



Title	洗浄及び修飾固体表面上での水素分子の核スピン転換に関する理論的研究
Author(s)	國貞, 雄治
Citation	大阪大学, 2013, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/59930
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

【103】

氏 名	くに きた ゆう じ 國 貞 雄 治
博士の専攻分野の名称	博 士（工学）
学 位 記 番 号	第 2 6 1 6 9 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 25 年 3 月 25 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 4 条第 1 項該当 工学研究科精密科学・応用物理学専攻
学 位 論 文 名	洗浄及び修飾固体表面上での水素分子の核スピン転換に関する理論的研究
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 笹井 秀明 (副査) 教 授 小林 慶裕 教 授 民谷 栄一 教 授 森川 良忠

論 文 内 容 の 要 旨

本論文では、固体表面上での水素分子の吸着状態や、共吸着した表面修飾分子が水素分子の核スピン転換に与える影響を明らかにした。また、酸素分子を用いた表面反応性の制御に関する知見を得た。

第1章では研究背景を紹介し、本論文の目的と概要を述べた。

第2章では、原子核の量子ダイナミクスが水素分子の核スピン転換に及ぼす影響に着目して研究を行った。まず、第一原理電子状態計算に半経験的な分散力補正項を取り込んだ計算手法を援用し、Ag(111)表面上での水素分子の吸着状態を明らかにした。次にクーロン相互作用とフェルミ接触相互作用による二次の摂動を考慮した遷移確率計算を援用し、Ag(111)表面上では束縛回転の影響により、自由回転の場合に比べ核スピン転換が促進されていることを明らかにした。また、この促進作用はAg(111)表面と水素分子の反結合軌道間の電子遷移が水素分子配向依存性を持っているためであると示した。さらに、核スピン転換に伴う分子-表面間振動励起は起きないことも示した。

第3章では、Ag(111)表面上での酸素分子の吸着状態に関する研究について述べた。まず、密度汎関数理論に基づく第一原理電子状態計算を援用し、Ag(111)表面上での酸素分子の吸着状態及び磁気状態を明らかにした。このとき、酸素分子が表面に吸着することにより酸素分子中のp電子の縮退が解け、分子内電子遷移が起こることを明らかにした。また、解離吸着した場合、0.5 MLという高被覆率な準安定強磁性状態が存在することを明らかにし、この強磁性状態の起源が、Ag(111)表面を介して酸素原子間に働く超交換相互作用と

Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida(RKKY)相互作用であることを示した。さらに、この高被覆領域領域における酸素原子の面内方向及びサブサーフェースへの拡散における活性化障壁を調査した。これらの結果から、低温領域において強磁性状態が安定に存在できることを示した。

第4章では、酸素分子吸着Ag(111)表面上での水素分子の核スピン転換に関する研究について述べた。まず、密度汎関数理論に基づく第一原理電子状態計算に半経験的な分散力補正項を取り込んだ計算手法を援用し、酸素分子吸着Ag(111)表面上での水素分子の吸着状態を明らかにした。その結果、酸素分子が吸着Ag(111)表面上においては、水素分子は自由拡散し、酸素分子近傍に局在する可能性があることを明らかにした。次に磁気双極子相互作用及びフェルミ接触相互作用による一次の摂動を考慮した遷移確率計算を援用し、酸素分子吸着Ag(111)表面上での核スピン転換時間を得た。その結果、酸素分子近傍に存在する水素分子は、酸素分子から原子スケールで不均一な磁場を受け、速やかに核スピン転換を起こすことを示した。

第5章では、本論文を総括し、今後の展望を述べた。

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

次世代のクリーンなエネルギー源として、水素が応用面から注目されている。しかし、水素をエネルギー源として実用化するには、水素の効率的な貯蔵・運搬技術の向上や燃料電池の動作効率の向上などの課題が存在する。特に水素分子は質量が非常に小さいため、零点振動やトンネル効果等の量子効果の影響を無視することが出来ない。また、水素分子が等核二原子分子の場合、原子核の交換に対する反対称性に関する量子統計的性質から核スピンと分子回転運動が結合している。さらに、分子配向や分子回転状態の違いにより固体表面での反応性が異なる。そのため、新規水素貯蔵材料や新規燃料電池用電極触媒などの開発においても、核スピンと原子核の量子ダイナミクスを考慮し、固体表面近傍での水素分子の振る舞いを理解する必要がある。本論文では、第一原理電子状態計算と、水素分子の量子性を考慮した第一原理量子様態計算、及び核スピン転換に関する摂動計算を援用して、固体表面上での水素分子の量子ダイナミクスや、共吸着した表面修飾分子が核スピン転換に与える影響の解明を目的としている。また、Ag(111)表面上での酸素分子の吸着状態に着目し、酸素分子を用いた表面反応性の制御に関する知見を得ることも目的としている。本論文における主な成果を要約すると以下の通りである。

