



Title	Design and Control of dynamical quantum processes in ortho-para H ₂ conversion on solid surfaces and clusters
Author(s)	Rifki, Muhida
Citation	大阪大学, 2005, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/45854
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏名	RIFKI MUHIDA リフキ ムヒダ
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第 19473 号
学位授与年月日	平成 17 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 工学研究科応用物理学専攻
学位論文名	Design and Control of dynamical quantum processes in <i>ortho-para</i> H ₂ conversion on solid surfaces and clusters 「固体表面及びクラスターにおける水素分子のオルソ・パラ転換を伴う動的量子過程の制御と設計」
論文審査委員	(主査) 教授 笠井 秀明
	(副査) 教授 八木 厚志 教授 川上 則雄 教授 岩崎 裕 助教授 影島 賢巳

論文内容の要旨

本論文は、触媒による水素分子のオルソ・パラ転換のメカニズムを解明し、かつその制御指針を得るために、微視的な立場から固体表面およびクラスターにおけるオルソ・パラ転換の動的量子過程に関する理論的研究を行い、それらをまとめたものである。

第 1 章では、序論として本研究の位置づけと目的について述べた。その中で水素分子のオルソ・パラ転換に関する研究の歴史を概観し、これまでの研究で見逃されてきた水素分子の回転自由度の絡む動的量子過程に関する研究の重要性を指摘した。

第 2 章では、ABO₃ 型遷移金属酸化物表面における水素分子のオルソ・パラ転換過程について解析した。まず、転換確率の水素分子配向依存性について調べ、表面に垂直な配向のとき転換確率は最大となり、垂直から平行へと分子が傾くにつれて減少することを見出した。次に回転状態依存性を調べ、水素分子が表面に対して車輪型回転をするとき最も転換確率が大きく、ヘリコプター型回転をするとき最も小さくなることを見出した。また、入射水素分子の並進運動エネルギー依存性についても調べ、並進運動エネルギーが小さいほど転換確率が大きくなることを明らかにした。

第 3 章では、伝導電子の介在する金属表面上での水素分子のオルソ・パラ転換過程について解析した。転換確率の分子配向依存性は、遷移金属酸化物での場合と同様であることを見出した。第 2 章の解析結果と併せ、固体表面一般でのオルソ・パラ転換確率の分子状態依存性に関する知見を示した。

第 4 章では、オルソ・パラ転換触媒として実用に供されている Fe(OH)₃ の電子状態とそれによる水素分子のオルソ・パラ転換過程について解析した。その結果、水素分子の配向が Fe(OH)₃ クラスター平面に対して垂直に近い場合の転換確率は平行に近い場合よりも大きくなることを見出した。特に入射並進運動エネルギーが 350 meV 付近で、転換確率は最大となり、その時両者の差異は一桁近くに達することを見出した。このような転換確率の分子配向依存性を決定する要因として、クラスターに不均一に分布する電子のスピンと水素分子の核スピンとが接触する幾何学的配置関係が重要であることを指摘した。

第5章では、 $M(C_6H_6)_2$ ($M=Mn, Fe, Co$) 遷移金属-ベンゼン・サンドイッチクラスターの電子状態と、それによる水素分子のオルソ・パラ転換過程について解析した。Mn, Fe, Coの中では、磁気モーメントはFeの場合が最も大きく、スピン密度分布の不均一性はMnの場合が最も大きくなることを見出した。転換確率は、Mnの場合が最も大きく、この触媒作用には磁気モーメントの絶対的な大きさではなく、スピン密度分布の不均一性こそが重要であるという知見を得た。

第6章では、これまでに得たオルソ・パラ転換の動的量子過程に関する知見を応用して転換確率を増加させるプロセスの設計を試みた。表面から会合脱離してくる水素分子には、その回転状態と脱離速度の間に相関があるという「動的量子フィルター作用」がある。この作用と本論文において見出したオルソ・パラ転換確率の回転状態依存性の知見を組み合わせて利用することにより、転換確率を1桁増加させることができるプロセスを見出した。また、この例のように触媒活性を改良する手段として、反応物の量子状態を制御することの有効性を指摘した。

第7章では、各章で得られた結果について総括し、今後の展望について述べた。

論文審査の結果の要旨

水素分子のオルソ・パラ転換は、学術面でも工学的応用面でも重要な研究課題である。特に、オルソ・パラ転換速度が極めて遅いことが、工業上重要な液体水素の生成・貯蔵において大きな問題となっている。本論文は、触媒による水素分子のオルソ・パラ転換のメカニズムを解明し、かつその制御指針を得るために、微視的な立場から固体表面およびクラスターにおける水素分子のオルソ・パラ転換を伴う動的量子過程に関する理論的研究を行い、それらをまとめたものである。本研究における主な成果を要約すると以下のとおりである。

(1) ABO_3 型遷移金属酸化物表面、金属表面および $Fe(OH)_3$ クラスターにおける水素分子のオルソ・パラ転換過程について解析し、次の結果を得ている。オルソ・パラ転換確率の水素分子配向依存性に関して、表面もしくはクラスター一面に対して水素分子軸が垂直な場合、転換確率は最大となり、垂直から平行へと分子軸が傾くにつれて転換確率は減少することを見出している。また、分子回転状態依存性に関して、水素分子が表面もしくはクラスター一面に対して車輪型回転をする場合、転換確率は最大となり、ヘリコプター型回転をする場合、最小となることを見出している。さらに、入射水素分子の並進運動エネルギー依存性に関して、並進運動エネルギーが小さいほど転換確率が大きくなることを明らかにしている。

(2) $M(C_6H_6)_2$ ($M=Mn, Fe, Co$) 遷移金属-ベンゼン・サンドイッチクラスターの電子状態と、それによる水素分子のオルソ・パラ転換過程を解析し、次の結果を得ている。ベンゼンに挟まれる遷移金属 M が、Mn, Fe, Coのいずれかの場合、磁気モーメントはFeの場合が最も大きく、スピン密度分布の不均一性はMnの場合が最も大きくなることを見出している。一方、水素分子のオルソ・パラ転換確率は、Mnの場合が最も大きくなることを見出している。このことから、オルソ・パラ転換を促進する触媒作用には、触媒のもつ磁気モーメントの絶対的な大きさではなく、スピン密度分布の不均一性こそが重要であるという知見を得ている。

(3) 固体表面には一般に動的量子フィルター作用があり、固体表面から会合脱離する水素分子の回転状態と脱離速度の間には相関が現れる。この動的量子フィルター作用とオルソ・パラ転換確率の回転状態依存性を利用することにより、転換確率を1桁程度増加させることができるプロセスを設計している。また、このプロセス設計のように、触媒活性の改良には、反応物の量子状態を制御することが有効であることを指摘している。

以上のように、本論文は微視的な立場から固体表面およびクラスターにおける水素分子のオルソ・パラ転換を伴う動的量子過程を理論的に調べ、その動的量子過程の制御と設計に関する工学的に有用な知見を得たもので、応用物理学、特に、物性物理学に寄与することが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。