

# 固体パラ水素中の $H_6^+$ 同位体イオンと 捕捉電子の放射線化学

名古屋大学 大学院工学研究科 清水 裕太  
熊谷 純

Seven new hydrogen ion radicals as  $H_2^+$ -core  $H_6^+$  and its isotopic substituents have been identified by electron spin resonance spectroscopy in  $\gamma$ -ray irradiated solid parahydrogen (p- $H_2$ ) at 4.2 K. The isotopic substituents such as  $H_2^+$ -core  $H_4D_2^+$ ,  $H_2^+$ -core  $H_5D^+$  and  $HD^+$ -core  $H_5D^+$  showed asymmetric hyperfine coupling constants on the core atoms due to anharmonicity in the potential energy curve.  $H_2^+$ -core  $H_6^+$  and  $H_2^+$ -core  $H_4D_2^+$  are in large precessional motion in solid p- $H_2$  at 4.2 K. The motion quenched at 1.7 K for  $H_2^+$ -core  $H_4D_2^+$  but still in the motion for  $H_2^+$ -core  $H_6^+$ . Finally,  $H_6^+$  can diffuse in solid p- $H_2$  via hole hopping and stabilize to produce the isotopic substituents as isotope condensation reaction. Electrons produced by ionizing radiation can be trapped by hydrogen isotopic molecules with dipole and quadrupole interaction.

**Key words:** solid parahydrogen,  $H_6^+$  ions, trapped electrons, electron spin resonance spectroscopy, isotopic effect

## はじめに

固体水素は量子性が顕著に現れる量子固体として知られている分子性結晶である<sup>1,2</sup>。質量が小さく、また分子間相互作用が小さいことから、固体内の各格子点における水素分子のゼロ点振幅は、分子間距離の 18 % に及ぶ。このような量子性により、固体水素は非常に疎で柔らかく、熱履歴や放射線照射などにより生じた格子欠陥を自己修復する（セルフアニーリング）。

水素分子には、2つの水素原子核スピンの平行で合成核スピン量子数  $I=1$  のオルト水素(o- $H_2$ )と、反平行で  $I=0$  のパラ水素(p- $H_2$ )があり、市販のノーマル水素(n- $H_2$ )ガスは o- $H_2$  : p- $H_2$  = 3 : 1 の混合比を持つ。統計論的な要請から、p- $H_2$  の回転量子数  $J$  は 0, 2, 4, …, o- $H_2$  のそれは 1, 3, 5, … であり、 $J=0$  と  $J=1$  の状態のエネルギー差は 170 K になる。オルト-パラ水素間の遷移は禁制であるため、室温の水素ガスを極低温まで冷却してもその間の混合比は変わらないが、 $H_2$  の融点(14 K)付近で n- $H_2$  を水酸化鉄等の磁気触媒に接触させると、 $I=1$ ;  $J=1$  の o- $H_2$  から  $I=0$ ;  $J=0$  の p- $H_2$  へ遷移し、純度 99.9% 以上の p- $H_2$  を合成することができる。核スピンを持たない p- $H_2$  固体中に捕捉されたラジカル種は、ラジカル内の電子スピンと周囲の分子の核スピン間の不均一な磁気 (Super Hyperfine) 相互作用がないために、大変分解能の高い電子スピン共鳴 (ESR) スペクトルを得ることができる。

極低温の固体水素に放射線を照射すると水素原子、捕捉電子、水素分子イオンなど様々な活性種が生成し、これらは極低温の固体水素結晶で反応性分子となる。宮崎らは、4.2 K において  $HD + D \rightarrow H + D_2$  の反応を D の減少と H の増加として実験的に観測した<sup>3-7</sup>。この反応の活性化エネルギーは 5000 K 程度と見積もられ、古典的に活性化エネルギーの山を越えて反応が進行すると、 $10^{500}$  年もかかる。従って、上記反応の進行は、100% 原子トンネル機構によるものであり、この結果は化学動力学の発展において重要な役割を果たした<sup>8-11</sup>。また、宮崎らは固体水素中の水素原子の拡散が  $H + H_2 \rightarrow H_2 + H$  のトンネル反応で進行することを提唱したが<sup>10</sup>、Kagan らは H,  $H_2$ ,  $H_2$  の 3 つの入れ替わりによる物理拡散モデルを提唱し、どちらが正しいかわかっていなかった。最近になって、熊田は 13MPa の圧力で圧縮して格子間距離を縮めた照射固体 HD 中の H 原子生成と D 原子減衰速度 ( $HD + D \rightarrow H + D_2$  の速度) を観測し、圧縮前後で殆ど変わらない事を示した<sup>12</sup>。物理拡散する場合、各

Radiation chemistry of  $H_6^+$  isotopic substituents and trapped electrons in solid parahydrogen.  
Yuta SHIMIZU & Jun KUMAGAI (Nagoya Univ.)  
〒464-8603 名古屋市千種区不老町  
TEL: 052-789-2591, FAX: 052-789-2591  
E-mail: kumagai@apchem.nagoya-u.ac.jp

格子要素が密に詰まった圧縮固体水素中では各格子の交換に要するエネルギーが高くなって拡散は遅くなる。従って、水素原子は原子トンネル機構で反応拡散していることが証明された。

固体水素中の水素原子の反応に関する研究が 1980～2000 年代前半にかけて大きく進展したのに対し、イオン種に関しては、あまり大きな進展はない。 $H_2^+$ や  $H_3^+$ に関する研究は古くから行われてきており、1912 年に Thomson は照射水素ガスの質量スペクトルで  $H_3^+$ を発見した<sup>13</sup>。Oka らは 1980 年になって液体窒素温度での放電によって  $H_3^+$ の赤外吸収スペクトルを初めて観測し<sup>14</sup>、これをきっかけに宇宙における  $H_3^+$ の電波天文学が発達することとなった<sup>15-18</sup>。さらに、Oka、Momose らは照射固体パラ水素中に生成する活性種の同定を試みた<sup>19-30</sup>。これらの研究では、電荷によって双極子モーメントが誘起された水素分子の赤外吸収スペクトルが測定されている。このことより、なんらかのイオン種が生成していることは示されたが、同定されたイオン種はあまり多くなく、宇宙空間における存在が多数観測されている  $H_3^+$ でさえ固体水素中では明確に観測されていない<sup>15</sup>。

照射水素ガスのイオン種の質量分析研究においては、Kirchner と Bowers が照射水素ガス中で生成する水素イオンクラスターは  $H_3^+$ ,  $H_5^+$ ,  $H_7^+$ ・・・といった奇数イオンがほとんどで、 $H_2^+$ ,  $H_4^+$ ,  $H_6^+$ ・・・といった偶数イオンはわずかであると報告している<sup>31,32</sup>。このことは、放射線照射によって生成した  $H_2^+$ は瞬時に周囲の  $H_2$ と反応して閉殻イオン  $H_3^+$ が生成し<sup>33</sup>、その後クラスターである  $H_3^+(H_2)_n$  ( $n$ : 整数)が生成していることを支持する。一方、僅かにしか観測されない偶数イオンのうち、 $H_6^+$ だけは他の偶数イオン種の収量と比較して一番多く検出され、Fiegele らと Jacksch らによってもこの結果は再現されている<sup>34,35</sup>。当時、 $H_6^+$ は H と  $H_3^+$ と  $H_2$ からなる  $H(H_3^+)H_2$ クラスターであると考えられており、基本的に  $H_2^+$ をコアに持つ偶数クラスターは生成しないと考えられていた。

しかし、複数の理論計算化学者が別の安定構造を予測した。1987 年に Montgomery<sup>36</sup> らは  $H_2^+$ をコアに持つ  $D_{2d}$  対称性の  $H_2(H_2^+)H_2$  (これ以降、 $H_2^+$ -core  $H_6^+$ と表記)の安定構造を予測した(図 1)。図 1 の 1 番と 2 番が  $H_2^+$ -core で、3, 4 番と 5, 6 番が side-on  $H_2$ にあたる。1998 年になって黒崎・高柳らは、 $H(H_3^+)H_2$ から  $H_2^+$ -core  $H_6^+$ への異性化反応を量子化学計算によって見出し、 $H(H_3^+)H_2$ より  $H_2^+$ -core  $H_6^+$ の方が 0.16 eV 安定である

と予測した<sup>37,38</sup>。

今から遡ると、宮崎らは 1995 年に照射固体パラ水素中において、 $H_2^+$ -core  $H_6^+$ の ESR 信号を観測していたが<sup>39</sup>、これを  $H_2^-$ であると同定した<sup>40,41</sup>。 $H_2^+$ -core  $H_6^+$ の両端の side-on  $H_2$ の合成核スピンは 0 であるため、それら  $H_2$ の超微細構造を観測できない。この場合、 $H_2^+$ -core  $H_6^+$ も  $H_2^-$ も同様の ESR スペクトルを示すと予想される。気相での照射実験結果より  $H_2^+$ は水素の凝縮相に存在しえないと考えられていた。

