

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2012～2015

課題番号：24246013

研究課題名 (和文) 水素分子形成におけるスピン機構の解明

研究課題名 (英文) Spin mechanism of molecular-hydrogen formation

研究代表者

福谷 克之 (Fukutani, Katsuyuki)

東京大学・生産技術研究所・教授

研究者番号：10228900

交付決定額 (研究期間全体) : (直接経費) 35,200,000 円

研究成果の概要 (和文) : 本研究では、水素原子・分子線を開発し、表面での散乱・反応におけるスピン状態分布をレーザー共鳴分光法を用いて観測することで、水素と表面の相互作用の詳細を明らかにした。PdとTiO<sub>2</sub>表面では、水素原子の微視的な拡散機構を調べその原子的メカニズムを明らかにした。AgおよびPd表面について、水素分子お核スピン3重項と1重項状態を選別して熱脱離スペクトルを測定することで、両者に明確な違いがあることを見出した。SrTiO<sub>3</sub>とTiO<sub>2</sub>表面での水素分子の散乱を調べ、核スピン状態に応じて散乱角度分布に違いがあることを見出した。理論解析から、これらが相互作用ポテンシャルの異方性に起因することを明らかにした。

研究成果の概要 (英文) : We investigated the interaction of atomic and molecular hydrogen with solid surfaces in aimed at the spin mechanism in the scattering and reaction of hydrogen at surfaces by using the newly developed atomic and molecular hydrogen beams. The atomistic diffusion mechanism of hydrogen on Pd and TiO<sub>2</sub> surfaces was clarified in detail. The thermal desorption spectrum revealed a clear difference in the desorption temperature for Ag and Pd surfaces between the nuclear-spin singlet and triplet states. On the basis of the first-order perturbation theory, the isotropic and anisotropic parts of the interaction potential were analyzed. The angular distribution of H<sub>2</sub> in the nuclear-spin singlet and triplet states scattered from the SrTiO<sub>3</sub>(001) and TiO<sub>2</sub>(110) surfaces was state-selectively measured, which revealed a difference in the angular distribution as well as the total scattered intensity. The origin of these differences is theoretically analyzed on the basis of the potential anisotropy.

研究分野：表面界面物性

キーワード：表面 水素 スピン

1. 研究開始当初の背景

2つの水素原子から水素分子を形成する反応は、孤立した気相では起こらず、固体表面でのみ起こることが知られている。水素吸蔵合金表面での水素放出、金属酸化物表面での光触媒水素生成、星間物質表面での水素分子形成など、いずれも固体表面が重要な役割を果たしているが、その詳細は明らかではない。陽子は核スピン 1/2 を持つフェルミ粒子であり、このため水素分子は、合成核スピン (I) の違いによりオルト (I=1, 回転量子数(J)=奇) とパラ (I=0, J=偶) の2種類に分類される。表面で水素分子が形成される時、核スピン異性体がどのような比率になるのか、それを支配する要因は何か、などいずれも未解明である。

2. 研究の目的

本研究では、水素分子形成の舞台となる金属や金属酸化物、氷表面を対象として、水素の吸着構造・電子状態を明らかにするとともに、水素分子が形成される際のスピン選択性と表面ポテンシャルを明らかにすることを目的として、実験・理論両面から研究を行った。新たに水素原子・分子線を開発し、脱離・散乱する分子を状態弁別測定することで、相互作用のスピン状態依存性を明らかにし、さらに第一原理計算と量子ダイナミクス計算を併用することで、分子生成ダイナミクスを明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

試料として、Pd(110), Pd(210), TiO<sub>2</sub>(110), SrTiO<sub>3</sub>(001), H<sub>2</sub>O を使い、いずれも超高真空中で実験を行った。H<sub>2</sub>O については、真空中における水蒸気の蒸着で作成し、他の試料は単結晶を真空中で清浄化することで準備し、低速電子線回折、オージェ電子分光により表面状態を評価した。

