



Title	宇宙と太陽系の水の起源と水の核スピン異性体
Author(s)	羽馬, 哲也; 香内, 晃; 渡部, 直樹
Citation	低温科学, 78, 11-26
Issue Date	2020-05-01
DOI	https://doi.org/10.14943/lowtemsci.78.11
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/77762
Type	departmental bulletin paper
File Information	05_p011-026.LT78.pdf



宇宙と太陽系の水の起源と水の核スピン異性体

羽馬 哲也^{1)*}, 香内 晃¹⁾, 渡部 直樹¹⁾

2019 年 10 月 25 日受付, 2019 年 11 月 1 日受理

H₂O 氷は太陽系をはじめとする惑星系の重要な材料物質である。それにもかかわらず、太陽系に存在する H₂O 氷が過去に宇宙でいつ、どこで、どのようにしてできたのかは不明な点が多い。1980 年代以降、彗星コマに含まれる H₂O の核スピン異性体比を観測することで「彗星の水は 46 億年前に 30 K で生成した」という主張がなされてきた。しかし、この仮説に対する実験的検証は今まで行われておらず、宇宙の H₂O の核スピン異性体比が何を意味しているのかはよくわかっていない。本稿では、H₂O の核スピン異性体についての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北大低温研でおこなってきた実験研究を紹介する。

The origin of interstellar water and nuclear spin isomers of water

Tetsuya Hama¹, Akira Kouchi¹ and Naoki Watanabe¹

Water (H₂O) has two identical protons in a symmetrical geometry. Because a proton is a fermion with a nuclear spin of $I = 1/2$, there are two nuclear spin isomers for H₂O: ortho ($I = 1$, triplet) and para ($I = 0$, singlet). Observational studies of cometary comae and protoplanetary disks have reported the existence of gaseous H₂O with anomalous ortho-to-para ratios (OPRs) with statistical values less than 3, which has often been considered to represent the formation temperature of ice on cold interstellar dust. This hypothesis assumes that the OPR of H₂O desorbed from ice is related to the ice formation temperature on the dust. However, the OPR of gaseous H₂O desorbed from the ice has yet to be directly measured in a laboratory. Consequently, we still do not understand the origin of the anomalous OPRs measured for interstellar H₂O. In this review, we summarize recent laboratory studies aimed at understanding the origin of the anomalous OPRs measured for interstellar H₂O. The results of this study indicate that the OPR of H₂O desorbed from interstellar ice should have a statistical value of 3, regardless of the formation process of the ice. This indicates that the OPR of interstellar gaseous H₂O cannot be used to deduce ice formation temperature. This study also highlights the importance of interstellar gas-phase processes in understanding the anomalous OPRs of interstellar H₂O.

キーワード：彗星，星間分子雲，原始惑星系円盤，水，核スピン

comet, interstellar molecular cloud, proto-planetary disk, water, nuclear spin

1. はじめに

1.1 太陽系に存在する氷

太陽系を含む宇宙で最も多く存在する元素は水素である。太陽系における各種元素の存在量に関する文献によ

ると、水素についてヘリウムが水素の 8.5%と二番目に存在量が多く、さらに酸素 (0.049%), 炭素 (0.027%), 窒素 (0.0068%) と続く (Asplund et al., 2009)。水素分子 (H₂) やヘリウム (He) といった軽い元素のみからなる分子は、超高真空環境である星間空間 (宇宙における

*連絡先および現在の所属

羽馬 哲也

東京大学大学院総合文化研究科先進科学研究機構

〒153-8902 東京都目黒区駒場 3-8-1

e-mail : hamatetsuya@g.ecc.u-tokyo.ac.jp

1) 北海道大学低温科学研究所

Institute of Low Temperature Science, Hokkaido University, Sapporo, Japan

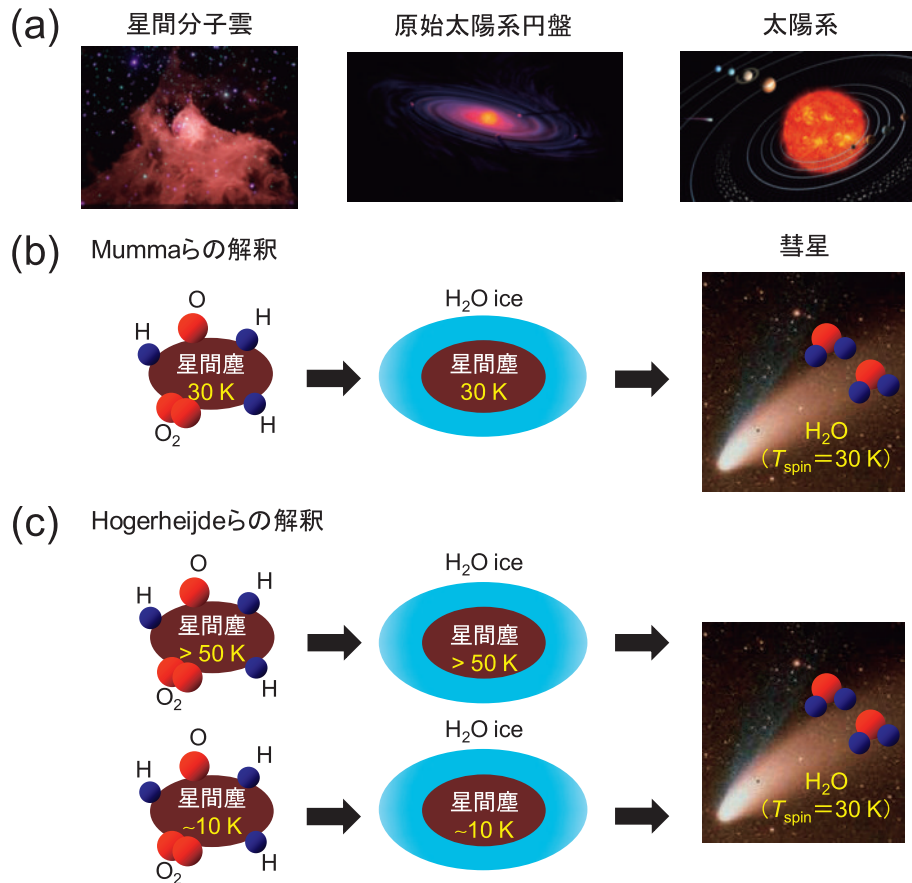


図 1: (a) 星間分子雲から太陽系にいたるまでの天体の進化. (b) Mumma らの H_2O の核スピン温度の解釈. Mumma らは彗星の核スピン温度がおおよそ 30 K であることから, 彗星の H_2O は 30 K の星間塵で生成したと解釈している (Mumma et al., 1986, 1987). (c) Hogerheijde らの H_2O の核スピン温度の解釈. Hogerheijde らは原始惑星系円盤の H_2O の核スピン温度が 14 K と極端に低いことから, 太陽系の彗星の核スピン温度が 30 K であるのは, 原始太陽系円盤の低温な領域 (~ 10 K) でできた氷と高温な領域 (> 50 K) でできた氷の混合物であるためであると解釈している. (Hogerheijde et al., 2011)

星と星とのあいだの暗い空間) では, おもに気体として存在している. しかし, 水素と酸素でできた水分子 (H_2O) は, 水素結合によって H_2O 同士が強く結び付き, 氷 (固体) を形成する. 氷は超高真空環境においても, 100 K 以下であればほとんど昇華せず安定に存在することができるため, 氷は宇宙のさまざまな領域に存在している (Hama and Watanabe, 2013; van Dishoeck et al., 2013). 例えば, 天王星や海王星は氷でできた巨大氷惑星である. 彗星を含む太陽系小天体もまた, おもに氷で形成されている. このように氷は太陽系を構成する主要な材料物質のひとつであり, 宇宙で氷がどのようにして生成されるのかを知ることは, 太陽系の起源や進化を議論するうえで極めて重要である.

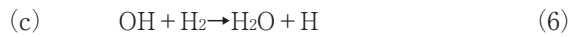
1.2 宇宙における氷の生成

星間空間には, 恒星から放出される原子 (おもに H 原子) や分子 (おもに H_2 分子), イオンのガスや, 直径が

$0.1 \mu\text{m}$ ほどのアモルファス (非晶質) な鉱物や炭素質物質でできた「星間塵」と呼ばれる微粒子が存在している. 星間空間でガスや星間塵の密度が高い領域 (H_2 の数密度にして $10^4 - 10^5$ 個 cm^{-3}) を星間分子雲とよび, 星間分子雲がさらに重力で収縮することで, 星や惑星系が誕生する [図 1 (a)] (Hama and Watanabe, 2013; van Dishoeck et al., 2013). 我々が住む太陽系も例外ではなく, 46 億年前に星間分子雲で原始太陽が誕生し, その後, その周囲に原始太陽系円盤が形成され, 現在の太陽系へと進化したとされる.

H_2O 分子またはその固体である氷は, 最初から星間分子雲に存在しているわけではなく, 星間分子雲から星や惑星が形成されるあいだに水素と酸素が化学反応をおこすことで H_2O (氷) が生成すると考えられている (Tielens and Hagen, 1982). 星間分子雲における化学反応は大きく分けて「気相化学反応」と「星間塵の表面化学反応」の 2 種類があるが, H_2O (氷) の場合, とくに後者が重要

であることがこれまでの研究からわかっている。具体的には、星間塵の表面において (a) 酸素 (O) 原子の水素 (H) 原子付加反応, (b) 酸素 (O_2) 分子の H 原子付加反応, (c) OH ラジカルと H_2 分子の反応などがすすむことによって H_2O (氷) が形成されることが実験的に明らかになっている (Hama and Watanabe, 2013; Miyauchi et al., 2008; Oba et al., 2012, 2009a, 2009b; Watanabe et al., 2012).