その後、我々のグループでは合成核スピンが 0 である p- $H_2$ の高純度化に成功し、ESR スペクトルを超高分解能・高感度で測定できるようになった。高純度 p- $H_2$ を用いて再実験を行い、ESR パラメーターを詳細かつ厳密に見直した結果、 $H_2^+$ -core  $H_6^+$ もしくは  $H_2^-$ のどちらとでも同定できることが明確になり<sup>42</sup>、理論的考察より  $H_2^+$ -core  $H_6^+$ である可能性が大きくなった<sup>43</sup>。 $H_2^+$ -core  $H_6^+$ と  $H_2^-$ のどちらが生成しているか実験的に決着をつけるため、オルト重水素 ( $o\text{-D}_2$ :  $I=0, 2$ ) を高純度 p- $H_2$ 中に 1～8%導入して  $\gamma$ 線照射したところ、 $H_6^+$ の side-on  $H_2$ の一つが  $o\text{-D}_2$ に置換された  $H_2^+$ -core  $H_4D_2^+$ や両方が置換された  $H_2^+$ -core  $H_2D_4^+$ など  $o\text{-D}_2(I=2)$ に由来する超微細構造を明瞭に観測できた。その不對電子密度や  $g$  値などの ESR パラメーターはこれまで p- $H_2$ のみを照射した試料で観測していたシグナルのそれと非常に近く、この実験によって我々は  $H_2^+$ -core  $H_6^+$ を観測していたことを実験的に証明することができた<sup>44</sup>。

この展望・解説においては、1. ESR 分光法による  $H_6^+$ イオンの不對電子構造の同位体依存性、2. 固体パラ水素中における  $H_6^+$ イオンの大歳差運動とその同位体依存性、3. 水素分子同位体による  $H_6^+$ イオンと電子の捕捉、 $H_6^+$ イオンのホールホッピング拡散並びに捕捉電子とのジェミネート再結合反応について解説し、固体水素中としては 50 年ぶりに見つかった新規活性種である  $H_6^+$ イオンとその同位体置換体及び捕捉電子の放射線化学について紹介する。

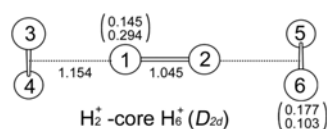


図 1  $H_2^+$ -core  $H_6^+$ の最適化構造(UMP2/cc-pVTZ で計算)<sup>36,37</sup>。結合長は Å 単位。括弧内上段は正味の電荷、下段はスピン密度を表している。1, 2 番が  $H_2^+$ -core, 3, 4 及び 5, 6 番が side-on  $H_2$ にあたる。

### 実験方法

極低温冷凍機を用いて  $n\text{-H}_2$  (化学純度: >99.99999%; Taiyo Nippon Sanso Co.) を液化させ ( $\approx 14\text{ K}$ )、常磁性触媒  $\text{FeO}(\text{OH})$  と接触させ高純度  $p\text{-H}_2$  (パラ純度: >99.9%) を得た。 $\sigma\text{-D}_2$  はノーマル重水素 (化学純度: 99.999%; 同位体濃縮度: 99.96 atom % D; Isotec Inc.<sup>45</sup>) を用い、同様の手法によってオルト純度を上げた。 $p\text{-H}_2$ ,  $\sigma\text{-D}_2$ , HD (化学純度: 99.6%; 同位体濃縮度: 96 atom % D; Isotec Inc.<sup>46</sup>) の各ガスは、固化 (6 K) と昇温 (25 K) を 7 回以上繰り返し、25 K で気化したものを回収した。HD のボンベには不純物として Ar,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$  が合計で 0.4% 含まれているが<sup>46</sup>、回収温度はこれらの不純物の融点より十分低く、この回収方法でほぼ除去できている。試料として  $p\text{-H}_2$ ,  $p\text{-H}_2\text{-}\sigma\text{-D}_2$  (1, 8 mol%) および  $p\text{-H}_2\text{-HD}$  (1, 8 mol%) の混合気体を用い、熱媒体として 0.1 mol% の  $^4\text{He}$  (99.9999%; Taiyo Nippon Sanso Co.) を加えてスーブラジル ESR 測定用試料管に封入した。これらの試料管を液体ヘリウムで満たされた ESR 測定用石英製液体ヘリウムデュワー中に浸して固体水素を作成し、名古屋大学  $^{60}\text{Co}$   $\gamma$  線照射室において照射後 (2.88 kGy)、ESR 測定を行った (ESR 測定装置: JEOL JES-RE1X; マイクロ波周波数測定器: Hewlett-Packard,

53150A; NMR 磁場メータ: Echo Electronics Co. Ltd., EFM-2000AX)。  $H_6^+$  の構造最適化・超微細結合定数の計算には Gaussian03 プログラムを使用し<sup>47</sup>、基底関数に cc-pVQZ を用いて非制限ハートリーフック理論に基づく 2 次の Møller–Plesset 摂動法 (UMP2) で行った。

### $H_6^+$ イオンとその同位体置換体の同定

図 2 に  $\gamma$  線照射した固体  $p\text{-H}_2$ ,  $p\text{-H}_2\text{-}\sigma\text{-D}_2$  (1, 8 mol%),  $p\text{-H}_2\text{-HD}$  (1, 8 mol%) 中に生成した  $H_6^+$  とその同位体置換体の 4.2 K における ESR スペクトルとそのシミュレーションスペクトルを示した。それらの ESR パラメータは表 1 にまとめた<sup>44</sup>。照射固体  $p\text{-H}_2$  のスペクトル (図 2a) では、 $H_6^+$  による 4 本線が観測されている。これらのピークの帰属は次の通りである。4 本線のうち、1 本 (330.2 mT 付近) のピークは、 $\text{H}_2^+\text{-core}$  の合成核スピン  $I_{\text{ctr}} = 0$  由来であり、残り 3 本のピーク (310, 329, 350 mT 付近) は  $I_{\text{ctr}} = 1$  ( $I_z = 1, 0, -1$ ) 由来で、等方的超微細結合定数 ( $A_{\text{ctr}}^{\text{iso}}$ ) が 20.441 mT の等強度の 3 本線であると解析できる (超微細構造に異方性が含まれているため、ピークの高さは等しくないがピークの二重積分値は等しい)。また、これらのスペクトルの  $g$  値は 2.002120

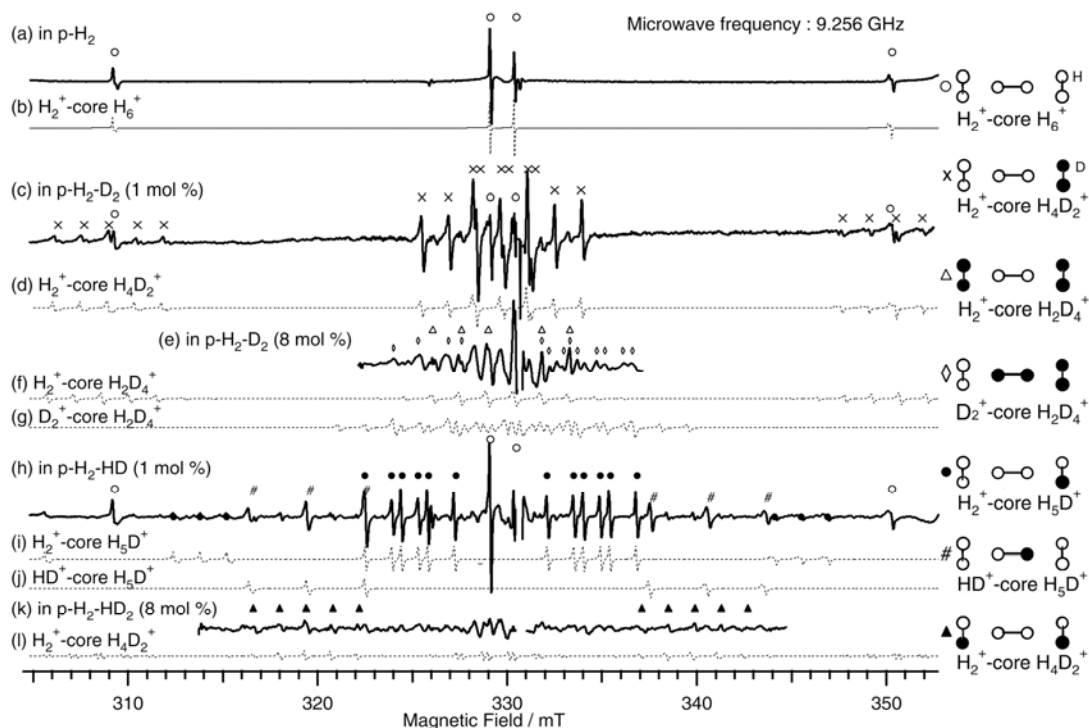


図 2  $\gamma$  線照射した固体  $p\text{-H}_2$ ,  $p\text{-H}_2\text{-}\sigma\text{-D}_2$  (1, 8 mol%),  $p\text{-H}_2\text{-HD}$  (1, 8 mol%) の 4.2 K における ESR スペクトル (実線)<sup>43</sup>。マイクロ波強度 1 mW, 変調磁場周波数 50 kHz, その幅は 0.1 mT で測定した。破線は  $\text{H}_2^+\text{-core H}_6^+$  及びその同位体置換体のシミュレーションスペクトル (表 1)。

表 1  $\text{H}_2^+\text{-core H}_6^+$ とその同位体置換体の  $g$ -value と超微細結合定数(mT 単位)<sup>43</sup>

