

令和元年6月14日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H03874

研究課題名(和文) 高エネルギー状態選別酸素分子ビームの開発と高感度表面反応立体効果計測

研究課題名(英文) Development of high energy state-selected O₂ beam and the method for a high sensitivity measurement

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) 13,000,000円

研究成果の概要(和文)：報告者が開発した単スピン・回転状態選別酸素分子ビームは、表面へのO₂吸着スピン・配向効果観測を初めて可能にした新技術であるが、並進エネルギー範囲が0.3eV以下と低く、10⁻²以下の吸着確率測定は困難という問題があった。本計画において、ビーム偏極に用いる多段六極磁子の段数を増加させることにより、並進エネルギー範囲を0.1-0.9eVまで拡張し、(1)白金(111)平坦表面へのO₂吸着異常挙動の起源解明、(2)白金ステップでのO₂吸着立体効果の初めての観測、等の成果を得た。実験室XPS/配向O₂ビーム複合装置を開発し、長時間のビーム照射による化学状態変化を基に吸着確率を評価する方法を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

貴金属表面へのO₂吸着は燃料電池や排ガス処理等において応用上重要な過程であり、原子レベルでの反応機構理解に向けた研究が長年行われてきたが、表面に飛来するO₂分子の配向の影響は不明であった。本計画で開発した高エネルギー状態選別O₂ビームによって初めて示された白金平坦表面、ステップ表面でのO₂配向効果観測はこれを示す最初の観測であり、反応機構の理解に大きく貢献するものである。

研究成果の概要(英文)：The single spin-rotational state-selected O₂ beam enables us to conduct spin and alignment- controlled surface oxidation experiments. But, because of the limitation of its beam energy range and sensitivity, only reactive surfaces were investigated with this method. In this project, the beam energy range was expanded to 0.1-0.9 eV by increasing the number of movable hexapole elements used and implementing the nozzle temperature control. The apparatus has been used for clarifying (1)the origin of the unusual behavior in O₂ chemisorption on Pt(111) surface, and (2) the steric effect in Pt steps by utilizing the Pt(553) and (533) surfaces. Another apparatus combining the aligned O₂ beam with laboratory XPS machine that allows us to measure the accumulated oxygen during the prolonged O₂ beam irradiation was developed for investigating the alignment effect in O₂ adsorption on inert surfaces.

研究分野：薄膜表面・界面物性

キーワード：酸素分子 配向効果 白金 分子線

1. 研究開始当初の背景

表面への酸素吸着は、触媒、腐食、絶縁膜作製の初期過程として重要であり、吸着機構の詳細理解を目指した研究が行われてきた。O₂分子は電子スピンをもつ直線分子であるため、吸着、散乱、反応過程を突き詰めて理解するには、表面に飛来するO₂分子の向きや電子スピンの影響を明らかにする必要があるが、報告者は単一スピン・回転状態選別O₂ビームを独自に開発し、表面へのO₂吸着確率や散乱角度分布が入射O₂分子の配向やスピン状態の影響を強く受けることを明らかにしてきた。しかし、状態選別O₂ビームのエネルギー可変範囲は0.05-0.35eVと狭く、またビーム照射時の真空度計測を用いた吸着確率測定方法(King-Wells法)では10⁻²以下の吸着確率を評価できない制約があった。そのため本手法の適用範囲は活性化障壁が低く反応確率が比較的高い一部の材料表面に限られていた。

一方、燃料電池O₂還元、自動車排ガス処理、合成化学反応等において重要な貴金属表面へのO₂吸着は、0.5eV以上の高運動エネルギー条件において、例えばPt(111)表面ではO₂吸着確率が0.25程度で飽和する等の特異的挙動を示すことが知られている。また、酸化触媒には、O₂による腐食は受けず、飛来O₂分子を弱く結合させる比較的不活性な表面を用いる場合が多いため、0.1以下の吸着確率の配向依存性を測定可能な装置性能が測定対象の拡張には必要な状況にあった。

2. 研究の目的

本研究では、状態選別O₂分子ビームの応用範囲を広げるため、0.1-1eV程度の可変運動エネルギー範囲を持つビーム生成装置と測定高感度化、貴金属表面へのO₂吸着研究への応用を目的とした。