このようにこれまでの研究によって「どのような化学反応によって宇宙の H_2O (氷) が生成するのか？」については理解が深まってきたと言える。しかし、「太陽系が星間分子雲から原始太陽系円盤を経て現在の太陽系へと進化するあいだ、 H_2O (氷) はいつ、どこで、どのような環境でできたのか？」ということについては、実は今でもほとんどわかっていない。この状況を改善すべく、1980 年代より観測研究の分野では「 H_2O の核スピン異性体比 (核スピン温度) を観測すること」が注目されてきた。

1.2 水の核スピン異性体と核スピン温度

物質は電子と原子核から構成されており、両者はそれぞれ、負と正の荷電粒子である。そのため電子や原子核が自転運動 (スピン) をすると、電流が流れ、さらにその電流に応じて磁場が発生するとみなすことができる。このため電子や原子核は一種の磁石と考えることができ、電子や原子核の磁性をはじめ量子的な性質を記述するための考え方がスピンである。本稿で紹介する原子核のスピン (核スピン) は、普段の生活で実感する機会はほとんどないかもしれない。しかし例えば、核磁気共鳴分光法は核スピンを用いた分析法として物理や化学の分野では良く知られている。核スピンや核磁気共鳴分光法については良い教科書があるのでそちらを参照されたい (Abragam, 1961; Levitt, 2008; 竹腰, 2011)。

以下では、 H_2O の核スピン異性体や核スピン温度について概説する。途中で核スピンの結合 (山崎, 2013a; Atkins and Friedman, 2006) や核スピン統計 (山崎, 2013b), 核スピン状態と回転状態の関係 (Hama and

Watanabe, 2013; 山崎, 2013b; 羽馬, 2018; Hama et al., 2017a; 山川, 2018) などについて述べるが、これらについては良い解説記事や教科書があるので、興味のある読者はそれらを読むことをおすすめする。 H_2O はふたつの水素原子核の核スピンの結合した系である。簡単のため、水素原子核の核スピンについて矢印を用いて表すと、 H_2O には 2 つの水素原子核のスピンの向きがそろっているオルソ H_2O ($\uparrow\uparrow$ など で表される) と、反対向きのパラ H_2O ($\uparrow\downarrow$ など で表される) が存在する。オルソ H_2O とパラ H_2O の両者を「核スピン異性体」と呼ぶ [図 2(a)]。ここでオルソ H_2O には 3 通りの組合せが存在するが、パラ H_2O には 1 通りの組合せしかないため、オルソ H_2O とパラ H_2O の存在比 (Ortho-to-para ratio, OPR) は通常 3 となる (山崎, 2013a, 2013b; Atkins and Friedman, 2006)。このことを核スピン統計重率と呼ぶ。

水素原子核の核スピン統計から、 H_2O の回転状態と核スピン状態とのあいだには特定の組み合わせのみが許される (山崎, 2013b)。ここでは結論だけを述べると、 H_2O の回転状態は全角運動量子数 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_{KaKc} と表され、オルソ H_2O は $K_a + K_c$ が奇数の回転状態 ($J_{KaKc} = 2_{21}$ など) に存在し、パラ H_2O は $K_a + K_c$ が偶数の回転状態 ($J_{KaKc} = 2_{20}$ など) に存在する (Hama et al., 2017a; 山川, 2018)。オルソ H_2O が存在できる最低回転準位は $J_{KaKc} = 1_{01}$ であり、パラ H_2O が存在できる最低回転準位 $J_{KaKc} = 0_{00}$ である。 $J_{KaKc} = 1_{01}$ と $J_{KaKc} = 0_{00}$ には、温度にして 34.2 K のエネルギー差があるため [図 2(a)], 熱力学平衡を仮定すると 50 K 以下の低温ではパラ H_2O の方がエネルギー的に安定となり、OPR は核スピン統計重率である 3 よりも小さくなる。このことは OPR が温度計として使えることを示唆しており、3 よりも小さい OPR に対応する温度のことを核スピン温度 (T_{spin}) と呼ぶ [図 2(b)]。

また、気相において光放出や分子との非反応性衝突による H_2O の核スピン (オルソ-パラ) 転換は極めて遅い (Miani and Tennyson, 2004; Cacciani et al., 2012)。そのためオルソ H_2O とパラ H_2O は別の分子として扱われることが多い。最近の理論研究によると、50 K では転換におよそ 2000 万年ほど (星間分子雲の寿命と同等かより長い時間) かかるという結果が得られている (Chapovsky, 2019)。ただし、これは H_2O が気相 (孤立状態) に存在するときの話であり、氷を含む凝縮相では H_2O の核スピン転換が速やかにおこることをここで付記しておく。凝縮相における H_2O の核スピン転換については後で議論する。

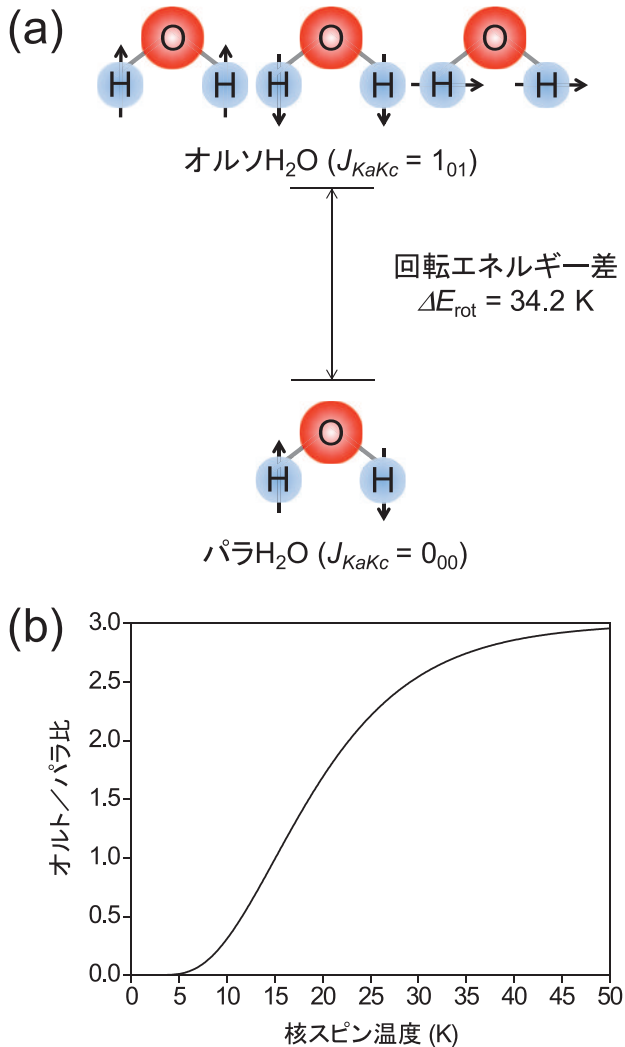


図 2: (a) 気相のオルソ H_2O ($J_{KaKc} = 1_{01}$) とパラ H_2O ($J_{KaKc} = 0_{00}$)。気相における回転準位のエネルギー差 (ΔE_{rot}) は温度にして 34.2 K である。(b) H_2O のオルソ／パラ比と核スピン温度。

1.3 これまでにおこなわれてきた観測研究とその解釈

1980 年代に, NASA の Mumma らのグループは H_2O の OPR が温度 (T_{spin}) に焼き直せることと, オルソ-パラ転換が気相では極めて遅いことから「宇宙の H_2O の OPR (T_{spin}) は塵で氷が生成した時点で決まっており, H_2O の OPR を観測することによって, 氷が生成したときの塵の温度を知ることができる」という仮説を提案した。Mumma らはハレー彗星のコマ (彗星核が太陽に近づき加熱されることによって放出されるガスや塵) に含まれる気相の H_2O の OPR を観測したところ, 核スピン統計重率である 3 よりも低い 2.5 ($T_{\text{spin}} = 30 \text{ K}$) であることを報告した (Mumma et al., 1986, 1987)。この結果から Mumma らは「彗星の氷はおおよそ 30 K の塵の上で生成した」と提案した [図 1(b)]。以降 30 年間にわたり 20 以上の彗星コマで H_2O の T_{spin} が観測され, そのほと

んどがおおよそ 30 K という値を示すと報告されている (Mumma and Charnley, 2011; Willacy et al., 2015; Faggi et al., 2018)。

近年では彗星コマだけでなく, 原始惑星系円盤などでも H_2O の OPR の観測が可能となってきた。原始惑星系円盤は低温であるため, 彗星コマのように効率良く氷から H_2O が熱脱離をおこさない。そのため, 原始惑星系円盤では氷が光 (おおよそ 165 nm よりも短い波長の光) を吸収することで, 氷から H_2O が脱離をおこしていると考えられている (光脱離) (van Dishoeck et al., 2013)。2011 年に Hogerheijde らは, うみへび座 TW 星と呼ばれる若い星のまわりに存在する原始惑星系円盤の H_2O の OPR を観測し, その値は 0.8 ($T_{\text{spin}} = 14 \text{ K}$) であると報告した (Hogerheijde et al., 2011)。この値は太陽系の彗星コマで観測される H_2O の OPR ($T_{\text{spin}} = 30 \text{ K}$) よりも明らかに小さい。Hogerheijde らは原始惑星系円盤と彗星の観測結果を照らし合わせ (つじつまを合わせるため) 「太陽系の彗星の氷は, 原始太陽から遠い低温な領域 ($\sim 10 \text{ K}$) でできた氷と, 原始太陽に近い高温な領域 ($> 50 \text{ K}$) でできた氷の混合物であり, 結果として彗星の H_2O の核スピン温度は 30 K という値が観測されている」と, Mumma らとは異なる解釈を主張している [図 1(c)] (Hogerheijde et al., 2011)。このように宇宙の H_2O の OPR (T_{spin}) は関しては, 統一的な解釈がなされていない状態にある。

