

令和 5 年 6 月 8 日現在

機関番号：82108

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K21148

研究課題名（和文）核スピン偏極分子ビームによる表面水素NMR実験

研究課題名（英文）Surface NMR experiment by a hyperpolarized molecular beam

研究代表者

倉橋 光紀（Kurahashi, Mitsunori）

国立研究開発法人物質・材料研究機構・先端材料解析研究拠点・主席研究員

研究者番号：10354359

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：NMRは原子の局所状態分析に高いポテンシャルを持つため、これを表面の水素分析に利用できれば、表面化学過程の理解に大変有益な知見が得られると期待される。しかし、通常NMR測定の感度は低く、単原子層以下の試料由来の信号検出は困難と考えられている。一方、対象原子核をスピン偏極させることによりNMR感度向上を図る手法（超偏極法）が近年盛んに研究されている。本研究では、核スピン偏極分子ビームを表面に照射し、吸着分子のプロトンNMR実験を行える装置の開発を目的とした。核スピン偏極分子ビームを超高真空下でNMR計測を行える装置をこれまでに製作し、バルク試料を用いて性能試験を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

表面の水素原子の位置や化学状態の計測は、表面物性や多くの物理化学現象の理解に不可欠である。NMRは局所状態分析能が高く、様々な材料研究に応用されているが、感度が不十分のために表面分析への応用は極めて限定的で報告例はXeなど特殊な系に限られている。表面に存在する水素原子のNMR測定を実現できれば今後の表面水素研究の重要な手段となり得るが、この問題に挑戦するための実験装置を今回の研究を通じて製作することができた。

研究成果の概要（英文）：NMR is known to be a powerful tool for analyzing chemical states of elements. Its application to the analysis of hydrogen on surfaces would provide valuable information on the surface chemical processes. However, detection of NMR signals from a sample with submonolayer thickness has been considered to be difficult due to the low sensitivity of the conventional NMR measurement. Hyperpolarization has attracted much attentions since it greatly enhances the intensity of the NMR signal. The purpose of the present study is to construct an instrument which allows us to irradiate a sample surface with a hyperpolarized molecular beam and detect the NMR signal from the polarized nucleus. A hyperpolarized molecular beam generated with a use of a hexapole magnet was combined with an UHV NMR apparatus, and its performance was tested with bulk samples.

研究分野：表面科学、偏極ビーム

キーワード：表面 水素 核磁気共鳴 偏極ビーム

### 1. 研究開始当初の背景

NMR は原子の局所状態分析に極めて高いポテンシャルを持つため、これを表面の水素分析に利用できれば、表面化学過程の理解に大変有益な知見が得られると期待される。しかし、通常の NMR 測定の感度は低く、単原子層以下の試料由来の信号検出は困難と考えられている。その理由は、NMR 信号強度は試料中のスピン up/dn 原子核数の差(核スピン偏極度  $P_N$ )に比例し、3 テスラ、300K 程度の通常測定条件下では  $P_N$  が  $10^{-5}$  と極めて低いためである。一方、光ポンピング等により対象原子核をスピン偏極させ、NMR 感度向上を図る手法(超偏極法)が近年盛んに研究されている。超偏極法は表面 NMR 測定にも応用され、核スピン偏極 Xe 原子を表面に吸着させた系で、単層以下の Xe の NMR 信号検出例がある[PNAS, 38 (2004) 13715]。表面水素原子の超偏極 NMR 実験は過去にないが、Xe の場合と同様、水素核スピン偏極分子ビーム照射により吸着させた分子中の H 原子核は、緩和時間内において桁違いに高い NMR 感度を持つ。核スピン偏極度が数十%であれば、NMR 感度は通常法の場合より数万倍高いため、単原子層以下の検出感度も達成可能と見積もられる。一方、報告者は、磁場選別法による量子状態選別原子・分子ビーム開発と表面計測への利用研究を進めており、ボア径の小さい六極磁子を利用すれば、核磁気モーメントしか持たない粒子の核スピン偏極ビームを生成できる見通しを得ていた。

### 2. 研究の目的

本研究では、磁場選別法を用いて水素核スピン偏極分子ビームを発生させ、NMR 実験に応用することを目的とした。核スピン偏極ビームの形で分子を表面に吸着させ、吸着分子中の水素原子の NMR 測定を行える装置を製作することを目指した。

