

令和 5 年 6 月 8 日現在

機関番号：82110

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05337

研究課題名(和文) 固体表面での水素のオルト-パラ転換におけるエネルギー散逸過程の解明

研究課題名(英文) Energy dissipation process in H<sub>2</sub> ortho-para conversion on surface

研究代表者

植田 寛和 (Ueta, Hirokazu)

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 原子力科学研究所 先端基礎研究センター・研究副主幹

研究者番号：20705248

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、核スピン転換とともに回転状態の変化を伴う水素分子のオルト-パラ転換を通して、固体表面に吸着した分子の回転エネルギー散逸過程を明らかにすることを目的とした。パラジウムの(210)面に分子状化学吸着した水素の転換確率の表面温度依存性を調べ、転換確率は表面温度41-60 Kの間で1桁変化することを見出した。得られた実験結果を解析し、エネルギー散逸過程を考察した。これまで回転エネルギーは金属表面の電子系のみへ散逸されると考えられてきたが、それでは実験結果の表面温度依存性を説明できず、電子系とフォノン系両方へ散逸されるモデルを構築することで、実験結果を説明できることが明らかになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

分子-表面間のエネルギー移動を明らかにすることは、分子と固体表面の相互作用を理解する上で重要である。過去の研究より、固体表面上での分子の振動エネルギーの散逸過程は明らかになってきているが、分子の他の自由度である回転エネルギーの散逸過程については未解明である。本研究によって、オルト-パラ転換に伴う回転エネルギーが固体表面の電子系とフォノン系の両方に散逸されることが明らかになった。本成果は分子-表面間のエネルギー移動の全容解明につながるものである。

研究成果の概要(英文)：Considering the interconversion between ortho and para states of H<sub>2</sub> is accompanied by the nuclear spin flip and the rotational-energy transfer, the surface-temperature dependence of the ortho-to-para conversion of molecularly chemisorbed H<sub>2</sub> on Pd(210) is studied at a surface temperature range of 41-60 K. The conversion rate is accelerated with increasing surface temperature. We analyze the temperature dependence of the conversion rate taking account of both electron and phonon systems of the substrate. The tendency of experimental results can be explained by the conversion model in which rotational energy is transferred into surface phonons as well as surface electrons in o-p conversion.

研究分野：表面科学

キーワード：水素分子 表面 核スピン 回転エネルギー

### 1. 研究開始当初の背景

水素分子は核スピン 1/2 を持つ 2 個の陽子からなり、2 つの陽子の合成核スピン  $I$  が 0 のパラ水素と 1 のオルト水素が存在し、常温で平衡状態にある場合、オルト/パラ水素比 (OPR) が 3 であることが知られている。陽子はフェルミ粒子であるために核交換操作に対する波動関数の反対称性から電子基底状態において、オルト水素の回転量子数  $J$  は奇数、パラ水素の  $J$  は偶数をとる。水素分子の  $o-p$  転換は、気相の孤立系では禁制であり極めて遅い ( $10^{20}$  秒)。一方で、様々な固体表面では  $o-p$  転換が起こることが知られている。これまでに、磁性体表面、反磁性金属表面、さらには非磁性絶縁体であるアモルファス  $H_2O$  氷 (ASW) 表面における  $o-p$  転換が報告されている (K. Fukutani and T. Sugimoto, Prog. Surf. Sci. **88**, 279 (2013))。  $o-p$  転換メカニズムを理解することは、気体 - 固体表面間の微細相互作用の理解という基礎的側面だけでなく、水素燃料の液化貯蔵過程におけるパラ水素化の必要性という工業的側面からも重要である。  $o-p$  転換は核スピンと回転状態の変化を伴い、その  $o-p$  転換確率  $P$  は  $P = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f|V|i\rangle|^2 \rho(E_{op})$  という行列要素と状態密度の積で表される ( $\hbar$  は還元プランク定数、 $V$  は相互作用ハミルトニアン、 $|i\rangle$  と  $|f\rangle$  はそれぞれ始状態、終状態の波動関数、 $\rho$  はエネルギー散逸を担う自由度の状態密度、 $E_{op}$  は  $o-p$  転換時に放出されるエネルギー)。これまでの  $o-p$  転換研究は主に相互作用ハミルトニアンとその行列要素にのみ注目されてきたが、エネルギー散逸を決め、さらに温度依存性や環境の効果を表す状態密度  $\rho(E_{op})$  も転換確率を決定する重要な要素である。しかしながら、この状態密度は未だ解明されていない。