	$g$ -value	$A_{\text{ctr}}$				$A_{\text{sid}}^{\text{iso}}$	
		$A_1^{\text{iso}}$	$A_1^{\text{ani}}$	$A_2^{\text{iso}}$	$A_2^{\text{ani}}$	$A_5$	$A_6$
$[\text{H}_2(\text{H}_2)\text{H}_2]^+$	2.00212	20.441	-0.061	20.441	-0.061		
$[\text{H}_2(\text{H}_2)\text{D}_2]^+$	2.0020	21.83	-0.08	19.43	-0.16	1.44 (9.38)	1.44 (9.38)
$[\text{D}_2(\text{H}_2)\text{D}_2]^+$	2.0020	21		21		1.44 (9.38)	1.44 (9.38)
$[\text{H}_2(\text{D}_2)\text{D}_2]^+$	2.0020	3.35 (21.8)		2.98 (19.4)		1.44 (9.38)	1.44 (9.38)
$[\text{H}_2(\text{H}_2)\text{HD}]^+$	2.0020	21.24	-0.10	19.86	-0.10	9.58	1.40 (9.12)
$[\text{H}_2(\text{HD})\text{H}_2]^+$	2.0020	21.02	-0.12	3.02	-0.02 (-0.12)		
$[\text{HD}(\text{H}_2)\text{HD}]^+$	2.0020	21		21		9.52	1.37 (8.92)
計算値	2.00224	20.23	1.25	20.23	1.25	9.01	9.01

超微細結合定数  $A$  の下付き番号は図 1 中の各原子の番号と一致している。iso と ani の添え字のある  $A$  は、それぞれ等方的および異方的超微細結合定数。図 1 において 5, 6 番の H が D に置換された  $\text{H}_2^+\text{-core H}_4\text{D}_2^+$  は  $[\text{H}_2(\text{H}_2)\text{D}_2]^+$  のように表記した。イタリック数字は D 原子の超微細結合定数を表している。括弧内の数字は D 原子が H 原子であった場合の超微細結合定数 (H と D の磁気回転比  $\gamma_{\text{p}}/\gamma_{\text{d}} = 6.514$  から換算)。計算値は UMP2/cc-pVQZ レベルのもの。

と自由電子のそれ ( $g_e: 2.002319$ ) よりも僅かに小さい。これらの解析は厳密な共鳴磁場を与える Breit-Rabi の式を用いて解析した結果である<sup>42, 48</sup>。

この実験結果を良く再現する  $\text{H}_6^+$  の分子構造は、分子軸上にある  $\text{H}_2^+\text{-core}$  が 2 つの side-on  $\text{H}_2$  にはさまれた  $D_{2d}$  対称性を持つものである (図 1)<sup>37, 38</sup>。UMP2/cc-pVQZ で計算した  $\text{H}_2^+$  コアの原子間距離は 1.045 Å となり、side-on  $\text{H}_2$  から電子が流れ込んで結合が強くなった分、単独の  $\text{H}_2^+$  のそれ (1.057 Å) より僅かに短くなっている。 $g$  値の平均値は  $2.002238 < g_e$  と計算され、実験の解析結果と定性的に一致した。 $g$  値が  $g_e$  より小さくなる主な理由は、 $\text{H}_2^+\text{-core}$  の不對電子軌道が  $\sigma_{1s}$  であるためにスピンゼーマン相対論的質量補正項による効果が大きくなったためである<sup>42, 49-52</sup>。 $A_{\text{ctr}}^{\text{iso}}$  の計算値は 20.23 mT と実験結果をよく再現した<sup>11, 53</sup>。side-on  $\text{H}_2$  上の超微細結合定数 ( $A_{\text{sid}}$ ) は同計算より 9.01 mT と見積もられたが、実測スペクトル (図 2a) ではそれに相当する超微細構造が観測されていない。これは side-on  $\text{H}_2$  の合成核スピン  $I_{\text{sid}}$  が 0 になるからと説明できるが、ないものをない証明することは難しい。しかし、後述のように  $I_{\text{sid}} = 2$  の o- $\text{D}_2$  が両端についた  $\text{H}_2^+\text{-core H}_2\text{D}_4^+$  の場合には、それに由来する超微細構造が観測され、その  $A_{\text{sid}}$  は D 上のそれを H 上の場合に換算して 9.38 mT と求まり、 $A_{\text{sid}}$  の計算値と良い一致を示した。これに加え、 $\text{H}_2^+\text{-core H}_2\text{D}_4^+$  の  $\text{H}_2^+\text{-core}$  の  $A_{\text{ctr}}^{\text{iso}}$  の値は 21 mT と  $\text{H}_2^+\text{-core H}_6^+$  のそれとほぼ等しいことから、図 2a の 4 本線は  $\text{H}_2^+\text{-core H}_6^+$  によるものと帰属した。

照射した p- $\text{H}_2$ -o- $\text{D}_2$  (1 mol%) の ESR スペクトル (図 2c) は、 $\text{H}_6^+$  のピークに加えて  $\text{H}_6^+$  の side-on  $\text{H}_2$  の一つ

が o- $\text{D}_2$  に置換された  $\text{H}_2^+\text{-core H}_4\text{D}_2^+$  (Sim: 図 2d) と、両方が置換された  $\text{H}_2^+\text{-core H}_2\text{D}_4^+$  (Sim: 図 2f) に由来する多重線で構成されているとわかった。また、照射した p- $\text{H}_2$ -HD (1 mol%) の ESR スペクトル (図 2h) は、 $\text{H}_6^+$  の side-on  $\text{H}_2$  の一つが HD に置換された  $\text{H}_2^+\text{-core H}_5\text{D}^+$  (Sim: 図 2i)、両側が HD に置換された  $\text{H}_2^+\text{-core H}_4\text{D}_2^+$  (Sim: 図 2l)、 $\text{H}_2^+\text{-core}$  が HD に置換された  $\text{HD}^+\text{-core H}_5\text{D}^+$  (Sim: 図 2j) に由来する多重線で構成されているとわかった<sup>11</sup>。

最近になって照射した p- $\text{H}_2$ -o- $\text{D}_2$  (8 mol%) の ESR スペクトル (図 2e) を詳細に検討したところ、 $\text{H}_2^+\text{-core H}_4\text{D}_2^+$  と  $\text{H}_2^+\text{-core H}_2\text{D}_4^+$  由来以外のブロードなピークも含まれていることがわかった。これは、 $\text{H}_6^+$  の  $\text{H}_2^+\text{-core}$  が o- $\text{D}_2$  に、side-on  $\text{H}_2$  のひとつが o- $\text{D}_2$  にそれぞれ置換された  $\text{D}_2^+\text{-core H}_2\text{D}_4^+$  によるものと帰属できた (Sim: 図 2g)。以上、p- $\text{H}_2$ , o- $\text{D}_2$ , HD から構成される 7 種類の  $\text{H}_6^+$  同位体置換体を高純度 p- $\text{H}_2$  マトリクス中で ESR 分光法を用いて新規に発見することができた。

$\text{H}_2^+\text{-core H}_6^+$  の side-on  $\text{H}_2$  による超微細構造が観測されないが、これは side-on  $\text{H}_2$  が  $\text{H}_2^+\text{-core H}_6^+$  の主軸上を自由回転しているためである<sup>11</sup>。 $\text{H}_2$  の回転定数は 8 meV であるが、これは side-on  $\text{H}_2$  が  $\text{H}_2^+\text{-core H}_6^+$  の主軸回りを回転する際の回転障壁 (1.4 meV) や測定温度の 4.2 K (0.4 meV) よりも十分大きい。従って、side-on  $\text{H}_2$  は自由に回転しており、4.2 K においてその取り得る回転量子数  $J$  は 0 である。フェルミ統計の要請より  $J = 0$  対応する合成核スピン  $I_{\text{sid}}$  は 0 しかとれない。このため、 $\text{H}_2^+\text{-core H}_6^+$  の side-on  $\text{H}_2$  による超微細構造は観測されないことになる。一方、 $\text{H}_2^+\text{-core H}_2\text{D}_4^+$  の side-on  $\text{D}_2$  の

場合、 $J=0$  の状態で取り得る  $I_{sid}$  は 0 と 2 であり、 $I_{sid}=2$  による 5 本の超微細分裂構造が観測される。柿崎らは原子核の運動も量子的に取り扱った  $H_2^+$ -core  $H_6^+$  の計算を行い、side-on  $H_2$  の 2 つの原子核が  $H_2^+$ -core の分子軸を中心にドーナツ状に環状分布していることを報告している<sup>54</sup>。

### $H_6^+$ 同位体置換体での不對電子密度の偏り

$H_2^+$ -core  $H_6^+$  の  $H_2^+$ -core の  $A_{ctr}^{iso}$  は 2 つの H 上で同じ値を示し、不對電子密度は等しい。2 つの H を交換してもその波動関数は対称であるため、 $H_2^+$ -core の合成核スピンは整数 ( $I = 0, 1, \dots$ ) になる。しかし、 $H_2^+$ -core  $H_4D_2^+$ ,  $H_2^+$ -core  $H_5D^+$ ,  $HD^+$ -core  $H_5D^+$ ,  $D_2^+$ -core  $H_2D_4^+$  などの同位体置換体では core の 2 つの原子の  $A_{ctr}^{iso}$  に偏りが生じており、波動関数は非対称である。従って、ESR スペクトル解析においても、2 つの原子の核スピン量子数を各々独立に扱おうと実測スペクトルを満足する<sup>11</sup>。図 1 において、2 番の H が D に置換された  $HD^+$ -core  $H_5D^+$  では、 $HD^+$ -core の H 上の不對電子密度は  $H_2^+$ -core のそれと比べて 2.8% 上昇し、D 上では 3.6% 減少した。6 番の H が D である  $H_2^+$ -core  $H_5D^+$  では、1, 2 番の 2 つの H の不對電子密度の間に約 7% の差が現れた。5, 6 番が D の  $H_2^+$ -core  $H_4D_2^+$  や 1, 2, 5, 6 番が D の  $D_2^+$ -core  $H_2D_2^+$  では 1, 2 番の D 上の不對電子密度の差は 11% に及んだ。しかし、実験結果より 1 番と 2 番の原子上の不對電子密度がわかるのは  $HD^+$ -core  $H_5D^+$  のみで、それ以外の同位体種では実験結果から見出すことはできない。また、不對電子の偏りに伴う平均構造の変化も不明である。

