

論文内容の要旨

論文題目 「吸着水素分子のオルソ・パラ転換機構に関する研究」

氏名 二木 かおり

水素分子は2つの陽子と2つの電子からなる最も単純な分子である。量子効果が顕著に現れやすいことから学問的に非常に興味深い研究対象である。すでに電子状態や核の振動・回転状態など詳細に解明されている。固体表面については低速エネルギー電子回折、光電子分光、走査トンネル顕微鏡などの実験手法の発展に伴い、表面の結晶構造と電子状態が細部まで調べられるようになった。しかし、水素分子と固体表面との相互作用は吸着・脱離過程や、オルソ・パラ転換など明らかになっていない点が多い。

水素分子は合成核スピンの1のオルソ水素と0のパラ水素からなる。気相ではオルソ水素からパラ水素への転換は禁制で転換には非常に長い時間を要する。一方、固体表面に非解離吸着して数分でオルソ・パラ転換を起こすことが報告されている。

水素分子は合成核スピンの1のオルソ水素と0のパラ水素からなる。気相ではオルソ水素からパラ水素への転換は禁制で転換には非常に長い時間を要する。一方、固体表面では、吸着後数分以内でオルソ・パラ転換を起こすことが報告されている。

1929年に初めてBonhoefferやHarteckらによって、液体空気温度に冷却した活性炭上におけるオルソ・パラ転換が報告された。非解離吸着状態の水素分子のオルソ・パラ転換過程の物理的な機構の探求は、1933年にWignerによって提案された磁気双極子相互作用によるモデルが最初のものである。その後、磁性不純物を含んでいると考えられる多孔質試料でのオルソ・パラ転換測定が多く行われ、Wignerの磁気双極子相互作用で結果が解釈された。しかし、多孔質試料を用いたオルソ・パラ転換実験においては、表面構造や組成が不明である。また、水素分子の吸着状態に関する情報も不明である。このため磁気双極子相互作用モデルと実測された転換時間の対応は、定性的なものに止まり、表面と水素分子の相互作用を理解することのできるような定量的な議論は行われていない。

1982年に電子エネルギー損失分光を用いて貴金属清浄表面においてオルソ・パラ転換が起こることが報告された。単結晶表面に吸着したオルソ水素とパラ水素を直接検出したことは、オルソ・パラ転換の研究において画期的であった。この研究では、磁性不純物の存在しない銀表面上で転換が起こることが示された。これにより、磁気双極子相互作用ではない機構に基づくオルソ・パラ転換が存在することが明らかになり、金属表面の電子と吸着水素分子の間の電子的な相互作用に基づく転換機構モデルが提唱された。しかし、高分解能電子エネルギー損失分光法では、正確な転換時間を決定することが困難であったため、提唱されたモデルを検証することはなされていなかった。

従来、オルソ・パラ転換過程を測定する実験手法として用いられてきたのは、以下の測

定法である。

- ① 核磁気共鳴法
- ② ラマン分光法
- ③ 中性子非弾性散乱法
- ④ 低速電子エネルギー損失分光法
- ⑤ 比熱容量計測

上記の測定法の内、低速電子エネルギー損失分光法以外の方法は、表面に吸着した水素分子を測定するために必要な感度がない。電子エネルギー分光は、測定に5~30分必要となるため、転換時間の測定手法としては適していない。我々は、水素分子の多光子共鳴イオン化法とレーザー誘起蛍光法によるオルソ水素とパラ水素を弁別して測定する実験技術の開発を行い、光励起脱離と組み合わせることで清浄表面に物理吸着したオルソ水素とパラ水素の吸着量変化を、0.1 s以下の時間分解能で測定することに成功した。

博士課程の研究で、私が行った研究の概要は、以下のとおりである。

1. 純オルソ水素生成装置の開発

吸着分離法による純オルソ水素源を開発した。機械式冷凍機先端に活性アルミナを入れた吸着セルを取り付け、ヒーターにより 10 K から 400 K まで試料温度制御が可能である。オルソ・パラ比の測定には、レーザー誘起蛍光法(LIF)を用いた。20 K に冷却した活性アルミナにノーマル水素を吸着させ、昇温脱離過程の途中(70 K)で水素分子を捕集することで 99 %の純オルソ水素を得ることに成功した。純オルソ水素分子を利用することで、オルソ水素分子の吸着平衡の測定やパラ転換後に脱離した水素分子の並進エネルギーの測定が、可能となった。純オルソ水素分子を用いて転換時間測定を行ったところ、水素分子の吸着過程で非常に速いオルソ・パラ転換があることを示唆するデータを得ている。

