

## 固体パラ水素中に生成する $H_6^+$ ラジカルイオンの ESR 分光研究

(原子力機構\*, 名大院工\*\*) ○熊田高之\*, 清水裕太\*\*, 熊谷純\*\*

【水素ラジカルイオンのこれまでの研究】  $H_2$  の放射線分解によって生じる  $H_2^+$ イオンは、



反応によって、瞬時に閉殻構造を持つ  $H_3^+$ となる。 $H_2$  の質量分析実験において観測される主生成イオンは、 $H_3^+$ およびその  $H_2$  との複合体  $H_3^+(H_2)_n$  といった奇数水素イオンである。一方、Kirchner and Bowers [1]は、僅かに観測される偶数水素イオン（水素ラジカルイオン）の中でも、 $H_6^+ \gg H_8^+ > H_{10}^+ > H_4^+$ と、特異的に  $H_6^+$ が高い収率を持つことを見出した。彼らは  $H_3^+(H_3^*)$  などの複合体を提唱し、Montgomery and Michels [2]、黒崎・高柳[3]は  $H_3^+$ でなく、 $H_2^+$ をコアに持つ  $D_{2d}$  対称性の  $H_6^+$ ラジカルイオンの存在を理論予測した(図 1(b)) が、実験による検証がなされないままであった。

【ESR 法による  $H_6^+$ スペクトルの観測】 近年我々は、図 2 に示すように、 $\gamma$ 線照射した固体パラ水素(p- $H_2$ )、及び p- $H_2$ - $D_2$ (1-8 mol%)、p- $H_2$ -HD(1-8 mol%)中に、シャープな 50 本にも及ぶ ESR 信号を新たに観測することに成功した[4]。理論計算との比較から、それらは図 1 (b)に示す  $H_6^+(D_{2d})$ と、その同位体置換体  $H_3D^+$ ,  $H_4D_2^+$ ,  $H_2D_4^+$ のものであることが判明した。フィッティングにより決定した HFCC 値は理論値に非常に近く、僅か 1-4 個の HFCC 値で実験データをほぼ完璧に再現している。

4 K で 3 kGy 照射時に生成する  $H_6^+$ は  $10^{-4}$  ppm 程度であり、H 原子ラジカル(数 ppm)や、捕捉電子 ( $\leq 10^{-2}$  ppm) に比べて収率ははるかに小さい。

【6 はマジックナンバー】 無数の水素分子に取り囲まれた固体パラ水素中でも、観測された水素ラジカルイオンは  $H_8^+$ でも  $H_{10}^+$ でも  $H_{\infty}^+$ でもなく  $H_6^+$ であることは興味深い。水素ラジカルイオンにとって 6 はマジックナンバーなのである。黒崎・高柳は  $H_8^+$ ,  $H_{10}^+$ ,  $H_{12}^+$ ,  $H_{14}^+$  の分子軌道計算を行い、構造的にも電子・スピン密度分布からも、それらはあくまで  $H_6^+(H_2)_n$  複合体の性質をもつことを見出した。図 1(c)の 3-4、5-6 の  $H_2$ は、1-2 の  $H_2^+$ -core と約 2 eV