### 2. 研究の目的

エネルギー散逸を理解する糸口として、これまでに申請者らは ASW 表面での  $H_2$  の  $o-p$  転換確率の表面温度依存性を調べており、図 1 にその結果を示す (H. Ueta, *et al.* Phys. Rev. Lett. **116**, 253201 (2016))。表面温度 ( $T_s$ ) 9 - 12 K において、転換に伴う回転エネルギーの表面フォノン系への散逸を支持する表面温度の 7 乗に比例して転換速度が上昇した ( $T_s^7$ )。しかしながら、 $T_s > 12$  K では  $T_s^7$  に沿わず極大を迎えたのちに遅くなるという特異的な温度依存性が見られた。この理由は未解明である。この温度依存性の起源を明らかにするためには、より広い温度領域での温度依存性を調べることが望ましいが、ASW 表面に吸着する  $H_2$  は、 $\sim 17$  K 以上で脱離してしまうためさらなる起源の追究が困難であった。

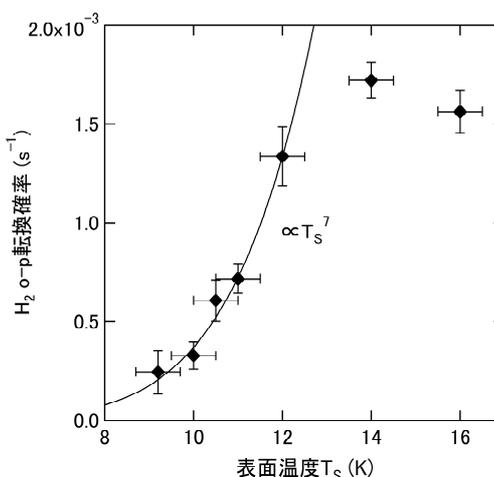


図 1. ASW 表面における  $o-p$  転換確率の表面温度依存性。

高指数の単結晶金属表面では、特有のステップ構造が現れ、そのような表面では水素分子は強く吸着する。Pd(210)表面上では、 $T_s = 100$  K 程度まで水素分子は吸着することが知られている (P. K. Schmidt, *et al.* Phys. Rev. Lett. **87**, 096103 (2001))。脱離温度が高い系を扱うことで、広範囲の温度領域で転換確率の温度依存性を調べることが可能となる。本研究では、Pd(210)表面での  $H_2$  の  $o-p$  転換の表面温度依存性を調べ、回転エネルギー散逸を理解することを目的とする。

### 3. 研究の方法

最近、Pd(210)表面に吸着した水素分子の  $o-p$  転換時間が数秒程度であることが示唆された (S. Ohno, *et al.* Phys. Rev. B, **97**, 085436 (2018))。過去に報告されている系の  $o-p$  転換時間は、数百 ~ 数千秒オーダーであり (例: ASW 表面では 600 - 4000 秒, 図 1), 従来の測定手法を用いた Ohno らは時間分解能 (数十秒) の都合で転換時間測定が困難であったため、速い転換は示唆にとどまった。そこで本研究では、新たに分子線 (MB) と光脱離 (PSD) および回転選別イオン化法 (REMPI)

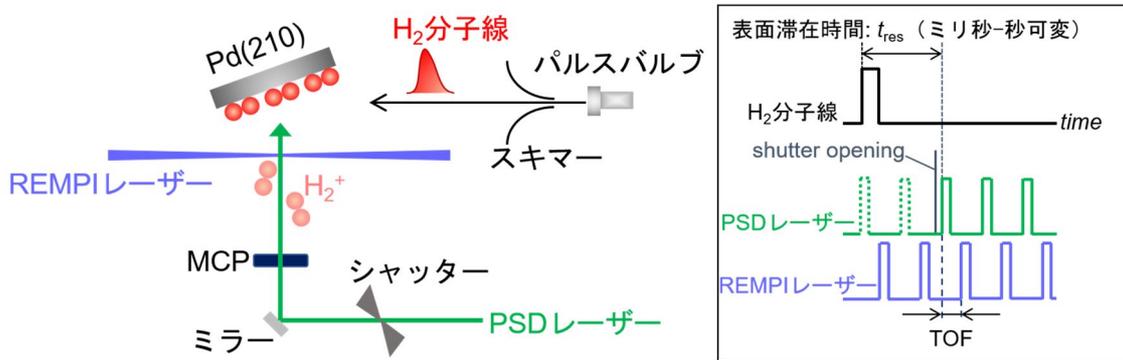


図 2. 本研究で用いた実験装置および手順 .

