10 K の氷から光脱離する水の核スピン異性体比と 宇宙の水の起源について*

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 and the Origin of Interstellar Water

Tetsuya HAMA*¹, Akira KOUCHI*¹ and Naoki WATANABE*¹

*¹Institute of Low Temperature Science, Hokkaido University, Kita-19, Nishi-8, Kita-ku, Sapporo-shi, Hokkaido 060-0819, Japan

(Received January 21, 2017, Accepted April 18, 2017)

Chemistry of interstellar H₂O is essential for understanding the formation of stars and planetary systems because of the ubiquity of H₂O in space. The abundance ratio of nuclear spin isomers (the ortho-to-para ratio, OPR) can be a key for interstellar water chemistry, when assuming that the OPR desorbed from ice is closely related to the ice formation temperature. However, the above assumption has not been experimentally validated. Here, we report that 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 H₂O. This invalidates the hypothesis for relation between OPR and temperature. Reinterpretation of previous observations is necessary to improve our understanding of interstellar chemistry and the formation of the solar system and comets.

1. はじめに

1.1 宇宙・太陽系の水

宇宙で最も多く存在する元素は水素であり、次いでヘリウム（水素との存在比でおよそ10⁻¹）、酸素（同様に10⁻⁴）と続く¹⁾。超高真空環境である宇宙では水素とヘリウムは固体としては安定に存在できないが、水素結合ネットワークを形成する水分子（H₂O）は、固体（氷）として宇宙のさまざまな領域に存在している²⁾。宇宙の元素存在度から、宇宙で最も豊富に存在する固体物質は水である。

太陽系では、地球に氷が存在するのはもちろんのこと、天王星や海王星のような巨大氷惑星や彗星などの太陽系小天体はおもに H₂O 氷で形成されている。太陽系は、46億年前に星間分子雲というガスと星間塵からなる低温（およそ10 K）な天体の内部で誕生したと考えられているが、この星間分子雲においても星間塵の表面は、アモルファス H₂O 氷に覆われていることが観測からわかっている（Fig. 1）^{3,4)}。この遍在性から、H₂O 氷は太陽系の起源や進化を議論するうえで極めて重要な固体物質である。では、宇宙で H₂O 氷はどのようにして生成されるのであろうか？

1980年代から、宇宙の H₂O 氷は、低温の星間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予測されてきた⁵⁾。しかし、実験研究はそれから20年以上を待たなければならず、2008年に北海道大学低温科学研究所が低温表面での(a)酸素分子への水素原子付加反応によって、H₂O 氷の生成に初めて成功した⁶⁾。

2008年以降、国内外で積極的な実験研究が行われるようになり、(b)酸素原子への水素原子付加反応や、(c)OH ラジカルと水素分子の反応などでも H₂O 氷が生成されることがわかっている^{2,3,7)}。

ここで次に問題になるのが「現在の太陽系の H₂O 氷はいつ、どのような環境でできたのか？」ということである。星間分子雲内部で原始太陽が誕生し、その後その周りに原始太陽系円盤が形成され、現在の太陽系へと進化する間、どの段階で H₂O 氷が生成し、氷惑星や太陽系小天体が形成されたのかについては、実は今でもほとんどわかっていない。

この問題に答えるための強力な研究手法として「H₂O の核スピン異性体比（核スピン温度）を観測すること」が30年前に提案され、現在も観測が続けられている。しかし、得られた観測結果が適切に解釈されているとは、必ずしも言えないのが現状である。本稿では、これまでの観測研究を紹介し、「H₂O の核スピン異性体比」を正しく解釈するために行った実験研究を紹介する。

1.2 水の核スピン異性体

電子がスピンを持つように、原子核を構成する陽子および中性子もスピン（以下、核スピン）をもつ。核スピンは「核の磁性」や「気相分子の回転状態分布における核スピン統計」など、物質の量子力学的な性質に密接に関連している。前者の「核の磁性」については核磁気共鳴（Nuclear magnetic resonance, NMR）分光法が有名であろう。NMR 分光法とは、物質に磁場をかけることで、その核スピン状態を変化させ、磁場の変化に対する核スピン状態の応答から、分子の構造やダイナミクスに関する情報を引き出す手法である⁸⁻¹⁰⁾。天文学では、後者の「核スピン統計」に着目した核スピン異性体比と核スピン温度が重要となる。

* 平成28年10月6日 日本真空学会2016年10月研究例会、日本表面科学会2016年東北・北海道支部研究会で発表

*¹ 北海道大学低温科学研究所（〒060-0819 北海道札幌市北区北19条西8丁目）

Fig. 1 (Upper) Evolution of the solar system. (Lower) Schematic illustration of the evolution of interstellar dust grains.

H₂O を構成する水素原子核（プロトン）は、半整数のスピン（角運動量量子数 $I=1/2$ ）をもつフェルミ粒子である．酸素原子核は $I=0$ である．スピン I を持つ粒子には $(2I+1)$ 個の核スピン状態が存在し、空間固定座標系における z 軸の射影量子数 $m_I (m_I = I, I-1, \dots, -I)$ を用いて $|I, m_I\rangle$ と書ける．プロトンの場合、 $I=1/2$, $m_I = +1/2$ or $-1/2$ なので、その核スピン状態は $\alpha = |1/2, +1/2\rangle$, $\beta = |1/2, -1/2\rangle$ となる．NMR 分光法では、静磁場の方向を z 軸とし、それぞれ上向きスピン、下向きスピンと呼ぶことが多い．

H₂ や H₂O は、2 つの核スピン（角運動量ベクトル）が合成（結合、カップリングとも言う）した系である．この合成核スピン状態 $|I, M_I\rangle$ は、 α, β と角運動量固有関数の形成に必要なクレブシュ-ゴルダン（Clebsch-Gordan）係数を用いて、

$$|1, +1\rangle = \alpha\alpha \quad (7)$$

$$|1, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\alpha\beta + \frac{1}{\sqrt{2}}\beta\alpha \quad (8)$$

$$|1, -1\rangle = \beta\beta \quad (9)$$

$$|0, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\alpha\beta - \frac{1}{\sqrt{2}}\beta\alpha \quad (10)$$

と書くことができる．核スピンの固有関数(7)–(10)から、H₂O には核スピン状態が三重項状態 ($I=1$) であるオルソ H₂O と一重項状態 ($I=0$) であるパラ H₂O が存在し、両者を「核スピン異性体」と呼ぶ．Clebsch-Gordan 係数の詳細については、日本語の良い解説記事があるのでそちらを参照されたい¹¹⁾．