黒崎らは  $H_2^+$ -core  $H_6^+$ ,  $H_2^+$ -core  $H_4D_2^+$ ,  $H_2^+$ -core  $H_5D^+$  について、それらに相当するゼロ点振動エネルギーを与えた後の Direct *ab initio* 分子動力学(MD)計算を行い、それらの平均構造と対応する超微細結合定数を求めた<sup>55</sup>。詳細は文献に譲るが、定性的には以下の結果が得られた。図 1 において 5, 6 番が D である  $H_2^+$ -core  $H_4D_2^+$  では、5, 6 番の D 原子と  $H_2^+$ -core との平均結合距離は減少し、逆に 3, 4 番の H 原子と  $H_2^+$ -core とのそれは増加した。 $H_2^+$ -core 上の比不對電子密度は 3, 4 番の  $H_2$  に近い 1 番の H 上で大きくなり、5, 6 番の  $D_2$  に近い 2 番の H 上で小さくなった。大まかには、H 上の不對電子密度は近傍の D 原子の数が少ないほど大きくなる傾向が認められた。また、MD 計算の時間発展における  $H_2^+$ -core  $H_4D_2^+$  の各原子の位置を投影すると、3, 4 番の H 原子の方が 5, 6 番の D 原子より広く分布している結

果が得られた。これは  $H_2$  と  $D_2$  のゼロ点振動エネルギー(ZPE)の差を直接反映した結果である。これらの結果より、 $H_2^+$ -core  $H_4D_2^+$  などにおいて観測された不對電子密度の偏りは、各  $H_6^+$  同位体の ZPE の差から生じるポテンシャルエネルギー曲面の非調和性のために、平均結合距離に差が生じ、その結果電子構造も非対称になって不對電子密度が偏ったと解釈される。このように大きな同位体効果が見出される実験系はあまり多くなく、著者らの実験結果は同位体効果の理論的取り扱いの発展に貢献できるものと考えている。

### $H_6^+$ の大歳差回転運動： 異方的超微細構造の解析<sup>56</sup>

$H_2^+$ -core  $H_6^+$  の ESR スペクトルは 4 本の ESR ピークで構成され(図 1a)、そのうちの 3 本 (310, 329, 350 mT 付近) は  $H_2^+$ -core が  $I_{ctr} = 1$  の核スピンにより、等方的超微細結合定数  $A_{ctr}^{iso} = 20.441$  mT の大きさで等強度の 3 本線に分裂したものである。図 3 に図 1a の低磁場側と高磁場側を拡大した  $H_2^+$ -core  $H_6^+$  の ESR スペクトルを示した。低磁場側のピークは上に凸、高磁場側のピークは下に凸になっている。これは典型的な一軸異方性の超微細結合定数を持ったラジカル種の線形である<sup>57</sup>。超微細構造の大きさ  $A$  は等方的( $A^{iso}$ )及び異方的( $A^{ani}$ )超微細結合定数の和として次式で表される<sup>57</sup>。

$$A = A^{iso} + A^{ani} (3\cos^2\theta - 1) \quad (1)$$

ここで、 $\theta$  は分子の主軸と外部磁場との角度であり、 $A^{iso} > 0$ ,  $A^{ani} > 0$  の場合、 $\theta = 0$  と  $\pi/2$  で  $A$  はそれぞれ最大 ( $A_{\parallel} = A^{iso} + 2A^{ani}$ ) ・最小値 ( $A_{\perp} = A^{iso} - A^{ani}$ ) を示す。無秩序配向した試料中において軸対称な不對電子軌道を持つ分子が静止している場合、 $|A_{\parallel}| > |A_{\perp}|$  であり、低磁場側のピークは下に凸、高磁場側は上に凸を示す。しかし、図 3 のスペクトルでは低磁場側が上に凸、高磁場側が下に凸と逆になっている。このことは  $|A_{\parallel}| <$

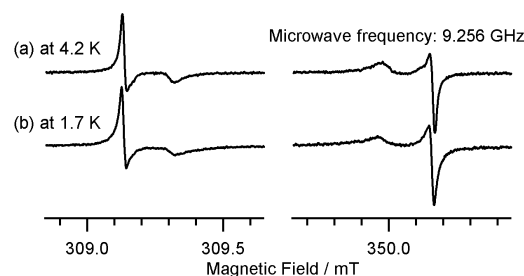


図 3  $\gamma$ 線照射した固体  $p-H_2$  の(a)4.2 K, (b)1.7 K における低磁場側, 高磁場側の ESR スペクトル

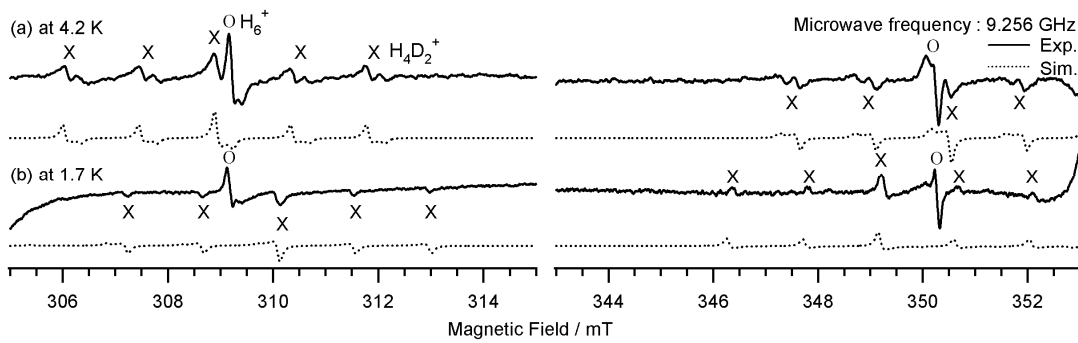


図4  $\gamma$ 線照射した固体  $p\text{-H}_2\text{O-D}_2$  (1 mol%)の(a)4.2 K, (b)1.7 Kにおける低磁場側, 高磁場側の ESR スペクトル(実線). 破線は  $\text{H}_2^+\text{-core H}_4\text{D}_2^+$ のシミュレーションスペクトル(cf. 表 2).

$|A_1|$ であることを意味し、式(1)において  $A^{\text{ani}}$  が負であることを示している。我々は、 $A^{\text{ani}}$  が負になることについて詳細に検討するため、4.2 K および 1.7 K で  $\text{H}_2^+\text{-core H}_6^+$  および  $\text{H}_2^+\text{-core H}_4\text{D}_2^+$  の ESR スペクトルを観測すると共に、分子軌道計算から得られる  $\text{H}_2^+\text{-core}$  の  $A_{\text{ctr}}^{\text{iso}}$  と  $A_{\text{ctr}}^{\text{ani}}$  の計算値と比較検討を行った。

図 3 より  $\text{H}_2^+\text{-core H}_6^+$  の場合は、4.2 および 1.7 K のどちらの温度でも  $A_{\text{ctr}}^{\text{iso}}$  と  $A_{\text{ctr}}^{\text{ani}}$  の値・符号ともに変化はなかった(表 2)。  $A_{\text{ctr}}^{\text{iso}}$  の実測値は計算値とよく一致した。しかし、異方項  $A_{\text{ctr}}^{\text{ani}}$  は実測値が  $-0.061$  mT と負であるのに対して計算値は  $+1.25$  mT であり、その符号・絶対値共に大きく異なった。図 4 に  $p\text{-H}_2\text{O-D}_2$  (1 mol%)中に生成した  $\text{H}_2^+\text{-core H}_4\text{D}_2^+$ の低磁場及び高磁場側のスペクトルを示した。 $\text{H}_2^+\text{-core H}_4\text{D}_2^+$ の場合、 $A_{\text{ctr}}^{\text{iso}}$ の平均値(20.63 mT)は 4.2 及び 1.7 K で変わりなく計算値とも良く一致している(表 2)。これに対し、異方項  $A_{\text{ctr}}^{\text{ani}}$  に基づく ESR 線形は両温度で大きな違いを見せた。4.2 K において、 $\text{H}_4\text{D}_2^+$ に由来する低磁場側の 5 本のピークは上に凸(高磁場側では下に凸)であり、 $A_{\text{ctr}}^{\text{ani}}$ の平均値は  $-0.12$  mT と符号は負で、その大きさは計算値の 1/10 であった。しかし、1.7 K での低磁場側のピークは下に凸(高磁場側では上に凸)となり、 $A_{\text{ctr}}^{\text{ani}}$ の平均値は  $+1.17$  mT と符号が正に逆転し、計算値( $+1.25$  mT)と近い値になった。