### 3. 研究の方法

製作した装置は、核スピン偏極分子ビーム装置、NMR 測定部から構成され、これらの開発状況は以下の通りである。

#### (1)核スピン偏極分子ビーム装置

六極磁子は3対のNS磁極対が内径空間に形成する磁場であり、負の磁気モーメントを持つ粒子を中心軸方向、正の磁気モーメントを持つ粒子を軸から遠ざける作用を及ぼす。従って、磁気量子数が等確率で分布する分子ビームを六極磁子中に通過させることにより、中心軸上で負の磁気モーメントの粒子の密度の高いビームを生成することができる。ここで六極磁子により収束される分子の運動エネルギー(通過エネルギー)は  $|\mu|L^2/r_0^2$  ( $\mu$ :磁気モーメント、L:六極磁子全長、 $r_0$ :ボア径)に比例する。

表面分析目的の別プロジェクトでオルト  $H_2$  分子の核スピン偏極ビームを開発している。 $H_2$  の場合、ボア直径 3.6mm、 $L=0.6m$  の六極磁子を使用した場合、六極磁子通過エネルギーは 10meV 程度と見積もられる。一方、温度 300K のノズルから純  $H_2$  ガスを断熱膨張させて超音速分子線を生成する場合、分子線の運動エネルギーは 80meV 程度となるため、10meV 程度のビーム生成には、ノズル冷却あるいは質量数の大きい希ガス原子(Ar, Kr)を混合させるシードビーム法を利用する必要がある。本計画の初期段階では、液体窒素によるノズル冷却と Ar シードによりビームエネルギーを 10meV まで下げる方針を採用したが、Ar のクラスタリングによる  $H_2$  ビーム強度低下、ノズル温度制御が容易でない点が問題となった。そこで、 $H_2$  に関しては、GM 冷凍機により 30K までノズルを冷却できる装置を製作した。冷凍機の振動がビーム強度に悪影響を与える可能性が懸念されたが、銅網線を冷却に使用することで問題を回避することができた。本装置によりノズル温度約 50K で純  $H_2$  ガスを断熱膨張させることにより、運動エネルギー 10meV 程度の核スピン偏極  $H_2$  ビームを生成できるようになった。ビーム強度は Ar シードの場合と比べて 3 倍程度に増強され、冷媒冷却方式と比べ、ビーム安定度も格段に向上した。また表面反応実験の目的も考慮し、全長 1.5 倍程度の六極磁子も製作し、 $T_N=90K$  程度で運動エネルギー 20meV 程度の核スピン偏極  $H_2$  ビームを得た。メタン分子の場合、純ガスをを用い、 $T_N=180K$  程度で核スピン偏極分子ビームを生成できる点を確認した。

NMR 実験では  $C_2H_4$  と Kr の混合ガスを使用する計画であったが、Kr のクラスタリングによる強度減少が予想されたため、冷凍機により冷却可能なノズルを開発する方向に方針転換した。 $C_2H_4$

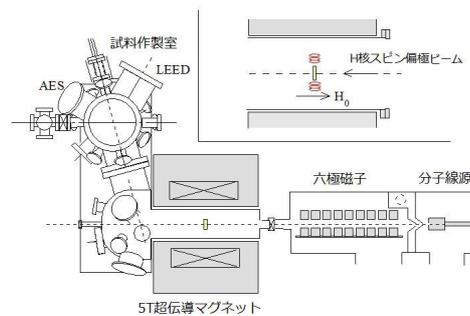


図 1: 表面 NMR 測定装置の構成

の純ガスを用いて超音速分子線を生成する場合、ノズル温度はエチレンの沸点である 160K 程度以上である必要がある。一方、上述の六極磁子を使用すれば、メタンと同じく  $T_N=180K$  程度で運動エネルギー 20meV 程度の核スピン偏極分子ビームを生成できると見込まれるため、上述の六極磁子を NMR 実験用に追加製作し、分子線ノズルはスターリング冷凍機(最低温度約 180K)により冷却できるようにした。冷凍機コールドヘッド/ICF70 フランジ間は O リングでシールし、分子線室で  $10^{-8}$ Torr 台の真空度を付した。約 1 時間で 200K 以下にノズル冷却が可能であり、温度調節器でノズル温度を  $\pm 0.5$  以内に制御した。本装置を用い、ノズル温度 200K 程度でビーム強度 0.1 原子層/秒程度の核スピン偏極  $C_2H_4$  分子ビームを生成できることを確認した。