水素吸着による電子状態変化を紫外光電子分光で、吸着した水素量は共鳴核反応法で定量した。

水素原子および水素分子と表面の相互作用を調べるために、新たに水素原子・分子ビームの開発を行った。図1に開発したビーム発生装置の模式図を示す。

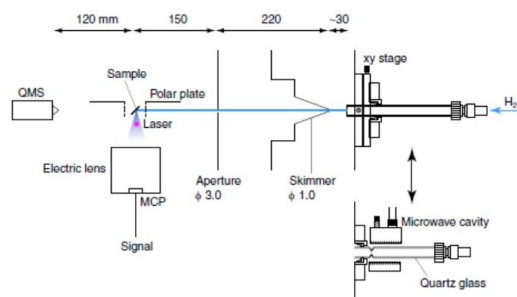


図1 水素原子・分子ビーム装置の模式図。

水素分子はノズルからパルス状に断熱膨張させ、スキマーとアパチャーで絞ったのち超

高真空中に準備した試料表面に入射する。水素原子はマイクロ波放電を利用して発生させ、分子と同様に表面に入射する。

試料表面から脱離または散乱される水素は角度制限スリットを通過した後、レーザー共鳴イオン化法により核スピンおよび回転状態を弁別して測定する。図2は作製した水素分子線の回転状態分布を測定した結果である。断熱膨張により回転温度が低下していることがわかった。

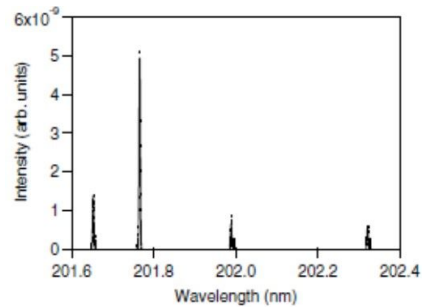


図2 水素分子ビームの回転状態分布。

4. 研究成果

4.1 Pd(110)および PdAu(110)表面での水素の会合脱離

Pdは水素吸蔵合金として知られ、水素を放出する際にはその表面で2つの水素原子が会合して分子を形成する。この過程を熱脱離分光、共鳴イオン化法と共鳴核反応法を用いて調べた。

図3は、Pd(110)表面に水素を吸着させたときの熱脱離スペクトルと共鳴核反応プロファイルである。表面に吸着した水素はおよそ300Kで会合して脱離するのに対して、Pdの内部に吸収された水素は200K程度で会合して脱離することが明らかになった。内部から脱離する水素を状態弁別して測定した結果を図4に示す。核スピン状態と回転状態はい

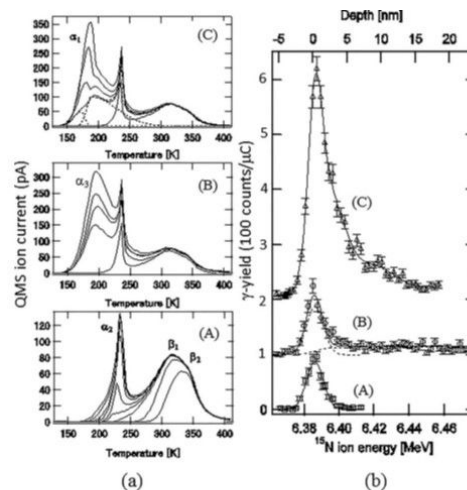


図3 Pd(110)表面での水素の(a)熱脱離スペクトルと(b)共鳴核反応プロファイル。

ずれも熱平衡を示し、特に表面を修飾した場合は、表面温度に比べて回転・スピン温度が高くなることを見出した。

図5はAuPd(110)表面に水素とCOを共吸着させたときの熱脱離スペクトルである。(a)はあとからCOを、(b)は先にCOを吸着させたものである。水素の熱脱離温度がCOにより大きく変化しており、これはCOが水素の出入り口であるサイトをキャップする効果であることが明らかとなった。

