

アモルファス氷表面におけるイオン吸着過程

Adsorption process of ion on amorphous ice surface

*原典史¹、富樫陸、熊谷悠¹、深澤倫子¹

*Norifumi Hara¹, Riku Togashi, Yu Kumagai¹, Tomoko Ikeda-Fukazawa¹

1. 明治大学工学部応用化学科

1. Department of Applied Chemistry, Meiji University, Japan

In interstellar molecular clouds, various molecules (for instance, H₂O, NH₃, CO, CO₂, and so on) are formed from elements such as H, C, O, and N [1]. Most of H₂O exists as a thin shell of amorphous ice around dust grain. The molecules undergo chemical evolutions to organic molecules through various processes on the surface of amorphous ice [2]. Thus, the surface structure of amorphous ice is an important factor to understand the molecular evolution of organic molecules in molecular clouds. To investigate the effects of adsorption of ion on the surface structure of amorphous ice, the molecular dynamics (MD) calculations of amorphous ice with NO₃⁻ were performed.

The MD calculations were performed using an atom-atom potential model, KAWAMURA potential model [3]. The amorphous ice was prepared by quenching of a liquid phase consisting of 2760 water molecules from 280 to 235 K with 2.5 K/fs in cooling rate. After annealing at 235 K, the system was cooled to 10 K. The density of amorphous ice at 10 K was controlled with the time period of the annealing at 235 K. To equilibrate the fundamental cell, the MD code was run for 40 ps at 10 K. Then, an ion (NO₃⁻) was put in a position, such the center of nitrogen in ion was at a distance of 0.5 nm from the outermost hydrogen atom in surface. An infinite surface was simulated by replicating the cell in the directions parallel to the surface using periodic boundary conditions. The pressure was kept at 0.1 MPa. The layer with 0.5 nm in thickness from the outmost atom was analyzed as the surface layer.

The result shows that the atomic displacement parameters (ADP) of oxygen and hydrogen of water molecules in surface layer increase during the adsorption of NO₃⁻. The values are diminished with formation of hydrogen bonds with surrounding water molecules, and gradually approach the values of pure amorphous ice without ions. For surface with NO₃⁻, three oxygen atoms of NO₃⁻ form hydrogen bonds with hydrogen atoms in dangling bonds of water on the surface layer. When an ion is adsorbed, surrounding water molecules rotate to form hydrogen bonds with the ion. Thus, the rearrangement of water molecules occur even at low temperature. The result indicates that the thermal vibrations of water molecules are enhanced with adsorption and diffusion of ions on the surface. To investigate the effects of ion adsorption on smoothing of surface roughness, the potential map of surface layer were calculated. The results show that the potential map charges with a collision of ion on a convex position, whereas no charge was observed when the ion adsorbs on a concave position. This indicates that the smoothing of surface roughness of amorphous ice at low temperature results from ion collisions. The effects of ion adsorption might have important implications for surface reaction in interstellar molecular clouds.

References

[1] A. Kouchi, T. Yamamoto, T. Kuroda, J. M. Greenberg, 1994, *Astron. Astrophys.* 290, 1009.

[2] N. Watanabe, A. Kouchi, 2008, *Surface Science*, 83, 439.

[3] N. Kumagai, K. Kawamura, T. Yokokawa, 1994, *Mol. Simul.* 12, 177.

フォルステライト結晶およびガラスの表面構造 Surface Structures of Forsterite Crystal and Glass

*西澤 隼哉¹、深澤 倫子¹

*Junya Nishizawa¹, Tomoko Ikeda-Fukazawa¹

1. 明治大学大学院理工学研究科応用化学専攻

1. Department of Applied Chemistry, Meiji University

In interstellar molecular clouds, elements such as hydrogen, oxygen, carbon, and nitrogen deposit on dust grains, and form various molecules (e.g., H₂O, CO, CO₂, NH₃, CH₄, H₂CO, CH₃OH, and so on). These molecules undergo chemical evolutions to organic molecules through various processes on the surface of dust grains [1]. Forsterite (Mg₂SiO₄) and enstatite (MgSiO₃) have been observed in interstellar molecular clouds and young stellar objects [2]. Although various studies have been performed for bulk structures of forsterite and enstatite, their surface structures are less conclusive [3]. To investigate the surface structures of forsterite in crystalline and glassy states, molecular dynamics (MD) calculations were performed. The surface structure is one of the important factors governing the chemical evolutions in interstellar molecular clouds.