次に、核スピン異性体が分子の回転状態分布に影響を与える理由を説明する．H₂ や H₂O, NH₃, CH₄ など、同じフェルミ粒子（原子核であるプロトン）を対称な位置に含む分子の全波動関数は、その粒子の交換操作に対して反対称にならなければならない．これをパウリの原理という．H₂O 分子の全波動関数 ψ は、ボロン・オッペンハイマー近似のもと電子 (ψ_{elec})・振動 (ψ_{vib})・回転 (ψ_{rot})・核スピン (ψ_{nucspin})

の波動関数の積として表される．

$$\psi = \psi_{\text{elec}} \psi_{\text{vib}} \psi_{\text{rot}} \psi_{\text{nucspin}} \quad (11)$$

そのため、原子核の交換操作に対する全波動関数 ψ の変換性について知るためには、 ψ_{elec} , ψ_{vib} , ψ_{rot} , ψ_{nucspin} それぞれについて考えていけばよい．「原子核の交換操作」については、日本語の優れた解説があるので詳細はそちらを参照されたい¹²⁾．本研究では、低温の H₂O に興味があるため電子振動基底状態について考える．

C_{2v} 対称をもつ H₂O 分子の電子基底状態 ($\tilde{X}^1A_1$) の波動関数は、A₁ であることから原子核の交換操作に対して対称である．振動状態についても、基底状態 ($v=0$) は原子核の交換操作に対して対称である．次に H₂O の回転状態について考える．H₂O の回転状態は、全角運動量量子数 J と、分子座標系の a 軸、 c 軸における射影量子数 K_a , K_c を用いて、 J_{K_a, K_c} で表される (Fig. 2)．H₂O などの非対称こま分子の場合、 a 軸周りと c 軸周りの角運動量は保存量ではないため、これらは“良い量子数 (good quantum number)”ではない．そこで、断熱的に対称こま分子に近づけていった時の ($I_b = I_c$, $I_b = I_a$)、対称軸周りの角運動量量子数として K_a , K_c は定義される^{13,14)}．回転の波動関数について原子核の交換操作をおこなうことは、分子を C₂ 回転する操作 (b 軸について回転する操作) に対応する．この b 軸について回転する操作は「 a (または c) 軸について回転した後、さらに $c(a)$ 軸について回転する操作」と対応する．回転の波動関数を $a(c)$ 軸について回転したときの変換性は、 $K_a(K_c)$ のパリティ (偶奇性) によって示される．結果として、回転の波動関数を b 軸について回転したときの変換性は、 K_a と K_c のパリティの積 $(-1)^{K_a+K_c}$ で表すことができる．つまり、 K_a+K_c が奇数の回転状態 ($J_{K_a, K_c}=1_{01}$ など) の波動関数は、原子核の交換操作に対して反対称となり、 K_a+K_c が偶数の回転状態 ($J_{K_a, K_c}=0_{00}$ など) の波動関数は対称となる^{3,13-15)}．

最後に、核スピンの固有関数(7)–(10)についてスピン交換を行う．結果として、H₂O がパラ状態のときは、波動関数はスピン交換に対して反対称になる．

Fig. 2 Molecule-fixed axis system in H_2O . H_2O is an asymmetric top molecule with the C_{2v} point-group symmetry. The principal axes are denoted by a , b , and c , whose moments of inertia satisfy the following relation: $I_a < I_b < I_c$. The a and b axes are in the molecular plane; the b axis is oriented parallel to the bisector of the H–O–H angle pointing toward O, which coincides with the C_2 symmetry axis. The a axis is perpendicular to the b axis and crossing the c axis which is oriented perpendicularly to the molecular plane.

Fig. 3 Ortho- H_2O ($J_{K_a, K_c} = 1_{01}$) and para- H_2O ($J_{K_a, K_c} = 0_{00}$) in the gas phase. ΔE represents the energy gap between the lowest ortho ($J_{K_a, K_c} = 1_{01}$) and para ($J_{K_a, K_c} = 0_{00}$) rotational levels.

$$\frac{1}{\sqrt{2}}\beta\alpha - \frac{1}{\sqrt{2}}\alpha\beta = -\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\alpha\beta - \frac{1}{\sqrt{2}}\beta\alpha\right) \quad (12)$$

3つのオルソ状態はスピン変換に対して対称である。以上から、電子振動基底状態の $\text{H}_2\text{O}(\tilde{X}^1\text{A}_1, v=0)$ がパウリの原理を満たすためには、オルソ H_2O は $K_a + K_c$ が奇数の回転状態に存在し、パラ H_2O は $K_a + K_c$ が偶数の回転状態に存在しなければならない(**Fig. 3**)。オルソ $\text{H}_2\text{O}(I=1)$ が三重項状態であり、パラ $\text{H}_2\text{O}(I=0)$ が一重項状態であることから、十分高温においては H_2O のオルソ/パラ比(Ortho-to-para ratio, OPR)は3となり、これを核スピン統計重率という。

1.3 核スピン温度

天文学では、観測から得られたOPRから天体の物理環境に関する情報を引き出すために、核スピン温度(T_{spin})を用いることが多い。 T_{spin} とは、観測されたOPRを熱力学的平衡を仮定して再現できる温度のことである(式(13))^{16,17)}。

$$\text{OPR} = \frac{3 \sum (2J+1) \exp\left(\frac{-E_o(J_{K_a, K_c})}{k_B T_{\text{spin}}}\right)}{\sum (2J+1) \exp\left(\frac{-E_p(J_{K_a, K_c})}{k_B T_{\text{spin}}}\right)} \quad (13)$$

Fig. 4 Ortho-to-para ratio of H_2O as function of temperature calculated from Eq. (13) with the gas-phase constants¹⁸⁾.

$E_o(J_{K_a, K_c})$ と $E_p(J_{K_a, K_c})$ はオルソ H_2O とパラ H_2O の回転準位のエネルギーである。 k_B はボルツマン定数である。分母の $(2J+1)$ はパラ H_2O が存在する各回転状態の縮退、分子の $3(2J+1)$ はオルソ H_2O が存在する各回転状態の縮退と核スピン状態の縮退(三重項状態)を考慮したものである。**Fig. 4**は式(13)と気相 H_2O 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¹⁸⁾。熱力学平衡を仮定すると、50 K以下ではオルソ H_2O 、パラ H_2O のほとんどはともに最低回転準位(それぞれ $J_{K_a, K_c} = 1_{01}$ と 0_{00})に存在することになり、その回転エネルギー差 $[\Delta E = 23.8 \text{ cm}^{-1} (34.2 \text{ K})]$ からOPRは3より小さくなる。言い換えると、宇宙で3より小さいOPRが観測されたとき、 T_{spin} は50 K以下の値をとることになる。