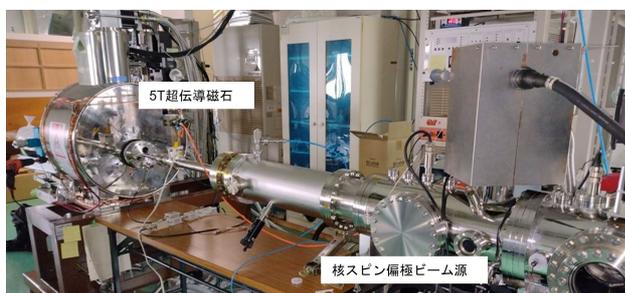


図 2. 核スピン偏極ビーム/NMR 測定装置

## (2) NMR 計測部

既存の表面磁性計測装置(図 1)を NMR 実験用に改造する方針を採用した。本装置は 5 テスラ超伝導マグネット室温ボアに超高真空容器を差し込んだ構造を持ち、ボア同軸方向から核スピン偏極ビームを照射できる。ビーム上流側の接続フランジにビーム入射用のポート、NMR 信号送受信ポート、位置確認用ビューポートを設置した。RF コイル近傍にマッチング用共振回路を設置し、コンデンサ容量を調整できる必要があるが、これらの部品を超高真空下に設置することは不可能である。そこで真空容器側に凹んだフランジを製作し、凹部の大気側にこれらの回路部品を設置してコンデンサ容量の調整ができ、ベキング時にはマッチング回路の取り外しができる構造にした。真空側に高周波電流端子を設置し、これに NMR 信号送受信用の一対のコイルを接続した。試料マニピュレータ銅ブロックに、先端に試料を取り付けたサファイヤ棒を固定し、測定コイル間隙に試料を位置制御して設置でき、試料台は液体窒素により 80K まで冷却できるようにした。

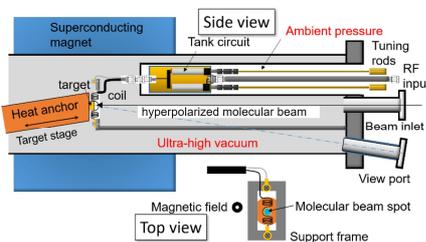


図 3. NMR 計測部の構成

## 4. 研究成果

プロトン NMR 計測系の試験を、(a)水、(b)シリコンゴム、(c)パラフィンに対して実施した(図 4)。(a)-(c)に関しては大気下で測定結果である。(d)については真空下(真空度  $8 \times 10^{-6}$ Pa)での結果であり、超高真空下で NMR 測定を行えることが確認できた。これらの試験により製作した NMR 測定系が想定通り動作することを確認できた。H 核スピン偏極  $C_2H_4$  ビームを生成できる点は図 2 の装置で確認しているが、試料表面でのビーム照射位置調整法が未だ確立できておらず、吸着分子 NMR 計測には現時点では至っていない。今後、本装置を用いた吸着分子系の NMR 実験を進める予定である。

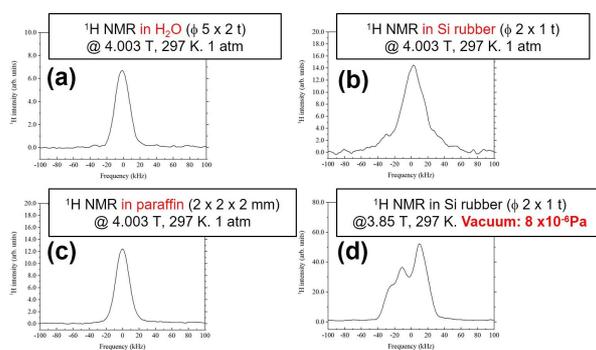


図 4. バルク試料に対して測定した NMR 信号

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 3件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Maruyama Haruka, Kurahashi Mitsunori, Asakawa Kanta, Hatakeyama Atsushi	4. 巻 107
2. 論文標題 Spin-dependent metastable He atom scattering from ferromagnetic surfaces: Potential application to polarized-gas production	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Physical Review A	6. 最初と最後の頁 022811-1 ~ 8
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/physreva.107.022811	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 Kurahashi Mitsunori	4. 巻 157
2. 論文標題 Spin and alignment effects in O <sub>2</sub> chemisorption on Fe(110), Ni(111), and Co(0001) films grown on W(110)	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 The Journal of Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 124703 ~ 124703
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0111934	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 de Willigen Maatje J. E., Kurahashi Mitsunori, Juurlink Ludo B. F.	4. 巻 24
2. 論文標題 Alignment and impact angular dependence to O <sub>2</sub> sticking and dissociation on Pt(111) and close-packed steps	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 18227 ~ 18235
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d2cp00934j	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する
1. 著者名 Tsuda Yasutaka, Gueriba Jessiel Siaron, Ueta Hirokazu, Dino Wilson Agerico, Kurahashi Mitsunori, Okada Michio	4. 巻 2
2. 論文標題 Probing Copper and Copper Gold Alloy Surfaces with Space-Quantized Oxygen Molecular Beam	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 JACS Au	6. 最初と最後の頁 1839 ~ 1847
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacsau.2c00156	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Kurahashi Mitsunori, Sun Xia	4. 巻 12
2. 論文標題 Observation of a Half-Metallic Interface State for Pyridine-Adsorbed H/Fe304(100)	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 8489 ~ 8494
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcllett.1c02391	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 該当する

