

■ 極低温、量子固体水素の化学の誕生

— たかが水素、されど水素、量子固体の油田に立つ —

原子トンネル反応グループ；名古屋大学工学研究科 ■ 宮崎 哲郎 ■

Chemistry of Quantum Solid Hydrogen at Very Low Temperature

Tetsuo MIYAZAKI

Research Group for Atom Tunneling Reaction, JAERI; School of Engineering, Nagoya University

Tunneling reactions of hydrogen atoms and hydrogen anions in solid hydrogen are shortly reviewed. High resolution ESR by use of solid parahydrogen and the pressure effect on reactions in solid hydrogen are pointed out.

1 はじめに

固体水素 (H_2) は最も単純な固体であり、これまで化学の視点からは全く興味のない物質と思われていた。しかし、宇宙ロケットの燃料は液体水素であり、自動車のクリーンな燃料として水素が考えられており、さらに将来の核融合の燃料は水素であることを考えると、21世紀は水素が支えるかも知れない。Miyazaki が約20年前に化学的視点に立って固体水素を取り上げた時は、世界中でこの視点に立った固体水素の研究者は誰一人居なかった。しかし、研究を始めると新発見や新現象が続出し、人跡未踏の密林で稀少な動物や昆虫を探している気分になった。固体水素の面白い特色は、第1に量子固体であるため、トンネル反応等の量子力学的現象が現れ易い。第2に単純な系なので、現象の本質がそのまま実験結果として観測出来る。

固体水素を取り上げる契機となった研究は、固相炭化水素の放射線分解である。1970年頃、Miyazaki は77K 固相ネオペンタンにアルカンを溶質として添加して γ 線照射すると、ネオペンタンの分解で生成した H 原子が低温で溶質と高選択的に反応することを発見した。この現象は、従来の化学反応論では説明出来ず、本質的に新しいことを含んでいると考えた。これを解明するために、解析が可能な単純固体で H 原子が ESR に

より直接観測出来る系として固体水素を取り上げた。まさに固体水素がトンネル反応の本質を解明する鍵となった。

2 原子トンネル反応の制御因子

これまでの考えによると、化学反応は反応物がまわりからエネルギーを貰い活性化状態の障壁を越えて起こる (図1)。温度が低くなると障壁を越えることが難しくなり、4 K では反応時間は 10^{500} 年かかるはずである。Miyazaki 等は極低温 (4 K 付近) で固体水素 (HD)

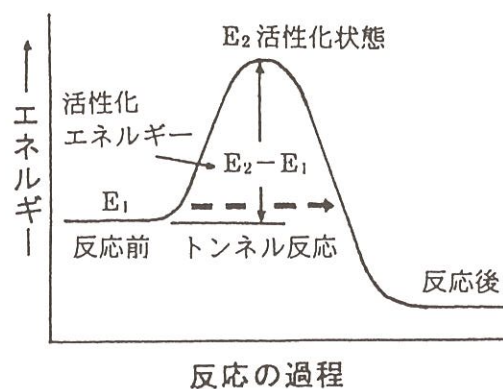


図1 化学反応のエネルギー状態

を γ 線照射すると、H と D 原子が生成し、D 原子は数時間で HD 分子と反応して H 原子を生じることを見出した (反応 (1))。



この反応は 4 K 以下では見掛けの活性化エネルギーが零であること、30,000 倍以上の同位体効果が見られること。簡単な理論計算も踏まえて、これが原子の波動性に基づくトンネル効果によって活性化状態の障壁を透過して起こる反応 (トンネル反応) であると発表した (図の点線)。直ちに、Prof. Sato と Dr. Takayanagi (東工大) が厳密な理論計算を行い、続いて Prof. Truhlar 等 (アメリカ) も理論計算を行い、実験結果と比較した結果、これがトンネル反応であることが決定的となった。水素原子-水素分子反応は最も基本的な反応であり、この反応におけるトンネル効果については Prof. Eyring (アメリカ) が絶対反応速度論を構築した時に示唆して以来の歴史的課題であったが、ここに明確な回答が得られた。

原研の本研究プロジェクトでは、トンネル反応の制御因子を解明しようと試みた。この課題は国際的にも誰も手がけておらず、トンネル反応の密林を地図もなく分け入った。幸い Miyazaki (化学) と Dr. Kumada (物理学) のコンビは、出身分野が違っており両分野の立場からこの課題を攻略することが出来た。さらに様々な副産物も収穫し、国内外の理論家も我々の実験結果を議論してくれたので、固体水素の化学は飛躍的に豊かなものになった。