(1)Ag(111)表面上での水素分子の核スピン転換：

Ag(111)表面上での水素分子の吸着状態を確認している。特に、表面平行方向に回転軸を持つ分子回転において無視できないポテンシャル異方性が存在することを示し、表面近傍において水素分子は束縛回転状態であることを明らかにしている。この束縛回転状態を考慮することにより、実験的に報告されたものと定量的に一致する吸着エネルギーを得ている。これらの知見から、van der Waals 力補正を導入した密度汎関数理論に基づく第一原理計算と水素分子の量子性を考慮した第一原理量子様態計算を組み合わせた手法の有効性を指摘している。また、クーロン・コンタクトモデルによる二次の摂動を考慮した遷移確率計算を援用し、Ag(111)表面上での核スピン転換時間を得ている。その結果、表面近傍での束縛回転の影響により、Ag(111)表面上での水素分子の核スピン転換が加速されることを示している。この核スピン転換の加速が、Ag(111)表面と水素分子の反結合軌道間の電子遷移の分子配向依存性のためであることを明らかにしている。

(2) Ag(111)表面上での酸素分子の分子状吸着構造と磁気状態：

Ag(111)表面上での酸素分子の分子状吸着状態を明らかにしている。Ag(111)表面上で酸素分子はブリッジサイトに分子状吸着し、その吸着エネルギーは水素分子のものより6倍程度大きいことを明らかにしている。この時の酸素分子1個当たりの磁気モーメントが $1.04 \mu_B$ であることも明らかにしている。また、酸素分子が表面に吸着することにより酸素分子中のp電子の縮退が解け、分子内電子遷移が起こることが磁気モーメントの大きさを決定する上で重要であることを指摘している。

(3) Ag(111)表面上での0.5 ML 酸素原子超構造の磁気状態と安定性：

Ag(111)表面上での酸素分子の解離吸着状態を確認している。Ag(111)表面上での酸素分子の解離吸着に対して1.23 eVの活性化障壁が存在することを明らかにしている。解離吸着した場合、0.5 MLという高被覆率な準安定状態が存在し、この時、酸素原子1個あたりの磁気モーメントが $0.32 \mu_B$ の強磁性状態であることを指摘している。また、この高被覆率領域における強磁性状態の起源が、Ag(111)表面を介して酸素原子間に働く超交換相互作用とRuderman-Kittel-Kasuya-Yosida(RKKY)相互作用であることを示している。さらに、0.5 ML 酸素原子超構造中の酸素原子の面内方向及びサブサーフェースへの拡散における活性化障壁が、それぞれ0.81 eVと0.79 eVであることを明らかにしている。これらの知見から、160 K以下の低温領域において強磁性酸素原子超構造が安定に存在できると指摘している。

(4) 酸素分子吸着 Ag(111)表面上での水素分子の核スピン転換：

酸素分子吸着 Ag(111)表面上での水素分子の吸着状態を確認している。その結果、酸素分子から距離を取って吸着した水素分子は表面上を自由拡散することができることを示している。また、酸素分子近傍では清浄Ag(111)表面上の場合に比べ、水素分子の吸着エネルギーが大きくなることも示している。これらの知見から、酸素分子が共吸着しているAg(111)表面上においては、水素分子は自由拡散し、酸素分子近傍に局在する可能性があることを指摘している。さらに、磁気双極子相互作用及びフェルミ接触相互作用による一次の摂動を考慮した遷移確率計算を援用し、酸素分子吸着 Ag(111)表面上での核スピン転換時間を得ている。その結果、酸素分子近傍に存在する水素分子は、酸素分子から原子スケールで不均一な磁場を受け、速やかに核スピン転換を起こすことを明らかにしている。これらの知見から、水素分子の拡散を考慮した水素分子の核スピン転換機構を提案している。

以上のように、本論文は清浄及び酸素分子吸着 Ag(111)表面上での水素分子の吸着状態と核スピン転換時間に関して、第一原理電子状態、原子核運動の第一原理量子様態計算、及び核スピン転換に関する摂動計算を援用し、理論的研究を行っている。また、不純物による表面触媒活性の制御に向け、Ag(111)表面上での酸素分子の吸着構造及び磁気状態に関して、第一原理電子状態計算を援用し、理論的研究を行っている。得られた知見は基礎的な面のみならず、固体表面触媒活性の制御等の社会に現在必要とされている技術開発に関しても有益であり、応用物理学、特に物性物理学に寄与するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認められる。