

固体パラ水素を用いた H_6^+ イオンの電子スピン共鳴分光研究

Electron spin resonance spectroscopy of H_6^+ ions produced in solid parahydrogen

熊田 高之 強相関超分子研究グループ
Takayuki Kumada Research Group for Strongly Correlated Supramolecules



- ・ 固体パラ水素マトリックスを用いた高感度・高分解能電子スピン共鳴分光法により、 H_6^+ イオンとその同位体置換体の分光学的観測にはじめて成功しました。
- ・ 本観測は、質量3以上の水素イオンは全て H_3^+ とその複合体であるという、従来の考えに一石を投じるものであります。
- ・ 今後、 H_6^+ にまつわる、新たな水素原子化学反応、放射線化学、天文学、核融合等の研究が期待されます。

- ・ We observed H_6^+ and its isotope substituents for the first time using a technique of highly sensitive and highly resolved electron spin resonance spectroscopy in solid parahydrogen matrices.
- ・ This finding breaks through the well-accepted idea that all hydrogen ions except for H^+ and H_2^+ have H_3^+ -cored structure.
- ・ The finding of H_6^+ should stimulate the study of elementary chemical reactions, radiation chemistry, astrochemistry, nuclear fusion research, and so on.

概要

筆者は、放射線照射した固体パラ水素中に、 H_6^+ 、 H_5D^+ 、 $H_4D_2^+$ などの、50本以上に及ぶ電子スピン共鳴信号を新たに観測することに成功しました。

本研究は、筆者が先端基礎研究センター原子トンネル反応研究グループ(2000年3月末終了)、超流動反応場研究グループ(2005年3月末終了)在籍時に、当時のグループ員であった宮崎哲郎、荒殿保幸、熊谷純(現名古屋大)、高柳敏幸(現埼玉大)、黒崎謙(現原子力機構量子ビーム応用研究部門)らと行ったものであります。

本成果の一部は、Journal of Physical Chemistry誌に掲載された他、今秋に発行される、電子スピンスイェンス学会誌にも掲載予定です。

1. 研究の背景と経緯

H_3^+ は、三つの陽子と二つの電子からなる、最も簡単で、基本的な、多原子分子です。1911年にThomsonにより発見され、70年後の1980年になって、岡(シカゴ大)により、分光学的な観測が行われました。

H_3^+ は正三角形をした閉殻イオンです。 H^+ や H_2^+ に比べ、化学的に安定で、



は2eVもの反応熱を生じます。放電した水素ガス中や、星間空間に存在する主たる水素イオンは H^+ でも H_2^+ でもなく、反応(1)により生じた H_3^+ です。星間空間では、この H_3^+ が、他の多くの分子生成にとっての出発分子であり、星間空間の化学反応過程において最も重要な役割を担っていることが知られています。

気相中において水素イオンは反応性が高く、瞬時に負イオンと反応し消滅してしまいます。そこで、1970年ごろから、放射線照射により固体水素中に水素イオンを作り、その分光学的性質と反応性を探ろうという研究が、活発に行われるようになりました(反応性の高い化学種を、不活性な低温固体中に単離捕捉し、長寿命化する手法は、マトリックス単離法と呼ばれ、分子分光研究の一般的手法として、広く用いられています。)ものが水素だけに、その興味は水素イオンの分光研究にとどまらず、低温化学反応、天文学、水素核スピン偏極を用いた原子核物理研究といった、基礎科学的なものから、核融合、軍事・ロケッ

トの技術開発に至るまで、幅広いものでした。しかしながら、40年近くが過ぎた現在にいたるまで、当初の目的であった H_3^+ の信号は観測されていません。

一方で筆者は、当時先端基礎研究センター原子トンネル反応研究グループのリーダーであった宮崎らと、固体パラ水素マトリックスを用いた電子スピン共鳴(Electron Spin Resonance)分光法を開発し、放射線照射した固体パラ水素中に、微小な4本のESR信号を観測することに成功しました。(実験装置を図1、信号線を図2(a)中の にしめす[1])市販の水素(normal- H_2)には、核スピンをもつortho- H_2 と、またないpara- H_2 が3:1の割合で含まれています(図3)固体normal- H_2 中における微小なESR信号は、ortho- H_2 の核スピンに由来する不均一な内部磁場により、ブロードニングを起こし、見えなくなってしまいます。