図 2 に固体 HD 中でのトンネル反応 (1) の速度定数の温度依存性を示す。5 K 以上で、トンネル反応は速くなり、見掛けの活性化エネルギーは 95 K である。この値は固体水素中での空孔の移動 (または生成) のエネルギー (80 - 100 K) に一致する。このことから固体水素中で H (D) 原子の周囲の格子は歪んでおり、トンネル反応と共に歪みも移動するため僅かの熱エネルギー (95 K \approx 200 cal mol⁻¹) がトンネル反応を加速させると考えた。最近、Prof. Trakhtenberg 等 (ロシア) がこの温度依存性を理論的に検討した。実際、H 原子の電子・核二重共鳴や電子スピンエコーのシグナルを測定・解析した結果、H 原子の周囲の格子は H 原子の存在により 0.26 nm から 0.36 nm にまで拡張し、大きく歪んでいることがわかった。

H₂ には核スピンの 0 のパラ H₂ (p-H₂) と 1 のオルト

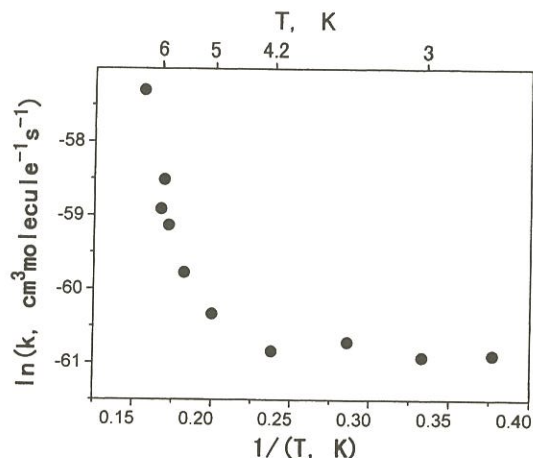


図 2 X 線照射後、固体 HD 中における D+HD \rightarrow D₂+H トンネル反応の速度定数の温度依存性

H₂ (o-H₂) がある。固体 p-H₂ 中において、H + p-H₂ \rightarrow p-H₂ + H トンネル反応の速度定数を求めると 110 cm³ mol⁻¹ s⁻¹ となった。この固体に o-H₂ を添加するとトンネル反応の速度は 1/5 にまで減少する。図 3 に結晶中のトンネル反応の概念図を示す。固体 p-H₂ 中における H 原子の周囲のポテンシャルは規則的であり、トンネル反応に伴うポテンシャルの移動は容易であり、反応は速く起こる。しかし、o-H₂ が存在するとポテンシャルが乱れ、この乱れの移動を伴うトンネル反応は遅

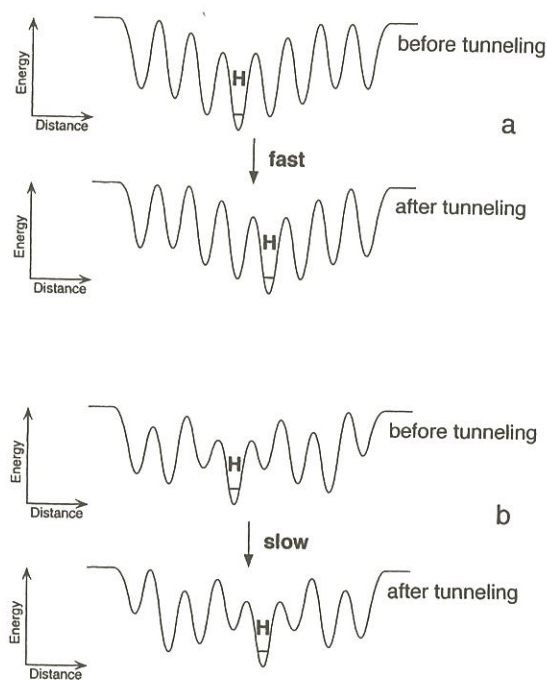


図 3 固体 p-H₂ 中の H+H₂ トンネル反応において、H 原子の周辺のエネルギーを示す概念図。a、純粋な p-H₂ 固体。b、不純物 (o-H₂) を含む p-H₂ 固体。

くなる。o-H₂の存在によるエネルギーの変化は2 cal mol⁻¹ (~1 K) 程度であり、これは、従来の化学反応を制御する際のエネルギーの1/1000程度である。極めて僅かな相互作用で極低温トンネル反応は制御出来るという驚くべき結果である。

3 固体 p-H₂を用いた超高分解 ESR

p-H₂分子の核磁気モーメントはゼロであり、これを媒体に用いると高分解 ESR が可能かも知れないと考えた。固体 p-H₂中に CH₃I や C₂H₅I を添加し、光分解によって、CH₃や C₂H₅を作ると、見事に高感度・高分解 ESR スペクトルが得られ、固体 p-H₂を用いた新しい ESR 測定法を考案した。最近、Dr. Kumada 等は超高純度 p-H₂を用いるとさらに分解能は向上し、凝縮系では世界最高とも言える超高分解 ESR 測定に成功した。その結果、C₂H₅ラジカルでは C-C 結合のまわりのトンネル回転を明確に観測することが出来た。

