の回転状態にある H₂O がパラである)。

1980 年代に NASA の Mumma らは、H₂O のオルト-パラ転換が気相では極めて遅いことと、OPR が温度に焼き直せることから「宇宙の H₂O の OPR(T_{spin})は H₂O 氷が塵で生成した時点で決まり、OPR の観測から H₂O 生成時の環境温度(塵の表面温度)を知

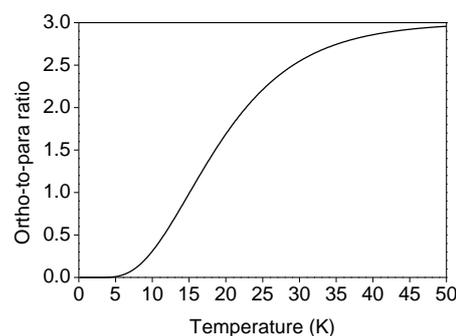


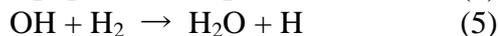
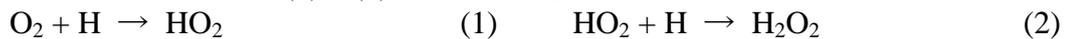
Fig. 1. Ortho-to-para ratio of gaseous H₂O as function of temperature.

ることができる」と発想した [1]. 以降 30 年間, 20 以上の彗星コマで H_2O の T_{spin} が観測され, そのほとんどが 30 K 付近の値を示すことがわかった [2]. このことから, 「彗星の H_2O 氷はおよそ 46 億年前に 30 K の塵の上で生成した」と考えられている.

しかし, OPR から本当に H_2O 氷生成時の温度環境を知ることができるかどうかは自明ではなく, 実験による裏付けもない. そのため, OPR の観測値がもつ本当の意味は未だに不明である. そこで本研究では, 星間塵を想定した表面反応により H_2O 氷をその場で生成し, 氷から光脱離した H_2O の OPR を直接測定する実験を行った.

【実験方法】

真空槽(10^{-8} Pa)内に設置した 10 K のアルミニウム基板に, O_2 分子ガスと H 原子ガスを同時蒸着し, 表面反応(1)–(5)によって H_2O 氷を生成した.



H 原子は, パイレックスガラス管内に導入した H_2 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. 反応(3)と反応(5)には, それぞれ 17, 25 kJ mol^{-1} の活性化障壁が存在するが, 低温表面では水素の量子トンネル効果によって進む [2, 3]. 生成した氷に 157 nm エクシマーレーザーを照射し, 光脱離した H_2O の OPR を共鳴多光子イオン化(REMPI)法により測定した. REMPI では, 回転準位まで区別した [$\tilde{C} \ ^1\text{B}_1(v=0, J'_{Ka,Kc}) \leftarrow \tilde{X} \ ^1\text{A}_1(v=0, J_{Ka,Kc})$] 遷移に相当する波長の光を H_2O が吸収したときにイオン化がおきるため, H_2O の回転(つまり核スピン)状態を選択的に検出できる. 得られたオルソ H_2O とパラ H_2O の信号強度比(REMPI スペクトル)から OPR を測定した.

【結果・考察】

Fig. 2 は, (A) $\text{O}_2 + \text{H}$ の表面反応で作製した 10 K の H_2O 氷から光脱離した H_2O の REMPI スペクトル, (B) 回転温度(T_{rot})と核スピン温度(T_{spin})を 200 K(OPR=3)としたときのスペクトルシミュレーション, (C) T_{rot} を 200 K, T_{spin} を 10 K(OPR=0.3)としたときのスペクトルシミュレーションである. 3つのスペクトルを比較すると, 10 K で氷を作ったにも関わらず, 実験で得られたスペクトル(A)は $T_{\text{spin}}=10$ K としたときのシミュレーション(C)とは合わず, $T_{\text{rot}}=T_{\text{spin}}=200$ K(OPR=3)としたときのシミュレーション(B)と最も良く一致することがわかった. この結果から, 10 K の氷から放出された H_2O の OPR は統計重率である 3 であり, H_2O 氷生成時の環境温度を反映しないことがわかった [2, 3].

本研究の結果は, 宇宙や太陽系における H_2O の OPR に関する解釈は間違っており, 今までの観測の結果を全て見直す必要があることを意味している. 発表では, なぜ今までの解釈が間違っているのかについて議論する予定である.

【参考文献】

- [1] M. J. Mumma et al. *Science* **232**, 1523 (1986). [2] T. Hama et al. *J. Vac. Soc. Jpn.* **60**, 264 (2017) (in Japanese). [3] T. Hama et al. *Science* **351**, 65 (2016).

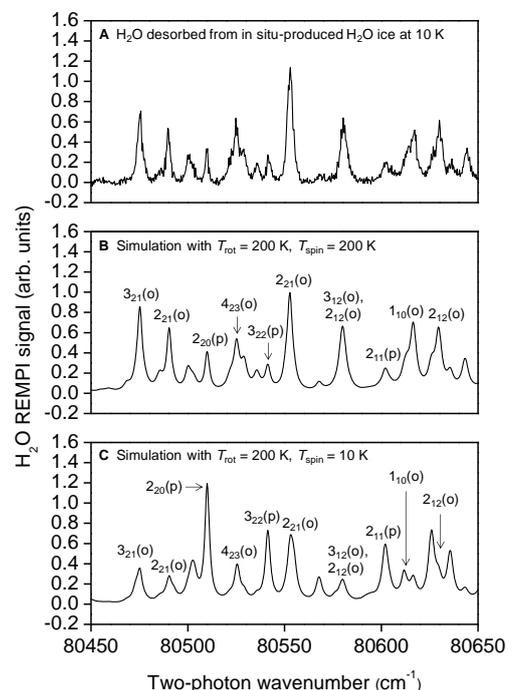


Fig. 2. REMPI spectra of photodesorbed H_2O after 157 nm photoirradiation of H_2O ice produced in situ by means of hydrogenation of O_2 at 10 K. (B and C) Simulated spectra with $T_{\text{rot}} = 200$ K and (B) $T_{\text{spin}} = 200$ K and (C) $T_{\text{spin}} = 10$ K. Indications ($J_{Ka,Kc}$) are rotational assignments, where “o” and “p” denote ortho and para, respectively.