一方、磁気触媒を用いて純化した固体para- H_2 中では、線幅が狭く、鋭いピークをもつESR信号として観測するこ

とができます。4本線は、パラ水素マトリックスを用いた高感度・高分解能ESR分光技術をもって、はじめて得られた信号なのです。

一度は、イギリスの理論家の指摘に従い、この4本線は H_2^+ イオンのものであると推察しました。しかし、そのモデルでは理論的な裏づけが得られませんでした。同じ頃、筆者と席を並べていた、高柳と黒崎は、水素イオンの質量分析実験において、質量6の信号が他の偶数質量のそれに比べ、はるかに大きな強度を持つことに着目し、 H_6^+ イオンの分子軌道計算を行ないました[2]結果、図4(a)に示す H_2^+ -coreを持つ $H_6^+(H_2^+ \text{-core } H_6^+)$ が、これまで考えられてきた(b)の $H_2H_3^+ \text{-H}$ 複合体($H_3^+ \text{-core } H_6^+$)より、0.2 eVほどエネルギーの低い最安定構造であると指摘しました。彼らはまた、6は魔法数であり、nが6以上の偶数の H_n^+ イオンは、弱い物理結合で結ばれた $H_6^+(H_2)_n$ ($m=n/2-3$)複合体を形成することを指摘しました。この結果は、 H_6^+ は固体水素中においても、周囲の場に乱されることなく、(a)の構造が維持されることを示します。

筆者は、「4本線のESR信号は H_6^+ イオンであり、

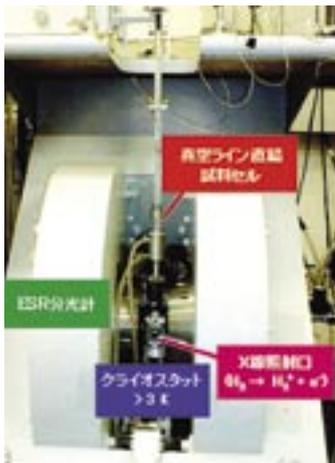


図1 実験装置の写真
本装置は固体パラ水素の生成、放射線分解、ESR測定の一連が行えます。

Fig.1 An experimental setup designed for ESR, X-ray irradiation and low temperature measurement.

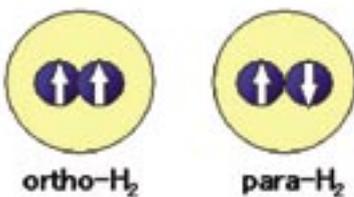


図3 ortho- H_2 は2つの水素原子核スピンの並び核スピン量子数 $I_{H_2} = 1$ 、para- H_2 は反平行で $I_{H_2} = 0$ のものを示します。ortho- H_2 は回転量子数 J_{H_2} が奇数、para- H_2 は偶数をとります。

Fig.3 Ortho- H_2 has $I_{H_2} = 1$ nuclear spin state and $J_{H_2} = \text{odd}$ rotational state. Para- H_2 has $I_{H_2} = 0$ and $J_{H_2} = \text{even}$.