4 H₂⁻アニオンおよび電子バブルの発見とトンネル反応

固体 p-H₂を γ 線照射したところ、これまで見たこともない2本の ESR シグナルが観測された。実験しながら Prof. Symons (英国) との Fax による討論などを経て、これは o-H₂⁻ と p-H₂⁻ アニオンであるとの結論に達した。従来の考えでは、H₂⁻ アニオンは不安定で存在しないとされて来た。しかし、p-H₂固体を用いた高感度・高分解 ESR 法を用いたので、極少量生成した H₂⁻ アニオンを初めて捕らえることに成功した。H₂⁻ アニオンの発見は他の研究者の関心を引き、Prof. Ichikawa (北大工) による固体水素中の H₂⁻ アニオンの安定性に関する理論計算や Prof. Bruna 等 (カナダ) の H₂⁻ アニオンの ESR スペクトルについての理論計算を引き起こした。

固体 p-H₂中の H₂⁻ アニオンは極低温に放置すると徐々に減衰する。この機構



は、H₂⁻ がトンネル電子移動反応 (2) を繰り返して拡散し、不純物として少量存在している HD のところで反応 (3) によって電子バブルになる。従って、H₂⁻

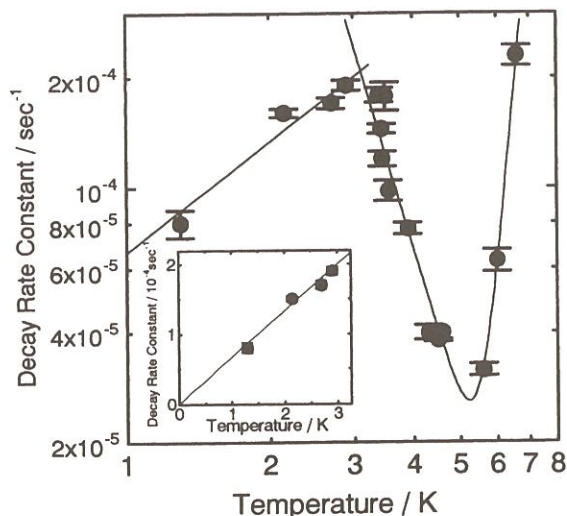


図4 X線照射固体 p-H₂ 中における H₂⁻ アニオンの減衰速度定数の温度依存性

の減衰速度はトンネル電子移動反応の速度に対応している。速度定数の摩訶不思議な温度依存性を図4に示す。6.6–5 Kでは温度の低下と共に速度は遅くなり、通常の熱的拡散を示す。しかし、5–3 Kの間では温度の低下と共にトンネル反応 (2) の速度が逆に増大する。トンネル反応の逆温度依存性は、これが初めての観測である。低温になる程、フォノンによる散乱が少なくなるため、トンネル反応が速くなる。3 K以下になると、不純物 o-H₂によるトンネル反応を妨げる効果が顕著になり、温度の低下と共にトンネル反応が遅くなる。実際、o-H₂の濃度を増加させると反応 (2) は止まり、H₂⁻は減衰しなくなる。

5 固相反応に対する圧力効果

固体水素は量子固体のため圧力を加えると体積が縮小するという特異的性質を持っている。その圧縮率は通常の固体の100倍もあるので、圧力効果を見るためには最適の物質である。Dr. Shevtsov と Dr. Kumada 等は、極低温で220気圧まで加圧出来る極低温高压 ESR 法を完成させた。固体 H₂に220気圧加えると、H原子どうしの再結合反応の速度が1/1000に減少した。これは固相反応における圧力効果を観測した初めての例である。

6 おわりに

これまでに固体水素に関連した論文を40編発表し、我々の観測結果に関連した理論研究の論文が国内外の7グループから10編発表され、固体水素の化学が新しい領域として誕生した。1999年には第3回低温化学国

際会議を主催し、海外から38名が参加し大好評であった。固体水素に関連した発表は17件あり、多面的に研究が展開されている。

なお、本グループではトンネル反応を様々な分野の問題に展開する研究も行った。Dr. Aratono 等の核融合燃料であるトリチウムの極低温トンネル反応、Dr. Takayanagi 等の化学反応についての多数の理論的研究、特にファン・デル・ワールス相互作用によるトンネル反応の制御、Dr. Komaguchi (現、広大工) 等の極低温における $H \cdots H_2$ ファン・デル・ワールス会合

体の観測、Dr. Kurosaki (現、原研関西研) 等の H_2 分子の波動性によるトンネル脱離反応の理論的研究、Dr. Kumagai (現、名大工) 等の生体系における長寿命ラジカルの生物効果とトンネル反応など、多数の興味深い成果があったが、紙面の制約からすべて省略した。関係者にはこのことをおわび致します。

最後に、本研究プロジェクトを立ち上げて下さった伊達宗行先生および運営面で暖かい御支援をして下さった先端基礎研究センターのスタッフの方々に深く感謝致します。