2. 清浄 Ag 蒸着膜表面に物理吸着した水素分子のオルソ・パラ転換機構の解明

6 K に冷却した Ag 蒸着膜表面での水素分子のオルソ・パラ転換速度を、多光子共鳴イオン化法(REMPI)によって測定した。この結果、オルソ・パラ転換時間は 610 s と決定され、クーロン接触相互作用を基に計算した転換時間の理論値にほぼ等しいことが判った。これにより、貴金属表面上における転換機構が超微細クーロン相互作用であることを明らかにした。

超微細クーロン接触作用は、基板電子の仮想励起状態を考慮した 2 次摂動で記述される。この中間状態を明らかにするために光誘起オルソ・パラ転換過程の励起光波長依存性を研究した。6.4 eV のレーザーを照射時の転換時間は 116 s に対し、2.3 eV のレーザーを照射した際の転換時間は 610 s であった。この結果から、2.3eV では光励起効果が見られないことが証明できた。Ag のフェルミ面と吸着水素分子の H_2^- 状態とのエネル

ギー差は約 6.1 eV であり、6.4 eV のレーザー照射によってのみ電子遷移が確認されたことから、中間励起状態が H_2^- 状態にであることを同定した。これらの成果は、世界で初めて得られたものであり、理論モデルを検証することに成功したと考えられる。

3. 酸素分子が共吸着している Ag 蒸着膜表面に物理吸着したオルソ・パラ転換機構の解明
磁性分子である酸素分子を Ag 表面に一定量吸着させた後、水素分子を吸着させ、オルソ・パラ転換を観測した。酸素分子吸着量が多くなるにつれ転換が加速されることが分かった。これにより 3 つの事が明らかになった。

1. これまで、表面に物理吸着した際の酸素分子のスピン状態 (1, 1/2, 0) がどのような状態かはわからなかった。転換時間が酸素吸着量に依存して加速されたことにより、表面に物理吸着した酸素分子のスピン状態 (1, 1/2) がわかった。
2. 酸素吸着量が少ないとき転換機構は表面電子とのクーロン接触相互作用であり、酸素吸着量が多いときは吸着酸素分子との磁気双極子相互作用である。
3. 転換時間の酸素被覆率依存性から水素分子の表面拡散速度が決定された。

4. オルソ・パラ転換機構の同位体効果

Ag 表面における転換機構であるクーロン接触相互作用は 2 つの機構の掛け合わせで成り立つ。ひとつは基盤電子が水素分子軌道へ遷移する電子遷移過程である。もうひとつはスピン反転機構であるフェルミ接触相互作用である。フェルミ接触相互作用に注目すると同位体効果は核の g 因子に現れる。

$$Y = \frac{8\pi}{3} \mu_B \mu_I g_e g_I \delta(\vec{r}) \left\{ \frac{1}{2} (I_{+s_-} + I_{-s_+}) + I_z s_z \right\}$$

g 因子比を基に転換時間比を計算すると 7.1 倍となる。Ag 表面における水素分子の転換時間は 610 s、重水素分子の転換時間は 1030 s である実験から得られた転換時間比は 1.7 倍であった。

フェルミ接触相互作用により期待される同位体効果と実測データの不一致は、電子遷移過程における同位体効果によるものと考えられる。電子遷移過程における同位体効果の原因を確定するに至っていないが、以下のような議論により、電子遷移過程における同位体効果を例証できる可能性がある。

ファンデルワールス相互作用で結合している固体重水素の格子間距離は、固体水素の格子間距離よりも 0.02 nm ほど小さいことが報告されている。表面にファンデルワールス力で吸着した水素分子と重水素分子の表面からの吸着位置についても同様のことがいえると考えられる。遷移確率は、吸着距離に対して指数関数的に減少する。水素分子-表面間よりも重水素分子-表面間の吸着距離が 0.02 Å 短いと仮定して、電子遷移過程における転換時間比を求めると 0.39 倍となる。このため、クーロン接触相互作用における転換時間比は 2.7

倍程度だと考えられ、理論的な予測に近い数値となる。

また、酸素分子が吸着した Ag 表面においても転換時間の同位体効果を観測した。転換時間比は 5 倍となった。酸素吸着表面における転換機構は磁気双極子相互作用である。転換における電子遷移効果の影響がなくなるため、同位体効果は g 因子比のみに表れる。このため転換時間比 7.1 倍に近い 5 倍という値が得られたと考えられる。

物理吸着水素分子と重水素分子の吸着位置が、オルソ・パラ転換速度に大きな影響を持つことが示されたことにより、物理吸着分子の吸着位置を精密に計測する方法として、オルソ・パラ転換時間の測定を利用できることを指摘したい。