1.4 これまでの観測と異なる解釈

星間塵の表面で H_2O 氷が生成したのち、星間雲・原始惑星系円盤では真空紫外光が星間塵に照射されることで、彗星では彗星核が太陽に近づく加熱されることで、 H_2O 分子が気相へ放出されOPRが観測される。光放出や分子との非反応性衝突による気相 H_2O 分子のオルソ-パラ転換は極めて遅い^{19,20)}。1980年代にNASAのMummaらのグループは、 H_2O のオルソ-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 H_2O のOPR(T_{spin})は塵で H_2O 氷が生成した時点で決まり、OPRの観測から H_2O 生成時の環境温度(塵の表面温度)を知ることができる」と発想した^{16,17)}。

Mummaらは彗星の水の起源を探るため、1985年にハレー彗星のコマ(彗星核から放出されるガスや塵)を観測し、気相 H_2O 分子の中赤外発光スペクトルからOPRを計算した(**Fig. 5**)。Fig. 5を見ると、核スピン統計からオルソ H_2O の線強度がパラ H_2O の線強度よりも強いことがわかるが、スペクトル解析からOPRは統計重率である3よりわずかに低くおよそ2.5($T_{\text{spin}} = 30 \text{ K}$)であることがわかった^{16,17)}。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程度の値を示すことがわかった²¹⁾。これらの観測結果から「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」という主張がなされている(**Fig. 6**)。

近年、彗星コマだけでなく、星間雲や原始惑星系円盤にお

Fig. 5 H₂O emission in comet Halley measured on 24 December 1985. The observed spectrum reveals nine emission lines assigned to the ν_3 band of gaseous and neutral H₂O. Each line is labeled with the quantum numbers of the upper and lower states, and the letters in parentheses distinguish between ortho- and para-H₂O transitions. The displayed spectra are uncorrected for atmospheric transmission and instrumental response. The mean offset in the baseline is not a continuum flux from the comet, but an artifact of the power spectrum calculation used for this presentation of the data. The lunar reflectance spectrum allows relative calibration of the relative intensities of the cometary H₂O features. The residual terrestrial absorptions at air-craft altitude include CO₂ ($\lambda > 2.67 \mu\text{m}$) and H₂O. The telluric H₂O absorption lines that correspond to the Doppler-shifted cometary H₂O emission lines are marked with the symbol $\oplus$. Cometary H₂O emission does not accompany every strong telluric H₂O feature; this is a consequence of rotational relaxation in the coma. Reprinted with permission from ref ¹⁷. Copyright 1986 American Association for the Advancement of Science.

Mumma's interpretation (cometary science)

Hogerheijde's interpretation (planetary science)

Fig. 6 Previous interpretations for T_{spin} of H₂O (see text for details).

ける H₂O の OPR の観測が可能となってきた。その結果、多くの星間雲や原始惑星系円盤において H₂O の OPR は 3 に近い値をとることがわかった²⁾。しかし一方で、Hogerheijde ら (オランダとアメリカの観測グループ) は、うみへび座 TW 星 (TW Hydrae) における原始惑星系円盤の H₂O の遠赤外発光スペクトルを観測し、OPR は 0.8 ($T_{\text{spin}} = 14 \text{ K}$) であると報告している (Fig. 7)²²⁾。この値は、彗星で観測される値よりも有意に小さい。この理由を説明するために Hogerheijde らは「太陽系の彗星氷は、原始太陽から

Fig. 7 Emission lines of (A) para-H₂O ($1_{11}-0_{00}$ at 1113 GHz) and (B) ortho-H₂O ($1_{10}-1_{01}$ at 557 GHz) obtained with Heterodyne Instrument for the Far-Infrared (HIFI) spectrometer on the Herschel Space Observatory toward the protoplanetary disk around TW Hydrae after subtraction of the continuum emission. T_{mb} represents the main-beam antenna temperature, which shows the line intensities. The vertical dotted lines show the system's velocity (V_{LSR}) of +2.8 km s⁻¹ relative to the Sun's local environment. WBS and HRS represent Wide-Band Spectrometer and High-Resolution Spectrometer, respectively. Reprinted with permission from ref ²². Copyright 2011 American Association for the Advancement of Science.

遠い低温な領域（～10 K）でできた氷と、原始太陽から近い高温領域（＞50 K）でできた氷の混合物であり、結果として彗星の H₂O の核スピン温度は30 K という値になって観測されている」と主張している（Fig. 6）。

しかし、これらの仮説には実験研究の観点からいくつか問題点がある。ひとつは、30 K 以上の表面には水素（H）原子や水素（H₂）分子が長時間物理吸着できないことである。H₂O 氷の生成には、H や H₂ が星間塵にファンデルワールス力により物理吸着しなければならないが、これらが長時間物理吸着できるのはおよそ20 K 以下である²³⁻²⁵。つまり、30 K 以上の星間塵の表面では、H₂O 氷は効率良く生成されない⁷。それだけでなく、H₂O の OPR の解釈には極めて重大な問題がある。それは OPR から H₂O 氷生成時の温度環境を知ることができるかどうかは決して自明ではなく、実験による裏付けがないことである。低温表面で H₂O 氷が生成し、氷から光・熱脱離する際に H₂O の OPR がどのような値になるかを調べなければ、観測結果を理解することはできない。このような状況から、核スピン異性体の観測値がもつ本当の意味は、およそ30年にわたる観測にもかかわらず不明であったといえる。

そこで本研究では、星間塵を想定した表面反応により、H₂O 氷を10 K の基板にその場で生成し、そこから光脱離（原始惑星系円盤で生じる過程を模擬）、もしくは熱脱離（彗星コマを模擬）した H₂O の OPR を直接測定する実験をおこなった（Fig. 8）²⁶。

2. 実験の概要

Fig. 9 に、北大低温研で稼働している極低温表面原子反応実験装置の概略図を示す。真空槽（10⁻⁸ Pa）の中心にアルミニウム製の基板が設置されており、水素原子源、光化学反応用のフッ素エキシマレーザー（157 nm）、オルソ/パラ比を直接測定するための共鳴多光子イオン化（Resonance Enhanced Multi-Photon Ionization: REMPI）用色素レーザー、飛行時間型質量分析検出系で構成されている。アルミニウム基板はヘリウム冷凍機により6 K まで冷却することができ、基板付近に設置したキャピラリープレートを通して任意のガスを蒸着することができる。基板上的試料はフーリエ変換型赤外分光器を用いて反射吸収スペクトルを測定することで、その場分析できる。

本研究では、10 K のアルミニウム基板に O₂ 分子ガスと H 原子ガスを同時蒸着し、表面反応(14)–(18)によって H₂O

氷を生成した。

ΔH と E_a はそれぞれ各反応の気相でのエンタルピー変化と活性化エネルギーである（1 kJ mol⁻¹ はおよそ120 K）²⁶。表面反応(16)–(18)は、星間塵における H₂O 氷の生成反応(3), (5), (6)に対応する。

H 原子は、パイレックスガラス管内に導入した H₂ 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。パイレックスガラス管から放出された H 原子は、同軸上に設置された100 K のアルミニウムパイプ内を衝突しながら通過することで冷却され、その後基板に蒸着される。H 原子のフラックスは、四重極質量分析計や共鳴多光子イオン化法を用いて H₂ 分子と H 原子の信号強度を測定することで見積もることができ、その値はおよそ 10¹⁴ atoms cm⁻² s⁻¹ である²⁷。H 原子（+解離していない H₂ 分子）照射中の真空槽内の全圧は 1–2 × 10⁻⁴ Pa 程度であり、酸素分圧はおよそ 5 × 10⁻⁷ Pa

Fig. 9 Schematic illustration of the experimental apparatus.