$A_{\text{ctr}}^{\text{ani}}$  の計算値は、真空中で静止している状態を仮定して得られた値である。静止している分子が自由に回転運動を始めた場合、 $A^{\text{ani}} \rightarrow 0$  となるがその符号が逆転することはない。従って、4.2 K で負であった  $A^{\text{ani}}$  が 1.7 K で正に逆転し、その大きさも計算値に近づいたことは、ある制限された回転状態から静止した状態へ変化したことを示唆している。この点についてももう少し詳しく解析する。

$\text{H}_2^+\text{-core H}_6^+$ の主軸が結晶軸に対して  $\theta$  の角度で傾いて歳差運動すると仮定しよう。この場合  $A_{\text{ctr}}^{\text{ani}}$  は

$$A_{\text{ctr}}^{\text{ani}} = A_0^{\text{ani}} (3\cos^2 \theta - 1) / 2 \quad (2)$$

で表される<sup>56</sup>。 $A_0^{\text{ani}}$ は静止した分子の ESR シグナルから求められる  $A_{\text{ctr}}^{\text{ani}}$  に相当するが、その値は不明なので計算値である 1.25 mT を用いることにする。 $\theta > 54.7^\circ$  で歳差運動する場合、 $A_{\text{ctr}}^{\text{ani}}$  と  $A_0^{\text{ani}}$  で符合が異なる。実験で求められた  $A_{\text{ctr}}^{\text{ani}}$  を用いて  $\theta$  を求めると、4.2 K では  $\text{H}_2^+\text{-core H}_6^+$  と  $\text{H}_2^+\text{-core H}_4\text{D}_2^+$  でそれぞれ  $57, 59^\circ$  となるのに対し、1.7 K の  $\text{H}_2^+\text{-core H}_4\text{D}_2^+$  では  $12^\circ$  となった(表 2)。従って、4.2 K では  $\text{H}_2^+\text{-core H}_6^+$  と  $\text{H}_2^+\text{-core H}_4\text{D}_2^+$  のどちらも、 $p\text{-H}_2$  結晶軸から約  $60^\circ$  傾いて歳差運動しているのに対し、1.7 K では  $\text{H}_2^+\text{-core H}_4\text{D}_2^+$  の回転はほぼ静止したものと見なすことができる。 $\text{H}_2^+\text{-core}$  の部分だけが歳差運動していても実験結果を説明できるが、計算によれば  $\text{H}_2^+\text{-core}$  と  $\text{side-on H}_2$  は 2.2 eV の共有結合をしており、4.2 K で  $\text{H}_2^+\text{-core}$  だけが回転する事はないと考えられる<sup>38</sup>。

図 5 に歪みのない  $p\text{-H}_2$  結晶の hcp 格子の置換型サイトに捕捉された  $\text{H}_2^+\text{-core H}_6^+$  が大歳差運動するモデルを示した。この置換型サイトの  $\text{H}_2^+\text{-core H}_6^+$  は、主軸が六方最密 (hcp) 格子の格子点から見て向かい合った三角

表 2  $\text{H}_6^+$  と  $\text{H}_4\text{D}_2^+$  の等方的・異方的超微細結合定数と式(2)から求めた  $\theta$

	T / K	$A_{\text{ctr}}^{\text{iso}}$ / mT	$A^{\text{ani}}$ / mT	$\theta$ / deg.
$\text{H}_6^+$	4.2	20.441	-0.061	57
	1.7	20.441	-0.061	57
$\text{H}_4\text{D}_2^+$	4.2	20.63	-0.12	59
	1.7	20.63	1.17	12
計算値		20.23	1.25	0

$\text{H}_4\text{D}_2^+$  の  $A_{\text{ctr}}^{\text{iso}}$  は、 $A_1^{\text{iso}}$  と  $A_2^{\text{iso}}$  の平均値を載せた。

と四角の面の重心を通る配置で最安定であり、結晶の *c* 軸に対する H<sub>2</sub><sup>+</sup>-core H<sub>6</sub><sup>+</sup>の主軸の傾きは 63° となる。この組み合わせは格子中に 6 組あり、それらのサイトを順に移動して *c* 軸周りを大歳差運動すると考えた。このモデルにおける歳差角  $\theta = 63^\circ$  の値は、実験と計算から求めた H<sub>2</sub><sup>+</sup>-core H<sub>6</sub><sup>+</sup>と H<sub>2</sub><sup>+</sup>-core H<sub>4</sub>D<sub>2</sub><sup>+</sup>の歳差角  $\theta = 57, 59^\circ$  と非常に近く、このモデルが妥当であることを示している。

1.7 K においては、H<sub>2</sub><sup>+</sup>-core H<sub>6</sub><sup>+</sup>は大歳差運動を続けるが、H<sub>4</sub>D<sub>2</sub><sup>+</sup>は歳差運動が止まる。H<sub>2</sub><sup>+</sup>-core H<sub>4</sub>D<sub>2</sub><sup>+</sup>では D<sub>2</sub> が端についているため、H<sub>6</sub><sup>+</sup>に比べて重心が偏り、慣性モーメントが大きいことが歳差運動を静止させる原因と思われる。ESR 分光法において静止していた分子が自由回転を始めて *A*<sup>ani</sup> が 0 になる例は多々あるが、符号が逆転する例は我々が知る限りでは初めてである。

### 固体パラ水素中における H<sub>6</sub><sup>+</sup>のホール移動拡散と水素分子同位体による H<sub>6</sub><sup>+</sup>と電子の捕捉

前節までは、固体パラ水素マトリクス中における H<sub>6</sub><sup>+</sup>とその同位体置換体の分光データに基づき、それらのイオンの構造やマトリクス中における回転運動について記述してきた。本節においてはそれらのイオンと、その対イオンである捕捉電子の固体水素中における化学反応についてこれまでに得られた知見を解説する。

固体中の捕捉電子の放射線化学研究においては、ガラス状態でアルコールを代表する極性の高い分子で構成される固体ほどその収率が高く、微結晶状態では殆どゼロであることが知られている<sup>58</sup>。ところが、我々は D<sub>2</sub>

や HD 等の水素分子同位体が数%入った 4.2 K の照射固体パラ水素結晶中で、電子が捕捉されることを見出した<sup>59</sup>。分子結晶中で捕捉電子が観測されること、その捕捉に水素分子同位体が関与していることは、我々の知る限り珍しい例と思われる。固体水素中の捕捉電子については、1985 年に Brooks らがプロトンビームを照射した固体 D<sub>2</sub> 中で、捕捉電子によってシタルクシフトした D<sub>2</sub> の赤外吸収スペクトルとして<sup>60</sup>、Collins らが固体 D<sub>2</sub>-T<sub>2</sub>(2%)中で ESR 観測した例が知られているが<sup>61</sup>、固体パラ水素を主体とする固体 p-H<sub>2</sub>-D<sub>2</sub> 中で捕捉電子を ESR 観測したのは我々が初めてであろう。図 6 に  $\gamma$  線照射した固体 p-H<sub>2</sub>, p-H<sub>2</sub>-o-D<sub>2</sub>(1, 8 mol%)中に生成した捕捉電子 e<sub>t</sub><sup>-</sup>の ESR スペクトル (331.4 mT; *g* = 2.0023) を示した。捕捉電子の収量は、D<sub>2</sub> の濃度の増加と共に増加した<sup>59</sup>。また、HD の場合にも同様の傾向が見られた。Collins 等の観測した捕捉電子の ESR スペクトルは D<sub>2</sub> が主体であるために線幅が広く D 原子のピークとも重なっているが、図 6 の捕捉電子のピークは線幅が狭く完全に他のピークと分離して観測できている。

不純物に電子が捕捉されている可能性について検討しよう。使用した HD のほうが D<sub>2</sub> より多くの不純物が入っている<sup>45, 46</sup>。不純物に電子が捕捉されるならば、p-H<sub>2</sub>-HD 試料中の捕捉電子の収量が多くなるはずである。捕捉電子の収量は p-H<sub>2</sub>-HD 試料中より p-H<sub>2</sub>-D<sub>2</sub> 試料中が多い。従って、捕捉電子の収量は不純物ではなく HD または D<sub>2</sub> の濃度に依存している。固体パラ水素中の HD または D<sub>2</sub> による電子の捕捉機構については、本節の後半で考察する。

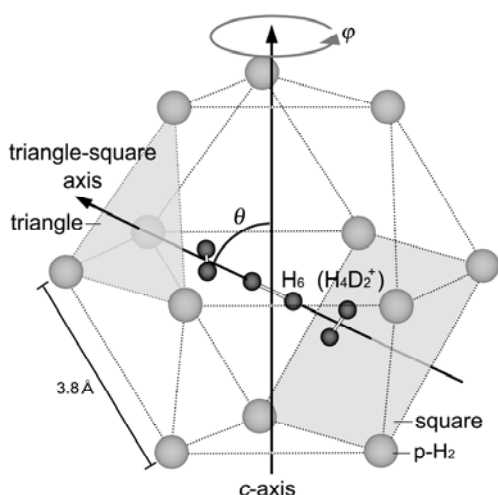


図 5 固体パラ水素結晶格子の置換型サイトに捕捉された H<sub>6</sub><sup>+</sup>の最安定サイト

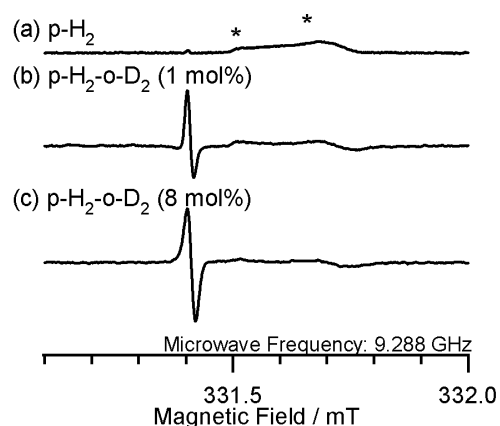


図 6  $\gamma$  線照射した固体(a) p-H<sub>2</sub>, (b) p-H<sub>2</sub>-o-D<sub>2</sub> (1 mol%), (c) p-H<sub>2</sub>-o-D<sub>2</sub> (8 mol%)中に生成した捕捉電子 ESR スペクトル(4.2 K)。\*印は石英セルによるピーク。

