

審査の結果の要旨

論文提出者氏名 杉本 敏樹

本論文は「アモルファス氷表面における水素分子の核スピン転換」と題し、非磁性絶縁体である氷表面での、水素分子のオルト-パラ転換に関して論文提出者が行った研究の成果をまとめたものである。

論文は8章から成っている。

第1章は序論である。水素全般に関する研究背景を述べた後、本研究の主題である水素分子のオルト-パラ転換過程とアモルファス氷に関して、宇宙科学的な観点にも言及しながら歴史的な経緯を要約し、これを踏まえて研究の具体的な課題設定を行っている。

第2章では、「水素分子と固体表面におけるオルト-パラ転換」と題し、水素分子の基本的性質特に核スピン異性体について概観した後、固体表面でのオルト-パラ転換の基本的な理論として、磁性体表面および反磁性金属表面での転換理論を紹介している。

第3章では、「アモルファス氷表面」と題し、アモルファス氷表面の構造と電子状態、さらに本研究で重要となる表面電場について、過去の理論的研究を中心に紹介している。単一の水分子から出発し、その凝縮系である氷表面では、電気双極子が強め合う結果、不均一な強電場が存在することが述べられている。続いて、本研究での主題である水素分子と氷表面との相互作用について、相互作用ポテンシャル、ポテンシャルの異方性、それらの不均一性について、詳述している。

第4章では本研究で用いた実験手法の原理について述べている。特に表面に吸着した分子の吸着状態を調べる手法として昇温脱離法、脱離した分子の核スピン状態を調べる手法として多光子共鳴イオン化法について、述べている。

第5章では実験装置と装置の性能を評価するために行った実験について述べている。試料作製に用いたAg単結晶基板の準備、試料冷却のために自ら開発したクライオスタットと試料ホルダー、アモルファス氷作製と水素分子吸着のために開発したガスドーズーに関して述べている。さらに、本研究の中心的役割を担う昇温脱離スペクトル測定と多光子共鳴イオン化スペクトル測定について詳述し、実験の再現性と測定精度を評価した予備的実験結果を述べている。

第6章は、実験結果である。はじめの課題は、試料の作製である。解離生成物や他の不純物がないアモルファス氷を準備するため、清浄なAg(111)表面を準備し、その上に10Kで水分子を蒸着することで60層のアモルファス氷を作製している。酸素分子が不純物として存在すると測定の妨げになるため、酸素分子の脱離温度を観測し、それに基づき加熱処理することで最終的に高純度のアモルファス氷試料を得られることを示している。この様にして得られた、清浄なAg表面とアモルファス氷表面に水素分子を吸着させ、昇温脱離スペクトルを測定し、Ag表面では18Kにピークを示すのに対して、アモルファス氷では被覆

率とともにピークが 25 K から 17 K へとシフトすることを見出している。昇温脱離スペクトルの解析から吸着エネルギーが、Ag 表面では 40 meV、アモルファス氷表面では 30~70 meV であることを明らかにした。続いて、Ag 表面およびアモルファス氷表面での水素分子のオルト-パラ転換時間の測定結果を述べている。試料表面にノーマル水素またはノーマル重水素を吸着させ、一定時間ののち多光子共鳴イオン化法を用いてオルト水素・パラ水素別に昇温脱離スペクトルを測定した。表面に吸着させる時間が長くなるにつれ、オルト水素の強度が減少することを示した。実験結果から減衰の時定数を解析することでオルト-パラ転換時間を求めている。その結果、転換の時定数は Ag 表面で 710 s、アモルファス氷表面では 410 s であることを明らかにした。アモルファス氷については、氷を重水素置換して同様の測定を行い、転換の時定数が誤差の範囲で変わらないことを見出している。また、重水素分子のオルト-パラ転換時間の測定を行い、転換時間が 2140 s であることを明らかにした。さらに、オルト水素とパラ水素の昇温脱離スペクトルを解析し、両者には吸着エネルギーとして 6 meV の差があることを示し、これが表面ポテンシャルの異方性に起因すると議論している。

第 7 章では、アモルファス氷表面におけるオルト-パラ転換機構の考察を行っている。2 章で紹介した磁性体表面と反磁性金属表面での転換理論では、非磁性絶縁体であるアモルファス氷表面でのオルト-パラ転換を説明できないことに言及した後、D₂ 分子については、表面不均一電場と重水素原子核との核四重極相互作用で核スピン転換が可能であり、実験で求めた転換時間を説明できることを示している。これに対して、核四重極モーメントを持たない H₂ 分子のオルト-パラ転換は既存の概念では説明できないことを述べ、新たに電場誘起転換モデルの提案を行っている。提案モデルの骨子は、シュタルク効果による電子励起状態の混合、スピナー軌道相互作用による電子スピン 3 重項状態の混合、フェルミ接触相互作用による核スピン異重項間の結合、である。それぞれの相互作用における、電子スピン、核スピン、回転量子数、の選択則を導き、オルト-パラ転換が可能であることを示している。さらに励起状態での電子・振動波動関数を文献の値から構築することで、結合係数を半定量的に評価し、表面電場が ~10¹¹ V/m であれば、実験結果の転換時間を説明しうることを示している。

第 8 章は、本研究の結論であり、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、アモルファス氷表面における水素分子のオルト-パラ転換時間を実験的に求め、転換の理論モデルの提案を行ったものであり、表面物理学・宇宙科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、水素をエネルギー媒体として利用する技術の基礎となるものであり、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。