1. 著者名 Kurahashi Mitsunori	4. 巻 92
2. 論文標題 Use of hexapole magnet and spin flipper combined with time-of-flight analysis to characterize state-selected paramagnetic atomic/molecular beams	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Review of Scientific Instruments	6. 最初と最後の頁 013201 ~ 013201
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0031903	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11件 (うち招待講演 5件 / うち国際学会 3件)

1. 発表者名 倉橋 光紀
2. 発表標題 量子状態選別分子ビームによる白金ステップ表面でのO <sub>2</sub> 吸着、CO酸化反応解析
3. 学会等名 日本物理学会 2023年春季大会 (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 丸山遙香, 倉橋 光紀, 浅川寛太, 畠山温.
2. 発表標題 強磁性薄膜表面で散乱された準安定ヘリウム原子のスピンの偏極計測: 固体表面を用いたスピン偏極ガス生成に向けて
3. 学会等名 第3回 新方式精密計測による物理・工学的変革を目指す回路技術調査専門委員会 (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Mitsunori Kurahashi
2. 発表標題 Application of hyperthermal spin and alignment-controlled O <sub>2</sub> beam to surface reaction analysis.
3. 学会等名 The 11th International Conference on Reactive Plasmas / 2022 Gaseous Electronics Conference (ICRP-11 / GEC 2022) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 丸山遙香, 倉橋 光紀, 浅川寛太, 畠山温
2. 発表標題 Scattering of spin polarized metastable helium atoms on ferromagnetic surfaces.
3. 学会等名 The 15th Asia-Pacific Physics Conference (APPC15) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 倉橋光紀
2. 発表標題 曲面研磨Pt(111)表面と回転状態選別O <sub>2</sub> ビームによる PtステップでのO <sub>2</sub> 吸着・反応特性評価.
3. 学会等名 日本物理学会第77回年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 倉橋光紀
2. 発表標題 励起原子、配向酸素分子が誘起する表面反応素過程の分析
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 丸山遙香, 倉橋 光紀, 浅川寛太, 畠山温
2. 発表標題 強磁性薄膜表面で散乱された準安定He原子のスピンの偏極計測.
3. 学会等名 第41回 原子衝突学会若手の会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 H. Maruyama, M. Kurahashi, K. Asakawa, A. Hatakeyama
2. 発表標題 Spin polarization measurement of metastable He atoms scattered from Fe3O4(100)
3. 学会等名 The 9th International Symposium on Surface Science (ISSS-9) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 倉橋光紀
2. 発表標題 量子状態選別O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> 分子ビームの生成と表面反応計測への応用
3. 学会等名 第67回応用物理学会春期学術講演会(招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 倉橋光紀、孫霞
2. 発表標題 ピリジン/H/Fe3O4(100)表面のスピンの偏極準安定脱励起分光測定: ハーフメタル的界面状態の観測
3. 学会等名 日本物理学会2020年秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 丸山遥香、倉橋光紀、浅川寛太、畠山温
2. 発表標題 強磁性薄膜表面で散乱された準安定He原子のスピンの偏極計測
3. 学会等名 日本物理学会第76回年次大会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<a href="https://samurai.nims.go.jp/profiles/kurahashi_mitsunori?locale=ja">https://samurai.nims.go.jp/profiles/kurahashi_mitsunori?locale=ja</a> <a href="https://samurai.nims.go.jp/profiles/kurahashi_mitsunori">https://samurai.nims.go.jp/profiles/kurahashi_mitsunori</a>
--

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
研究分担者	後藤 敦  (Goto Atsushi)  (30354369)	国立研究開発法人物質・材料研究機構・先端材料解析研究拠点・グループリーダー    (82108)	

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
---------	---------