The MD calculations were performed using an atom-atom potential model [4]. The potential parameters were empirically determined by constraining the model to reproduce the experimental results of density, thermal expansion coefficient, and bulk modulus [4]. The glass structure was prepared by quenching the liquid phase consisting of 2400 Mg₂SiO₄ from 3000 K to 10–1750 K with 2 K/fs in rate. An infinite surface was simulated by replicating the cell in the directions parallel to the surface using periodic boundary conditions. The pressure was kept at 0.1 MPa. The MD code was run with NTV ensemble at each temperature for 500 ps with a time step of 0.5 fs. The layer with 0.5 nm in thickness from the outmost atom was analyzed as the surface layer.

The result shows that the melting temperature of forsterite crystal with surface layer was 1927 K. This value is lower than the MD result of bulk state without surface (2418 K [4]) and experimental result (2171 K [5]). This depression of the melting temperature is attributed to the structure and thermal vibrations of atoms in surface layer of forsterite crystal. The nearest Si–Si distance, which was analyzed using the pair correlation functions of atoms, for surface layer of crystal is larger than that of internal part. Furthermore, the amplitudes of thermal vibrations of atoms in surface layer are larger than those of internal part. The results indicate that a surface layer with low density and high thermal vibrations exists in forsterite crystal. The amplitudes of thermal vibrations in surface layer increase with warming and approach the values of the bulk state at its melting point (i.e., 2418 K) at around 1927 K. This induces the depression of the melting temperature for system with the surface layer. For glassy state, a surface layer with short Si–Si distance exists, although the amplitudes of thermal vibrations of atoms are large in comparison with the values of the internal part. This inverted tendency may be resulted from an inhomogeneous structure of surface layer in the glassy state. The surface structures of crystalline and glassy forsterites have important implications for adsorption, diffusion, and chemical reaction in interstellar dust grains.

References:

[1] N. Watanabe, A. Kouchi, *Prog. Surf. Sci.*, **83**, 439 (2008).

[2] J. P. Bradley, L. P. Keller, T. P. Snow, M. S. Hanner, G. J. Flynn, J. C. Gezo, S. J. Clemett, D. E. Brownlee, J. E. Bowey, *Science*, **285**, 1716 (1999).

[3] S. Kohara, K. Suzuya, K. Takeuchi, C. K. Loong, M. Gimsditch, J. K. R. Weber, J. A. Tangeman, T. S. Key, *Science*, **303**, 1649 (2004).

[4] T. Ikeda-Fukazawa, *J. Soc. Inorg. Mater. Jpn.*, **23**, 130 (2016).

[5] B. T. C. Davis, J. L. England, *J. Geophys. Res.*, **69**, 1113 (1964).

キーワード：フォルステライト、表面、星間分子雲、分子動力学

Keywords: Forsterite, Surface, Interstellar molecular clouds, Molecular dynamics

アルデヒド、ケトンとアンモニアからの含窒素複素環化合物合成:隕石母天体での模擬有機反応

N-heterocyclic compound synthesis from aldehydes and ketone with ammonia: A simulation of organic reactions on the meteorite parent bodies

*宮崎 惇也¹、奈良岡 浩¹、土山 明²

*Junya Miyazaki¹, Hiroshi Naraoka¹, Akira Tsuchiyama²

1. 九州大学大学院理学研究院地球惑星科学部門、2. 京都大学大学院理学研究科地球惑星科学専攻

1. Department of Earth and Planetary Sciences Kyushu University, 2. Division of Earth and Planetary Sciences Kyoto University