表 3. 照射固体 p-H<sub>2</sub>·o-D<sub>2</sub> に生成した H<sub>6</sub><sup>+</sup>, H<sub>4</sub>D<sub>2</sub><sup>+</sup>, H<sub>2</sub>D<sub>4</sub><sup>+</sup>, e<sub>t</sub><sup>-</sup> の相対収量

	H <sub>6</sub> <sup>+</sup>	H <sub>4</sub> D <sub>2</sub> <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> D <sub>4</sub> <sup>+</sup>	e <sub>t</sub> <sup>-</sup>
p-H <sub>2</sub>	1	-	-	~7
p-H <sub>2</sub> ·D <sub>2</sub> (1 mol%)	0.5	1.9	0.4	70
p-H <sub>2</sub> ·D <sub>2</sub> (8 mol%)	-	4 ± 1	5 ± 2	170

p-H<sub>2</sub> 中に生成した H<sub>6</sub><sup>+</sup> の収量を 1 とした. H<sub>2</sub>D<sub>4</sub><sup>+</sup> の収量は H<sub>2</sub><sup>+</sup>-core H<sub>2</sub>D<sub>4</sub><sup>+</sup> と D<sub>2</sub><sup>+</sup>-core H<sub>2</sub>D<sub>4</sub><sup>+</sup> の収量の和で示している.

表 4. 照射固体 p-H<sub>2</sub>·HD に生成した H<sub>6</sub><sup>+</sup>, H<sub>5</sub>D<sup>+</sup>, H<sub>4</sub>D<sub>2</sub><sup>+</sup>, e<sub>t</sub><sup>-</sup> の相対収量

	H <sub>6</sub> <sup>+</sup>	H <sub>5</sub> D <sup>+</sup>	H <sub>4</sub> D <sub>2</sub> <sup>+</sup>	e <sub>t</sub> <sup>-</sup>
p-H <sub>2</sub>	1	-	-	~7
p-H <sub>2</sub> ·HD (1 mol%)	0.6	1.2	0.2	20
p-H <sub>2</sub> ·HD (8 mol%)	-	1.7	0.9	70

p-H<sub>2</sub> 中に生成した H<sub>6</sub><sup>+</sup> の収量を 1 とした. H<sub>5</sub>D<sup>+</sup> の収量は H<sub>2</sub><sup>+</sup>-core H<sub>5</sub>D<sup>+</sup> と HD<sup>+</sup>-core H<sub>5</sub>D<sup>+</sup> の収量の和で示している.

表 3 に、p-H<sub>2</sub>·o-D<sub>2</sub> 中に生成した H<sub>6</sub><sup>+</sup> とその同位体置換体、e<sub>t</sub><sup>-</sup> の相対収量を載せた。H<sub>2</sub>D<sub>4</sub><sup>+</sup> の収量は H<sub>2</sub><sup>+</sup>-core H<sub>2</sub>D<sub>4</sub><sup>+</sup> と D<sub>2</sub><sup>+</sup>-core H<sub>2</sub>D<sub>4</sub><sup>+</sup> の収量の和で示している。簡単のため、これ以降“H<sub>2</sub>-core”の表記を省略し、必要に応じて付けることにする。o-D<sub>2</sub> 濃度が 1% の場合、p-H<sub>2</sub> と o-D<sub>2</sub> の濃度比に比例して H<sub>6</sub><sup>+</sup> と H<sub>4</sub>D<sub>2</sub><sup>+</sup> が生成するならば、H<sub>6</sub><sup>+</sup> の収量が H<sub>4</sub>D<sub>2</sub><sup>+</sup> のそれより遥かに多いはずであるが、実験では 1 : 4 と H<sub>4</sub>D<sub>2</sub><sup>+</sup> が優先して生成した。また、o-D<sub>2</sub> 濃度の増加に伴い H<sub>6</sub><sup>+</sup> の収量は減少し、H<sub>6</sub><sup>+</sup> 同位体置換体の収量が増加した。H<sub>6</sub><sup>+</sup> と H<sub>6</sub><sup>+</sup> 同位体置換体の総収量は o-D<sub>2</sub> 濃度の増加とともに増加し、p-H<sub>2</sub>·o-D<sub>2</sub>(8 mol%) では p-H<sub>2</sub> 中に比べて 9 倍となった。e<sub>t</sub><sup>-</sup> の収量も o-D<sub>2</sub> 濃度の増加に伴って増加し、p-H<sub>2</sub>·o-D<sub>2</sub>(8 mol%) では p-H<sub>2</sub> 中のそれに比べて 170 倍にもなった。HD 混合試料においても o-D<sub>2</sub> 混合試料と同様の傾向が認められたが、HD 混合による H<sub>6</sub><sup>+</sup> 同位体置換体と e<sub>t</sub><sup>-</sup> の収量の増加への寄与は o-D<sub>2</sub> ほど顕著ではなかった (表 4)。

次に、各試料中の H<sub>6</sub><sup>+</sup> の減衰挙動に注目する (図 7a)。p-H<sub>2</sub> 試料中の H<sub>6</sub><sup>+</sup> の半減期は約 120 min であるが、それは o-D<sub>2</sub> の濃度の増加と共に速くなり、p-H<sub>2</sub>·o-D<sub>2</sub> (1 mol%) 中でその半減期は約 30 min、p-H<sub>2</sub>·o-D<sub>2</sub> (8 mol%) 中ではそのピークすら観測できなかつた。H<sub>6</sub><sup>+</sup> の減衰速度が o-D<sub>2</sub> 濃度に大きく依存したのに対し、p-H<sub>2</sub>·o-D<sub>2</sub> (1 及び 8 mol%) 中の H<sub>4</sub>D<sub>2</sub><sup>+</sup> (図 7b)、H<sub>2</sub>D<sub>4</sub><sup>+</sup> (図 7c) のそれには顕著な違いが見られなかつた。e<sub>t</sub><sup>-</sup> の減衰速度は

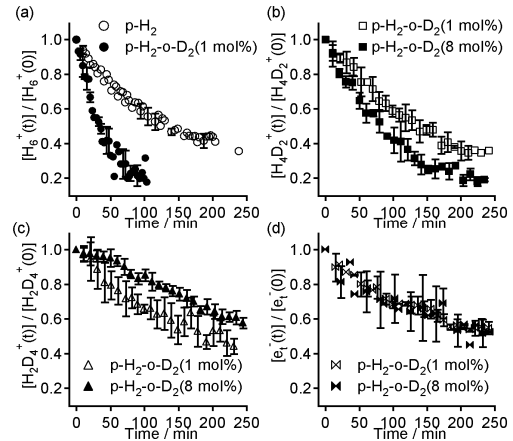


図 7 (a) 照射固体 p-H<sub>2</sub> 及び p-H<sub>2</sub>·o-D<sub>2</sub> (1 mol%) 中に生成した H<sub>6</sub><sup>+</sup> の 4.2 K における減衰挙動. 固体 p-H<sub>2</sub>·o-D<sub>2</sub> (1 mol%), 固体 p-H<sub>2</sub>·o-D<sub>2</sub> (8 mol%) 中に生成した (b) H<sub>4</sub>D<sub>2</sub><sup>+</sup>, (c) H<sub>2</sub>D<sub>4</sub><sup>+</sup>, (d) e<sub>t</sub><sup>-</sup> の 4.2 K における減衰挙動. 照射後 30 min 程度から ESR 測定を開始した.

o-D<sub>2</sub> 濃度に依存せず、H<sub>4</sub>D<sub>2</sub><sup>+</sup>, H<sub>2</sub>D<sub>4</sub><sup>+</sup> のそれと近かつた (図 7d)。

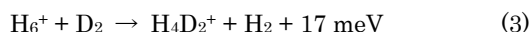
ここから表 3、4 および図 7 の結果について考察していこう。まず、捕捉電子(e<sub>t</sub><sup>-</sup>)の収量の水素分子同位体添加効果について考察する。e<sub>t</sub><sup>-</sup>の収量は水素分子同位体を添加するごとに増加し、またその増加量は HD より D<sub>2</sub> の場合の方が多く、水素分子同位体の種類と濃度に強く依存していることがわかる。固体パラ水素は hcp 構造の結晶であり、水素分子同位体を 1~8% 添加してもガラス状態にはならない。これまで知られている分子固体中の電子の捕捉はガラス固体中でのみ観測されており、この結果を説明できない。ここで、我々は水素分子同位体による新しい電子の捕捉機構を提案したい。