Fig. 8 Schematic illustration of the experiment.

である²⁶⁾.

Fig. 10は、(A) 10 K のアルミニウム基板に H₂O 分子をガス蒸着して作製したアモルファス H₂O 氷の赤外スペクトルと、(B) H 原子と O₂ ガスを同時に 7 時間照射した後の赤外スペクトルである。まず(A)の赤外スペクトルを見てみると、H₂O 氷は 3700–2800 cm⁻¹, 1700–1500 cm⁻¹, < 1000 cm⁻¹ にそれぞれ OH 伸縮振動, OH 変角振動, 分子間振動による吸収をもつことがわかる。この赤外スペクトルと(B)の赤外スペクトルとを比べると、(B)にも H₂O 氷による吸収が確認できる。つまり、O₂ と H 原子が付加反応をおこし、H₂O 氷が生成したことを示している。中間生成物については 2800 cm⁻¹, 1400 cm⁻¹ に過酸化水素 (H₂O₂) による吸収が確認でき、表面反応が反応(14)–(18)で進んだことを支持している。反応(16)と反応(18)には、大きな活性化エネルギーが存在するが、低温表面では水素の量子トンネル効果によって効率良く進むことが知られている。この量子トンネル効果による低温表面反応や H₂O 氷生成については、総説論文や日本語の解説記事を参照頂きたい^{3,7,28)}。

次に、生成した氷に 157 nm レーザーを照射し、光脱離した H₂O の OPR を REMPI 法により測定した。H₂O 氷に 157 nm のパルス真空紫外レーザー光 (< 0.1 mJ cm⁻² pulse⁻¹) を照射すると、氷表面から H₂O 分子が光脱離することが知られている²⁹⁾。光脱離のメカニズムは、著者の過去の研究を含む先行研究から、反応(19), (20)で表される kick-out 機構であることがわかっている^{30,31)}。

Fig. 10 Infrared reflection-absorption spectra at 4000–800 cm⁻¹. (A) Vapor-deposited H₂O ice at 10 K. (B) H₂O ice produced in situ by co-deposition of O₂ with atomic H at 10 K for 420 min. Reprinted with permission from ref ²⁶⁾. Copyright 2016 American Association for the Advancement of Science.

反応(20)の ΔH は気相と固相の文献値から計算した³²⁾。kick-out 機構では、157 nm (762 kJ mol⁻¹) での光分解反応(19)の余剰エネルギー (220 kJ mol⁻¹) により生成した高い並進エネルギーをもつ H 原子 (hot H) が、隣接した別の H₂O と衝突し運動量移行がおこることにより、H₂O が気相へと脱離する。

光脱離用の 157 nm レーザー光照射のタイミングから、1.5 μ s 後に検出用波長可変パルス色素レーザー光を発振し、氷表面から 1 mm 離れた点で集光する。光脱離した H₂O はこの色素レーザーを吸収し REMPI 法により状態選択的にイオン化され、飛行時間型質量分析計で検出される。REMPI 法では、中性分子が多光子吸収をおこしイオン化する際に、実在する共鳴準位を介する。今回用いた 2 + 1 REMPI 法では、光脱離した H₂O が検出用色素レーザーをまず 2 光子吸収することで、電子基底状態から [$\tilde{X}^1A_1(v=0, J_{K_a, K_c})$] 電子励起状態の共鳴準位 [$\tilde{C}^1B_1(v=0, J'_{K_a, K_c})$] まで励起し、この共鳴準位にある H₂O がさらに 1 光子吸収することでイオン化を起こす (**Fig. 11**)³³⁾。共鳴準位を介さない一般的な多光子イオン化法と比べ、REMPI 法はイオン化する際に同時に吸収する光子数が実効的に少なくなるため、イオン化効率が高くなる。

2 + 1 REMPI では、回転準位まで区別した $\tilde{C}^1B_1(v'=0, J'_{K_a, K_c}) \leftarrow \tilde{X}^1A_1(v=0, J_{K_a, K_c})$ 遷移に相当する波長の光を H₂O が吸収したときのみイオン化がおきるので、光脱離した H₂O の回転状態まで選択的に検出できる。つまり、REMPI 用色素レーザーの波長を掃引することで、オルソ H₂O のみ、もしくはパラ H₂O のみを選択的にイオン化し高感度で検出できるので、得られたオルソ H₂O とパラ H₂O の信号強度比 (REMPI スペクトル) から OPR を測定するこ

Fig. 11 Correlation diagram showing the processes involved in 2 + 1 REMPI of H₂O via the $\tilde{C}^1B_1 \leftarrow \tilde{X}^1A_1$ transition. Reprinted with permission from ref ³³⁾. Copyright 1986 American Institute of Physics.

とができる。

3. 実験結果

Fig. 12は(A)10 Kの基板にH₂Oガス(OPR=3)を蒸着して作製したH₂O氷から光脱離したH₂OのREMPIスペクトル, (B)O₂+Hの表面反応で作製した10 KのH₂O氷から光脱離したH₂OのREMPIスペクトル, (C)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, (D) 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。REMPIスペクトルのシミュレーションについては, 電子基底状態($\tilde{X}^1A_1$)と電子励起状態($\tilde{C}^1B_1$)のH₂Oの分光定数を用い³⁴⁾, PGOPHERプログラムで計算した³⁵⁾。図中の J_{K_a, K_c} (o or p) は脱離したH₂Oの回転状態とオルソ・パラを示しており, (A), (B)両方のスペクトルにおいて, 10 Kで氷を作ったにも関わらずオルソH₂Oの線強度の方が, パラH₂Oの線強度よりも強いことがわかる。両スペクトルは, (C)の $T_{\text{rot}} = T_{\text{spin}} = 200$ K(OPR=3)でシミュレーションしたときのスペクトルと, 最も良く一致することがわかった。一方, $T_{\text{spin}} = 10$ Kとしたときのスペクトル(D)では, OPR=0.3となるためパラH₂Oの線強度が強くな

Fig. 12 (A and B) REMPI spectra of photodesorbed H₂O after 157 nm photoirradiation of water ice at 10 K. (A) Vapor-deposited H₂O ice. (B) H₂O ice produced in situ by means of hydrogenation of O₂. (C and D) Simulated spectra with $T_{\text{rot}} = 200$ K and (C) $T_{\text{spin}} = 200$ K and (D) $T_{\text{spin}} = 10$ K. Indications (J_{K_a, K_c}) are rotational assignments, where “o” and “p” denote ortho and para, respectively. Reprinted with permission from ref ²⁶⁾. Copyright 2016 American Association for the Advancement of Science.