3. 研究の方法

酸素分子の単一スピン・回転状態[(J,M)=(2,2)]を選別し、かつ並進エネルギーを0.1-0.9 eVの範囲で10点程度調節できるビーム生成装置を開発した。量子状態(J,M)=(2,2)では回転状態を良く定義でき、波動関数が近似的に球面調和関数Y₁₁で与えられるため、磁場に対する酸素分子軸の角度分布関数がsin²αにほぼ比例する(α:磁場方向に対する分子軸の極角)。この事実を利用すれば、分子軸方位を良く定義した表面反応を実現できる。O₂[(J,M)=(2,2)]ビームは超音速分子線を六極磁子による不均一磁界中を通過させて生成するが(図1)、高エネルギー化に必要な要素技術である六極磁子、超音速ノズルの改良、Stern-Gerlach(SG)実験によるビーム分析は以下の方法で行った。

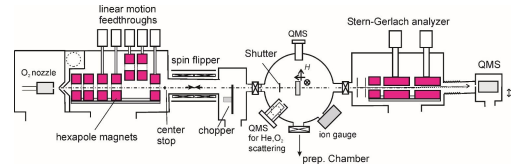


図1. 開発した状態選別O₂分子ビーム表面反応計測装置

(1) 六極磁子

六極磁場は3対のNS磁極対が内径空間に形成する不均一磁界である。図1の装置において、ノズルから射出された分子のうち負の磁気モーメントをもつ成分は、六極磁子入射後、不均一磁界によって同軸方向に偏向力を受ける。そして磁気モーメントの大きさと並進エネルギーが条件を満たす成分のみがアパーチャーを通過し、ビームに寄与する。六極磁子中での分子の滞在時間は並進速度に反比例するため、低速分子を試料位置に収束させるには短い六極磁子、高速分子の場合には長い六極磁子が必要になる。抜き差し型六極磁子により有効長を外部操作により調整出来る多段六極磁子を用い、並進エネルギーを数点変化させる方法を利用してきたが、今回0.1-1eVの範囲での10点程度のエネルギー調整を実現するため、多段六極磁子の段数をこれまでの2段から7段に増加させた。また、ボア径の異なる六極磁子エレメントを可動ユニットに含めることにより、実現できる焦点距離の組み合わせを増やした。

(2) 加熱ノズル

六極磁子に入射させる超音速O₂分子ビームの並進エネルギーは、O₂/He混合比を変えるシードビーム法とノズル加熱の併用により調節した。混合ガス調製にはマスフローコントローラーを使用し、ノズル温度は室温-600の範囲で制御した。

(3) Stern-Gerlach 分析

SG 実験は、凹凸型磁極間に形成された不均一磁界中にビームを通過させ、下流に設置した検出器の位置をスキャンすることにより行う(図 1)。報告者が用いてきた永久磁石型偏向磁石では磁場偏向の大きさは運動エネルギーに反比例するため、偏向磁石長は低速分子の分析には短く、高速分子の場合には長くとる必要がある。多段六極磁石と同様に、SG 分析用偏向磁石を分割型にし、この問題に対処した(図 1)。図 2 に 0.1eV と 0.62 eV の $O_2(2,2)$ ビームに対して測定した SG スペクトルと飛行時間分析の結果を示す。高速および低速酸素分子の SG 分析が実現できることが示されている。

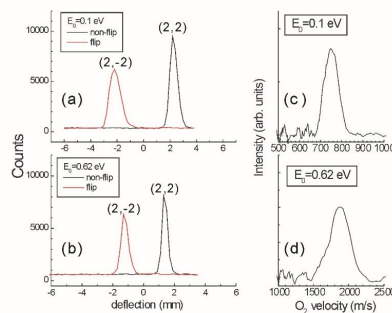


図 2. (a-b)状態選別 O_2 分子ビームの磁場偏向スペクトル。(a)(b)は運動エネルギー-0.1eV, 0.62eVの O_2 ビームに対応する。(c),(d)は飛行時間法により測定した 0.1eV, 0.62eV のビームの速度分布スペ