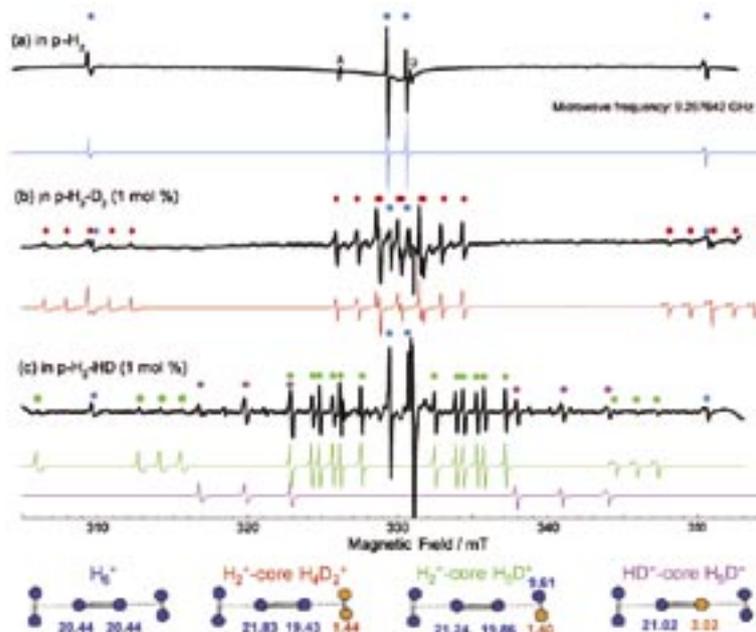


図2 黒線：線照射した4.2 K固体 (a) para- H_2 、(b) para- H_2 - D_2 (1 mol%) (c) para- H_2 -HD (1 mol%) のESRスペクトル。 : H_6^+ 、 : $H_2^+ \text{-core } H_4D_2^+$ 、 : $H_2^+ \text{-core } H_5D^+$ 、 : $HD^+ \text{-core } H_5D^+$ の信号を示す。各色の実線はそれぞれのシミュレーションスペクトル、但しSide-on H_2 , HD, D_2 は自由回転状態にあるものとしました。下にそれぞれに用いたH核(青)及びD核(橙)のA値(mT)を示す。AとQは照射容器に由来する信号。

Fig.2 ESR spectra of -ray irradiated solid (a) para- H_2 , (b) para- H_2 - D_2 (1 mol%), (c) para- H_2 -HD (1 mol%) measured at 4.2 K. : H_6^+ , : $H_2^+ \text{-core } H_4D_2^+$, : $H_2^+ \text{-core } H_5D^+$, : $HD^+ \text{-core } H_5D^+$. The lines marked by A and Q are those from irradiated quartz sample cell.

図4 分子軌道計算(MP2/cc-pVTZ)から求めた(a) H_2^+ -core H_6^+ と(b) H_3^+ -core H_6^+ の構造。括弧内上段は電荷密度、下段はスピン密度、その他の数字は原子間距離(Å)と角度を示します。(a)ではSide-on H_2 から中心の H_2^+ -core に電荷が流れ、結合エネルギー 2.2eV の共有結合をなします。一方(b)では、電荷密度の76%が中心の3つの水素に、スピン密度の90%が右端の水素原子に局在していることから、化学結合を伴わない H_2 、 H_3^+ 、H の複合体であることがわかります。

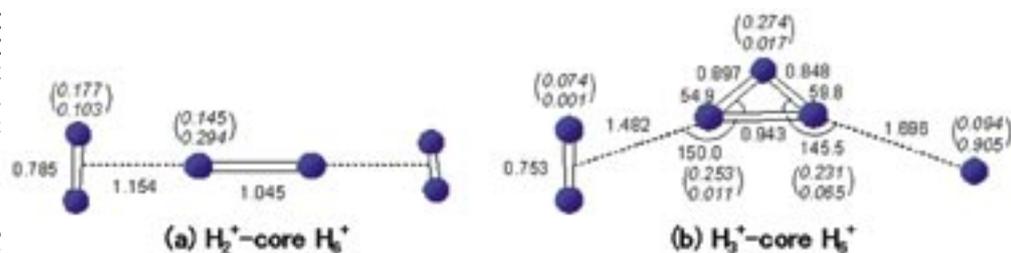


Fig.4 Optimized geometries of (a) H_2^+ -core H_6^+ and (b) H_3^+ -core H_6^+ calculated by the ab-initio method (MP2/cc-pVTZ). The bond length in Å and angles in degree. The upper and lower lines in the parentheses show atomic net charge and spin density, respectively.

我々はその第一発見者なのではないか?」と考え、研究を継続しました。本ノートでは、近年 H_6^+ の存在を決定づける証拠が得られるまでの、10年以上にわたる研究の流れを紹介します。

2. 実験結果と解析

電子数が5で対電子を持つ H_6^+ は、ESR法により観測することができます。分子軌道計算から H_6^+ 中における H_2^+ -core の水素核は、 H_6^+ の対電子に対して $A_{\text{core}}(H) = 20.1 \text{ mT}$ 、Side-on H_2 は $A_{\text{side}}(H) = 10.3 \text{ mT}$ の電子スピン核スピン相互作用に由来する内部磁場(Hyperfine Field)を与えると予測されていました。各々のH核のスピン量子数が $I(H) = 1/2$ であることから、 H_2^+ -core の核スピン量子数は $I_{\text{core}}(H_2^+) = 1, 0$ 、Side-on H_2 はそれぞれが $I_{\text{side}}(H_2) = 1, 0$ 、両端をあわせると2, 1, 0となります。Hyperfineの2次項まで考慮すると、核スピン縮重度から H_6^+ のESRスペクトルは、 H_2^+ -core の核により4本に、Side-on H_2 によりそれぞれがさらに9本に分裂した、合計36本のピークを持つことが予測されます。図2(a)の青丸は、 H_2^+ -core 核によって4本に分裂した信号の共鳴磁場を予想したものです。実験結果は H_2^+ -core に由来する分裂のみで、Side-on H_2 による分裂はまったく観測されません。