[序論]

炭素質コンドライトは太陽系の始原始的な化学組成を持ち、水や炭素などの揮発性成分を含んでいる。始原始的な特徴を持つ一方で、ほとんどの炭素質コンドライトが含水鉱物を持つことから、母天体での水質変質を経験していると考えられている。隕石中の炭素の大半が有機物として存在し、カルボン酸やアミノ酸などの比較的 low molecular weight 化合物である可溶性有機物(SOM, 1~30wt%)と、高分子で複雑な構造を持つ不溶性有機物(IOM)に分類される。地球外での鉱物-有機物相互作用に、水質変質が影響を与えていたことが示唆され、太陽系での有機物の化学進化を研究するために、鉱物の役割を明らかにする必要がある。本研究では、分子雲でも見出される簡単な分子であるアンモニア(NH₃)、ホルムアルデヒド(HCHO)、アセトアルデヒド(CH₃CHO)、プロピオンアルデヒド(CH₃CH₂CHO)、アセトン(CH₃COCH₃)を原料に用いて隕石母天体上の環境を模擬した有機物合成実験を行った。

[実験]

水溶液として、NH₃(1~10)/HCHO(0.1~1)/CH₃CHO(0.01~0.1)/CH₃CH₂CHO(0.01~0.1)/CH₃COCH₃(0.01~0.1)を様々な濃度比(括弧内はモル比)に調製した6種類の反応溶液に、鉱物(Forsterite(San Carlos)、Magnetite(Utah)、合成Forsterite)粉末や非晶質ケイ酸塩(MgSiO₃)粉末を加え、それぞれを窒素ガス置換したアンプル中で60~80°C、144~192時間加熱した。鉱物の、有機物合成への影響を調べるために鉱物が存在しない系の実験も実施した。合計20種類の反応生成物を塩化メチレン/メタノール(2/1,体積比)で抽出し、高速液体クロマトグラフィー質量分析を行った。

[結果と考察]

今回実施した全ての反応系において、アルキルピリジン(C_nH_{2n-5}N)、アルキルイミダゾール(C_nH_{2n-3}N₂)、ヘキサメチレンテトラミン(C₆H₁₂N₄)が同定できた主な生成物であった。また、未同定だが組成式C_nH_{2n-1}N₃Oで表される化合物も主な生成物として検出された。アルキルピリジン、アルキルイミダゾールについては、炭素質隕石から検出されている(e.g. Yamashita and Naraoka, 2014)。一方、ヘキサメチレンテトラミンは炭素質隕石からの報告例はないが、極低温での紫外線照射による模擬星間生成物から主な生成物として検出されている(V. Vinogradoff et al., 2011)。非晶質ケイ酸塩、Forsterite(San Carlos)存在下の系ではヘキサメチレンテトラミンの生成量が減少し、アルキルピリジン、アルキルイミダゾールの生成量が増加した。特に、非晶質ケイ酸塩は分子雲で主な固体物質である(Kemper et al., 2004)ことから、地球外での有機物形成に重要な役割を果たしていたことが示唆される。反応中間体や、反応による鉱物相の変化を明らかにするために、さらなる実験が必要である。

[参考文献]

Yamashita Y. and Naraoka H. (2014) Two homologous series of alkylpyridines in Murchison meteorite. *Geochemical Journal* 48: 519-525.

