

審査の結果の要旨

論文提出者氏名 二木 かおり

本論文は「吸着水素分子のオルソ・パラ転換に関する研究」と題し、低温金属表面における水素分子のオルソ・パラ転換機構に関して論文提出者が行った実験的研究の成果をまとめたものである。

論文は6章から成っている。

第1章は序論である。水素に関する研究を志した動機に続いて、本研究の主題である水素分子のオルソ・パラ転換過程に関する歴史的な研究展開を要約し、これを踏まえて研究の具体的な課題設定と本論文の構成について述べている。

第2章では、「水素分子と表面」と題し、研究の背景であると同時に今回用いた実験手法の原理として重要な水素分子の量子状態について基本的知識を要約した後、物理吸着水素分子の脱離の活性化エネルギーが回転量子数により異なる値をとることを説明するための束縛回転モデルを紹介している。回転量子数の違いにより脱離の活性化エネルギーに差異が生じることは、純オルソ水素を吸着分離法で精製するための基本的原理であり、束縛回転モデルで期待されるオルソ水素とパラ水素の脱離の活性化エネルギーの差を、次章で述べるオルソ精製装置の設計に関連させて議論している。次いで、序章で極めて簡略にふれた水素分子のオルソ・パラ転換過程に関する従来の実験データと理論モデルを個別に紹介し、クーロン接触相互作用モデルでは、基盤電子の遷移状態を明らかにすることが研究の方向として重要であることを示した。また、磁気双極子相互作用モデルに関しては、磁気双極子を意図して配置した表面での測定が興味深いことを述べている。

第3章では、実験方法について論述している。はじめに、吸着水素分子のオルソ・パラ状態を弁別して測定するための手法として開発した多光子共鳴イオン化法 (REMPI) と光脱離法 (PSD) を組み合わせた実験手法を説明し、REMPIの原理と測定に採用した2光子励起過程、波長可変紫外レーザー光の発生技術、超高真空装置、信号処理系について詳細な記述を行っている。PSDについては、脱離水素分子の飛行時間測定の結果を紹介し、PSDによる脱離断面積がオルソ水素分子とパラ水素分子において差異がないことと、PSDによる脱離機構が熱的なものでないことを明らかにしている。純オルソ水素源の開発において、論文提出者は、機械式冷凍機を用いた吸着分離装置を開発するとともに、レーザー誘起蛍光法 (LIF) を精製されたオルソ水素純度の計測に応用した。活性アルミナを吸着媒として使用した精製分離では、オルソ純度が99%以上の純オルソ水素ガスを0.1Pa₀採取することに成功している。

第4章は、実験結果である。1番目の研究課題は、光誘起オルソ・パラ転換過程における基盤電子の中間遷移状態の同定にかかわるものである。超高真空雰囲気で作製された銀蒸着膜を試料基盤とし、6.8Kに冷却した後にノーマル水素分子を吸着させ、以後の吸着水素

分子のオルソ・パラ比の時間変化を測定した。光照射を行わない状態でのオルソ・パラ転換の時定数は、610 秒であり、Ilisca により提案されたクーロン接触相互作用のモデルから予測される値に近いことを明らかにした。また、光照射光源として、ArF レーザー (6.4eV) と Nd-YAG レーザー (2.3eV) の二つを用いて、照射強度に対する依存性を測定した。ArF のレーザー照射では、明快な入射光強度とオルソ・パラ転換速度の間の比例関係が見出されたのに対して、Nd-YAG レーザー照射では、全くオルソ・パラ転換速度の加速が観測されなかった。また、重水素分子のパラ・オルソ転換の測定を行い、同位体効果が存在することを見出した。第 2 の研究課題は、酸素分子が共吸着した表面での、水素分子のオルソ・パラ転換に関する実験である。酸素分子の被覆率の増大に伴って、オルソ・パラ転換速度が増加する傾向を明らかにした。第 3 の研究課題は、純オルソ水素を試料ガスとして用いたオルソ・パラ転換過程の研究である。試料表面へ入射する水素ガスが精製時と同等の 90% 以上の純オルソ水素分子であるのに対し、吸着直後から一定の割合のパラ水素分子が表面に存在することが見出された。

第 5 章は、考察である。実験から得られた知見をもとに考察を進めた結果、以下の事項が明らかになった。(1) オルソ H_2 に対する、転換時定数は 610 s であり、クーロン接触相互作用モデルで説明できることが分かった。また、光誘起オルソ・パラ転換において基盤電子の中間遷移状態が H_2^- (D_2^-) 状態であることが明らかになった。(2) オルソ・パラ転換速度に同位体効果があり、オルソ H_2 の転換速度はパラ D_2 の転換速度の 1.7 倍であることを見出した。この転換速度の比は g 因子の比より期待される値 7.1 より小さく、基盤電子の遷移過程や回転エネルギーの散逸過程にも同位体効果があることが明らかになった。(3) 酸素分子の共吸着した Ag 表面上におけるオルソ・パラ転換過程の測定により、酸素被覆率の増加に伴い、転換速度が増大することを見出した。この現象はクーロン接触相互作用による転換機構、磁気双極子相互作用による転換機構、水素分子の表面拡散機構の 3 つが競合している現象と考えられる。(4) 99% 以上の純オルソ水素の精製に成功した。この純オルソ水素を用いた測定により、吸着状態での転換機構に加えて、表面への吸着過程で転換が生じる可能性を示唆するデータが得られた。

第 6 章は、本研究の結論である。結果の要約と今後の展望が述べられている。

以上を要約すると、本研究は、低温金属表面における水素分子のオルソ・パラ転換過程の研究を、実験手法の開発や純オルソ水素の精製などの新しい工夫を踏まえて進めたものであり、表面物理学の進展に大きな寄与があったと評価できる。また、これらの研究成果は、クライオポンプなどの真空工学への寄与に留まらず、水素利用技術の基礎となる固体表面での水素の挙動に関する新しい知見を得た点で水素利用技術全般にも寄与するものであり、物理工学としての貢献が大きい。

よって、本論文は博士（工学）の学位申請論文として合格と認められる。