

# ■ 固体水素中に捕捉された $\text{H}_2^-$ アニオン

原子トンネル反応研究グループ ■熊田 高之■

## $\text{H}_2^-$ anions Trapped in a Solid Matrix

Takayuki KUMADA

Research Group for Atomic Tunneling Reactions

High resolution ESR spectroscopy by use of quantum solid parahydrogen has been applied to the observation of radiation produced radicals. When solid parahydrogen is irradiated with  $\gamma$ -rays at 4.2 K, ESR spectrum of  $\text{H}_2^-$  anions which consists of quartet lines with hyperfine splitting constant of 203 G is observed. The spectrum shows that the anions are composed of para- $\text{H}_2^-$  (25%) and ortho- $\text{H}_2^-$  (75%), though the concentration of para- $\text{H}_2$  in the matrix exceeds 95%. Moreover, it is observed that para- $\text{H}_2^-$  anions decay faster than ortho- $\text{H}_2^-$  anions upon storage of the irradiated samples at 4.2 K. These results are ascribed to para $\rightarrow$ ortho conversion of  $\text{H}_2^-$  anions.

### 1. パラ水素を用いた高感度 ESR

固体水素は、最もシンプルでかつ基本的な分子性結晶である。また、分子の質量が小さく、分子間引力が弱いため、量子力学的零点振動の振幅が平均分子間距離の 18% にも及ぶ量子固体としても知られている。そのため、固体水素中の分子は、他の固体中に比べ周囲の結晶場からの影響が非常に小さい。例えば、気相中における各水素分子の振動や、自由回転などといった量子状態も、この固体水素中においてはほぼ保存されている<sup>1),2)</sup>。我々のグループでは、この固体水素を用いて、気相、液相中では不安定なラジカル種を、マトリックス単離することにより安定化させ、ESR の測定に用いてきた。しかしながら、この系ではマトリックスの核スピンと、ラジカルの電子スピンとの相互作用により、ESR スペクトルはブロードニングをおこし、このことが、固体水素中における ESR 測定における、実質的な感度低下の要因となっていた。そこで我々は、新たにふつうの水素から核磁気モーメント

を持つオルソ水素を除き、それを持たないパラ水素のみを精製した上で、マトリックスとして用いることにより、このパラ水素中にトラップされたラジカルのスペクトルが尖鋭化し、高感度の ESR スペクトルを得ることができることを見出した<sup>3)</sup>。

### 2. $\text{H}_2^-$ アニオンの観測

この 4 K 固体パラ水素中に  $\gamma$  線または X 線を照射した時、図 1 に示す B1 から B4 の 4 本の ESR スペクトルが得られた<sup>4)</sup>。超微細相互作用の 2 次の項まで取り込んだ共鳴条件式は、核スピン量子数  $I$ 、核スピン磁気量子数  $I_z$  及び超微細相互作用定数  $A$  を用いて、

$$h\nu = g\mu_B \left[ H_0 + AI_z + \frac{A^2}{2H_0} \{ I(I+1) - I_z^2 \} \right]$$

と表される。ここで  $g$  は ESR の  $g$  因子、 $\mu_B$  はボーア磁子、 $H_0$  は外部磁場を示す。これよりこのスペクトル

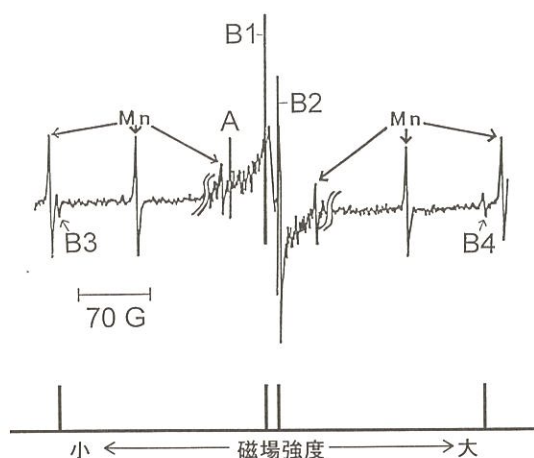


図1 H<sub>2</sub><sup>-</sup>アニオンのESRスペクトル。下のスティックダイアグラムはg=2.003, I=0, 1, A=203 Gとした場合のもの。図中の“Mn”で示された信号は、磁場校正用標準サンプルのもの。