宇宙の H_2O の OPR (T_{spin}) の解釈をめぐる最も大きな問題は, H_2O の OPR から氷生成時の温度を知ることができるかどうかは自明ではなく, 実験的な裏付けが現在に至るまでないことである。そのため, 宇宙の H_2O の OPR が本当は何を意味するのか, 結局のところよくわかっていないのが現状である。このような状況から, 筆者は 2010 年ごろから北大低温研にて宇宙の H_2O の OPR の意味を理解するための実験研究をおこなってきた (羽馬, 2018; Hama et al., 2011, 2016, 2017a, 2018)。本稿ではそのうちのいくつかを紹介する。前半では, 星間塵を想定した表面化学反応により H_2O (氷) を生成し, 氷から脱離した H_2O の OPR を直接測定した実験について (Hama et al., 2016), 後半では氷内の核スピン状態に迫るためにパラ H_2O のみで (H_2O の核スピン状態を制御して) 氷を生成した実験について概説する (Hama et al., 2018)。

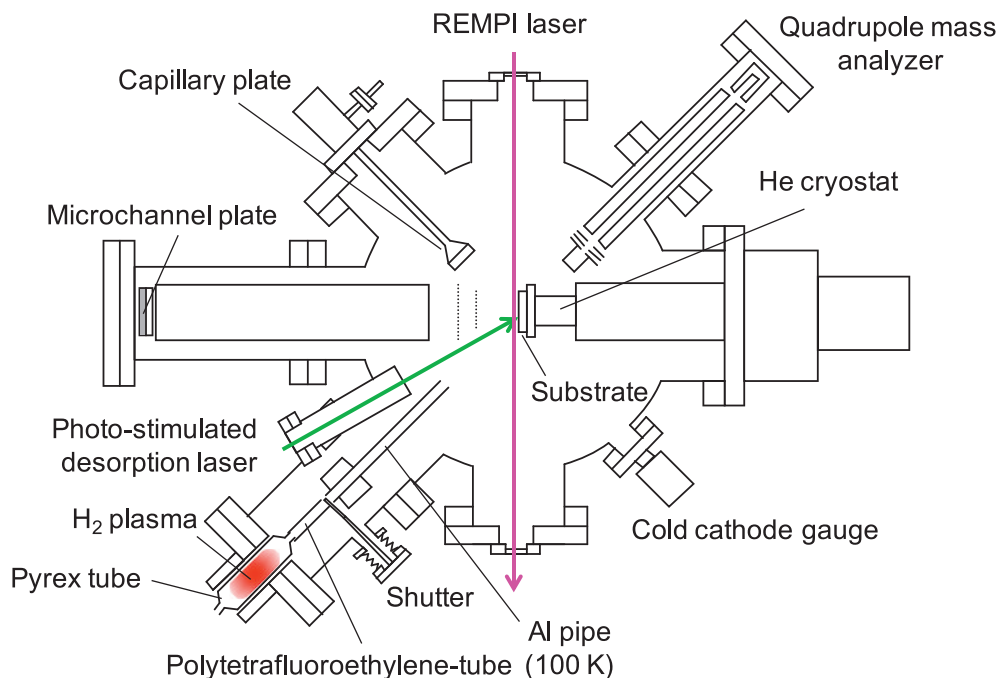


図3：北大低温研で稼働している実験装置の模式図。赤外反射吸収分光法によってアルミニウム基板上の試料をその場分析する場合、赤外光は紙面に対して奥から手前の方向（紙面から手前に飛び出す方向）に入射されている。

2. 実験の概要

2.1 O₂ 分子と H 原子の表面反応による 10 K での H₂O 氷生成

図3に実験装置のイメージ図を示す。超高真空チャンバー内 (10⁻⁸ Pa) の中心に、アルミニウム (Al) 基板が設置されている。この Al 基板は He 冷凍機とつながっており 6 K まで冷却することができる。Al 基板上の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、非破壊その場分析できる。

本実験ではまず、10 K の Al 基板に O₂ ガスと H 原子ガスを同時蒸着することで H₂O (氷) をその場で生成した (図4)。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で生成した。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 Al パイプ内を通過することで並進温度が冷却された状態で、Al 基板に蒸着される。H 原子 (と解離していない H₂ 分子) 照射中のチャンバー内の全圧はおよそ 1-2×10⁻⁴ Pa であり、そのうち酸素分圧はおよそ 5×10⁻⁷ Pa である。

10 K という低温では、O₂ や H 原子はファンデルワールス力により Al 基板上に吸着し (物理吸着と呼ぶ)、基板上で長時間にわたり相互作用する。そのため、気相反応 (一回衝突) では進まないような反応確率が小さい反

応もすすむようになる。さらに Al 基板が第三体として反応熱を吸収することができるため、低温な Al 基板の表面では O₂ の H 原子付加反応が効率良く進み、H₂O (氷) が生成する。



反応 (5) で生成した OH ラジカルは、さらに H 原子や H₂ 分子 (パイレックスガラス管で H 原子に解離しなかったもの) と反応することで H₂O (氷) となる。



そのため「O₂ ガスと H 原子ガスの同時蒸着」は宇宙の H₂O (氷) の生成過程を良く模しているといえる。

図5は (a) 10 K の Al 基板に H₂O ガスを蒸着して作製したアモルファス氷の赤外反射吸収スペクトル (参照データ) と、(b) 10 K の Al 基板に O₂ ガスと H 原子を7時間にわたって同時蒸着した後に測定した赤外反射吸収スペクトルである。スペクトル分解能は 4 cm⁻¹ に設定し測定した。(a) と (b) のスペクトルを比べると、(a)

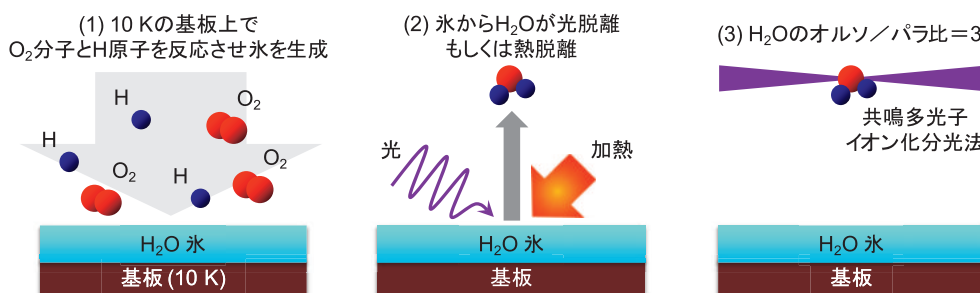


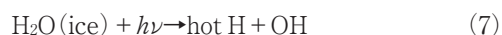
図4：実験のイメージ図。10 Kのアルミニウム基板上でO₂分子とH原子が表面反応をおこしH₂O氷が生成する。得られた氷から光脱離（熱脱離）したH₂Oのオルソ／パラ比を測定する。

のスペクトルにアモルファス氷に由来するOH伸縮振動, OH変角振動, 分子間振動による吸収が存在することがわかる。このことから10 KのAl基板上でO₂とH原子が表面化学反応をおこすことでアモルファス氷が生成したことがわかる。参考として, 2800 cm⁻¹と1400 cm⁻¹のピークは反応(4)で生成した過酸化水素(H₂O₂)に由来する吸収である。反応(5), (6)には, それぞれ温度にして2000 K, 3000 Kほどの活性化障壁(反応のバリア)が存在するが(Hama and Watanabe, 2013), 水素の量子トンネル効果によって低温表面でも反応がすすむことが実験で明らかになっている(Miyauchi et al., 2008; Oba et al., 2012, 2009a, 2009b; Watanabe et al., 2012)。

この10 Kで生成した氷から光脱離(原始惑星系円盤を模擬)もしくは熱脱離(彗星コマを模擬)したH₂OのOPRを測定すれば「H₂OのOPRから氷生成時の温度を知ることができるかどうか」を検証することができる。

2.2 共鳴多光子イオン化法を用いたH₂OのOPR測定

H₂Oの光脱離は, 氷にフッ素エキシマーレーザー(157 nm, <0.1 mJ cm⁻² pulse⁻¹)を照射することで誘起した。光脱離のメカニズムについては著者の過去の研究から以下の反応(7), (8)で表されるkick-out機構であることがわかっている(羽馬, 2018; Yabushita et al., 2009; Hama et al., 2010)。



kick-out機構では, H₂O(ice)の光分解反応(7)に伴う大きな余剰エネルギー(157 nmを用いた場合220 kJ mol⁻¹)によって, 並進エネルギーの高いH原子(hot H)がまず生成する。このhot H原子が氷と衝突することにより, 氷からH₂O分子が弾き飛ばされ(kick-outされ)

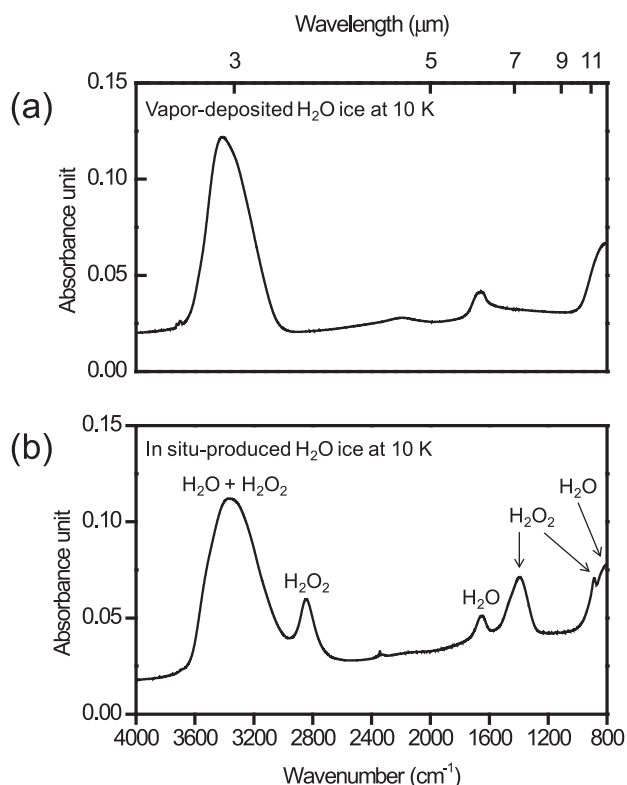


図5：(a) ガス蒸着法により作製した10 Kのアモルファス氷の赤外反射吸収スペクトル。(b) H原子とO₂分子を同時蒸着することで作製したアモルファス氷の赤外反射吸収スペクトル。