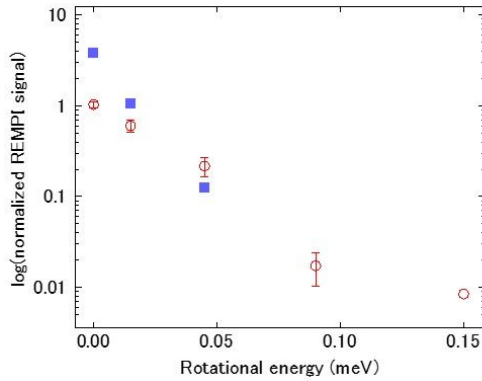


図4 Pd(110)表面の内部から会合脱離する水素分子の回転状態分布。

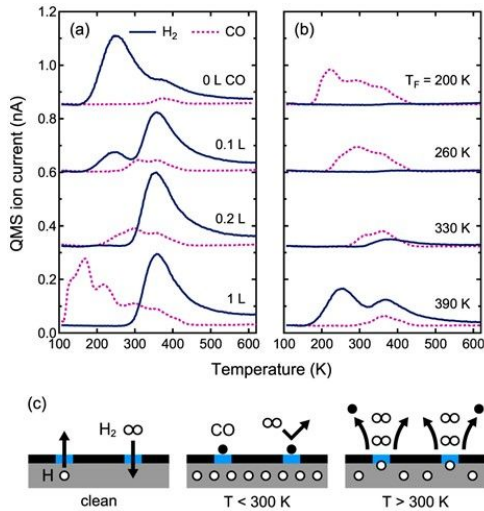


図5 AuPd(110)表面での水素とCOの熱脱離スペクトル。(c)COによる分子キャップ効果の模式図。

#### 4.2 TiO2およびSrTiO3表面での水素の吸着構造と電子状態

金属酸化物表面は、光触媒水素生成の舞台となる。典型的な光触媒物質であるTiO2およびSrTiO3表面における水素の初期吸着構造と電子状態について、紫外光電子分光法を用いて調べた。

図5は、TiO2(110)表面に水素を吸着させたときの光電子スペクトルである。TiO2はバンドギャップが $\sim 3\text{eV}$ の絶縁体であるため、 $3\text{eV}$ 以下に価電子帯が見られる。水素を吸着させると、バンドギャップ中に水素由来の電子状態が現れることがわかった。同時に仕事関数も減少することがわかった。このことは、水素が表面に電子をドーピングし、正に帯電していることを示している。図6は、水素を吸着させたときの表面伝導度の変化である。水素吸

着に伴い伝導度が上昇する様子が見られる。

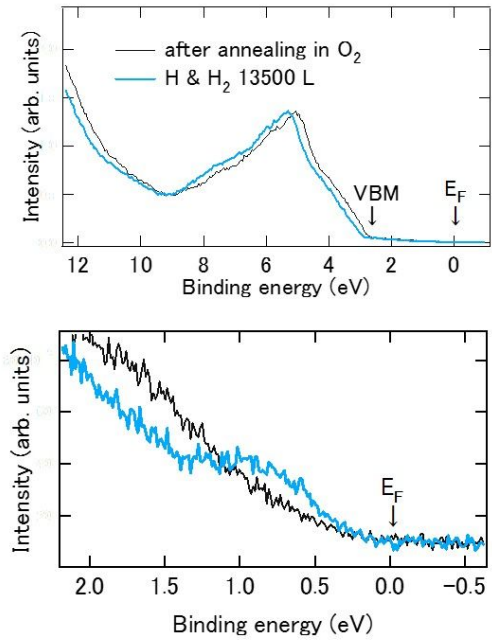


図5 TiO2(110)表面の水素吸着前後の光電子スペクトル。下図はフェルミ面付近を拡大したもの。

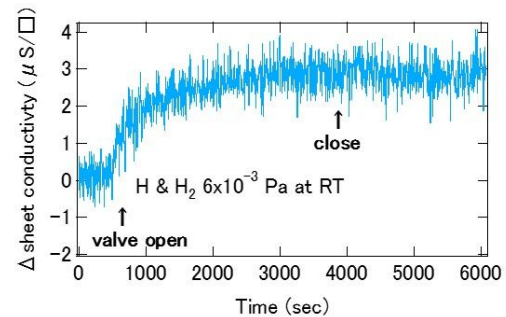


図6 TiO2(110)表面に水素を吸着させたときの表面伝導度変化。

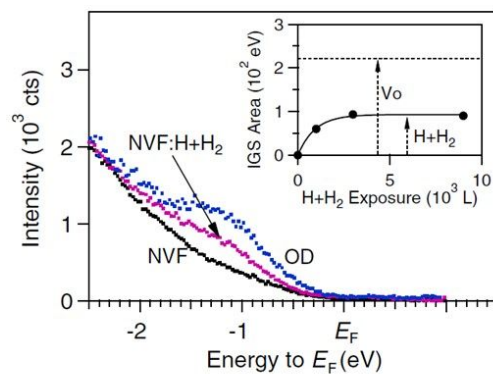


図7 TiO2(110)表面の水素吸着前後の光電子スペクトル。下図はフェルミ面付近を拡大したもの。

これは水素からドーピングされた電子に由来すると考えられる。

図7は、SrTiO3(001)表面に水素を吸着させたときの光電子スペクトルである。比較のためにこの表面に酸素欠損を形成した時のスペクトルも載せる。いずれもフェルミ面以下