ルは、g=2.003, I=0, 1, A=203 Gの値を持つラジカル種であることがわかった。その時のスティックダイアグラムを図1下に示す。B1とB2の分裂幅は、共鳴条件式の2次項から求まる。スペクトル同定の詳細は、紙面の都合上文献に譲るが<sup>4)</sup>、Aが非常に大きく、H原子上のみに不対電子が存在すると思われること、また、H<sub>2</sub><sup>+</sup>カチオンにおいては、A=334 Gと厳密な計算によって求められており<sup>5)</sup>、今回求めた値と大きく離れていることなどが、H<sub>2</sub><sup>-</sup>アニオンに同定した主な根拠である。ちなみに、信号強度から求めたH<sub>2</sub><sup>-</sup>アニオンの濃度は、約10<sup>-12</sup>mol/cm<sup>3</sup>であり、同様に放射線分解によって生成したH原子の濃度が約10<sup>-7</sup>mol/cm<sup>3</sup>、固体中のH<sub>2</sub>分子密度が約10<sup>-1</sup>mol/cm<sup>3</sup>である。このような極微量のラジカル種が観測できたのは、パラH<sub>2</sub>マトリックスを用いた高分解能ESRによるところが大きい。これを一般のH<sub>2</sub>を用いても、前述したような周囲のH<sub>2</sub>分子の核スピンの電子スピンの相互作用による線形の広がりによって、スペクトルは観測できない。

### 3. H<sub>2</sub><sup>-</sup>アニオン発見の意義

つぎに、このH<sub>2</sub><sup>-</sup>アニオン発見の意義について触れる。

第1に、化学的な面からみて、このように安定に存在するH<sub>2</sub><sup>-</sup>アニオンを観測したのは、今回が初めてであり、また非常に基本的な系であることから、理論的な観点からも大いに興味を持たれる。

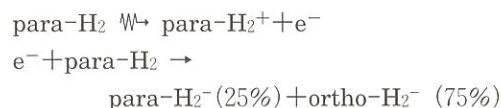
第2に、放射線照射された固体水素系において、カチオン種については、多くの論文に報告されている一

方で、アニオン種に関しては、あまり研究が進んでおらず、electron-bubbleと予想される赤外吸収の信号が報告されているのみであった<sup>2)</sup>。今回の固体水素中のH<sub>2</sub><sup>-</sup>アニオンの観測は、これらの研究に一石を投じるものである。

第3に、H<sub>2</sub>分子ではほぼ禁制であるオルソ→パラ遷移が、このH<sub>2</sub><sup>-</sup>アニオンにおいては比較的頻度よく起きていること、また低温における遷移の方向が、H<sub>2</sub>分子の時と反対に、パラからオルソへ起きていることが確認された。次の章にその詳細を記す。

### 4. H<sub>2</sub><sup>-</sup>アニオン中におけるオルソ→パラ変換

図1に示したB1からB4のH<sub>2</sub><sup>-</sup>スペクトルは、それぞれH<sub>2</sub><sup>-</sup>の核スピン(I)とその磁場方向成分(I<sub>z</sub>)が、|I=1, I<sub>z</sub>=1>, |1, 0>, |0, 0>, |1, -1>に対応している。B1とB2の信号強度がほぼ等しいこと、またB3及びB4のスペクトルはブロードニングを起こしているものの、これらとB1の信号強度が等しいことがわかっている。このことから、B1, B3及びB4に対応するI=1のオルソH<sub>2</sub><sup>-</sup>と、B2に対応するI=0のパラH<sub>2</sub><sup>-</sup>の生成比が、約1:3であることがわかる。このことはマトリックスであるパラH<sub>2</sub>分子からH<sub>2</sub><sup>-</sup>アニオンが生成される過程においてパラ→オルソ変換がおきていることを示唆する。



また図2に示すように、照射後のH<sub>2</sub><sup>-</sup>アニオンの減衰過程において、B1で代表されるオルソH<sub>2</sub><sup>-</sup>に比べ、B2で示されるパラH<sub>2</sub><sup>-</sup>の減衰が、僅かながら早いことがわかる。図3は、図2のデータから、全体のH<sub>2</sub><sup>-</sup>に対するオルソH<sub>2</sub><sup>-</sup>、パラH<sub>2</sub><sup>-</sup>の生成量の比をプロットしたものであるが、明らかに照射後、パラH<sub>2</sub><sup>-</sup>からオルソH<sub>2</sub><sup>-</sup>への変換が起きていることがわかる。ところがこれとは反対に、4 K付近において、H<sub>2</sub>分子はエネルギー的に高い状態にあるオルソH<sub>2</sub>から、低い状態にあるパラH<sub>2</sub>に変換し、さらにその変換も、数日から数ヶ月にわたる長い時間レンジでしかおこり得ないことが知られている<sup>6)</sup>。このような変換の



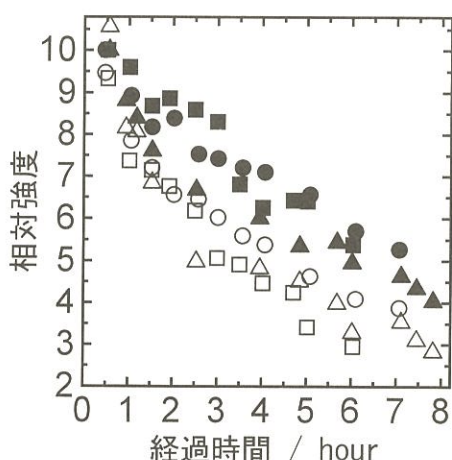


図2  $\gamma$ 線照射後の  $\text{H}_2^-$ アニオン濃度の時間変化。●, ■, ▲は図1のB1 (オルソ  $\text{H}_2^-$ ) のスペクトル強度, ○, □, △はB2 (パラ  $\text{H}_2^-$ ) のものを示す。丸, 四角, 三角はそれぞれ異なったサンプルを用いたときのものである。