気相へと脱離する[反応(8)]。熱脱離の場合は, 氷を150 Kまで加熱することでH₂O分子を氷から熱脱離(昇華)させた。

氷から光脱離, 熱脱離したH₂OのOPRは, 共鳴多光子イオン化(Resonance Enhanced Multi-Photon Ionization: REMPI)法を用いて直接測定した。波長可変色素レーザー(1 mJ pulse⁻¹)をAl基板から1 mm離れた点で集光すると, 光(熱)脱離したH₂Oはこの色素レーザーを多光子吸収してイオン化(REMPI)をおこす。イオン化したH₂Oは飛行時間型質量分析計を用いて電

気信号として検出した。

REMPI では、色素レーザーの波長を 248.6–247.9 nm (波数にして 40225–40325 cm^{-1}) のあいだで掃引すると、ある特定の波長でオルソ H_2O のみもしくはパラ H_2O のみが選択的にイオン化をおこす。そのため得られたオルソ H_2O とパラ H_2O の信号強度比 (REMPI スペクトル) から OPR を測定することができる。このようにオルソ H_2O とパラ H_2O を選択的に検出できる点が、通常の光イオン化法や電子衝撃イオン化法と大きく異なる REMPI 特有の利点である。REMPI の詳細については、以前に書いた解説記事を参照されたい (羽馬, 2018; Hama et al., 2017a)。

3. 実験結果

図 6 は (a) 10 K の Al 基板上に H_2O ガスを蒸着して作製した氷から光脱離した H_2O の REMPI スペクトル、(b) 10 K の Al 基板上で O_2 分子と H 原子の表面化学反応によって生成した氷から光脱離した H_2O の REMPI スペクトルである。実験で得られた REMPI スペクトル (a) と (b) は良く似ており、特定のいくつかの波長で H_2O の信号が検出されていることがわかる。

検出されたピークがオルソ H_2O かパラ H_2O どちらなのかについては、 H_2O の分光定数を用いて REMPI スペクトルをシミュレーションすることによってわかる (Western, 2017; Yang et al., 2010)。図 6(c) に H_2O の回転温度 (T_{rot}) と T_{spin} をともに 200 K (OPR=3) としたときのスペクトルシミュレーションを示す。図中の J_{KaKc} (o or p) は脱離した H_2O の回転状態とオルソ・パラ状態を示している。実験で得られた (a), (b) のスペクトルと、シミュレーションのスペクトル (c) を比べると、最も強いピークは J_{KaKc} (o or p) = 2_{21} (o) のオルソ H_2O であることがわかる。いっぽう、パラ H_2O も J_{KaKc} (o or p) = 2_{20} (p) などで検出されているが、そのピーク強度はオルソ H_2O によるピークと比べて弱い。さまざまな T_{rot} と T_{spin} の値を用いてシミュレーションを行った結果、実験で得られたスペクトル (a) と (b) はともに、 $T_{\text{rot}} = T_{\text{spin}} = 200$ K (OPR=3) でシミュレーションしたときのスペクトル (c) と、最も良く一致することがわかった。

もし H_2O の OPR (T_{spin}) が氷生成時の温度を反映しているのであれば、実験で得られたスペクトル (b) は $T_{\text{spin}} = 10$ K でなければならない。そこで $T_{\text{spin}} = 10$ K (OPR=0.3) としたときのシミュレーションもおこなった [図 6(d)]。しかし、スペクトル (d) はパラ H_2O の線

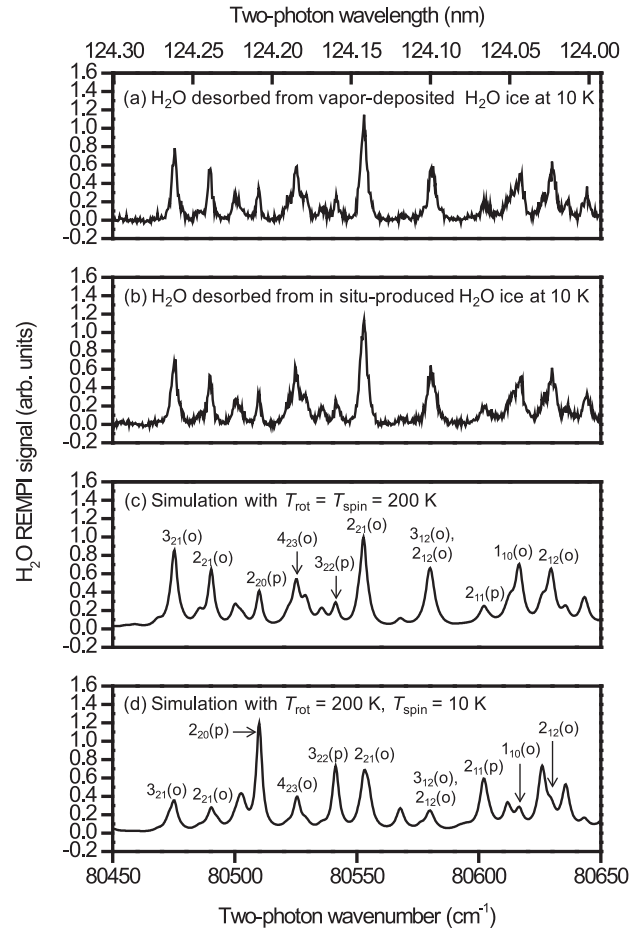


図 6: (a) ガス蒸着法により作製した 10 K の氷に 157 nm レーザーを照射することで脱離した H_2O の REMPI スペクトル。 (b) H 原子と O_2 分子を同時蒸着することで作製した氷に 157 nm レーザーを照射することで脱離した H_2O の REMPI スペクトル。 (c) 回転温度 (T_{rot}) と核スピン温度 (T_{spin}) をともに 200 K (OPR=3) としたときのスペクトルシミュレーション。 (d) $T_{\text{rot}} = 200$ K, $T_{\text{spin}} = 10$ K (OPR=0.3) としたときのスペクトルシミュレーション。図の横軸は REMPI に用いた色素レーザーを二光子吸収したときのエネルギーに対応する波数 (下横軸) と波長 (上横軸) であり、縦軸がイオン化した H_2O の信号である。図中の J_{KaKc} (o or p) は H_2O の回転状態とオルソ・パラ状態を示している。

強度が強すぎるため、実験で得られたスペクトル (a), (b) とは全く合わなかった。

光脱離実験にくわえて、氷を 150 K まで加熱し熱脱離した H_2O の REMPI スペクトルを測定する実験もおこなった。図 7 は (a) Al 基板上に H_2O ガスを蒸着して作製した氷から熱脱離した H_2O の REMPI スペクトル、(b) Al 基板上で H 原子と O_2 分子の表面反応によって生成した氷から熱脱離した H_2O の REMPI スペクトルである。 H_2O 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、 $T_{\text{spin}} = 10$ K のシミュレーション (d) とは全く合わなかった。

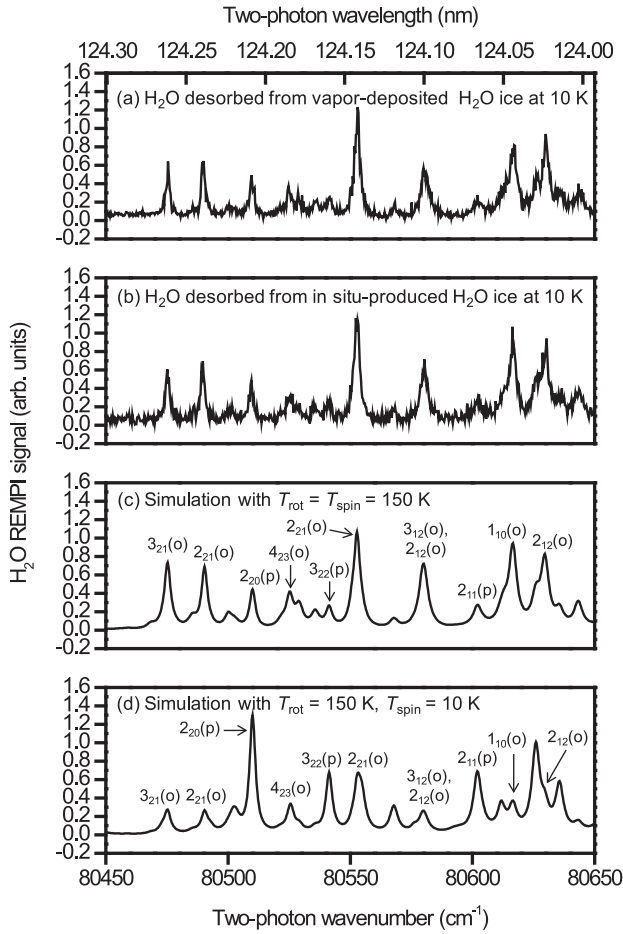


図7: (a) ガス蒸着法により作製した氷から熱脱離した H₂O の REMPI スペクトル. (b) H 原子と O₂ 分子を同時蒸着することで作製した氷から熱脱離した H₂O の REMPI スペクトル. (c) 回転温度 (T_{rot}) と核スピン温度 (T_{spin}) をともに 150 K (OPR=3) としたときのスペクトルシミュレーション. (d) $T_{\text{rot}} = 150$ K, $T_{\text{spin}} = 10$ K (OPR=0.3) としたときのスペクトルシミュレーション.