りすぎ, 実験で得られたスペクトルと全く合わない。これらの結果は, 10 Kの氷から放出されたH₂OのOPRは $T_{\text{spin}} = 10$ Kに対応する0.3ではなく, 統計重率である3であることを示している。10 KのH₂O氷から光脱離したH₂O分子の回転エネルギー($T_{\text{rot}} = 200$ K, $E_{\text{rot}} = 3k_B T_{\text{rot}}/2 = 3$ kJ mol⁻¹)は, 90 KのH₂O氷について行われた過去の実験や分子動力学計算で得られた値($T_{\text{rot}} = 300$ K, $E_{\text{rot}} = 4$ kJ mol⁻¹)よりも, 1 kJ mol⁻¹ほど小さくなることがわかった。このことは, 10 KのH₂O氷からkick-out機構で光脱離したH₂O分子の回転エネルギーは, 90 KのH₂O氷から光脱離するときよりも, 1 kJ mol⁻¹のオーダーで小さくなるという分子動力学計算の結果と良い一致をしており³⁶⁾, 本研究で光脱離したH₂O分子はkick-out機構で脱離していることを支持している。

彗星でのH₂O放出過程を再現するために, 10 Kで作製した氷を150 Kまで加熱し, 熱脱離したH₂OのREMPIスペクトルを測定する実験も行った(**Fig. 13**)。熱脱離したH₂OのREMPIスペクトル(A), (B)は, (C)の $T_{\text{rot}} = T_{\text{spin}} = 150$ K(OPR=3)のスペクトルシミュレーションと良い一致を示しており, 光脱離の場合と同様にOPRは3となる結果が得られた。以上の結果から「宇宙のH₂Oのオルソ/パラ比(核スピン温度)からH₂O氷生成時の環境温度を知ることができない」ことが明らかになった。

Fig. 13 (A and B) REMPI spectra of thermally desorbed H₂O from water ice at 150 K. (A) Vapor-deposited H₂O ice. (B) H₂O ice produced in situ by hydrogenation of O₂. Both ice samples were prepared at 10 K. (C and D) Simulated spectra with $T_{\text{rot}} = 150$ K and (C) $T_{\text{spin}} = 150$ K and (D) $T_{\text{spin}} = 10$ K. Indications (J_{K_a, K_c}) are rotational assignments, where “o” and “p” denote ortho and para, respectively. Reprinted with permission from ref ²⁶⁾. Copyright 2016 American Association for the Advancement of Science.

4. 議 論

4.1 水素結合による氷内の H₂O の強い回転束縛

本研究の結果を解釈するためには、天文学における核スピン温度の定義を見直す必要がある。式(7)によると50 K以下でパラ H₂O がエネルギー的に安定となる理由は、気相におけるオルソ H₂O ($J_{K_a, K_c} = 1_{01}$) とパラ H₂O ($J_{K_a, K_c} = 0_{00}$) の「回転エネルギー差 $\Delta E = 23.8 \text{ cm}^{-1}$ (34.2 K)」に起因する。しかしここで注意しなければならないのは、この $\Delta E = 23.8 \text{ cm}^{-1}$ という値は、H₂O が気相 (孤立系) において自由回転しているときにのみ当てはまることである。孤立系と異なり、固体 (氷) などの凝縮系では H₂O はまわりの分子と相互作用しており、回転運動は束縛される。摂動論で表現すると、孤立系で H₂O が自由回転している状態は非摂動系であり、凝縮系では回転運動に分子間相互作用による摂動が存在する。そのため、固体における H₂O の回転エネルギー単位は気相のものとは異なるものになる。

まず例として、固体アルゴン内に閉じ込められた H₂O について考える。この系は、マトリックス分離の典型的な系として非常によく調べられており、H₂O は固体アルゴン内ではほぼ気相のように自由回転している。しかしながら、それでも Ar-H₂O 間のファンデルワールス力による弱い回転束縛が存在し、この摂動によってオルソ H₂O とパラ H₂O の回転エネルギー差 ΔE はおよそ 20 cm^{-1} (29 K) に減少することが知られている³⁷⁾。

それでは回転エネルギー差 ΔE が変化したとき、OPR と T_{spin} との関係はどうなるであろうか？以下に簡単な見積もりをおこなう。25 K 以下では、OPR と T_{spin} との関係式(13)はオルソ H₂O とパラ H₂O とが存在するそれぞれの最低回転準位のエネルギー差 ΔE を用いて、式(21)のように近似できる。

$$\text{OPR} = \frac{3 \sum (2J+1) \exp \left(\frac{-E_o(J_{K_a, K_c})}{k_B T_{\text{spin}}} \right)}{\sum (2J+1) \exp \left(\frac{-E_p(J_{K_a, K_c})}{k_B T_{\text{spin}}} \right)} \approx 9 \exp \left(\frac{-\Delta E}{k_B T_{\text{spin}}} \right) \quad (21)$$

Fig. 14に、式(13)から計算した気相 H₂O の OPR- T_{spin} 曲線 (A) と、式(21)から計算した近似曲線 (B) ($\Delta E = 23.8 \text{ cm}^{-1}$) を示した。確かに25 K 以下では、近似曲線 (B) は曲線 (A) の良い近似になっている。次にファンデルワールス力による弱い回転束縛が存在する固体アルゴン中の H₂O について考える。式(21)に $\Delta E = 20 \text{ cm}^{-1}$ を代入した OPR- T_{spin} 近似曲線が (C) である。参考として $\Delta E = 10 \text{ cm}^{-1}$ (14 K), $\Delta E = 1.0 \text{ cm}^{-1}$ (1.4 K) を代入した近似曲線 (D) と (E) も記した。曲線 (B)-(E) から、回転束縛が大きければ大きいほど (ΔE が小さくなればなるほど)、オルソ H₂O とパラ H₂O のエネルギー差は小さくなっていき、OPR- T_{spin} 曲線は気相 H₂O の OPR- T_{spin} 曲線 (A) からずれていくことがわかる。

氷内で H₂O 分子同士は、Ar-H₂O 間のファンデルワールス力よりも強い水素結合によって相互作用している (Ar-

Fig. 14 OPR of H₂O as a function of temperature. Curve A is calculated from Eq. (13) with the gas-phase constants¹⁸⁾. Approximated curves B to E are calculated from Eq. (21) with ΔE values of (B) 23.8 cm^{-1} (gas-phase), (C) 20 cm^{-1} (H₂O in Ar matrix)³⁷⁾, (D) 10 cm^{-1} , and (E) 1.0 cm^{-1} . Approximated curves B to E tend toward 9, not the statistical OPR value of 3, because only the lowest ortho- and para-rotational states are considered in Eq. (21).