筆者は、後者の分裂が観測されないのは、Side-on H_2 が、 H_6^+ の主軸上を自由回転しているせいではないかと考えました[3]。フェルミ統計による要請から、 H_2 分子の回転量子数 $J_{\text{side}}(H_2)$ が偶数の時は $I_{\text{side}}(H_2) = 0$ 、奇数の時には1を選択的に取ります。回転定数85 Kをもつ H_2 は、ボルツマン統計に従い、ESR測定を行った4 Kにおいて、 $J_{\text{side}}(H_2)$ 、 $I_{\text{side}}(H_2) = 0$ の量子状態しか取れない、つまりSide-on H_2 の核スピンは消滅していると推測したのです。この仮定の下で予想される H_2^+ のESR信号パターンは、実測ときれいに一致します。

しかしながら、観測されたESR信号はたったの4本で、しかも解析は、自由回転という実験的証拠の伴わない、仮定に基づいたものです。新しい化学種を提

唱するには、不十分です。本研究を、確かなものにするために、 H_6^+ の同位体置換体の測定が必須でした。最近、筆者は熊谷とともに、para- H_2 - D_2 混合固体中に $H_4D_2^+$ の、para- H_2 -HD 中に H_5D^+ 等のESR信号を見つけることに成功しました[4]。図2(b)(c)にその結果を示します。 H_6^+ と異なり、Side-on H_2 を D_2 やHDに置換した $H_4D_2^+$ や H_5D^+ では、 D_2 やHDの核スピンに由来する、ESR信号の分裂が確認されます。 D_2 は回転基底状態 $J_{\text{side}}(D_2) = 0$ において、 $I_{\text{side}}(D_2) = 0, 2$ の量子状態を取るため、 H_6^+ の各線を信号強度比が1:1:2:1:1の5本に分裂させます。異核2原子分子HDには、そもそも回転と核スピン量子数の相関がなく、H核とD核のスピン縮重度の積に対応する6本の分裂が確認されます。特筆すべきは、観測された4本の H_6^+ 信号は1つ、19本観測された $H_4D_2^+$ は3つ、同じく19本の H_5D^+ は4つのA値だけで、共鳴磁場が見事に再現されたことです。また、解析により決定された H_6^+ とその同位体の $A_{\text{core}}(H) = 19.4 \sim 21.8 \text{ mT}$ 、 $A_{\text{side}}(H) = (H/D) A_{\text{side}}(D) = 8.9 \sim 9.6 \text{ mT}$ (H/D は水素核と重水素核間の磁気回転比の比)は、全て H_6^+ の理論計算値とも高い整合性を示します。このようにして H_2^+ -core H_6^+ イオンの存在が決定付けられました。

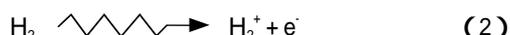
3. 成果の意義と波及効果

原子数数万にも及ぶたんばくの構造決定がなされる今日において、たった6個の水素からなりたつ化学種に、これまでの考えとは全く異なる安定構造があったこと自体が、大きな驚きです。水素イオンは、電子総数が少なく、構造も単純であることから、比較的容易な分光研究の対象であると思われがちですが、決してそうではありません。電子軌道の準位間が大きく離れているため、電子スペクトルの測定には、取扱の難しい極短紫外光を必要とします。また、水素イオンは一般に分子の対称性が高く、双極子モーメントが非常に小さいため、マイクロ波、赤外吸収等の断面積が非常に小さいといった理由が挙げら

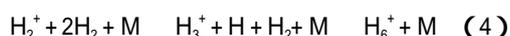
れます。Thomson が質量分析により H_3^+ を見つけてから、その分光データが出るまでに70年近くを要したのもそのためであるといつてよいでしょう。

一方で、電子スピンのゼーマン準位間の吸収を測定する ESR 法は、上記の問題とは無縁です。不對電子を持つラジカル種であれば、水素イオンであっても測定が可能です。むしろ従来の ESR 法は、他の分光法に比べ、検出感度の低さに問題がありました。我々は、パラ水素マトリックスを用いた高分解能 ESR 分光技術を用いて、実質的な検出感度を引き上げた結果、固体水素中にわずかに 10^4 ppm しか生成しない H_6^+ の信号の観測に成功したのです。