4. 氷内の H₂O の核スピン状態に迫るための実験

以上の実験結果から, 10 K で氷をつくったにもかかわらず, 氷から光脱離, 熱脱離した H₂O の OPR は核スピン統計重率である 3 になることがわかった. このことは「宇宙の H₂O の OPR (T_{spin}) から氷生成時の温度を知ることとはできない」ことを意味している. つまり Mumma らや Hogerheijde らの解釈はともに間違っており (Mumma et al., 1986, 1987; Hogerheijde et al., 2011), 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, なぜ氷から脱離した H₂O の OPR は氷生成時の温度を反映しないのであろうか? この問題を解決するためには「氷内で H₂O のオルソ-パラ転換はおきないのか (生成時の記憶を失わないのか)?」といった氷内の

H₂O の核スピン状態について理解する必要がある. そこで発展的実験として, 固体ネオン (Ne) マトリックスを用いて H₂O をほぼすべてパラ化し (H₂O の核スピン状態を制御して), Ne のみを昇華させ除去することでパラ H₂O から氷を作製し, その氷から光 (熱) 脱離した H₂O の OPR を直接測定する実験をおこなった (図 8).

5. 実験の概要

5.1 固体ネオンマトリックスを用いた H₂O のパラ化

本実験ではまず, H₂O と Ne を 1/1000 で混合したガスを真空チャンバー内の 6 K の Al 基板に蒸着し, 固体 Ne マトリックス (H₂O/Ne=1/1000) を作製した. ガス蒸着中の真空チャンバー内の全圧 (およそ 1×10^{-2} Pa) と蒸着時間 (30 分) から, 固体 Ne マトリックスの厚さはおおよそ 30000 分子層ほどと見積もられる.

図 9(a) は 6 K の Al 基板に生成した固体 Ne マトリックスの赤外反射吸収スペクトルである. スペクトル分解能は 0.5 cm^{-1} に設定し測定した. $1660\text{--}1580 \text{ cm}^{-1}$ の波数領域は H₂O の変角振動に対応し, 得られたスペクトルにはオルソ H₂O 単量体 ($1614, 1650 \text{ cm}^{-1}$) と, パラ H₂O 単量体 (1631 cm^{-1}) に由来するピークが観測されている. このことから固体 Ne マトリックス内に H₂O 分子がモノマー (単量体) で閉じ込められていることがわかる. 1599 cm^{-1} に見える小さなピークは H₂O ダイマー (二量体) による吸収である.

1.2 では, 「気相において, 光放出や分子との非反応性衝突による H₂O の核スピン (オルソ-パラ) 転換は極めて遅い」と述べた. しかし, H₂O が凝縮相 (固体 Ne マトリックスなど) に存在する場合は, H₂O の核スピン転換は劇的に加速されることが知られている (Abouaf-Marguin et al., 2007, 2009; Yamakawa et al., 2017; Fillion et al., 2012; Turgeon et al., 2017; Sliter et al., 2011). H₂, H₂O, NH₃, CH₄ などの分子の核スピン転換はまだ不明な点が多い興味深い現象であるが, 幸い現状の理解については良い日本語の記事があるので興味のある読者はそちらを参照されたい (山川, 2018; Sugimoto and Fukutani, 2016).

H₂O の核スピン転換が起きるためには, 核スピン状態 (オルソ H₂O とパラ H₂O) の混合を引き起こす相互作用が必要となる. 核スピン状態の混合を引き起こす相互作用として代表的なものが, 外部からの磁場である (具体的には空間的に一様な磁場ではなく分子の大きさのスケールで不均一な磁場である). このことは「スピン」が電子や原子核の磁性と密接に関連していることを思い出

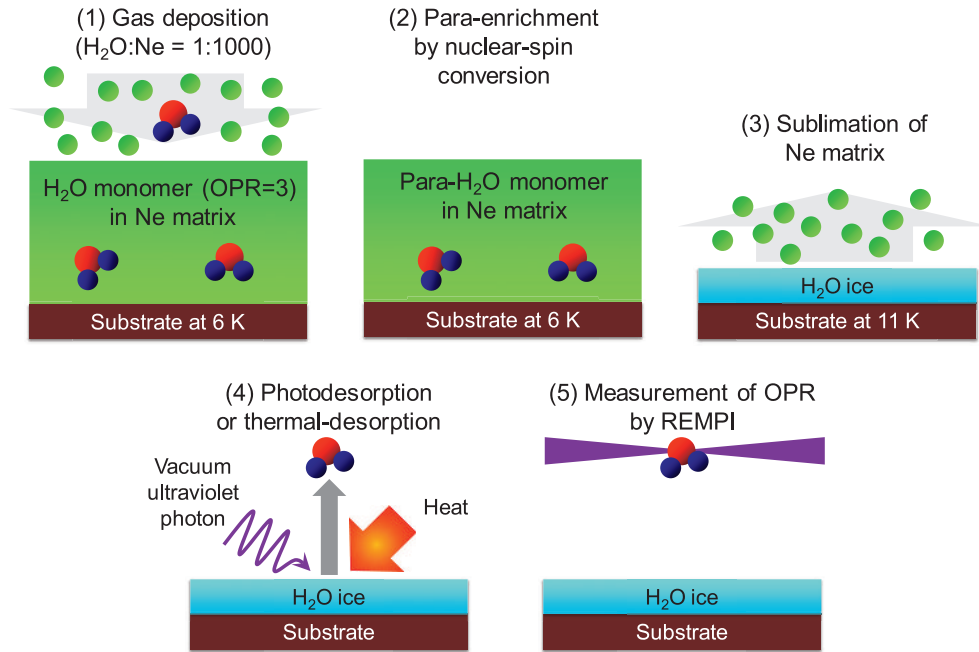


図 8：パラ H₂O を用いて作製した氷から脱離した H₂O の OPR を測定する実験のイメージ図。6 K の固体 Ne マトリックス内で単離された H₂O がオルソ-パラ転換をおこすことでほぼ全てパラ H₂O になる。その後、11 K に昇温することで Ne のみが昇華し、パラ H₂O が凝集して氷が生成する。得られた氷から光脱離（熱脱離）した H₂O のオルソ/パラ比を測定する。Reprint from ref (Hama et al., 2018), Copyright 2018 the American Astronomical Society. Reproduced by permission of the AAS.

して頂きたい。例えば、凝縮相に H₂O と常磁性体である酸素分子 (O₂) が近接して存在する場合、O₂ の電子の磁気双極子モーメントによって不均一磁場が発生し (Fukutani and Sugimoto, 2013; Sugimoto and Fukutani, 2016), H₂O の水素原子核のスピンと磁気的な相互作用をすることで核スピン状態の混合がおこり、核スピン転換が可能となる。また、凝縮相に O₂ などの常磁性体が存在しなくとも、H₂O 分子同士が近い距離で存在している場合、H₂O-H₂O 分子間の磁気的な相互作用（水素原子核の磁気双極子相互作用）によっても核スピン状態の混合がおこる (Curl et al., 1967; Buntkowsky et al., 2006, 2008; Limbach et al., 2006; Fillion et al., 2012)。

H₂O-O₂ や H₂O-H₂O といった分子間の磁気的な相互作用に限らず、H₂O 分子内でも H₂O が回転運動することによって（それに伴う電子の運動によって）磁場が生じ、自身の水素原子核のスピンと相互作用することで核スピン状態の混合がおこる。このような H₂O 分子内の磁気的な相互作用をスピン-回転相互作用と呼ぶ (Curl et al., 1967; Fillion et al., 2012)。固体 Ne マトリックスに単離された H₂O（モノマー）はほぼ自由に回転運動をすることができるので、スピン-回転相互作用が核スピン転換に重要になる。

さらに、凝縮相では核スピン転換時に発生する余剰エ

ネルギー（オルソ H₂O とパラ H₂O の回転エネルギー差）を、固体のフォノン（固体 Ne マトリックスの場合、Ne 結晶の格子振動）によって散逸することができる。これが気相（孤立系）との大きく異なる点である。このフォノンによる余剰エネルギー散逸は、核スピン転換の速度を決める大きな要因であることが実験的に明らかになっている (Ueta et al., 2016; Yamakawa et al., 2017; 山川, 2018)。

このように凝縮相（固体 Ne マトリックス内）では、H₂O 分子間（または分子内）の相互作用による核スピン状態の混合と、フォノンによる余剰エネルギー散逸によって速やかな核スピン転換が可能となる。実際に、固体 Ne マトリックスを 6 K で 8 時間放置したのちに測定した赤外反射吸収スペクトルを見てみると、オルソ H₂O はほぼすべてパラ H₂O に変化していることがわかる [図 9(a), (b)]。

5.2 パラ H₂O を用いた氷の作製

この固体 Ne マトリックス内のパラ H₂O を使って氷を作ることができれば、H₂O の核スピン状態を制御した氷が作製できたことになる。そこで固体 Ne マトリックスを 6 K から 11 K に 6 K/min で加熱し、Ne のみ昇華させた。30000 分子層の固体 Ne マトリックスは 11 K に

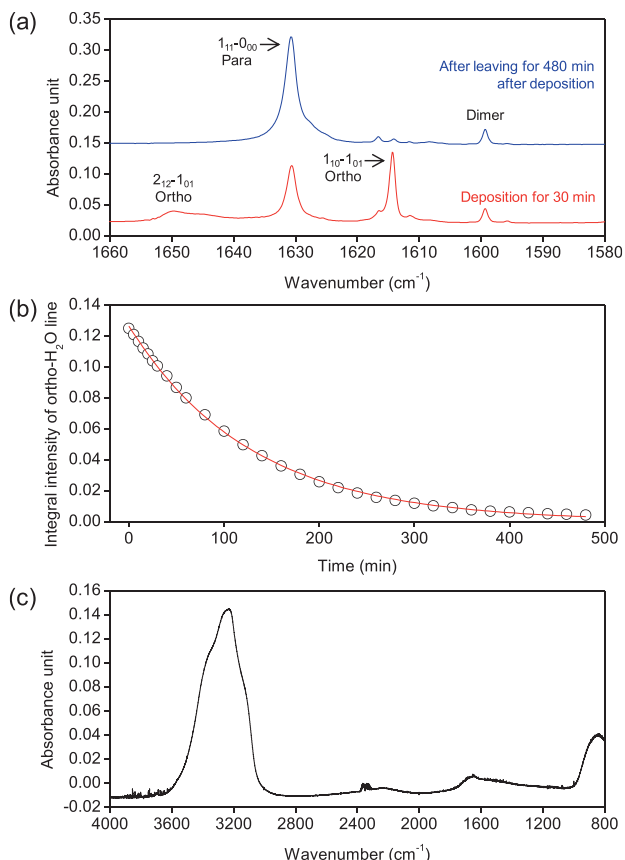


図9：(a) 6 K で作製した固体 Ne マトリックス ($\text{H}_2\text{O}/\text{Ne} = 1/1000$) の赤外反射吸収スペクトル。赤線は $\text{H}_2\text{O}/\text{Ne}$ (1/1000) 混合ガスを 6 K の Al 基板に蒸着したあとに測定したもの、青線は固体 Ne マトリックス作製後に 6 K で 8 時間放置したあとに測定したものである。(b) 6 K における固体 Ne マトリックス内のオルソ H_2O ($J_{KaKc} = 1_{01}$) のスペクトル線 ($1612\text{--}1616\text{ cm}^{-1}$ に観測される $1_{10}\text{--}1_{01}$ 遷移) の強度の時間変化。(c) 6 K で 8 時間放置した固体 Ne マトリックスを 11 K に昇温し、Ne を昇華させることで生成した H_2O 氷の赤外反射吸収スペクトル Reprinted from ref (Hama et al., 2018). Copyright 2018 the American Astronomical Society. Reproduced by permission of the AAS.