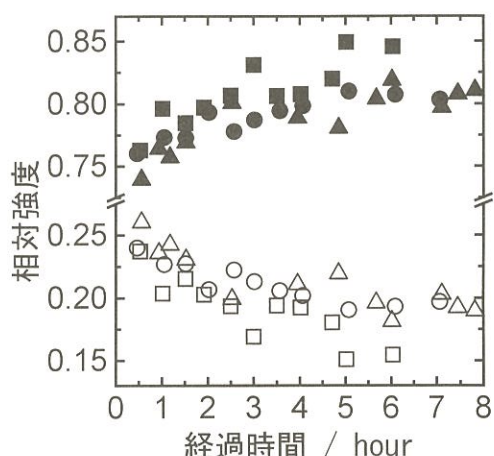


図3 図2から得られる、パラ  $\text{H}_2^-$ アニオン、オルソ  $\text{H}_2^-$ アニオン濃度の、合計の  $\text{H}_2^-$ アニオンの濃度に対する比を示したものの。

方向性、変換速度の大きな違いは、どのようにしておきたのだろうか。

$\text{H}_2$ 分子も、 $\text{H}_2^-$ アニオンも、等核2原子分子であり、フェルミ粒子である二つのプロトンの交換に対して、これらの系全体の波動関数 ( $\Psi_{\text{molecule}}$ ) は、反対称にならなくてはならない。また、それらは以下のような、二つの原子核の振動 ( $\psi_{\text{vibration}}$ )、回転 ( $\psi_{\text{rotation}}$ )、核スピン ( $\psi_{\text{nuclear spin}}$ )、及び電子 ( $\psi_{\text{electron}}$ ) の波動関数の積

$$\Psi_{\text{molecule}} = \psi_{\text{vibration}} \times \psi_{\text{rotation}} \times \psi_{\text{nuclear spin}} \times \psi_{\text{electron}}$$

としてあらわされる。 $\text{H}_2$ 分子においては、その系全体の反対称性を満たすために、パラ  $\text{H}_2$ は回転量子数 ( $J$ )が奇数、オルソ  $\text{H}_2$ は偶数の値をとらねばならず、そのため、4 K付近においては、 $J=1$ のオルソ  $\text{H}_2$ は、 $J=0$ のパラ  $\text{H}_2$ より、分子の回転エネルギーが約170 K高くなり、オルソ水素の核磁気モーメントを磁氣的摂動として、オルソ  $\text{H}_2$ からパラ  $\text{H}_2$ への変換がおきる<sup>6)</sup>。ところが、 $\text{H}_2^-$ アニオンの場合、不対電子が反対称軌道をとるために、電子全体の波動関数  $\psi_{\text{electron}}$ が  $\text{H}_2$ の場合とは逆に反対称となる。そのため、4 K付近において、 $\text{H}_2$ 分子とは逆に、パラ  $\text{H}_2^-$ では  $J=1$ 、オルソ  $\text{H}_2^-$ では  $J=0$ の回転量子数を取り、パラ  $\text{H}_2^-$ から、オルソ  $\text{H}_2^-$ への変換がおきると考えられる。また、この  $\text{H}_2^-$ アニオンが持つ不対電子は、オルソ水素の核スピンに比べ、はるかに強力な磁氣的摂動として、この変換を助ける。そのため、 $\text{H}_2^-$ アニ

オンは、 $\text{H}_2$ 分子に比べ、変換が速くおきると考えられる。

## 5. 今後の展望

今回は触れなかったが、現在、この  $\text{H}_2^-$ アニオンの減衰機構に関する研究を行っており、その過程において、不純物効果、温度効果などに、様々な興味深い結果を得ている。その辺の結果も踏まえ、系内のトンネル反応も視野に入れながら、照射後の固体水素中のラジカルのふるまいについて研究していきたい。

## 参考文献

- 1) V. Kranendonk: "Solid Hydrogen", Plenum, New York, 1983.
- 2) P. C. Sourers: "Hydrogen Properties for Fusion Energy", University of California Press, Berkeley, 1986 and references therein.
- 3) T. Miyazaki et al.: J. Phys. Chem., 95 (1991) 26.
- 4) T. Kumada et al.: Chem. Phys. Lett., 251 (1996) 219.
- 5) M. J. Stephen and J. P. Auffray: J. Chem. Phys., 31 (1959) 1329.
- 6) G. S. Rushbrooke: "Introduction to Statistical Mechanics", Clarendon, Oxford, 1951.