H₂O 二量体間の相互作用エネルギーは 1.71 kJ mol^{-1} ³⁸⁾, H₂O-H₂O 二量体間の水素結合エネルギーは 20.8 kJ mol^{-1} ³⁹⁾。氷内の H₂O は周囲の複数の H₂O 分子と水素結合ネットワークを形成しているため、回転運動の活性化エネルギーは H₂O-H₂O 二量体間の水素結合よりも大きく 56 kJ mol^{-1} (6700 K) 程度である⁴⁰⁾。この大きな活性化エネルギーのため、10 K の氷内では H₂O は回転運動をすることができない。Buntkowsky と Limbach らは、これほど大きな回転束縛が存在する系では、オルソ H₂O とパラ H₂O の回転エネルギー差は気相 ($\Delta E = 23.8 \text{ cm}^{-1}$) よりも極端に小さくなり、 $\Delta E = 10^{-13} \text{ cm}^{-1}$ と擬縮退をおこしていると計算している (Fig. 14, Fig. 15)^{41,42)}。このことは、オルソ H₂O とパラ H₂O が両者とも回転していなければ、当然エネルギー差は生じないであろうと直感的にも理解できる。アモルファス氷中 (C_1 対称) では、H₂O の $J_{K_a, K_c} = 1_{01}$ の回転縮退が解けるため、厳密には式(21)の近似は使えないが、式(21)に $\Delta E = 10^{-13} \text{ cm}^{-1}$ を代入するまでもなく、氷内の OPR は 1 K でも統計重率に十分に近づくことがわかるであろう。つまり、H₂O が回転していない系では、10 K におけるオルソ H₂O とパラ H₂O のエネルギー的安定性は同等であるとみなせる。

4.2 氷内の H₂O における核スピン状態の混合

次に、H₂O の核スピン状態が孤立系と凝縮系でどのように異なるかを考える。上述したように孤立系においては H₂O のオルソ-パラ転換は極めて遅い^{19,20)}。オルソ-パラ転換を引き起こすためには、オルソ-パラ状態間の混合を引き

Fig. 15 (a) Nuclear spin conversion of water through dipolar interactions during immobilization via hydrogen bonding on a hydrophilic surface. (b) Model density matrix calculation of the dipolar magnetic spin conversion of a water dimer, which exhibits an arrangement typical for ice. Starting from an initial pure para state, very fast transition to the ortho state within 100 μ s and oscillation between the para and ortho states are observed. The ortho/para equilibrium is not reached, as relaxation was not included in the calculation. Reprinted with permission from ref ⁴¹. Copyright 2006 John Wiley and Sons.

起こす摂動が必要となる。このオルソ-パラ転換機構については最近の総説^{3,43}や日本語の解説記事²⁵)に詳しく述べられているのでここでは簡単に説明する。上記の参考文献はおもに H_2 分子のオルソ-パラ転換についての解説であるが、 H_2O 分子についても本質的に同様に成り立つ。

オルソ-パラ転換を引き起こす摂動としては、不均一磁場による磁気的相互作用がよく知られている。例として固体水素分子 (H_2) について考える。 H_2O と異なり、 H_2 分子は固体になっても分子間相互作用による回転束縛が非常に小さいため、オルソ H_2 ($J=1, I=1$) とパラ H_2 ($J=0, I=0$) の回転状態は、気相とはほぼ同様に量子化されている [気相では $\Delta E = 119 \text{ cm}^{-1}$ (171 K)]⁴⁴。固体水素では、オルソ H_2 の回転と核スピンの角運動量による磁気モーメントによってオルソ-パラ転換が誘起され、 10^{-7} s^{-1} ほどの速度でパラ H_2 ($J=0, I=0$) へと転換することが知られている。さらに、常磁性体の酸素分子 (三重項電子状態 $X^3\Sigma_g^-$) を添加することで、転換速度は 10^{-1} s^{-1} 程度まで加速されることも知られている。これは酸素分子の常磁性の起源である電子の磁気モーメント ($-928 \times 10^{-26} \text{ J T}^{-1}$) が、プロトンの磁気モーメント ($1.41 \times 10^{-26} \text{ J T}^{-1}$) より658倍大きく (ベクトル量なので向きは逆)⁴⁵、オルソ-パラ転換確率はその二乗に比例するためである²⁵。

H_2O についてもプロトンが磁気モーメントを持つので、氷内では H_2O のプロトンは周囲のプロトンと磁気双極子相互作用を起こしている。その相互作用の大きさは 10^{-7} – 10^{-6} cm^{-1} ほどである。さらに固体水素分子と異なり、氷内では H_2O の回転運動は強く束縛されており、その回転エネルギー差 $\Delta E = 10^{-13} \text{ cm}^{-1}$ は、 H_2O 分子間のプロトン磁気双極子相互作用よりも十分に小さくなっている。Buntkowsky

と Limbach らは、オルソ H_2O とパラ H_2O の回転エネルギー準位差 (ΔE) が、磁気双極子相互作用の大きさ ($|\langle o | H_{12} | p \rangle|$) よりも小さい、もしくは同程度のとき、オルソ H_2O とパラ H_2O の状態混合が非常に強くおこり、速やかにオルソ-パラ転換を起こすと報告している⁴¹。

$$|\langle o | H_{12} | p \rangle| \geq \Delta E \quad (22)$$

彼らは水二量体についての理論計算を行っており、オルソ-パラ転換の速度定数はおよそ 10^4 – 10^5 s^{-1} 程度になると計算している (Fig. 15)^{41,42}。以上から、10 K の氷内では(1)オルソ H_2O とパラ H_2O の回転エネルギー差が非常に小さいこと、(2)オルソ-パラ転換 (状態混合) が速やかにおき続けていることから、OPR は統計重率比で平衡状態にあると実効的にみなすことができる。そのため氷から光脱離・熱脱離した H_2O の OPR は3になったと解釈できる。

4.3 氷の核スピン状態

以下では、氷内における核スピン状態についてさらに考えてみる。さきほど「氷内における H_2O の OPR は統計重率で平衡状態にあるとみなせる」と書いたばかりであるが、氷内では H_2O は周囲の H_2O のプロトン全てと相互作用しているため、オルソ状態・パラ状態はもはや固有状態ではなくなっている⁴²。しかし、氷ほどプロトンの多い系において、氷内のすべてのプロトンとの相互作用を考慮して核スピンの固有状態を記述することは現実的には困難である。