4. 研究成果

(1)Pt(111)表面への O_2 吸着立体効果[論文 5]

開発した高エネルギー単スピン・回転状態($J,M=2,2$)選別 O_2 分子ビームと King-Wells 法を用い、試料温度 310-315K において Pt(111)表面への O_2 吸着確率の立体配置依存性を測定した。(2,2)状態では O_2 分子回転面が定義磁場に対して垂直方向を向くため、定義磁場が試料表面に対して垂直、平行の場合の吸着確率測定結果を用い、分子軸が表面平行[$S_0(//)$]、垂直[$S_0(\perp)$]、ランダム配向[$S_0(R)$]の場合に対する吸着確率を導出することができる。

図 3 に $S_0(//)$ 、 $S_0(\perp)$ 、 $S_0(R)$ の並進エネルギー依存性を示す。 $S_0(H)$ は E_0 とともに急峻に増加し 0.4 eV 程度で最大値を取った後、緩やかに減少する。一方、 $S_0(P)$ は $E_0 < 0.2$ eV では非常に小さく、ほとんど変化しないが 0.2eV 以上で E_0 とともに単調に増加し、0.5eV 程度の高エネルギー条件では、 $S_0(H)$ の半分程度の値に達する。ランダム配置に対する吸着確率は、過去のランダム配向ビーム実験の結果をよく再現した。ランダム配向ビームで吸着確率が高エネルギー側で飽和挙動を示すのは、平行分子と垂直分子の互いに競合する寄与のためであることを本結果は結論づける。

O_2 吸着確率の並進エネルギー依存性を議論する際、二つの効果を考慮する必要がある。第一は、並進エネルギー増加とともに、化学吸着に許容な衝突位置の範囲が広がる点である¹⁾。すなわち、活性化障壁は表面ユニットセルにおける分子衝突位置に依存し、並進エネルギーが

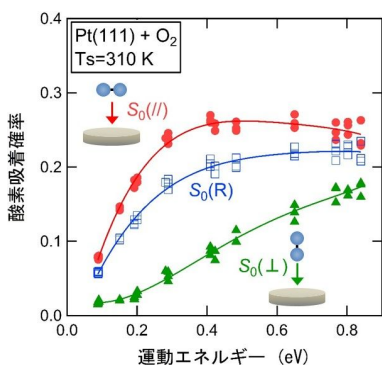


図 3 Pt(111)表面への初期酸素吸着確率の分子配向依存性(赤：表面平行分子、緑：表面垂直分子、青：ランダム配向分子)。

低い条件では非常に有利なサイトに衝突しない限り反応は進まないが、高エネルギー条件では最適位置でなくても反応が起きる。並進エネルギー増加による S_0 増加はこのためである。第二は、化学吸着が起こるためには入射分子は表面との衝突により並進エネルギーを失い、安定位置に静的に落ち着く必要がある点である。並進エネルギーが高いとエネルギー損失が不十分で、真空中に散乱される割合が増える。平行分子の吸着確率が $E_0 > 0.4$ eV で減少傾向を示すが、これは第二の効果によると予測される。銀表面での O_2 吸着でも、同様な効果による吸着確率減少が観測されている。垂直分子に対して吸着確率の減少が見られないのは、垂直分子に対する活性化障壁が高く、本実験条件の並進エネルギーでは、その大部分が物理吸着ポテンシャルの壁で散乱されるためと考えられる。

(2)Pt ステップ表面における O_2 吸着分子軸方位依存性[論文 1]

実用触媒は通常ナノ粒子の形態を取り、ステップやキック等、非平坦表面の活性が重要な役割を担う。従って、ナノ構造表面の反応性を解明することは、触媒化学における重要な課題で有り続けている。しかし、ステップの反応性や、原子レベルでの反応機構については良く理解されておらず、特に飛来する分子の立体配置と反応性の相関については未だ観測例がない。配向制御した O_2 ビームと白金高指数面を組み合わせステップとテラスにおける O_2 吸着特性の違いを、ライデン大学の L. Juurlink 教授との共同実験により明らかにした。