F. Kemper, W. J. Vriend, and A. G. G. M. Tielens(2004) THE ABSENCE OF CRYSTALLINE SILICATES IN THE DIFFUSE INTERSTELLAR MEDIUM. *The Astrophysical Journal*, 609, 826-837

V. Vinogradoff, F. Duvernay, G. Danger, P. Theulé, and T. Chiavassa New insight into the formation of hexamethylenetetramine (HMT) in interstellar and cometary ice analogs. *Astronomy & Astrophysics* 530, A128

キーワード：化学進化、鉱物-有機物相互作用、水質変質、含窒素化合物、炭素質コンドライト

Keywords: Chemical Evolution, Mineral-organic interaction, Aqueous alteration, N-Containing Compound, Carbonaceous chondrite

隕石中有機化合物のナノ液体クロマトグラフィー質量分析

Meteoritic organic compound analysis by nano-liquid chromatography/mass spectrometry

*小池 総司¹、奈良岡 浩¹

*Soshi Koike¹, Hiroshi Naraoka¹

1. 九州大学

1. Kyushu University

【序論】

太陽系における始原的な化学組成をもつ炭素質隕石の揮発性成分には有機物や水が含まれている。隕石有機物にはアミノ酸や核酸塩基などの生体関連分子が含まれており(e.g. Burton et al., 2012)、生命の起源の観点から研究されてきた。従来手法では、一般的に、隕石粉末試料をクロマトグラフィーを用いて順次溶媒抽出をして分析されてきた。しかし、始原的な隕石は化学組成・鉱物組成において不均一であるが、粉末化した試料では鉱物組織などの局所的な情報は失われてしまう。ほとんどの隕石は母天体上で水質変成を経験しているため、有機物と鉱物との関連を理解することは、地球外での有機物の化学進化を解明するために必要である。さらに、非破壊の有機物分析は貴重なサンプルにも応用されうる。本研究では、高感度なナノ液体クロマトグラフィー(nanoLC)と高分解能質量分析(HRMS)を用いて、地球外物質微粒子の有機物分析の開発を目的としている。

【試料と分析手法】

炭素質隕石2種(Murchison, Murray:CM2)の微粒子(約300~900 μm , 0.168mg~2.392mg)をメタノール5 μL に浸し、超音波抽出、または、攪拌による抽出を行った。その抽出液1 μL をnanoLC/HRMS($m/\Delta m = \sim 140,000$ at m/z 200)で分析した。イオン源にはESI(electro spray)を用い、分離にはC18逆相カラムおよびAmideカラムを用い、溶離液にはアセトニトリル/水/ギ酸系を用いた。抽出・分析はすべてクリーンルーム内で行った。

【結果と考察】

使用した隕石微粒子表面に目立った変化は分析の前後で見られなかった。CHNやCHNOの組成をもつ化合物が多く検出され、イオン質量が14.0156 (m/z ; $-\text{CH}_2^-$) ずつ異なることやマスクロマトグラムの保持時間のずれから、これらはアルキル同族体であると考えられる。同族体の検出は先行研究とも一致しており(Schmitt-Kopplin et al., 2010; Yamashita and Naraoka, 2014)、アルキル鎖が順次増加する炭素伸長反応が起こっていることを示唆している。Murray隕石からは $\text{C}_n\text{H}_{2n-5}\text{N}$ ($n=5\sim 26$), $\text{C}_n\text{H}_{2n-7}\text{N}$ ($n=9\sim 28$), $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{N}_2$ ($n=5\sim 23$), $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{NO}$ ($n=3\sim 20$), $\text{C}_n\text{H}_{2n-3}\text{NO}$ ($n=9\sim 12$), $\text{C}_n\text{H}_{2n-5}\text{NO}$ ($n=6\sim 26$)の同族体を検出することができた。また、Murchison隕石からは $\text{C}_n\text{H}_{2n-5}\text{N}$ ($n=5\sim 24$), $\text{C}_n\text{H}_{2n-7}\text{N}$ ($n=10\sim 26$)の同族体を検出することができた。それぞれの同族体の炭素数範囲は隕石試料毎に異なり、隕石中有機物の不均一性を示している。また、不均一な分布は鉱物との関連があると考えられる。隕石母天体上の流動がクロマトグラフィーのような効果により有機物分布にも影響しているかもしれない。隕石組織と有機物分布との関係を解明するためにはさらなる分析が必要である。