一方巨視的に考えてみると、 H_2O 氷は NMR 分光のような外部からの強い静磁場がない場合、巨視的な核磁化をおこしていない⁸⁻¹⁰。このことは、静磁場のない環境で氷内のプロトンのスピンは、周囲のプロトンが作る磁場を感じながらも、その磁気双極子相互作用の大きさ (10^{-7} – 10^{-6} cm^{-1} はおよそ 10^{-7} – 10^{-6} K) は環境温度 (10 K) よりも十分小さいため、それぞれ任意の方向を向きながら乱雑に運動をしており、氷全体としては磁気モーメントを持たない (スピン偏極をおこしていない) ことを意味している^{8,9}。つまり氷は、スピン偏極をおこしていない多スピン系 (プロトンの集合体) と考えて良いことになる。

氷から H_2O 分子が気相へ放出されると、その核スピンの固有状態は再びオルソ・パラの2種類に量子化される。今回の実験結果は、スピン偏極をおこしていない多スピン系である氷から、2スピンが取り出され結合した (H_2O 分子が気相へと脱離した) とき、そのオルソ/パラ比は核スピン統計に従って3になる、と説明することができる。

5. まとめ：オルソ/パラ比は何を意味しているのか？

今回の実験で宇宙の H_2O のオルソ/パラ比は H_2O 氷生成時の環境温度を反映していないことがわかった。この結果は、Mumma らや Hogerheijde らの解釈はともに間違っており (Fig. 6)^{16,17,22}、今までの観測結果は全て解釈し直す必要があることを意味している。

では、なぜ宇宙の H_2O のオルソ/パラ比は小さいのであろうか？残念ながら、その理由はまだ不明である。しかし、新しい方向性を提案することはできる。その一例として、氷か

ら脱離した後に H_2O が経験する「プロトンの交換を伴う気相化学反応によるオルソ-パラ転換」が挙げられる。例えば H_2O と陽子 (H^+) とが気相で化学反応をおこしたとき、オルソ-パラ転換が可能となる。

この逆反応は、オルソ H_2O ($J_{K_a, K_c} = 1_{01}$) とパラ H_2O ($J_{K_a, K_c} = 0_{00}$) の回転エネルギー差 ($\Delta H = 34.2 \text{ K}$) から吸熱となる。そのため 10 K では逆反応が効率よく進まなくなり、オルソ/パラ比は小さくなるであろう。このほかにも H_3O^+ との反応などでもオルソ-パラ転換はおきると考えられる。

もうひとつの可能性は、気相反応による H_2O 生成である。宇宙では星間塵表面反応と比べると効率は悪いものの、気相反応でも H_2O 分子が生成する。代表的な反応は以下のとおりである²⁾。

これらの反応(25)–(27)で興味深い点は、 H_2 , H_3O^+ , H_2O^+ にも核スピン異性体が存在することである。気相化学反応には「核スピン選択則」が存在すると考えられている^{46–48)}。例えば Normal- H_2 (OPR=3) プラズマとパラ H_2 プラズマとでは、パラ H_2 プラズマのほうがパラ H_3^+ の生成量が多いことが知られている⁴⁹⁾。宇宙の H_2 は、気相でのイオン分子反応や星間塵の表面でのオルソ-パラ転換により、パラ H_2 が多い⁵⁰⁾。そのため反応(25)–(27)において、反応物であるパラ H_2 の核スピンの保存されることで、生成物 (H_3O^+ , H_2O , H_2O) にもパラ状態のものが多く生成する可能性がある。

反応(23)–(27)によって、宇宙の H_2O の OPR が説明できるかどうかは、これらの反応の「回転・核スピン状態を区別した極低温での反応速度定数」が必要となる。しかしながら、反応物の核スピン状態を制御し、かつ生成物の核スピン状態を調べることは実験的に非常に困難であるため、あまり研究が進んでいないのが現状である。核スピン選択則の理論についても、Quack や Oka がそれぞれ分子対称群や角運動量代数を用いて報告しているが^{46,47)}、Gerlich らはこれらの理論で用いられている仮定は (例えば遷移状態におけるプロトンの完全混合の仮定)、イオン分子反応や中性同士の気相反応では成り立たない可能性を指摘しており⁴⁸⁾、「核スピン選択則」は現在まで未解決問題となっている。宇宙の H_2O のオルソ/パラ比が何によって決まっているのかを理解するためには、これらの気相反応について核スピンまで考慮した量子化学的研究を進めていくとともに、その他 H_2O のオルソ-パラ転換の可能性について慎重に考察する必要がある^{3,51)}。

宇宙の H_2O の異常なオルソ/パラ比をめぐる研究の面白いところは、天文学と物理化学とが互いに影響を及ぼしあいながら進んでいる点である。今後も両者の継続的な相互作用により宇宙の H_2O の物理化学過程、ならびに星・惑星系形成の理解がより進むであろう。