Pt(111)表面には原子配列の異なる2種類のステップが存在する(図4)。ステップ原子が正方格子を取るタイプ、三角格子を取るタイプの異なる2種類のステップが存在し、(533)、(553)高指数面を用いることにより、各ステップとテラスが周期的に繰り返した構造を作製することができる(図4右下図)。(533)、(553)両表面に対し、図4に示したように、分子回転面をステップに平行(Cy配置)、垂直(Cz配置)と変化させてO₂吸着確率を測定した。両者の比が1以上であることからO₂分子軸がステップ列に平行の場合に化学吸着確率が高いことが結論される。さらに吸着確率比が(553)面よりも(533)面においてより大きいことから、原子配列が正方格子をとるステップにおいてO₂吸着配向効果がより強いことが示される。その起源の解明は今後の課題である。

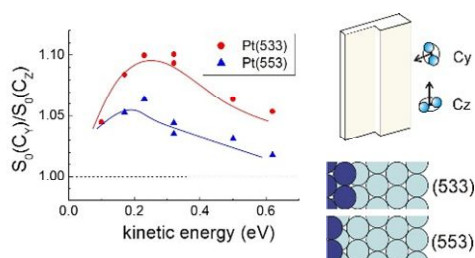


図4. Pt(533),(553)表面へのO₂吸着配向依存性。

ポテンシャルが高い点で本手法との相性がよい。そこで、状態選別酸素分子線と実験室XPSの融合を、主に原理的可能性検証を目的として以下の通り行った。

XPS用電子分光器(PSP resolve120)のレンズ入射口と試料の間にxyz方向の磁場制御用小型コイルを設置し、0.5Gauss程度の磁界の向きを制御できるようにした(図5,左)。またO₂ビーム照射点をXPS分析点と一致させるためのビーム位置調整機構も組み込んだ。Al(111)表面へのO₂吸着速度をhelicopter配置(磁場:表面法線方向)、cartwheel配置(磁場:表面平行方向)に対して計測し、両者間に差異を観測できることを確認し、方法の原理的可能性を実証できた。長時間ビーム照射による表面酸素蓄積量を調べる方法により、低い吸着確率の評価、およびその分子配向依存性の議論も可能と考えられる。放射光XPSなど高性能XPS装置を融合すれば、詳細な化学状態分析も実現できると予想される。

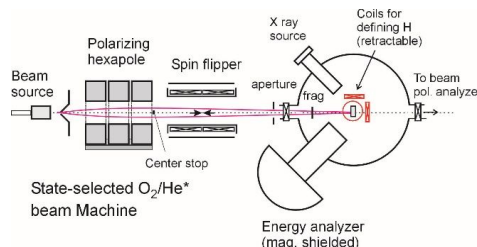


図5. 状態選別O₂ビーム/XPS複合装置

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 7 件)

K. Cao, R. van Lent, A. W. Kleyn, M. Kurahashi, and L. B. F. Juurlink, Steps on Pt stereodynamically filter sticking of O₂, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, (2019) (印刷中) [査読有].

M. Kurahashi and T. Kondo, Alignment -resolved O₂ scattering from highly oriented pyrolytic graphite and LiF(001) surfaces, Phys. Rev. B, 99 045439 (2019) [査読有].

H. Ueta and M. Kurahashi Steric effect in CO oxidation on Pt(111), J. Chem. Phys., 147, 194705 (2017) [査読有].

倉橋光紀, 植田寛和, 高エネルギー状態選別酸素分子ビームの開発とPt(111)表面へのO₂吸着への応用, J. Vac. Soc. Jpn(真空) 60, 307-312 (2017) [査読有]

H. Ueta and M. Kurahashi, Dynamics of O₂ Chemisorption on a Flat Platinum Surface Probed by an Alignment Controlled O₂ beam, Angew. Chem. Int. Ed., 56, 4174-4177 (2017). [査読有]

倉橋光紀, 酸素分子のスピンの回転状態制御と表面反応計測への応用, 固体物理 52 57-66 (2017). [査読有]