H_6^+ は、 H_2 の放射線分解により得られた H_2^+



から、下記の挿入反応、または引き抜きを経た2段階反応を通じて生成されることが予想されます。



M は第3の衝突体で、こちらに運動量を移行しないことには、反応(3)と(4)は起きません。反応(3)、(4)はいずれも4体反応です。密度の低い気相中において、上記の4つの反応物が一同に会する確率はほとんどありません。一方、 H_2 や M が高密度で存在する固体水素中においては、容易に進行するものと思われまます。特に反応(4)の前半により生成した中間生成物 H_3^+ と H は、気相中においては1 eV 程度の運動エネルギーをもって拡散してしましますが、固体中では、その拡散がかご効果により抑制されることが予想されます。筆者は、「固体水素中においては、反応(1)よ

り(3)または(4)が優先的に進行し、放射線照射により H_3^+ よりも H_6^+ が優先して生成するのではないか。」という説を提唱しています。もちろん、今回の実験のみからその是非を判断することはできませんが、今後の展開次第で、気相中と全く異なる凝縮相放射線化学の世界が開けるかもしれません。

H_6^+ は固体水素中のみならず、むしろ不自然な考え方ではないでしょうか。木星のような水素を多く含む惑星中にも、核融合炉の中にも存在しているはずで、本研究を通じて、放射線化学とその派生分野に、多くの新展開がもたらされることを期待しています。

4. 今後の予定

ここで述べた H_6^+ の研究のみならず、原子トンネル反応研究グループ、超流動反応場研究グループにおいて、凝縮相放射線化学の研究は、大きな進展を遂げてきました。放射線化学研究を長年にわたりリードしてきた原子力機構において、本研究分野をますます発展させていきたいと思ひます。

参考文献

- [1] T. Kumada, H. Inagaki, T. Nagasawa, Y. Aratono and T. Miyazaki, Chem. Phys. Lett. 251, 219 (1996).
- [2] Y. Kurosaki and T. Takayanagi, J. Chem. Phys. 109, 4327 (1998).
- [3] T. Kumada, H. Tachikawa and T. Takayanagi, Phys. Chem. Chem. Phys. 7, 776 (2005).
- [4] J. Kumagai, H. Inagaki, S. Kariya, T. Ushida, Y. Shimizu and T. Kumada, J. Chem. Phys. 127, 024505 (2007).

用語の説明

1. マトリックス単離法

ラジカルやイオンなどの不安定で反応性の高い化学種を、低温で希ガスなどの反応性の低い固体(マトリックス)のなかに埋め込み、単離することによって反応を止め、安定化して分析する方法です。

2. 固体パラ水素マトリックス

マトリックス単離法は、捕捉された不安定化学種と、固体を構成する周囲の分子(原子)との相互作用による、スペクトルのシフトとブロードニングが不可避です。また、多くの固体では、結晶の構造が熱履歴に依存する、つまり固体は最安定ではなく、準安定構造をもっています。このことから、同じ温度、同じ系にもかかわらず、発表されるデータには、その準安定構造に依存した、ばらつきがあることもしばしばでした。固体水素は最も融点の低い固体です。これは、分子間相互作用が非常に小さいため、捕捉された化学種のスペクトルのシフトは、他のマトリックスに比べてはるかに小さくなることを意味します。また固体水素は、各構成分子が分子間距離の18%にも及ぶ、量子力

学的な零点運動をしており、その運動により、超低温下においても常に最安定な結晶構造をとる(セルフアニーリング)ことが知られています。上記のことから、固体水素マトリックスに捕捉された化学種のスペクトルは、他のマトリックスで測定されたものに比べ、スペクトルのシフトやブロードニングが小さく、再現性の高いデータを得ることが出来ます。1990年ごろから、四重極モーメントと核スピンモーメントを持たないパラ水素のみによって構成される、固体パラ水素マトリックスを用いた高分解能赤外吸収分光、ESR 分光が行われるようになりました。筆者がパラ水素マトリックスを用いて測定したエチルラジカルの ESR 信号の分解能は、アルゴンマトリックスを用いた以前の最高分解能値の、さらに10倍に達します。

3. 電子スピン共鳴

磁場の影響下に置かれた試料中の不對電子は、ある特定のエネルギー(周波数)を持つマイクロ波を吸収し、高いエネルギー準位へと遷移します。この現象を利用することで不對電子の検出を行うのが電子スピン共鳴です。