

パラH₂O分子を用いて作製した氷から光脱離した H₂O分子のオルソ/パラ比

¹北大低温研

○羽馬哲也¹, 香内 晃¹, 渡部直樹¹

The Ortho-to-para Ratio of Water Molecules Photodesorbed from Ice Made from Para-water Monomers

○Tetsuya Hama¹, Akira Kouchi¹, Naoki Watanabe¹

¹Institute of Low Temperature Science, Hokkaido University, Japan

【Abstract】 Recent observations of interstellar space and cometary comae have reported the existence of gaseous H₂O molecules with anomalous ortho-to-para ratios (OPRs) less than the statistical value of 3. This has been used to estimate the formation temperature of ice on dust, which is inferred to be below 50 K. However, the mechanism that determines the OPR of H₂O desorbed from ice is unclear, and the true meaning of the observed OPRs remains debated. We measure the OPR of H₂O photodesorbed from ice made from para-H₂O monomers at 11 K, which was prepared by the sublimation of Ne from a para-H₂O/Ne matrix. The photodesorbed H₂O molecules have the statistical OPR value of 3, demonstrating the immediate nuclear-spin-state mixing of H₂O toward the statistical value. Our results indicate that the OPR of H₂O desorbed from interstellar ice cannot be used to deduce the ice-formation temperature. This study highlights the importance of gas-phase processes in understanding anomalous abundance ratios of nuclear-spin isomers of interstellar H₂O molecules.

【序】 H₂O には、核スピン状態が三重項状態であるオルソ H₂O と、一重項状態であるパラ H₂O の二種類の核スピン異性体が存在する。光放出や非反応性衝突による気相での核スピン転換は極めて遅い。また、気相でのオルソ・パラ H₂O の最低回転準位(それぞれ $J_{KaKc} = 1_{01}$ と 0_{00})のエネルギー差(温度にして 34.2 K)から、熱力学平衡を仮定すると 50 K 以下では OPR は 3 より小さくなる(Fig. 1)。OPR を熱力学的平衡で表した温度のことを核スピン温度と呼ぶ。

天文学では、H₂O の核スピン転換が気相では遅いことと、OPR が温度に焼き直せることから「宇宙の H₂O の OPR は、H₂O が塵表面で氷として生成した時点で決まり、OPR を観測することで氷生成時の塵の温度を知ることができる」と考えられてきた [1]。しかし、近年の発表者らの実験により「10 K の氷から放出された H₂O の OPR は統計重率比である 3 であり、氷生成時の温度を反映しない」ことがわかった [2]。しかし、氷から脱離した H₂O の OPR を決定するメカニズムについては未だに不明である。そこで本研究では、パラ H₂O を用いて 11 K で氷を作製し、光脱離した H₂O の OPR を直接測定する実験を行った。

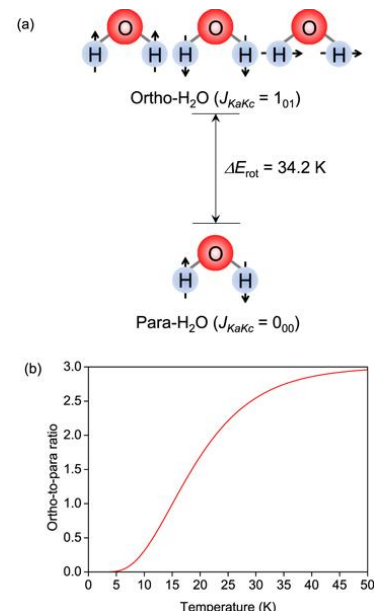


Fig. 1. (a) Rotational energy levels of H₂O in the gas phase. The energy difference between the lowest ortho- ($J_{KaKc} = 1_{01}$) and para- ($J_{KaKc} = 0_{00}$) rotational levels is $\Delta E_{\text{rot}} = 34.2$ K (23.8 cm^{-1}). (b) OPR of H₂O as a function of temperature. Note that this temperature curve only applies to H₂O in the gas phase (free rotors) [4].