Mitsunori Kurahashi, Oxygen adsorption on surfaces studied by a spin- and alignment-controlled O₂ beam, Prog. Surf. Sci., 91, 29-55 (2016). [査読有]

[学会発表](計 14 件)

倉橋光紀, 六極磁子による核スピン偏極オルト H₂ 分子ビームの生成, 日本物理学会 2019 年年次大会, 九州大学(福岡県福岡市) 2019/3/14-17

倉橋光紀, 配向制御した酸素分子ビームによる吸着・触媒酸化反応計測, 第 35 回 プラズマ・核融合学会年会, 大阪大学(大阪府吹田市), 2018/12/6. [依頼講演]

倉橋光紀, Pt(553), Pt(533)ステップ表面への O₂ 吸着立体効果, 2018 年日本表面真空学会学術講演会, 神戸国際会議場(兵庫県神戸市), 2018/11/21.

K. Cao, M. Kurahashi, Ludo F. Juurlink, Two-faced steps: how molecular alignment impacts O₂ sticking dynamics on nanostructured Pt, THE AVS 65th INTERNATIONAL SYMPOSIUM, Longbeach Convention Center (Longbeach, USA), 2018/11/21-26.

倉橋 光紀, 量子状態選別 O₂ 分子ビーム-XPS 複合装置の開発, 第 79 回応用物理学会秋季学術講演会, 名古屋国際会議場(愛知県名古屋市), 2018/9/18.

M. Kurahashi, Fully alignment specified O₂ scattering and adsorption at corrugated surfaces, Stereodynamics2018, 2018/9/6. [依頼講演]

倉橋 光紀, 山内 泰, Fe/W(110)表面への O₂ 吸着確率のスピン配向依存性, 日本物理学会第 73 回年次大会, 東京理科大学(千葉県野田市), 2018/3/22.

鈴木 雅彦, 石田 暢之, 倉橋 光紀, 山内 泰, 藤田 大介, 安江常夫, 越川孝範. Ni(110)上のグラフェンの LEEM 観察, 第 65 回 応用物理学会 春季学術講演会, 早稲田大学(東京都新宿区) 2018/3/17-20.

植田寛和, 倉橋光紀, Pt(111)表面への O₂ 吸着: 状態選別 O₂ ビームによる解析, 第 64 回応用物理学会春季学術講演会, パシフィコ横浜(神奈川県横浜市), 2017/ 3/14-17

植田寛和, 倉橋光紀, 高エネルギー状態選別 O₂ 分子線による白金表面上での 酸素分子吸着反応過程の解析, 第 36 回表面科学学術講演会, 名古屋国際会議場(愛知県名古屋市), 2016/11/29- 12/01.

倉橋光紀, 量子状態選別 O₂ ビームによる酸素吸着 スピン・立体効果の解析, マイクロビームアナリシス第 141 委員会第 165 回研究会, 名古屋大学(愛知県名古屋市), 2016/ 9/01-02. [依頼講演]

植田寛和, 倉橋光紀, 白金表面上における CO 酸化反応の立体効果, 日本物理学会第 71 回年次大会, 東北学院大学(宮城県仙台市), 2016/ 3/19-22.

倉橋光紀, 近藤剛弘, LiF 表面における O₂ レインボー散乱の分子配列依存性, 日本物理学会第 71 回年次大会, 東北学院大学(宮城県仙台市), 2016/ 3/19-22.

M. Kurahashi, H. Ueta, Alignment resolved O₂ chemisorption and CO oxidation on Pt(111), Stereodynamics2016, National Taiwan university(Taipei, 台湾), 2016/ 11/06-11.

[図書](計 1 件)

倉橋光紀 他, エヌ・ティー・エス出版、最新 実用真空技術総覧、740-744, 2019

[産業財産権]

取得状況(計 1 件)

1. 名称: オゾンビーム発生装置

発明者: 山内泰, プラットアンドリュウ、倉橋光紀

権利者: 国立研究開発法人 物質・材料研究機構

種類: 特許

登録番号: 6061240

取得年月日: 2016 年 12 月 22 日

国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ

https://samurai.nims.go.jp/profiles/kurahashi_mitsunori