を組み合わせた *o-p* 転換測定法を確立した . その結果 , 従来の手法よりも時間分解能を 100 倍向上させることに成功した ( H. Ueta, *et al.* Phys. Rev. B. **102**, 121407(R) (2020) ). 図 2 に実験手法を示す . パルスバルブをノズルとする分子線源から H<sub>2</sub> 分子線を生成し , 試料表面に照射し H<sub>2</sub> 分子を吸着させる . PSD レーザー ( YAG レーザー , 532 nm ) 照射によって吸着水素分子を脱離させ , REMPI 法によって分光し各回転状態の H<sub>2</sub> 量から *OPR* を決定する . なお , PSD レーザー入射から REMPI レーザー入射への最適な遅延時間は事前に計測する光脱離水素分子の飛行時間分布 ( TOF ) より決定する . 本実験手法の特徴は , パルス分子線を用いることで水素分子の照射時間と照射量を定義し , さらに分子線照射開始時間と PSD-REMPI レーザー入射を連動させることで精密に表面滞在時間 (  $t_{res}$  ) を制御することが可能である .  $t_{res}$  を変化させ各時間における *OPR* を調べ , その時間変化から H<sub>2</sub> の *o-p* 転換時間を決定する .

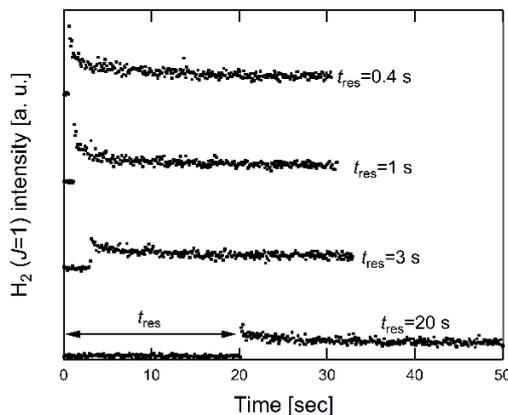


図 3. 表面滞在時間 0.4, 1, 3, 20 s 後の光脱離 H<sub>2</sub>(*J*=1) 強度 .

図 3 に  $T_S=50$  K の Pd(210) 表面に H<sub>2</sub> パルス照射し  $t_{res} = 0.4, 1, 3, 20$  s 後に光脱離した *J* = 1 の H<sub>2</sub> 強度をそれぞれ示す . PSD レーザーが Pd 表面に照射されると即座に H<sub>2</sub> 強度が増加しその後減少していくが ,  $t_{res}$  によって強度変化の様相が異なることが分かる . 短い吸着時間  $t_{res}$  では , 急激に強度は減衰した後に緩やかに減少する . 一方 , 長い  $t_{res}$  では緩やかな減少のみがみられる . 速い減衰の主な要因は *o-p* 転換に伴う減少であり , 緩やかな減衰は光脱離によるものである .

#### 4 . 研究成果

各回転状態の光脱離 H<sub>2</sub> 強度の時間発展を計測し , それぞれの強度をオルトとパラに分けることで , *o*-H<sub>2</sub> と *p*-H<sub>2</sub> の時間発展を得ることが可能となる . 転換確率の表面温度依存性は , 表面温度 41 K から 60 K の間で調べた . 図 4 に  $T_S=41$  K で測定した *o*-H<sub>2</sub> と *p*-H<sub>2</sub> の時間発展を示す . 表面吸着時間が増すにつれ *o*-H<sub>2</sub> の存在量は単調減少し , *p*-H<sub>2</sub> の存在量は単調増加することから *o-p* 転換が起きていることを示唆する . *o*-H<sub>2</sub> の強度減衰を指数関数でフィッティングした結果 , *o-p* 転換時間として  $10.3 \pm 4.3$  s を得た . この値は , 本研究で行った 41-60 K の間では最も大きい . 過去に報告されてきた物理吸着系の転換時間に比べて 2 桁程度小さく , 転換が非常に速く進行していることを意味する . 非磁性金属表面上での *o-p* 転換メカニズムとして基板と水素間での電子移動を

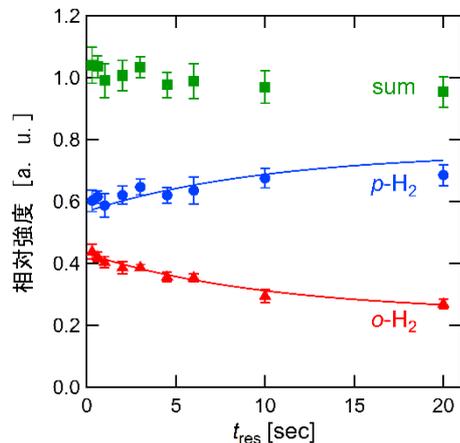


図 4.  $T_S=41$  K の Pd(210) に吸着させた *p*-H<sub>2</sub> , *o*-H<sub>2</sub> の光脱離強度の経時変化 .