なると速やかに昇華をおこなすが、 H_2O の昇華温度はおおよそ 150 K であるので、11 K では H_2O は昇華をおこなさない。結果として、Ne の昇華にともない Al 基板上でパラ H_2O が凝集し氷が生成する (Kouchi et al., 2016; Hama et al., 2017b, 2018)。

Ne 昇華後の赤外反射吸収スペクトルを見てみると [図 9(c)], 氷に由来する線幅の広い OH 伸縮振動 ($3700\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$), OH 変角振動 ($1700\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$), 分子間振動 ($<1000\text{ cm}^{-1}$) の吸収が確認できる。このようにして、パラ H_2O から氷を作製することに成功した。この氷から脱離する H_2O の OPR を測定すれば、氷内での H_2O のオルソ-パラ転換について検証することができる。

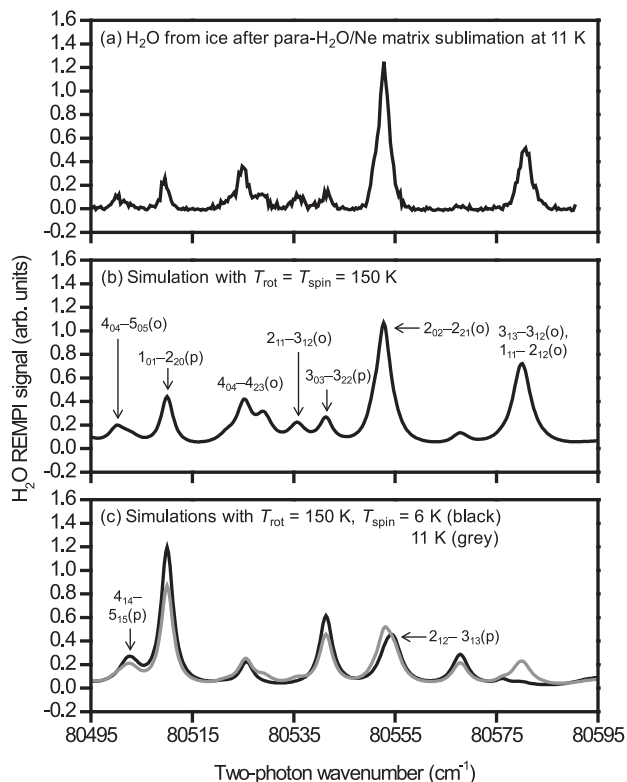


図10：(a) パラ H_2O より作製した 11 K の氷に 157 nm レーザーを照射することで脱離した H_2O の REMPI スペクトル。(b) 回転温度 (T_{rot}) と核スピン温度 (T_{spin}) をともに 150 K ($\text{OPR}=3$) としたときのスペクトルシミュレーション。(c) $T_{\text{rot}}=150\text{ K}$, $T_{\text{spin}}=6\text{ K}$ ($\text{OPR}=0.03$, 黒線), 11 K ($\text{OPR}=0.43$, 灰色線) としたときのスペクトルシミュレーション。図の横軸は REMPI に用いた色素レーザーを二光子吸収したときのエネルギーに対応する波数である。図中の J_{KaKc} (o or p) は H_2O の回転状態とオルソ・パラ状態を示している。Reprinted from ref (Hama et al., 2018). Copyright 2018 the American Astronomical Society. Reproduced by permission of the AAS.

6. 実験結果

図 10(a) は、パラ H_2O から作製した氷 (11 K) から光脱離した H_2O の REMPI スペクトルである。氷を作製してからなるべく早く REMPI 測定をおこなうために図 6 と比べて狭い波数領域で測定をおこなっている。実験で得られたスペクトル (a) は、図 10(b) の $T_{\text{rot}}=T_{\text{spin}}=150\text{ K}$ ($\text{OPR}=3$) でシミュレーションしたときのスペクトルと良く一致した。図 6 ($T_{\text{rot}}=200\text{ K}$) と比較して、図 10 では H_2O の回転温度は $T_{\text{rot}}=150\text{ K}$ と少し小さい値が得られたが、ほぼ同様のスペクトルと言って良い。

いっぽう、 T_{spin} を 6 K (黒線, $\text{OPR}=0.03$), または 11 K (灰色線, $\text{OPR}=0.43$) としたときのスペクトルシミュレーションではパラ H_2O の線強度が強くなりすぎ [図 10(c)], 実験で得られたスペクトル (a) と合わなかった。これらの結果は、パラ H_2O を用いて 11 K で氷を作って

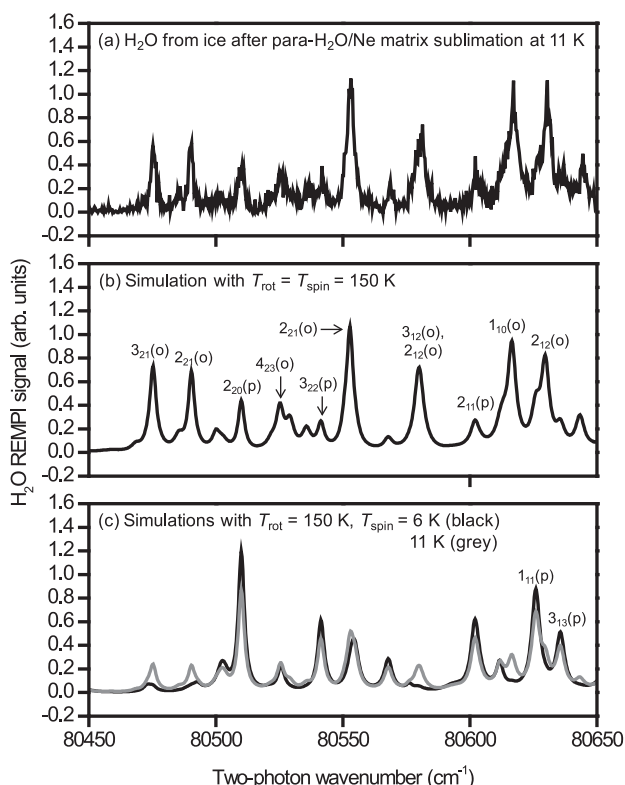


図 11: (a) パラ H₂O モノマーより作製した氷から熱脱離した H₂O の REMPI スペクトル. (b) 回転温度 (T_{rot}) と核スピン温度 (T_{spin}) をともに 150 K (OPR=3) としたときのスペクトルシミュレーション. (c) $T_{\text{rot}}=150$ K, $T_{\text{spin}}=6$ K (OPR=0.03, 黒線), 11 K (OPR=0.43, 灰色線) としたときのスペクトルシミュレーション. Reprinted from ref (Hama et al., 2018). Copyright 2018 the American Astronomical Society. Reproduced by permission of the AAS.

も、氷から光脱離した H₂O の OPR は核スピン統計重率である 3 であることを意味している。

パラ H₂O を用いて作製した氷を 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おこなった (図 11). 熱脱離した H₂O の REMPI スペクトル (a) は、(b) 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、 T_{spin} を 6 K (黒線, OPR=0.03), または 11 K (灰色線, OPR=0.43) としたときのスペクトルシミュレーションとは合わなかった [図 11(c)]. この結果は、熱脱離の場合でも H₂O の OPR は 3 であることを意味している。

7. 氷内の H₂O の回転状態と核スピン状態

以上の実験結果は、氷内で核スピン転換がおこっていることを示している。このことは、氷内では H₂O 分子間の距離が 0.2–0.3 nm ほどと近いこと、H₂O 分子同士が磁気双極子相互作用をおこしており、核スピン状態が

混合していると理解できる (Fillion et al., 2012). 今回の実験結果を支持するものとして、Buntkowsky と Limbach らは氷内ではオルソ H₂O とパラ H₂O の状態混合が非常に強くおこっており、速やかなオルソ–パラ転換を起こしていると予測している (Limbach et al., 2006; Buntkowsky et al., 2008). 彼らの理論計算によると、オルソ–パラ転換の速度定数はおよそ 10^{-4} – 10^{-5} s⁻¹ であり、数十から数百 μ s でオルソ–パラ転換が起きていることを示唆している (図 12) (Limbach et al., 2006; Buntkowsky et al., 2008).