1.2eV のバンドギャップ中に電子状態が現れることがわかった。TiO2 の場合と同様に、水素が表面に電子をドープしていると考えられる。また酸素欠損のスペクトルと比較することでドープ電子量の見積もりを行った。

#### 4.3 AgおよびPd表面での水素脱離における核スピン状態依存性

表面で会合した水素分子は表面からのポテンシャルを受けるが、そのポテンシャルが核スピン状態に依存する。図8はAg(111)表面から脱離する水素分子を核スピン状態を弁別して測定した熱脱離スペクトルである。核スピン3重項(赤)のスペクトルが、核スピン1重項(青)のスペクトルより高温側にシフトしていることがわかった。これは、水素分子の表面との相互作用が異方的であることに起因する。図9は、1次摂動の範囲で水素分子の吸着状態を表すエネルギーダイアグラムである。異方性ポテンシャルのため、核スピン3重項状態であるJ=1の縮退が解け、相対的に1重項状態より安定になることがわかる。このダイアグラムに基づき異方性ポテンシャルを解析したところ-5meVとなった。

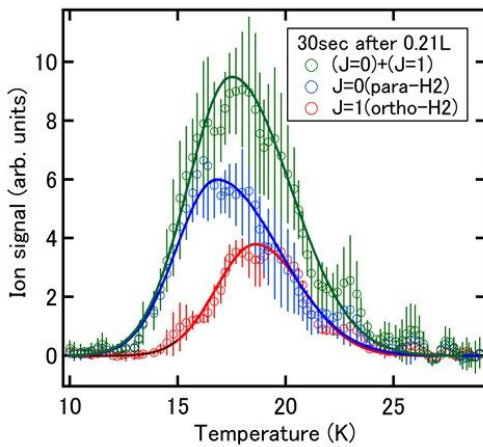


図8 Ag(111)表面から脱離する水素分子を核スピン状態を弁別して測定した熱脱離スペクトル。

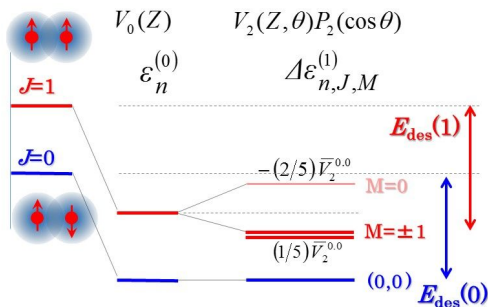


図9 水素分子が表面に吸着するときの異方性ポテンシャルの効果。

図10はPd(210)表面について、同様の実験を行った結果である。Agの場合と同様に核スピン3重項のスペクトルが高温側に現れている。このとき脱離温度の違いがAgに比べて大き