伴う二次摂動の転換モデルが過去に提案されている (X-Y モデル, E. Ilisca, Phys. Rev. Lett. **66**, 667 (1991)). このモデルでは, 表面に吸着した水素と金属表面との間のクーロン相互作用によって仮想的に電子が分子に移動することで, フェルミ接触相互作用が増強され, 電子と核の間のスピン交換を促し転換が誘起されるというものである. このモデルでは水素分子と基板の間の電子移動が重要であり, 分子の吸着距離に大きく依存すると考えられる. Pd(210)での  $H_2$ -Pd 結合長は $\sim 1.8 \text{ \AA}$  との理論計算結果があり (M. Lischka and A. Groß, Phys. Rev. B **65**, 075420 (2002). E.F. Arguelles and H. Kasai, J. Appl. Phys. **123**, 115301 (2018)), 過去に速い転換が報告されている Cu(510)での  $H_2$ -Cu 結合長 (L. Bengtsson, *et al.* Phys. Rev. B **61**, 16921 (2000)) も同程度ある. 参考として, Ag(111)表面に物理吸着した  $H_2$  の結合長は $\sim 3.6 \text{ \AA}$  である (Y. Kunisada and H. Kasai, J. Phys. Soc. Jpn. **82**, 023601 (2013)). Pd(210)表面に化学吸着した  $H_2$  は表面との距離が近く, 電子移動が促進された結果として *o-p* 転換が速く進行したものと考えられる.

図 5 に *o-p* 転換確率 (転換時間の逆数) の表面温度依存性を示す. 表面温度の上昇とともに転換確率も増加し, 測定した温度範囲で約 1 桁転換確率が変化することが明らかになった. 得られた表面温度依存性から回転エネルギー散逸について考察していく. 上述のように, 非磁性金属表面での転換は基板と水素間

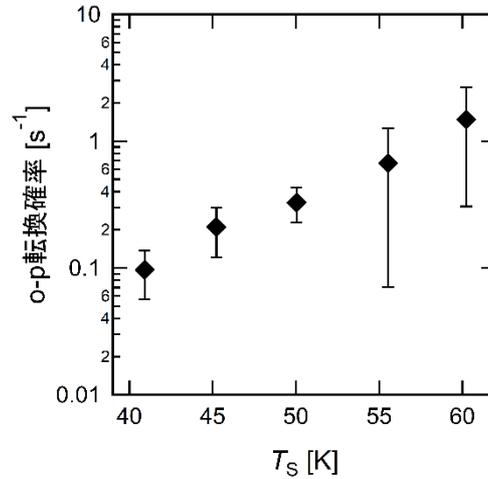


図 5. Pd(210)表面における *o-p* 転換確率の表面温度依存性.

での電子移動を伴う X-Y モデルが考えられている. このモデルでは, 図 6(a)のように水素と基板との間の仮想的電子移動によって, フェルミ面直下の表面電子が, 最終的には, 回転エネルギー分だけ高いエネルギーを持つフェルミ面直上の非占有電子準位に励起されることによって回転エネルギーが基板へ散逸される. この

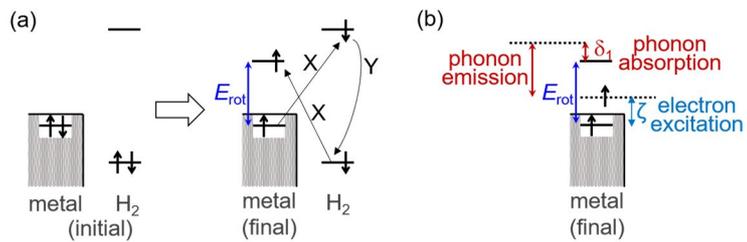


図 6. *o-p* 転換における回転エネルギー移動の模式図. (a)金属表面と  $H_2$  の間での仮想的な電荷移動を伴う二次摂動による *o-p* 転換モデル. X: クーロン相互作用, Y: フェルミ接触相互作用. (b) 電子励起と 2 つのフォノンが関わる回転エネルギー散逸モデル.