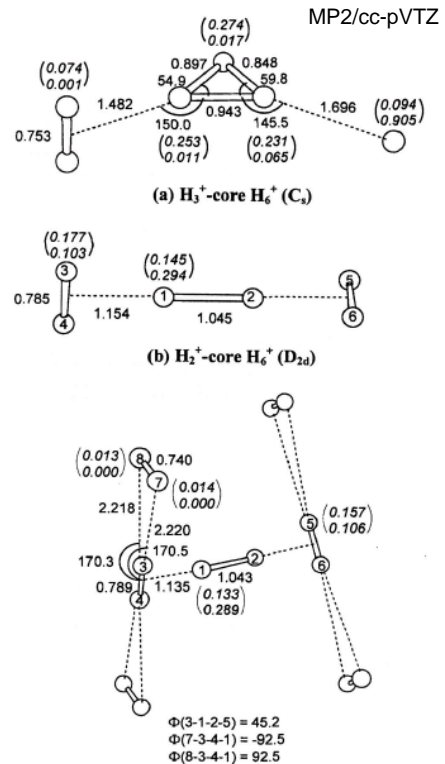


図 1  $H_6^+$ と  $H_{14}^+$ の分子構造[3]。距離は Å。括弧内上段は電荷密度、下段はスピン密度

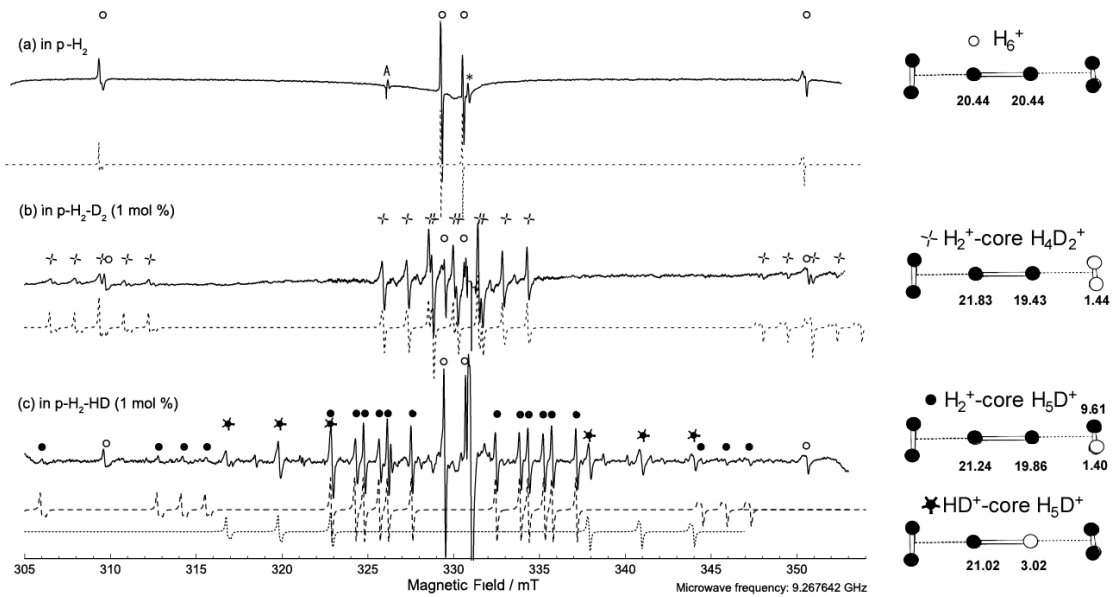


図2  $\gamma$ 線照射した固体パラ水素中の ESR スペクトル。点線は右の HFCC 値(mT)を用いてシミュレートしたもの。両端の  $H_2$  は 4K で主軸周りの回転量子数  $J_{sid} = 0, I_{sid} = 0$  の核スピン量子数を取るため、その HFCC による ESR 信号の分裂は観測されない。B3LYP/6-311++G(3df,3pd)による HFCC の計算値は、コア部で 20.079 mT(D は 3.08 mT)、両端部で 10.263 mT(D は 1.58 mT)であり、実験値と非常に近い。

の結合エネルギーを持つのに対し、4 隅の  $H_2$  と中心の  $H_6^+$  の結合はわずか 0.04 eV である。

【同位体濃縮反応】  $p\text{-H}_2\text{-D}_2$ (1 mol%)中に生成する  $H_6^+$  と  $H_4D_2^+$  の生成比は 1:4、 $p\text{-H}_2\text{-HD}$ (1 mol%)中の  $H_6^+$  と  $H_5D^+$  の比は約 1:2 であり、統計的な予測より優位に同位体置換体が生成していることがわかる。また、 $H_6^+$  の半減期は  $p\text{-H}_2$  に添加する  $D_2$  や  $HD$  の濃度増加とともに短くなることも見出した [5]。これらの結果は、同位体濃縮反応、



が起きたためであると考えられる。零点振動エネルギーの差に起因する発熱エネルギーは、4 K の熱エネルギー (0.4 meV) よりはるかに大きいため、逆反応は考えなくてよい。これは、暗黒星雲における  $H_3^+$  の同位体濃縮反応と全く同じ機構である。

### 【参考文献】

- [1] N. J. Kirchner and M. J. Bowers, J. Chem. Phys. **86**, 1301 (1987).
- [2] J. A. Montgomery, Jr. and H. H. Michels, J. Chem. Phys. **87**, 771 (1987).
- [3] Y. Kurosaki and T. Takayanagi, J. Chem. Phys. **109**, 4327 (1998).
- [4] J. Kumagai, Y. Shimizu, T. Kumada, et al., J. Chem. Phys. **127**, 024505 (2007).
- [5] Y. Shimizu, M. Inagaki, T. Kumada, and J. Kumagai, J. Chem. Phys. **132**, 244503 (2010).