謝辞

本研究をおこなうにあたり、日本学術振興会からと文部科学省からの科学研究費補助金の一部を使用した。

〔文 献〕

- 1) T. P. Snow and A. N. Witt: *Astrophys. J.*, **468** (1996) L65.
- 2) E. F. van Dishoeck, E. Herbst and D. A. Neufeld: *Chem. Rev.*, **113** (2013) 9043.
- 3) T. Hama and N. Watanabe: *Chem. Rev.*, **113** (2013) 8783.
- 4) A. C. A. Boogert, P. A. Gerakines and D. C. B. Whittet: *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, **53** (2015) 541.
- 5) A. G. G. M. Tielens and W. Hagen: *Astron. Astrophys.*, **114** (1982) 245.
- 6) N. Miyauchi, H. Hidaka, T. Chigai, A. Nagaoka, N. Watanabe and A. Kouchi: *Chem. Phys. Lett.*, **456** (2008) 27.
- 7) Y. Oba, N. Miyauchi, T. Chigai, H. Hidaka, N. Watanabe and A. Kouchi: *Chikyukagaku (Geochemistry)*, **43** (2009) 117 [in Japanese].
- 8) A. Abragam: *Principles of Nuclear Magnetism* (Clarendon Press, Oxford, 1961).
- 9) M. H. Levitt: *Spin Dynamics: Basics of Nuclear Magnetic Resonance*, (John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2008) Second edi.
- 10) K. Takegoshi: *Jikikyomei-NMR-Kakusupin no Bunkogaku* (Saiensu-Sha Co., Ltd, Tokyo, 2011) [in Japanese].
- 11) K. Yamasaki: in *Butsurikagaku Monograph Series Vol.1* (Hiroshimadaigaku Shuppankai, Hiroshima, 2013), p.403 [in Japanese].
- 12) K. Yamasaki: in *Butsurikagaku Monograph Series Vol.2* (Hiroshimadaigaku Shuppankai, Hiroshima, 2013), p.511 [in Japanese].
- 13) P. R. Bunker and P. Jensen: *Molecular Symmetry and Spectroscopy*, 2nd ed. (NRC Research Press, Ottawa, 2006).
- 14) K. M. T. Yamada, P. Jensen and N. Ohashi: in *Interstellar Molecules*, ed. K.M.T. Yamada and G. Winnewisser (Springer-Verlag, Berlin, 2011), p. 43.
- 15) G. Herzberg: *Molecular Spectra and Molecular Structure, Volume II: Infrared and Raman of Polyatomic Molecules* (Krieger, Florida, 1950).
- 16) M. J. Mumma, H. A. Weaver and H. P. Larson: *Astron. Astrophys.*, **187** (1987) 419.
- 17) M. J. Mumma, H. A. Weaver, H. P. Larson, D. Scott Davis and M. Williams: *Science*, **232** (1986) 1523.
- 18) J. Tennyson, N. F. Zobov, R. Williamson and O. L. Polyansky: *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **30** (2001) 735.
- 19) A. Miani and J. Tennyson: *J. Chem. Phys.*, **120** (2004) 2732.
- 20) P. Cacciani, J. Cosleou and M. Khelkhal: *Phys. Rev. A*, **85** (2012) 12521.
- 21) K. Willacy, C. Alexander, M. Ali-Dib, C. Ceccarelli, S. B. Charnley, M. Doronin, Y. Ellinger, P. Gast, E. Gibb, S. N. Milam, O. Mousis, F. Pauzat, C. Tornow, E. S. Wiström and E. Zicler: *Spa. Sci. Rev.*, **197** (2015) 151.
- 22) M. R. Hogerheijde, E. A. Bergin, C. Brinch, L. I. Cleaves, J. K. J. Fogel, G. A. Blake, C. Dominik, D. C. Lis, G. Melnick, D. Neufeld, O. Panić, J. C. Pearson, L. Kristensen, U. A. Yildiz and E. F. van Dishoeck: *Science*, **334** (2011) 338.
- 23) A. Al-Halabi and E. F. van Dishoeck: *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, **382** (2007) 1648.
- 24) T. Hama, A. Kouchi and N. Watanabe: *The Nihon Butsuri*

- Gakkaishi (Butsuri), **70** (2015) 608 [in Japanese].
- 25) T. Sugimoto and K. Fukutani: The Nihon Butsuri Gakkaishi (Butsuri), **71** (2016) 668 [in Japanese].
 - 26) T. Hama, A. Kouchi and N. Watanabe: Science, **351** (2016) 65.
 - 27) K. Kuwahata, T. Hama, A. Kouchi and N. Watanabe: Phys. Rev. Lett., **115** (2015) 133201.
 - 28) N. Watanabe, A. Kouchi, T. Hama, H. Hidaka, Y. Oba and T. Chigai: J. Surf. Sci. Soc. Jpn, **33** (2012) 662 [in Japanese].
 - 29) A. Yabushita, T. Hama and M. Kawasaki: J. Photochem. Photobio. C, **16** (2013) 46.
 - 30) S. Andersson and E. F. van Dishoeck: Astron. Astrophys., **491** (2008) 907.
 - 31) T. Hama, M. Yokoyama, A. Yabushita, M. Kawasaki, S. Andersson, C. M. Western, M. N. R. Ashfold, R. N. Dixon and N. Watanabe: J. Chem. Phys., **132** (2010) 164508.
 - 32) M. K. Karapet'yants and M. K. Karapet'yants: *Thermodynamic Constants of Inorganic and Organic Compounds* (Ann Arbor-Humphrey Science Publishers, London, 1970).
 - 33) G. Meijer, J. J. ter Meulen, P. Andresen and A. Bath: J. Chem. Phys., **85** (1986) 6914.
 - 34) C.-H. Yang, G. Sarma, J. J. ter Meulen, D. H. Parker and C. M. Western: Phys. Chem. Chem. Phys., **12** (2010) 13983.
 - 35) C. M. Western: PGOPHER, a Program for Simulating Rotational Structure, University of Bristol; Available at <http://pgopher.chm.bris.ac.uk/> (Last accessed: 2017-05-25). We Used the H₂OCX.pgo File (<http://pgopher.chm.bris.ac.uk/Help/h2ocx.htm>) (Last accessed: 2017-05-25) to Simulate the Measured REMPI Spectra.
 - 36) C. Arasa, S. Andersson, H. M. Cuppen, E. F. van Dishoeck and G.-J. Kroes: J. Chem. Phys., **132** (2010) 184510.
 - 37) L. Abouaf-Marguin, A.-M. Vasserot, C. Pardanaud and X. Michaut: Chem. Phys. Lett., **447** (2007) 232.
 - 38) M. P. Hodges, R. J. Wheatley and A. H. Harvey: J. Chem. Phys., **117** (2002) 7169.
 - 39) A. Hodgson and S. Haq: Surf. Sci. Rep., **64** (2009) 381.
 - 40) R. J. Wittebort, M. G. Usha, D. J. Ruben, D. E. Wemmer and A. Pines: J. Am. Chem. Soc., **110** (1988) 5668.
 - 41) H.-H. Limbach, G. Buntkowsky, J. Matthes, S. Gründemann, T. Pery, B. Walaszek and B. Chaudret: ChemPhysChem, **7** (2006) 551.
 - 42) G. Buntkowsky, H.-H. Limbach, B. Walaszek, A. Adamczyk, Y. Xu, H. Breizke, A. Schweitzer, T. Gutmann, M. Wachtler, J. Frydel, T. Emmeler, N. Amadeu, D. Tietze and B. Chaudret: Z. Phys. Chem., **222** (2008) 1049.
 - 43) K. Fukutani and T. Sugimoto: Prog. Surf. Sci., **88** (2013) 279.
 - 44) I. F. Silvera: Rev. Mod. Phys., **52** (1980) 393.
 - 45) P. J. Mohr, B. N. Taylor and D. B. Newell: Rev. Mod. Phys., **84** (2012) 1527.
 - 46) M. Quack: Mol. Phys., **34** (1977) 477.
 - 47) T. Oka: J. Mol. Spectrosc., **228** (2004) 635.
 - 48) D. Gerlich, F. Windisch, P. Hlavenka, R. Plasil and J. Glosik: Phil. Trans. R. Soc. A, **364** (2006) 3007.
 - 49) M. Cordonnier, D. Uy, R. M. Dickson, K. E. Kerr, Y. Zhang and T. Oka: J. Chem. Phys., **113** (2000) 3181.
 - 50) L. Pagani, E. Roueff and P. Lesaffre: Astrophys. J., **739** (2011) L35.
 - 51) Y. Shinnaka, H. Kawakita, E. Jehin, A. Decock, D. Hutsemékers and J. Manfroid: Mon. Not. R. Astron. Soc., **462** (2016) S124.