いことがわかった。解析から異方性ポテンシ

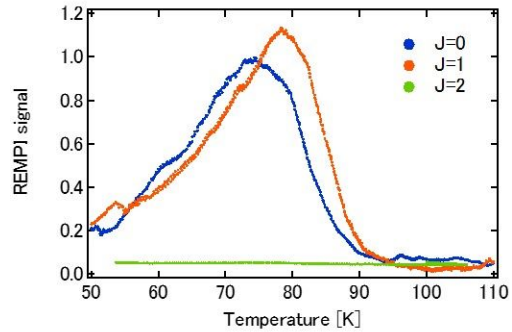


図10 Pd(210)表面から脱離する水素分子を核スピン状態を弁別して測定した熱脱離スペクトル。

ヤルを見積もったところ、+50meV程度とAgに比べて一ケタ程度大きいことがわかった。

#### 4.4 SrTiO3およびTiO2表面での水素分子の散乱

本研究で開発した水素分子線装置を用いて、水素分子の表面散乱における核スピン状態依存性を調べた。

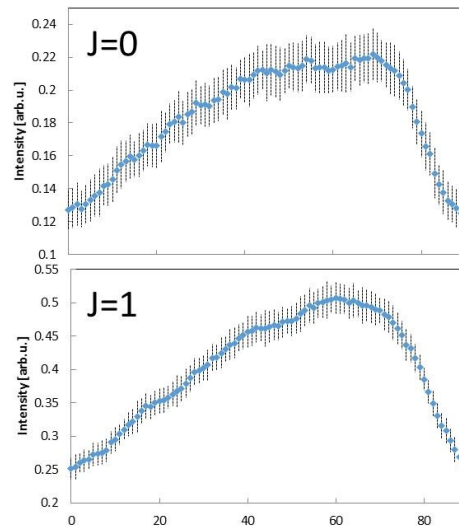


図11 TiO2(110)表面における水素分子の散乱角度分布。

図11はTiO2(110)表面で、散乱角が90°に固定されている場合の水素分子の散乱の角度分布である。J=0とJ=1でわずかに分布の違いがあることがわかった。

散乱の因子はポテンシャルV0, V2を用いて次式のように表される。

$$t = \int d\vec{r} V_0(r) e^{i(\vec{k}_i - \vec{k}_f) \cdot \vec{r}} \delta_{JJ'MM'} + \int d\vec{r} V_2(r) e^{i(\vec{k}_i - \vec{k}_f) \cdot \vec{r}} \langle J'M' | Y_{20} | JM \rangle$$

角運動量の関係から、ポテンシャルの異方性項V2はJ>0の状態にのみ寄与することがわかる。TiO2表面ではTi陽イオンと酸素陰イオンが交互に配列しており、それらの作る電

場勾配と水素分子の四極子モーメントが相互作用する。この相互作用は分子軸に対して異方性があるため、散乱にも影響したと考えられる。この現象を利用すると、表面散乱を用いて水素分子の核スピン状態を分離することが可能になる。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 15 件)

杉本敏樹, 福谷克之: 固体表面での水素分子の核スピンドイナミクスに見られる磁気・電気応答 宇宙物理化学から水素貯蔵まで, 日本物理学会誌 71 (2016) 668

1. S. Ogura, M. Okada, K. Fukutani: Complete H-D exchange of butene via D absorbed in a Pd-Au alloy, J. Phys. Chem. C 119, 23973 (2015).
2. Ikeda, T. Kawachi, M. Matsumoto, T. Okano, K. Fukutani, X.W. Zhang, Y. Yoda: Nuclear resonant scattering of synchrotron radiation by physisorbed Kr on TiO<sub>2</sub>(110) surfaces in multilayer and monolayer regimes, Phys. Rev. B 91, 155402 (2015).
3. K. Fukada, M. Matsumoto, K. Takeyasu, S. Ogura, K. Fukutani: Effects of hydrogen on the electronic state and electric conductivity of the rutile TiO<sub>2</sub>(110) surface, J. Phys. Soc. Jpn. 84, 064716 (2015).
4. M. Wilde, K. Fukutani: Hydrogen detection near surfaces and shallow interfaces with resonant nuclear reaction analysis, Surf. Sci. Rep. 69 (2014) 196-295.
5. T. Sugimoto, K. Fukutani: Effects of Rotational-Symmetry Breaking on Physisorption of Ortho- and Para-H<sub>2</sub> on Ag(111), Phys. Rev. Lett. 112, 146101 (2014).
6. K. Takeyasu, K. Fukada, S. Ogura, M. Matsumoto, K. Fukutani: Two charged states of hydrogen on the SrTiO<sub>3</sub>(001) surface, J. Chem. Phys. 140 (2014) 084703.
7. S. Ohno, M. Wilde, K. Fukutani: Novel insight into the hydrogen absorption mechanism at the Pd(110) surface, J. Chem. Phys. 140 (2014) 134705.
8. K. Fukutani, T. Sugimoto: Physisorption and ortho-para conversion of molecular hydrogen on solid surfaces, Prog. Surf. Sci. 88 (2013) 279 -348.
9. K. Takeyasu, K. Fukada, M. Matsumoto, K. Fukutani: Control of the surface electronic structure of SrTiO<sub>3</sub> (001)

by modulation of the density of oxygen vacancy, J. Phys. Cond. Matter (FTC) 25 (2013) 162202.