さらに、氷内では H₂O の回転運動は周囲の H₂O 分子との水素結合ネットワークによって強く束縛されている。Wittebort らは核磁気共鳴分光を用いて氷内の H₂O の回転運動の活性化障壁の大きさを 56 kJ mol⁻¹ (6700 K) と見積っている (Wittebort et al., 1988). この大きな活性化障壁のため、10 K の氷内において H₂O は回転運動をすることは極めて困難である。

ここで注意しなければならないのは、固体内で分子の回転運動が束縛されているとき、分子の回転エネルギー準位は気相のものとは大きく異なることである。このことについては、原子や分子のエネルギー準位は電磁場などの摂動によって変化することを思い出して頂きたい (電場の場合はシュタルク効果、磁場の場合はゼーマン効果と呼ばれる) (Atkins and Friedman, 2006). 本研究では、回転運動を束縛する H₂O 分子間の水素結合が摂動となり H₂O の回転エネルギー準位を変化させる。Buntkowsky と Limbach らは、水素結合ネットワークによる大きな回転束縛が存在する氷では、オルソ H₂O とパラ H₂O の回転エネルギー差 (ΔE_{rot}) は気相 (34.2 K) よりも極端に小さくなり、 $\Delta E_{\text{rot}}=5 \times 10^{-13}$ K とほとんど縮退をおこしていると計算している (図 13).

さらにここで注記しておきたいのは、気相において 50 K 以下においてパラ H₂O がオルソ H₂O よりも安定である理由は、パラ H₂O ($J_{KaKc}=0_{00}$) とオルソ H₂O ($J_{KaKc}=1_{01}$) とのあいだに存在する“34.2 K の回転エネルギー差”に起因することである。いっぽう氷では、オルソ H₂O とパラ H₂O はともに回転運動をしていないため、両者に回転エネルギー差が生じない。そのため氷内でのオルソ 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。

以上から、氷内ではオルソ–パラ転換 (核スピン状態の混合) が速やかにおきていることと、オルソ H₂O とパラ H₂O の (回転) エネルギー差が無視できるほど小さいことから、氷内の H₂O の OPR は核スピン統計重率 (OPR=3) で平衡状態にあるとみなすことができる (羽

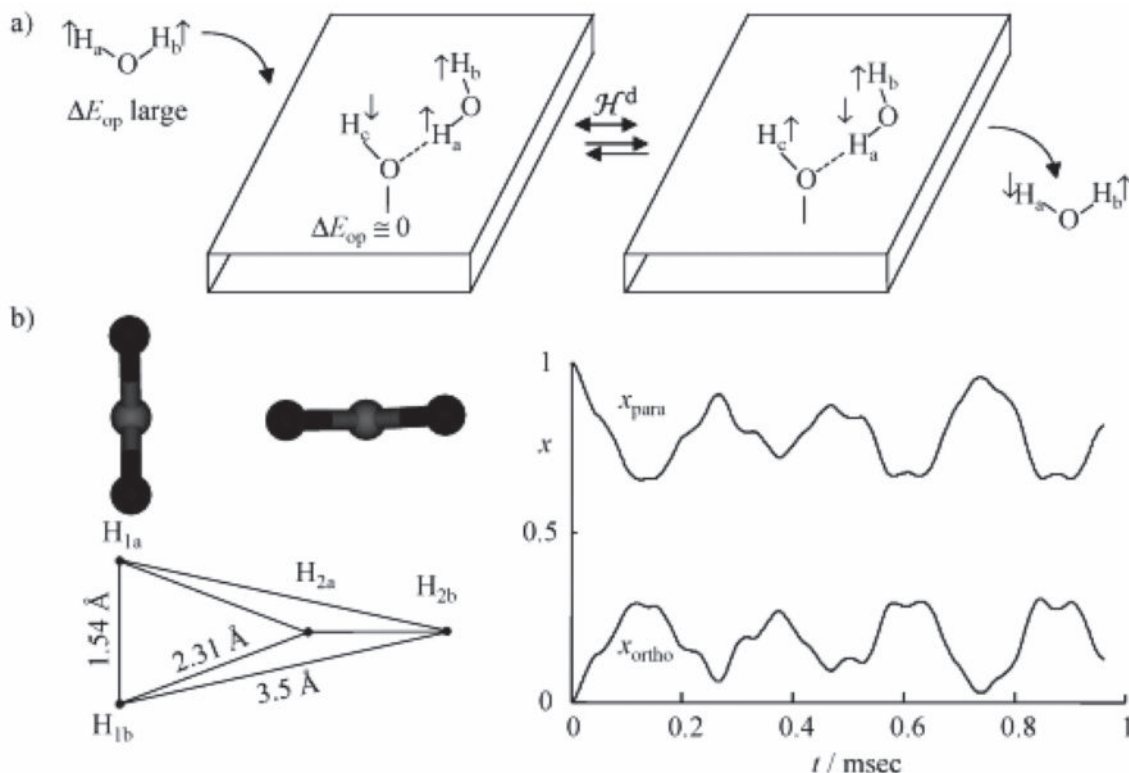


図 12: (a) 気相と氷 (凝縮相) における H₂O の回転状態と核スピン状態. 気相ではオルソ H₂O とパラ H₂O には大きな回転エネルギー差 (ΔE_{op}) が存在するが, 凝縮相では H₂O の回転エネルギー差は非常に小さくなる (図 13 も参照). さらに, 氷内の H₂O 分子間の磁気双極子相互作用 (H^d) により核スピン転換が誘起される. この図ではオルソ H₂O が氷表面に吸着することで核スピン転換が起こり, 再び気相に脱離した際にはパラ H₂O になっている. (b) (左図) 氷の格子構造を模した H₂O 二量体. (右図) 左図の H₂O 二量体についておこなった核スピン転換の密度行列計算の結果. 計算開始から 0.1 ms (100 μ s) 以内に核スピン転換がおきている. Reprinted with permission from ref (Limbach et al., 2006). Copyright 2006 John Wiley and Sons.

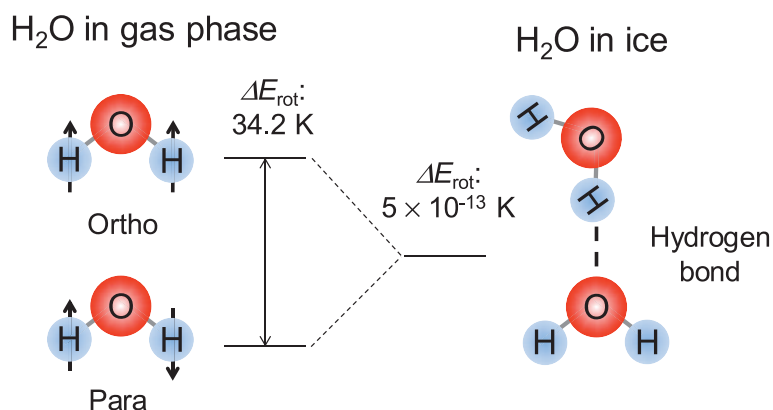


図 13: 気相と氷における H₂O の回転状態. 気相の H₂O 分子は自由回転をしているため, オルソ H₂O とパラ H₂O には 34.2 K という大きな回転エネルギー差 (ΔE_{rot}) が存在する. いっぽう, 氷では水素結合によって H₂O の回転運動は強く束縛され, 回転エネルギー差はおおよそ 5×10^{-13} K と非常に小さくなる.

馬, 2018; Hama et al., 2017a, 2016, 2018). そのため氷から光脱離・熱脱離した H₂O の OPR は 3 になったと解釈できる.

8. まとめ

本研究では, どのような方法で氷を作製してもそこから光(熱)脱離した H₂O の OPR は 3 であることがわかった. この結果は, これまでの宇宙の H₂O の OPR (T_{spin})

についての仮説は正しくないことを示しており、これまでの観測研究の結果をすべて再解釈する必要があることを意味している。

実際に、最近の観測研究の流れとして過去の観測結果を見直すものが増えてきている。たとえば、彗星の観測研究では従来、 H_2O の OPR はおよそ 2.5 付近 (T_{spin} にしておよそ 30 K) と言われてきたが (Mumma and Charnley, 2011; Faggi et al., 2018), いっぽうで 2015 年に Willacy らは、彗星コマの H_2O の OPR の観測値はそのほとんどが核スピン統計重率 (OPR=3) に近い値である (標準偏差にして 1σ ないし 2σ 以内に収まっている) ことを指摘している (Willacy et al., 2015)。本実験の結果から、彗星核 (氷) から熱脱離した際の H_2O の OPR は 3 として良いため、もし本当に彗星コマ中の H_2O の OPR が 3 より小さい値であるなら、彗星コマ内の何らかのプロセス (たとえば気相化学反応など) によって OPR が 3 より小さくなっている可能性がある。気相化学反応による H_2O の OPR の低下の可能性については、過去に筆者らの総説論文や解説記事で議論しているので詳細はそちらを参照されたい (Hama and Watanabe, 2013; Hama et al., 2017a)。

Hogerheijde らは、2011 年にうみへび座 TW 星 (原始惑星系円盤) の H_2O の OPR を 0.8 ($T_{\text{spin}}=14$ K) であると報告したが (Hogerheijde et al., 2011), その後 2016 年にデータを再解析し、 H_2O の OPR は 0.2–3 と幅広い値をとり得るとしている (Salinas et al., 2016; Guzmán et al., 2018)。また Choi らは 2014 年にオリオン星雲の光解離領域における H_2O の OPR を 0.1–0.5 と報告しているが (Choi et al., 2014), その後 2019 年になって、Putaud らは同様の領域の H_2O の OPR を 2.8 ± 0.2 であると報告している (Putaud et al., 2019)。最近の星間化学のモデル計算の分野では、気相化学反応によって宇宙の H_2O の OPR を再現する試みがおこなわれているが (Faure et al., 2019), 計算結果の妥当性を吟味するためにも、まずは OPR の観測値の正確さが必要となる。今後、宇宙の H_2O の OPR の意味を正しく解釈するためには、定量的に OPR を観測できるかどうかが最も重要な課題となるであろう。