モデルにおいて, 基板のフェルミ面直上のホールと直下の電子数が重要であり, それらの積は転換確率に比例すると考えられる. 各温度においてそれらの値を計算した結果を図 7(a)に示す. 計算結果より,  $T_s=40-60 \text{ K}$  の間で転換確率はほとんど変化しないことが示唆された. これは, 約 1 桁転換確率が変化した実験結果と一致しない. そこで, 全回転エネルギー分だけ高い非占有電子準位に電子が励起されるのではなく, 一部の回転エネルギーはフォノン系に散逸されるというモデルを考案した(図 6(b)). このモデルを基に転換確率を計算したところ,  $T_s=40-60 \text{ K}$  の間で大きく変化する結果を得た. 特に, フォノン系に散逸される過程として 2 つのフォノンが関与するものを考慮した場合, 実験結果同様に約 1 桁変化することが明らかになった(図 7(b)). 注意すべき点は, このモ

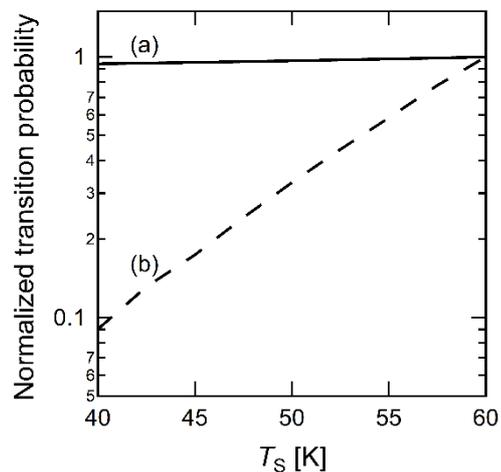


図 7. (a)X-Y モデルを基に計算した転換確率の表面温度依存性. (b)電子励起と 2 つのフォノンの関与する転換モデルを基に計算した転換確率.

デルでは回転エネルギー散逸過程として、従来の電子励起とともにフォノン散逸を加味しているが、核スピンフリップのメカニズムは従来のモデルと同じである。

本研究によって、Pd(210)表面に化学吸着した H<sub>2</sub> の *o-p* 転換に伴う回転エネルギー散逸先として基板の電子系とフォノン系の両方を考慮することによって、実験結果を説明できた。過去の研究で、絶縁体、半導体、金属表面での吸着分子の振動エネルギーの散逸過程について理解が進んでいる。一方、回転エネルギーの散逸過程については、依然として未解明な点が多い。本研究は *o-p* 転換メカニズムだけでなく、分子 - 固体表面間のエネルギー移動の全容解明につながるものである。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 植田 寛和 , 福谷 克之	4. 巻 64
2. 論文標題 Pd(210)表面に化学吸着したH2オルト - パラ転換	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 表面と真空	6. 最初と最後の頁 430 ~ 434
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1380/vss.64.430	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ueta H., Sasakawa Y., Ivanov D., Ohno S., Ogura S., Fukutani K.	4. 巻 102
2. 論文標題 Direct measurement of fast ortho-para conversion of molecularly chemisorbed H2 on Pd(210)	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 121407(R)
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.102.121407	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 植田寛和, 大橋悠生, 石崎雄士, Z.-D. Sun, 小澤孝拓, 福谷克之
2. 発表標題 ニッケル表面での水素原子の表面反応におけるスピン効果
3. 学会等名 日本物理学会2023年春季大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 H. Ueta and K. Fukutani
2. 発表標題 Rotational-energy transfer of hydrogen molecule on solid surface
3. 学会等名 the 22nd International Vacuum Congress (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 H. Ueta and K. Fukutani
2. 発表標題 Rotational-energy transfer in ortho-para conversion of molecularly chemisorbed H <sub>2</sub> on Pd(210)
3. 学会等名 The 1st Workshop on Molecular Dynamics at Surfaces: Nuclear Spin Conversion
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 植田寛和, 福谷克之
2. 発表標題 表面吸着水素分子の核スピン転換
3. 学会等名 第 36回プラズマ新領域研究会「計測技術の基礎と最新動向」
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Hirokazu Ueta, Katsuyuki Fukutani
2. 発表標題 A role of rotational energy transfer in H <sub>2</sub> ortho-para conversion
3. 学会等名 The 9th International Symposium on Surface Science (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 植田寛和, 笹川裕矢, Ivanov Dmitry, 大野哲, 小倉正平, 福谷克之
2. 発表標題 パラジウムステップ表面に吸着した水素分子のオルト-パラ転換
3. 学会等名 日本表面真空学会学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 植田寛和, 笹川裕矢, Ivanov Dmitry, 大野哲, 小倉正平, 福谷克之
2. 発表標題 Pd(210)表面に化学吸着した水素分子のオルト - パラ転換時間測定
3. 学会等名 日本物理学会秋季大会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関