ある点電荷の電場中に二原子分子が存在する場合、二原子分子の回転・振動エネルギー準位はシュタルク効果を受けて変化する。回転量子数  $J=0$  の水素分子の近傍に点電荷がある場合、 $J=0$  の状態が  $J=2$  の状態とカップリングする。これによって  $J=0$  の球対称性が失われ、四極子モーメントや双極子モーメントが誘起される。Poll と Hunt は、点電荷と水素分子の間に働く双極子・四極子相互作用のエネルギーを計算した<sup>62</sup>。それによると、基底状態において e<sup>-</sup>-D<sub>2</sub> 間に働く双極子・四極子相互作用は、e<sup>-</sup>-H<sub>2</sub> 間のそれより 1.4 meV (0.6 meV) 大きくなる (5 Å の場合)。固体パラ水素中の捕捉電子は、それ自身のエネルギーを低下させるために周りの p-H<sub>2</sub> 格子を押しやってバブルとして存在しており<sup>60</sup>、捕捉電子



を単純な点電荷として取り扱うことは少々問題があるが、定性的には 4.2 K(0.4 meV)において照射固体パラ水素中に生じた電子が同位体水素分子との間に働く双極子・四極子相互作用によって水素分子同位体の近傍に捕捉されていることを説明できる。極性分子からなる多結晶を照射しても、 $e^-$ の収率は殆ど 0 であるが<sup>58</sup>、非極性分子固体結晶中での電子の捕捉に同位体分子が寄与することを見出したのは本研究が初めてであろう。

次に、 $H_6^+$ とその同位体の反応と収量に関して考察していく。捕捉電子と同様に、正の電荷を持った  $H_6^+$ とその同位体置換体である  $H_4D_2^+$ 、 $H_2D_4^+$ や  $H_5D^+$ などの総収量も水素分子同位体濃度増加とともに増加し(表 3、4)、同位体濃度が 1%であっても同位体置換体が優先的に生成した。同位体濃度増加に伴い  $H_6^+$ の減衰速度が速くなり、同位体置換体の収量が増加した。これらの結果を説明するモデルとして、我々は固体パラ水素中において  $H_6^+$ が  $D_2$ と同位体濃縮する反応を提案する(反応(3))。



$H_6^+$ は side-on  $H_2$ を  $D_2$ に置換して  $H_2^+$ -core  $H_4D_2^+$ になると、ゼロ点振動エネルギー分発熱となり、その大きさは熱エネルギーの 4.2 K(0.4 meV)より大きく(計算値)、逆反応は進行しないと考えられる。 $H_6^+$ と HD が同位体置換反応を起こして  $H_5D^+$ が生成する反応も、9 meV の発熱反応と計算された。

それでは反応(3)が進み、 $D_2$ の第一近接にある  $H_6^+$ が全て同位体置換されたとして、同位体置換体が優先的に生成する実験結果を表す事が出来るだろうか。 $H_6^+$ とその同位体置換体が水素分子同位体の濃度比で生成すると 97%が  $H_6^+$ である。固体パラ水素中の  $D_2$ 濃度が 1%で  $H_6^+$ が hcp 格子の置換型サイトに生成していると仮定した場合、その第一近接格子点に  $D_2$ が 1 つ以上存在する確率は 11.4%である。この場合、 $D_2$ の第一近接にある  $H_6^+$ の全てが同位体置換反応をしたとしても、同位体置換体の収量は残りの  $H_6^+$ のそれより少ない。しかし、実験結果は、同位体置換体の収量が  $H_6^+$ のそれより 4.6 倍も多い。この結果を満たすためには、 $H_6^+$ は近傍の  $H_2$ との間においてホール移動反応



を繰り返して固体パラ水素中を拡散し、水素分子同位体と遭遇して同位体濃縮反応(反応(3))していると考える

と矛盾なく説明できる。図 7b, c より、1, 8 mol%の  $o\text{-}D_2$ が含まれている試料中において、 $H_4D_2^+$ と  $H_2D_4^+$ の減衰速度は、 $H_6^+$ のそれより遥かに遅かった。反応(3)の右方向は発熱であるが、左方向は吸熱で、4.2 K(0.4 meV)において反応は進行しない。従って、 $D_2$ 濃度が低い場合には、 $H_4D_2^+$ や  $H_2D_4^+$ などが一度生成すると、同位体置換体はそれ以上拡散する事はないと考えられる。図 7b において、 $H_4D_2^+$ の減衰は  $o\text{-}D_2$ 濃度が 8%の場合の方が 1%の場合よりも僅かに速い。これは、 $o\text{-}D_2$ 濃度の高くなると、 $H_4D_2^+$ の生成した近傍にもう 1 つ  $D_2$ が存在する確率が高くなり、熱的により安定な  $H_2D_4^+$ へと同位体置換反応するためと考えられる。暗黒星雲中において、 $H_3^+$ が  $H_2D^+$ 等へと同位体濃縮することが知られているが<sup>63</sup>、 $H_6^+$ もそれと同様の反応をしていると言える。

$H_4D_2^+$ や  $H_2D_4^+$ などが一度生成すると、同位体置換体はそれ以上拡散しないと言ったが、それではそれらの収量が減衰して行くことをどう説明したらよいであろうか。 $H_4D_2^+$ 、 $H_2D_4^+$ 、 $H_5D^+$ の減衰速度は  $e^-$ のそれと近く、 $D_2$ や HD の濃度依存性が見られない(図 7d)。これらの事から、 $H_4D_2^+$ や  $H_5D^+$ などは  $e^-$ とジェミネート再結合していると考えられる<sup>64</sup>。水素分子同位体の濃度が上昇するとともに  $H_6^+$ とその同位体置換体の総収量が増加した事は、電子が同位体によって捕捉され、この再結合反応が妨げられたためであると考えられる。

照射固体パラ水素中に生成する捕捉電子・ $H_6^+$ およびその同位体の反応について見てきたが、電子は水素分子同位体との間に働く双極子・四極子相互作用によって捕捉され、 $H_6^+$ はホール移動後に水素分子同位体と反応して  $H_4D_2^+$ 、 $H_2D_4^+$ 、 $H_5D^+$ 等へと同位体濃縮し、電子と同じく水素分子同位体に捕捉されることがわかった。

## おわりに

ESR 分光法を用い固体パラ水素マトリクス中で  $H_6^+$ とその同位体置換体を新規に発見することができた。これらの収率は  $G = 10^{-3} \sim 10^{-4}$  程度であるが、Super Hyperfine 相互作用の極めて小さな高純度パラ水素を用いたからこそ発見できたと思われる。 $H_6^+$ に関する知見は約 20 年にわたって質量分析実験及び理論計算でしか得られていなかった。我々の実験より、 $H_6^+$ の不对電子構造とその顕著な同位体効果、4.2 K 以下における  $H_6^+$ の side-on  $H_2$ の回転、並びに  $H_6^+$ 分子全体の大歳差運動が明らかになったほか、固体パラ水素結晶中における  $H_6^+$ のホール移動拡散と同位体濃縮反応による拡散停止、水素分子同位体による電子の捕捉、 $H_6^+$ 及びその同位体

置換体との再結合反応まで明らかにすることができた。これらの発見は、50年以上にも及ぶ照射水素中の水素イオン種の研究において大きな進歩であると自負している。地上実験での赤外分光の成功によって暗黒星雲中の  $\text{H}_3^+$  の電波天文学が発展し、 $\text{H}_3^+$  が宇宙で最も大量に存在する分子イオンであることが確立したが、今回、我々が  $\text{H}_6^+$  とその同位体の構造を明らかにしたことにより、宇宙空間にどれくらいそれらが存在するのかわかる日もそう遠くはないであろう。

照射固体水素中の活性種は  $\text{H}_6^+$  だけではなく  $\text{H}$ ,  $\text{H}^-$ ,  $\text{e}^-$ ,  $\text{H}_3^+$  など多岐にわたるほか、 $\text{o-H}_2$  や  $\text{HD}$ ,  $\text{D}_2$  の存在はこれらの反応機構に大きな影響を与えると予想される。我々はまだ固体水素中の放射線化学の一部を明らかにしただけであり、複雑に絡み合ったこれらの問題を1つ1つ解決して固体水素の放射線化学を確立していきたい。また、我々の見出してきたことが水素に関わる多くの研究分野の発展に繋がれば望外の喜びである。