10. A. Ikeda, M. Matsumoto, S. Ogura, T. Okano, K. Fukutani: Knudsen layer in laser induced thermal desorption, J. Chem. Phys. 138 (2013) 124705.
11. S. Ogura, M. Okada, K. Fukutani: Near-surface accumulation of hydrogen and CO blocking effects on a Pd-Au alloy, J. Phys. Chem. C 117 (2013) 9366.
12. S.-K. Lee, S. Iwata, S. Ogura, Y. Sato, K. Tohji, K. Fukutani, Nitrogen physisorption and site blocking on single-walled carbon nanotubes, Surf. Sci. 606 (2012) 293.
13. Y. Kunisada, H. Nakanishi, W. A. Diño, H. Kasai, First Principles Study of Ortho-Para H<sub>2</sub> Conversion on the O<sub>2</sub>(0.25 ML)/Ag(111) System, Curr. Appl. Phys. 12, S115 (2012).

[学会発表](計 24 件)

1. G. Nakamura, S. Ohno, K. Takeyasu, D. Ivanov, S. Ogura, K. Fukutani, Nuclear-spin State Filtering and Conversion of H<sub>2</sub> with Solid Surfaces for Efficient Hydrogen Liquefaction, PacSurf2016, Hawaii 2016/12/14.
2. N. Nagatsuka, K. Fukada, K. Takeyasu, M. Matsumoto, S. Ogura, K. Fukutani, Hydrogen adsorption on TiO<sub>2</sub> surfaces, International conference on Surface Science/International Vacuum Congress- 20, Busan, 2016/08/22.
3. S. Ogawa, N. Nagatsuka, S. Ogura, K. Fukutani, Electronic States of Termination- Controlled Surfaces of SrTiO<sub>3</sub> (001), 32nd European Conference on Surface Science, Grenoble, 2016/08/31.
4. 長塚直樹, Markus Wilde, 福谷克之, アナターゼ型二酸化チタン(101)表面における水素誘起電子状態, 日本物理学会第72回年次大会 大阪, 2017/03/17.
5. 小川翔平, 長塚直樹, 小倉正平, 福谷克之, 終端面を制御した SrTiO<sub>3</sub> 表面における電子状態の観測, 日本表面科学会第1回関東支部講演大会 東京, 2016/04/09.
6. S. Ohno, D. Ivanov, H. Kobayashi, S. Ogura, M. Wilde, K. Fukutani, Spin and Isotope Effects on Molecular-Hydrogen Adsorption on Pd(210), AVS 62nd International Symposium, San Jose, 2015/10/12.
7. N. Nagatsuka, K. Takeyasu, K. Asakawa, S. Ogura, K. Fukutani, Electronic states induced by surface and subsurface oxygen vacancies at

- anatase TiO<sub>2</sub>(101) surfaces, 31st European Conference On Surface Science, Barcelona, 2015/09/01.
8. 福谷克之, 水素の輸送と電子状態, 東大物性研短期研究会, 柏, 2015/06/24.
  9. 杉本 敏樹, 福谷 克之, スピン軌道相互作用に起因した電子スピン-三重項間結合の増強, 第9回分子科学討論会, 東京, 2015/09/18.
  10. S. Ohno, D. Ivanov, H. Kobayashi, K. Fukutani, Anisotropic potential of molecularly chemisorbed H<sub>2</sub> on Pd(210), 日本物理学会第71回年次大会, 仙台, 2016/03/20.
  11. 中村研貴, 武安光太郎, 小倉正平, 福谷克之, TiO<sub>2</sub>(110)表面における水素分子の散乱と吸着, 日本物理学会秋季大会, 大阪, 2015/09/18.

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

取得状況(計 0件)

〔その他〕

ホームページ等

[http://oflab.iis.u-tokyo.ac.jp/Main/home/home\\_j.html](http://oflab.iis.u-tokyo.ac.jp/Main/home/home_j.html)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

福谷克之 (Fukutani Katsuyuki)  
東京大学・生産技術研究所・教授  
研究者番号: 10228900

### (2) 研究分担者

笠井秀明 (Kasai Hideaki)  
大阪大学・工学研究科・教授  
研究者番号: 00177354

関場大一郎 (Sekiba Daiichiro)  
筑波大学・数理物質科学研究科・講師  
研究者番号: 20396807

### (3) 連携研究者

ビルデ マーカス (Wilde Markus)  
東京大学・生産技術研究所・准教授  
研究者番号: 10301136

小倉正平 (Ogura Shohei)  
東京大学・生産技術研究所・助教  
研究者番号: 10396905

### (4) 研究協力者

( )