キーワード：有機化合物、炭素質コンドライト、nanoLC/MS、不均一性

Keywords: organic compound, carbonaceous chondrite, nanoLC/HRMS, heterogeneity

MULTUM-SNMSを用いたMurchison SiCの同位体分析 Isotopic Analysis of Presolar SiC Grains with the Post-Ionization SNMS

*宮 晃平¹、寺田 健太郎¹、藪田 ひかる²、河井 洋輔¹、松田 貴博¹、豊田 岐聡¹、青木 順¹、石原 盛男¹、中村 亮介³

*Kohei Miya¹, Kentaro Terada¹, Hikaru Yabuta², Yosuke Kawai¹, Takahiro Matsuda¹, Michisato Toyoda¹, Jun Aoki¹, Morio Ishihara¹, Ryosuke Nakamura³

1. 大阪大学大学院理学研究科、2. 広島大学大学院理学研究科、3. 大阪大学産学連携本部

1. Graduate School of Science, Osaka University, 2. Graduate School of Science, Hiroshima University, 3. Office for University-Industry Collaboration, Osaka University

For unveiling nucleosynthesis during stellar evolution, in-situ isotopic analyses of individual presolar grains have played important roles. So far, we have been developing a new mass spectrometer, Secondary Neutrals Mass Spectrometer (SNMS) with a femto-second laser, in order to enable further sensitive and higher mass/spatial-resolution measurements. At the conference, we'll report our recent progress of development of SNMS and application to the analysis of SiC grains collected from Murchison meteorite. As preliminary results, we detected isotopic anomalies of major elements (Si and C), which is consistent with those of previous works. We will also refer the challenging isotopic measurements of other minor elements.

キーワード：恒星進化、プレソーラー粒子、同位体分析

Keywords: Stellar Evolution, Presolar Grain, Isotopic Analysis

物質の電子状態の変化により結合力が増す効果で形成される天体 Formation of celestial body that was caused by the change of electronic states of matter

*唐澤 信司¹

*Shinji Karasawa¹

1. 宮城工業高等専門学校 名誉教授

1. Miyagi National College of Tecnology Professor emeritus

従来の天体の形成理論では星間ガスの重力崩壊と宇宙塵の集積と凝縮が論議されました[1]。物質の塊は大きくなるに従い収縮した電子状態に変化して自己凝集して結合力を増します。ここでは、天体の形成において物質の凝集による電子状態の変化の効果を論議します。

短距離力のクーロン力と長距離力の万有引力が同時に作用しています。隣接した原子の 10^{-10} m程度の近傍において万有引力の 10^{36} 倍も強力な物質を形成する近距離力が作用します。星間物質には水の分子が含まれていて、その分子による分子間結合も宇宙塵の塊の成長に寄与します。一般に、物質が大きな塊になると電子状態間の相互作用が大きくなります。また、電子状態が収縮した状態になると、エネルギーが低い状態になります。なお、塊の内部で構成要素の接触点の近傍だけが近距離力で結合に寄与する場合には構成要素が大きくなると接点の結合の効果の割合は減少します。

他方、万有引力は質量が増えると接点に関係なく累積されます。そして、質量が 2.0×10^9 kgを超えると重力が近距離力を凌駕します。大きな微惑星は小さい微惑星を取り込みます。天体が大きくなると水素ガスの重力崩壊の核になり天体の成長を加速します。天体の成長で微粒子が接触して近距離力で成長するので時間がかかります。他方、天体が巨大になり、宇宙塵の100倍も有る星雲ガスの重力崩壊が始まると短時間で成長が進行します。巨大惑星形成時間の問題は水素ガスの重力崩壊の以前に原始惑星が成長したとすれば解決です。太陽は第一世代の恒星ではないので、核融合を始める前の中心部には固体のコアがあり、その外側に金属の電子状態の水素がありました。そこで、固体のコアの外層の水素外層底部で核融合が始まります。

46億年前に太陽の中心部の固体のコアの外層の水素層で核融合が始まり、核融合反応で固体のコアが爆発したことを隕石に含まれる放射性物質が物語っています。

詳しくは “https://youtu.be/Wi5G2F_pDXM” , “<https://youtu.be/BrzQAS2rr8Y>” をご覧ください。

[参考文献]

[1] Black, D. C. & Matthews, M. S., eds., “Protostars & Planets II” , The Univ. of Arizona Press, (1985).