謝 辞 本稿で紹介した一連の研究成果のうち、ESR スペクトル並びに種々のデータ解析に関して日本原子力研究開発機構の熊田高之博士に多大なご指導・ご協力を頂いた。

## 参考文献

- 1) I. F. Silvera, *Rev. Mod. Phys.*, **52**, 393-452 (1980).
- 2) J. V. Kranendonk, *Solid Hydrogen*, Plenum, New York, 1983.
- 3) T. Miyazaki, S. Kitamura, H. Morikita and K. Fueki, *J. Phys. Chem.*, **96**, 10331-10334 (1992).
- 4) T. Miyazaki, *Chem. Phys. Lett.*, **176**, 99-102 (1991).
- 5) T. Miyazaki, N. Iwata, K. P. Lee and K. Fueki, *J. Phys. Chem.*, **93**, 3352-3355 (1989).
- 6) K. P. Lee, T. Miyazaki, K. Fueki and K. Gotoh, *J. Phys. Chem.*, **91**, 180-182 (1987).
- 7) T. Miyazaki and K. P. Lee, *J. Phys. Chem.*, **90**, 400-402 (1986).
- 8) G. C. Hancock, C. A. Mead, D. G. Truhlar and A. J. C. Varandas, *J. Chem. Phys.*, **91**, 3492-3503 (1989).
- 9) T. Takayanagi and S. Sato, *J. Chem. Phys.*, **92**, 2862-2868 (1990).
- 10) T. Miyazaki, (Ed.), *Atom Tunneling Phenomena in Physics, Chemistry and Biology*, Springer, 2004.
- 11) J. Kumagai, H. Inagaki, S. Kariya, T. Ushida, Y. Shimizu and T. Kumada, *J. Chem. Phys.*, **127**, 024505 (2007).
- 12) T. Kumada, *Phys. Rev. B*, **68**, 052301 (2003).
- 13) J. J. Thomson, *Philos. Mag.*, **24**, 209 (1912).
- 14) T. Oka, *Phys. Rev. Lett.*, **45**, 531-534 (1980).
- 15) T. R. Geballe and T. Oka, *Science*, **312**, 1610-1612 (2006).
- 16) B. J. McCall and T. Oka, *Science*, **287**, 1941-1942 (2000).
- 17) B. J. McCall, T. R. Geballe, K. H. Hinkle and T. Oka, *Science*, **279**, 1910-1913 (1998).
- 18) L. Kao, T. Oka, S. Miller and J. Tennyson, *Astrophys. J. Suppl. Series*, **77**, 317-329 (1991).
- 19) T. Momose and T. Oka, *J. Temp. Phys.*, **139**, 515-522 (2005).
- 20) C. M. Lindsay, T. Oka and T. Momose, *J. Mol. Spect.*, **218**, 131-133 (2003).
- 21) B. J. McCall, A. J. Huneycutt, R. J. Saykally, C. M. Lindsay, T. Oka, M. Fushitani, Y. Miyamoto and T. Momose, *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 1350-1352 (2003).
- 22) T. Momose, C. M. Lindsay, Y. Zhang and T. Oka, *Phys. Rev. Lett.*, **86**, 4795-4798 (2001).
- 23) T. Momose, Y. Zhang and T. Oka, *Physica B*, **284**, 387-388 (2000).
- 24) Y. Zhang, T. J. Byers, M. C. Chan, T. Momose, K. E. Kerr, D. P. Weliky and T. Oka, *Phys. Rev. B*, **58**, 218-233 (1998).
- 25) R. M. Dickson, T. Momose, T. J. Byers and T. Oka, *Phys. Rev. B*, **57**, 941-949 (1998).
- 26) T. Momose, M. Miki, T. Wakabayashi, T. Shida, M. C. Chan, S. S. Lee and T. Oka, *J. Chem. Phys.*, **107**, 7707-7716 (1997).
- 27) D. P. Weliky, K. E. Kerr, T. J. Byers, Y. Zhang, T. Momose and T. Oka, *J. Chem. Phys.*, **105**, 4461-4481 (1996).
- 28) D. P. Weliky, T. J. Byers, K. E. Kerr, T. Momose, R. M. Dickson and T. Oka, *Appl. Phys. B*, **59**, 265-281 (1994).
- 29) T. Momose, K. E. Kerr, D. P. Weliky, C. M. Gabrys, R. M. Dickson and T. Oka, *J. Chem. Phys.*, **100**, 7840-7843 (1994).
- 30) T. Momose, D. P. Weliky and T. Oka, *J. Mol. Spect.*, **153**, 760-761 (1992).
- 31) N. J. Kirchner and M. T. Bowers, *J. Phys. Chem.*, **91**, 2573-2582 (1987).
- 32) N. J. Kirchner and M. T. Bowers, *J. Chem. Phys.*, **86**, 1301-1310 (1987).
- 33) T. Oka, (Ed.), *Molecular Ions: Spectroscopy, Structure, and Chemistry*, North - Holland, Amsterdam, 1983.
- 34) T. Fiegele, G. Hanel, O. Echt, A. Stamatovic, P. Scheier and T. D. Mark, *J. Phys. B*, **37**, 4167-4175 (2004).
- 35) S. Jaksch, *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **129**, 224306 (2008).
- 36) J. A. Montgomery and H. H. Michels, *J. Chem. Phys.*, **87**, 771-773 (1987).
- 37) Y. Kurosaki and T. Takayanagi, *J. Chem. Phys.*, **109**, 4327-4334 (1998).
- 38) Y. Kurosaki and T. Takayanagi, *Chem. Phys. Lett.*, **293**, 59-64 (1998).
- 39) T. Miyazaki, K. Yamamoto and Y. Aratono, *Chem. Phys. Lett.*, **232**, 229-231 (1995).
- 40) M. C. R. Symons, *Chem. Phys. Lett.*, **247**, 607-610 (1995).

- 41) T. Kumada, H. Inagaki, T. Nagasawa, Y. Aratono and T. Miyazaki, *Chem. Phys. Lett.*, **251**, 219-222 (1996).
- 42) J. Kumagai, M. Hanabusa, H. Inagaki and S. Kariya, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **6**, 4363-4368 (2004).
- 43) T. Kumada, H. Tachikawa and T. Takayanagi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **7**, 776-784 (2005).
- 44) J. Kumagai, H. Inagaki, S. Kariya, T. Ushida, Y. Shimizu and T. Kumada, *J. Chem. Phys.*, **127**, 024505 (2007).
- 45) Deuterium (Isotec Inc.): 化学純度: 99.999%; Ar / O<sub>2</sub> = 1 ppm; N<sub>2</sub> = 1 ppm; CO<sub>2</sub> < 1 ppm; CO < 1 ppm; THC (CH<sub>4</sub>+C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) < 1 ppm (同等製品の試験成績書).
- 46) Deuterium hydride (Isotec Inc.): 化学純度: 99.6%; Ar / O<sub>2</sub> = 0.35%; N<sub>2</sub> = 200 ppm; CO<sub>2</sub> < 15 ppm; CO < 15 ppm; THC < 50 ppm (同等製品の試験成績書).
- 47) G. W. T. M. J. Frisch et al., Gaussian 03, Revision C.02, Gaussian, Inc, Wallingford, 2004.
- 48) G. Breit and I. I. Rabi, *Phys. Rev.*, **38**, 2082 (1931).
- 49) R. Angstl, *Chem. Phys.*, **132**, 435-442 (1989).
- 50) R. McWeeny, *Methods of Molecular Quantum Mechanics (Theoretical Chemistry)*, Academic Press, London, 1992.
- 51) G. H. Lushington, P. J. Bruna and F. Grein, *Int. J. Quantum Chem.*, **63**, 511-521 (1997).
- 52) F. Neese, *J. Chem. Phys.*, **115**, 11080-11096 (2001).
- 53) H. U. Suter, B. Engels and S. Lunell, *Adv. Quantum Chem.*, **40**, 133-142 (2001).
- 54) A. Kakizaki, T. Takayanagi and M. Shiga, *Chem. Phys. Lett.*, **449**, 28-32 (2007).
- 55) Y. Kurosaki, Y. Shimizu and J. Kumagai, *Chem. Phys. Lett.*, **455**, 59-63 (2008).
- 56) Y. Shimizu, T. Kumada and J. Kumagai, *J. Mag. Res.*, **194**, 76-80 (2008).
- 57) 桑田敬治, 伊藤公一, 電子スピン共鳴入門, 南江堂, 1980.
- 58) Y. Tabata, Y. Ito and S. Tagawa, (Eds.), *CRC Handbook of Radiation Chemistry*, CRC press, Boca Raton, Ann Arbor, Boston, 1991.
- 59) T. Kumada, S. Mori, J. Kumagai, Y. Aratono and T. Miyazaki, *J. Phys. Chem. A*, **103**, 8966-8968 (1999).
- 60) R. L. Brooks, S. K. Bose, J. L. Hunt, J. R. Macdonald, J. D. Poll and J. C. Waddington, *Phys. Rev. B*, **32**, 2478-2488 (1985).
- 61) G. W. Collins, P. C. Souers, F. Magnotta, E. R. Mapoles and J. R. Gaines, *Phys. Rev. B*, **53**, 8143-8144 (1996).
- 62) J. D. Poll and J. L. Hunt, *Can. J. Phys.*, **63**, 84-93 (1985).
- 63) W. D. Watson, *Rev. Mod. Phys.*, **48**, 513-552 (1976).
- 64) H. Scher and S. Rackovsky, *J. Chem. Phys.*, **81**, 1994-2009 (1984).

< 著者の略歴 >

清水裕太: 平成 20 年名古屋大学大学院工学研究科博士前期課程修了、同年 4 月名古屋大学大学院工学研究科博士後期課程進学。専門: 物理化学。趣味等: 酒・合唱・音楽鑑賞・スキー。

熊谷 純: 平成 7 年北海道大学大学院工学研究科博士後期課程単位修得退学、同年 5 月より米国ヒューストン大学化学科博士研究員、平成 9 年日本原子力研究所先端基礎研究センター博士研究員、平成 10 年名古屋大学大学院工学研究科助手、平成 13 年同講師、平成 16 年同助教授、平成 19 年より現職(名古屋大学大学院工学研究科・准教授)、博士(工学)。専門: 放射線化学・放射線生物学・ESR 分光。趣味等: 酒・合唱・音楽鑑賞・ダイエット。