【実験方法】

真空槽(10^{-8} Pa)内に設置した 6 K のアルミニウム基板に、 $\text{H}_2\text{O}/\text{Ne} = 1/1000$ の混合ガスを蒸着し、 H_2O モノマーを含んだ Ne マトリックスを作製した。気相とは異なり、Ne マトリックス内では H_2O の核スピン転換がおこることが知られている。およそ 8 時間ほどで 6 K の Ne マトリックス内の H_2O モノマーはほぼパラ状態に変化した(OPR=0.03)。その後、Ne マトリックスを 11 K に加熱すると Ne のみが脱離をおこし、パラ H_2O の凝集により氷が生成する [3]。その後 157 nm エキシマーレーザーを氷に照射し、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 $\tilde{C}^1\text{B}_1(v'=0, J'_{Ka'Kc'}) \leftarrow \tilde{X}^1\text{A}_1(v=0, J_{KaKc})$ 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(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(Fig. 2)。

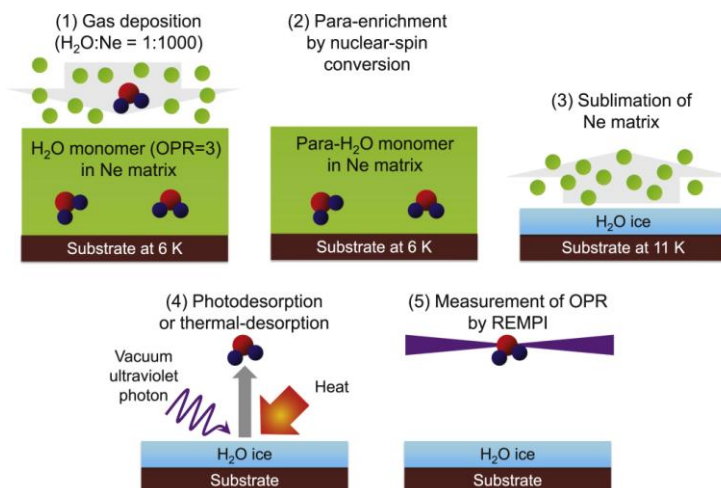


Fig. 2. (a) Schematic illustration of the experiment [4].

【結果・考察】

Fig. 3 は、(a) パラ H_2O を用いて作製した 11 K の氷から光脱離した 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 150 K(OPR = 3)としたときのシミュレーション、(c) T_{rot} を 150 K, T_{spin} を 6 K(OPR = 0.03, black), または 11 K(OPR = 0.43, gray)としたときのシミュレーションである。パラ H_2O から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、 $T_{\text{spin}} = 6$ K または 11 K としたときのシミュレーション(c)とは合わず、 $T_{\text{spin}} = 150$ K(OPR=3)としたときのシミュレーション(b)と良く一致することがわかった。

本研究で得られた結果は、宇宙の H_2O の OPR から氷生成時の星間塵の温度を知ることはできないことを示している。発表では、気相と固相における H_2O の回転・核スピン状態の違いに着目しながら、実験結果について議論する。また、宇宙の H_2O の OPR が何によって決まっているのかを理解するためには、気相化学反応が重要であることについても議論する予定である。

【参考文献】

- [1] T. Hama *et al.*, *J. Vac. Soc. Jpn.* **60**, 264 (2017) (in Japanese). [2] T. Hama *et al.*, *Science* **351**, 65 (2016). [3] T. Hama *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 17677 (2017). [4] T. Hama *et al.*, *Astrophys. J. Lett.* **857**, L13 (2018).

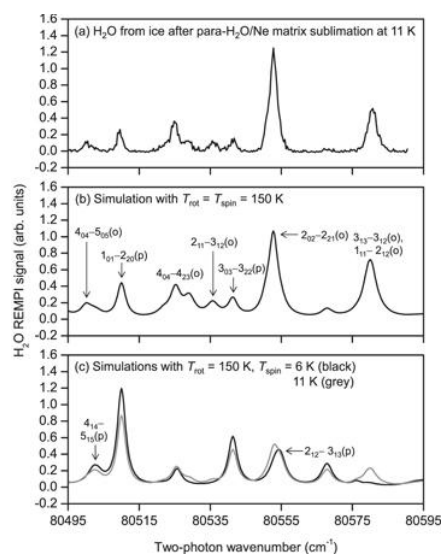


Fig. 3. (a) The 2 + 1 REMPI spectrum of photodesorbed H_2O after 157 nm photoirradiation of ice obtained after the para- $\text{H}_2\text{O}/\text{Ne}$ matrix sublimation at 11 K. (b) Simulated spectrum with $T_{\text{rot}} = T_{\text{spin}} = 150$ K. (c) Reference simulations with $T_{\text{rot}} = 150$ K and $T_{\text{spin}} = 6$ K (black), and 11 K (gray). Indications ($J'_{Ka'Kc'} - J_{KaKc}$) are rotational assignments of the two-photon

$\tilde{C}^1\text{B}_1(v'=0, J'_{Ka'Kc'}) \leftarrow \tilde{X}^1\text{A}_1(v=0, J_{KaKc})$ transition in H_2O , where “o” and “p” represent ortho and para, respectively [4].