キーワード：原始星、宇宙塵、分子間結合、近距離力、重力崩壊、核融合

Keywords: protostar, cosmic dust, intermolecular bond, short-range force, gravitational collapse, nuclear fusion

Mid-infrared observations of the dust-forming classical nova V2676 Oph with Subaru/COMICS

河北 秀世¹、*大坪 貴文²、新井 彰¹、新中 善晴³、長島 雅佳

Hideyo Kawakita¹, *Takafumi Ootsubo², Akira Arai¹, Shinnaka Yoshiharu³, Masayoshi Nagashima

1. 京都産業大学神山天文台、2. 東京大学大学院総合文化研究科、3. 国立天文台

1. Koyama Astronomical Observatory, Kyoto Sangyo University, 2. Graduate School of Arts and Sciences, University of Tokyo, 3. National Astronomical Observatory of Japan

A dust-forming nova V2676 Oph (discovered in Mar 2012) was the first nova to provide evidence of both C₂ and CN molecules during its near-maximum phase and evidence of CO molecules during its early decline phase (Nagashima et al. 2014). The derived carbon- and nitrogen-isotopic ratios in the nova (Kawakita et al. 2015) are consistent with that the nova explosion was hosted by a CO-rich white dwarf (WD) star. To confirm a type of the hosting WD (CO-rich or ONe-rich), we performed the mid-infrared imaging and low-resolution spectroscopic observations of V2676 Oph with COMICS mounted on the Subaru telescope in June 2013 and May 2014 (482 days and 782 days respectively after its discovery). No clear [Ne II] emission line at 12.8 micron was observed. Based on the absence of [Ne II] emission, the WD hosting V2676 Oph is considered a CO-rich WD. Both types of dust grain, carbon-rich and oxygen-rich, were detected on both dates, although this nova is considered as a Carbon-rich (C/O > 1) based on the presence of C₂ observed earlier. The 11.4 micron unidentified infrared emission was also detected on these dates. Non-equilibrium processes are likely to be responsible for the grain formation in the nova.

キーワード：新星、ダスト、赤外線

Keywords: nova, dust, infrared

原始惑星系円盤でのケイ酸塩ダストの進化 Silicate dust evolution in protoplanetary disks

*橘 省吾¹、山本 大貴¹、小林 航大¹

*Shogo Tachibana¹, Daiki Yamamoto¹, Kodai Kobayashi¹

1. 北海道大学大学院理学研究院自然史科学専攻地球惑星システム科学分野

1. Department of Natural History Sciences, Hokkaido University

Silicate is the dominant solid component in circumstellar environments. Infrared spectroscopic observations have shown that both crystalline and amorphous silicate dust are present in protoplanetary disks, and crystalline silicate dust seems more abundant in the inner warm region of the disks. This suggests that thermal annealing of interstellar amorphous silicate dust occurred in the disk and changed the dust properties of disk dust temporally and spatially with disk evolution. Some of those processes occurred in the early Solar System may have been recorded in fine-grained matrices of less altered/metamorphosed chondrites, which contain abundant amorphous silicates and a small fraction of presolar silicate grains. Laboratory experiments help us extract the record of disk thermal processes from natural samples quantitatively. We have done experiments on crystallization and hydration experiments of amorphous silicates and evaporation and condensation experiments of crystalline silicates, focusing on kinetics of these processes. In this presentation, based on experimentally-obtained kinetic data, we will discuss the silicate dust evolution in protoplanetary disks.

キーワード：ケイ酸塩、原始惑星系円盤、速度論

Keywords: silicate, protoplanetary disk, kinetics