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。

参考文献

- Abouaf-Marguin, L., A. -M. Vasserot, C. Pardanaud, and X. Michaut (2007) Nuclear spin conversion of water diluted in solid argon at 4.2 K: Environment and atmospheric impurities effects. *Chem. Phys. Lett.*, **447**, 232–235.
- Abouaf-Marguin, L., A. M. Vasserot, C. Pardanaud, and X. Michaut (2009) Nuclear spin conversion of H_2O trapped in solid xenon at 4.2 K: A new assignment of ν_2 rovibrational lines. *Chem. Phys. Lett.*, **480**, 82–85.
- Abraham, A. (1961) *Principles of Nuclear Magnetism* (Clarendon Press, Oxford).
- Asplund, M., N. Grevesse, A. J. Sauval, and P. Scott (2009) The Chemical Composition of the Sun. *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, **47**, 481–522.
- Atkins, P. W., and R. S. Friedman (2006) *Molecular Quantum Mechanics* (Oxford University Press, New York). Fifth edit.
- Buntkowsky et al. (2006) Mechanism of nuclear spin initiated para- H_2 to ortho- H_2 conversion. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **8**, 1929–1935.
- Buntkowsky et al. (2008) Mechanisms of Dipolar Ortho/Para- H_2O Conversion in Ice. *Z. Phys. Chem.*, **222**, 1049–1063.
- Cacciani, P., J. Cosléou, and M. Khelkhal (2012) Nuclear spin conversion in H_2O . *Phys. Rev. A*, **85**, 012521.
- Chapovsky, P. L. (2019) Conversion of nuclear spin isomers of water molecules under ultracold conditions of space. *Quantum Electron.*, **49**, 473–478.
- Choi, Y., F. F. S. van der Tak, E. A. Bergin, and R. Plume (2014) A non-equilibrium ortho-to-para ratio of water in the Orion PDR. *Astron. Astrophys.*, **572**, L10.
- Curl Jr, R. F., Jerome V. V. Kasper, and K. S. Pitzer (1967) Nuclear Spin State Equilibration through Nonmagnetic Collisions. *J. Chem. Phys.*, **46**, 3220–3228.
- Faggi, S., G. L. Villanueva, M. J. Mumma, and L. Paganini (2018) The Volatile Composition of Comet C/2017 E4 (Lovejoy) before its Disruption, as Revealed by High-resolution Infrared Spectroscopy with iSHELL at the NASA/IRTF. *Astron. J.*, **156**, 68.
- Faure et al. (2019) The ortho-to-para ratio of water in interstellar clouds. *Mon. Not. Roy. Astron. Soc.*, **487**, 3392–3403.
- Fillion et al. (2012) Understanding the relationship between gas and ice: experimental investigations on ortho-para ratios. *EAS Publ. Ser.*, **58**, 307–314.
- Fukutani, K., and T. Sugimoto (2013) Physisorption and ortho-para conversion of molecular hydrogen on solid surfaces. *Prog. Surf. Sci.*, **88**, 279–348.
- Guzmán et al. (2018) H_2CO Ortho-to-para Ratio in the Protoplanetary Disk HD 163296. *Astrophys. J.*, **864**, 170.
- Hama et al. (2010) A desorption mechanism of water following vacuum-ultraviolet irradiation on amorphous solid water at 90 K. *J. Chem. Phys.*, **132**, 164508.

- Hama, T., N. Watanabe, A. Kouchi, and M. Yokoyama (2011) Spin Temperature of Water Molecules Desorbed From the Surfaces of Amorphous Solid Water, Vapor-Deposited and Produced From Photolysis of a CH₄/O₂ Solid Mixture. *Astrophys. J. Lett.*, **738**, L15.
- Hama, T., and N. Watanabe (2013) Surface processes on interstellar amorphous solid water: Adsorption, diffusion, tunneling reactions, and nuclear-spin conversion. *Chem. Rev.*, **113**, 8783–8839.
- Hama, T., A. Kouchi, and N. Watanabe (2016) Statistical ortho-to-para ratio of water desorbed from ice at 10 kelvin. *Science*, **351**, 65–67.
- Hama et al. (2017a) Fast crystalline ice formation at extremely low temperature through water/neon matrix sublimation. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **19**, 17677–17684.
- Hama, T., A. Kouchi, and N. Watanabe (2017b) Ortho-to-para Ratio of Water Photodesorbed from Ice at 10 K and the Origin of Interstellar Water. *J. Vac. Soc. Jpn.*, **60**, 264–274 (in Japanese).
- 羽馬哲也 (2018) 低温 H₂O 氷の光分解と脱離に関する実験的研究. 原子衝突学会誌「しょうとつ」, **15**, 4–21.
- Hama, T., A. Kouchi, and N. Watanabe (2018) The Ortho-to-para Ratio of Water Molecules Desorbed from Ice Made from Para-water Monomers at 11 K. *Astrophys. J. Lett.*, **857**, L13.
- Hogerheijde et al. (2011) Detection of the water reservoir in a forming planetary system. *Science* **334**, 338–340.
- Kouchi et al. (2016) Matrix sublimation method for the formation of high-density amorphous ice. *Chem. Phys. Lett.*, **658**, 287–292.
- Levitt, M. H. (2008) *Spin Dynamics: Basics of Nuclear Magnetic Resonance* (John Wiley & Sons Ltd, Chichester). Second ed.
- Limbach et al. (2006) Novel insights into the mechanism of the ortho/para spin conversion of hydrogen pairs: implications for catalysis and interstellar water. *ChemPhysChem*, **7**, 551–554.
- Miani, A., and J. Tennyson (2004) Can ortho-para transitions for water be observed? *J. Chem. Phys.*, **120**, 2732–2739.
- Miyauchi et al. (2008) Formation of hydrogen peroxide and water from the reaction of cold hydrogen atoms with solid oxygen at 10K. *Chem. Phys. Lett.*, **456**, 27–30.
- Mumma, M. J., H. A. Weaver, H. P. Larson, D. Scott Davis, and M. Williams (1986) Detection of Water Vapor in Halley's Comet. *Science*, **232**, 1523–1528.
- Mumma, M. J., H. A. Weaver, and H. P. Larson (1987) The ortho-para ratio of water vapor in comet P/Halley. *Astron. Astrophys.*, **187**, 419–424.
- Mumma, M. J., and S. B. Charnley (2011) The Chemical Composition of Comets—Emerging Taxonomies and Natal Heritage. *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, **49**, 471–524.
- Oba et al. (2009a) Formation of Compact Amorphous H₂O Ice By Codeposition of Hydrogen Atoms With Oxygen Molecules on Grain Surfaces. *Astrophys. J.*, **701**, 464–470.
- Oba et al. (2009b) Formation of water molecule by surface atomic reactions on interstellar grains at low temperatures. *Chikyukagaku (Geochemistry)*, **43**, 117–131.
- Oba et al. (2012) Water Formation Through a Quantum Tunneling Surface Reaction, OH + H₂, At 10 K. *Astrophys. J.*, **749**, 67.
- Putaud, T., X. Michaut, F. Le Petit, E. Roueff, and D. C. Lis (2019) The water line emission and ortho-to-para ratio in the Orion Bar photon-dominated region. *Astron. Astrophys.*, **632**, A8.
- Salinas et al. (2016) First detection of gas-phase ammonia in a planet-forming disk. *Astron. Astrophys.*, **591**, A122.
- Sliter, R., M. Gish, and A. F. Vilesov (2011) Fast nuclear spin conversion in water clusters and ices: a matrix isolation study. *J. Phys. Chem. A*, **115**, 9682–9688.
- Sugimoto, T., and K. Fukutani (2016) Nuclear Spin Dynamics of Molecular Hydrogen Adsorbed on Solid Surfaces—Interdisciplinary Surface Electromagnetic Process—. *The Nihon Butsuri Gakkaishi (Butsuri)*, **71**, 668–678.
- 竹腰清乃理 (2011) 磁気共鳴-NMR —核スピンの分光学— (サイエンス社).
- Tielens, A. G. G. M., and W. Hagen (1982) Model calculations of the molecular composition of interstellar grain mantles. *Astron. Astrophys.*, **114**, 245–260.
- Turgeon et al. (2017) Confinement Effects on the Nuclear Spin Isomer Conversion of H₂O. *J. Phys. Chem. A* **121**, 1571–1576.
- Ueta, H., N. Watanabe, T. Hama, and A. Kouchi (2016) Surface Temperature Dependence of Hydrogen Ortho-Para Conversion on Amorphous Solid Water. *Phys. Rev. Lett.*, **116**, 253201.
- van Dishoeck, E. F., E. Herbst, and D. A. Neufeld (2013) Interstellar water chemistry: from laboratory to observations. *Chem. Rev.*, **113**, 9043–9085.
- Watanabe et al. (2012) Physicochemical Processes of Hydrogen on Cosmic Dust in Molecular Clouds. *J. Surf. Sci. Soc. Jap.*, **33**, 662–668.
- Western, C. M. (2017) PGOPHER: A program for simulating rotational, vibrational and electronic spectra. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, **186**, 221–242.
- Willacy et al. (2015) The Composition of the Protosolar Disk and the Formation Conditions for Comets. *Space Sci. Rev.*, **197**, 151–190.
- Wittebort, R. J., M. G. Usha, D. J. Ruben, D. E. Wemmer, and A. Pines (1988) Observation of molecular reorientation in ice by proton and deuterium magnetic resonance. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 5668–5671.
- Yabushita et al. (2009) Translational and Rotational Energy Measurements of Photodesorbed Water Molecules in Their Vibrational Ground State From Amorphous Solid Water. *Astrophys. J.* **699**, L80–L83.

Yamakawa, K., S. Azami, and I. Arakawa (2017) Phonon-mediated nuclear spin relaxation in H₂O. *Eur. Phys. J. D*, **71**, 70.

山川紘一郎 (2018) 対称性に基づく分子の電子・振動・回転・核スピン状態の研究. 分光研究, **67**, 91-103.

山崎勝義 (2013a) 物理化学 *Monograph* シリーズ 上 (広島大学出版会), p 403.

山崎勝義 (2013b) 物理化学 *Monograph* シリーズ 下 (広島大学出版会), p 511.

Yang, C.-H., G. Sarma, J. J. ter Meulen, D. H. Parker, and C. M. Western (2010) REMPI spectroscopy and predissociation of the C¹B₁($v = 0$) rotational levels of H₂O, HOD and D₂O. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 13983-13991.

