

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 5 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2008～2011

課題番号：20246011

研究課題名（和文） ナノ空間における水素のオルト-パラ転換と分子形成

研究課題名（英文） Ortho-Para Conversion of Hydrogen Molecules Physisorbed
in nano-porous surfaces

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

研究成果の概要（和文）：

本研究では、ナノ空間を有する試料を作製し、その空間への水素分子吸着を調べた。平坦面とは異なり、ナノ空間では大きな吸着エネルギーを持つことを明らかにした。アモルファス氷表面では、核スピン異性体であるオルト水素からパラ水素へのオルト-パラ転換が起こることを初めて見だし、その転換時間を実験的に決定した。オルト-パラ転換の理論モデルとして、あらたに電場誘起モデルを提案した。

研究成果の概要（英文）：

In this research project, we have investigated the adsorption and ortho-para conversion of hydrogen molecules physisorbed in nano-porous surfaces. The adsorption energy was found to be enhanced as compared to those on flat surfaces. On an amorphous ice surface, the ortho-para conversion was found to take place with a time constant of 400s. To explain this unusual spin conversion, we have proposed an electric-field-induce spin conversion model.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	8,800,000	2,640,000	1,1440,000
2009年度	11,900,000	3,570,000	15,470,000
2010年度	11,600,000	3,480,000	15,080,000
2011年度	5,900,000	1,770,000	7,670,000
総計	38,200,000	11,460,000	49,660,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎、薄膜・表面物性

キーワード：表面、水素、核スピン、宇宙反応

1. 研究開始当初の背景

陽子（重陽子）は核スピン $1/2(1)$ を持つフェルミ（ボーズ）粒子であり、このため水素（重水素）分子は、合成核スピンの縮重度の違いによりオルトとパラの2種類に分類される。オルト-パラ間の遷移は気相中では強い禁制であるが、固体表面では転換が促進されることが知られている。

水素の回転遷移（四重極遷移）は強度が弱いですが、検出系の進歩に伴い、赤外天文衛星が宇宙空間の水素分子の回転分光に成功し、現在も新たな結果が報告されつつある。それによると、分子の回転温度とオルト-パラ比から求まるスピン温度が異なった値になることが示されていた。星形成のメカニズムを解明する上で重要な情報を提示していると考え

えられ、大きな注目を集め、理論的研究も展開されつつあった。水素分子は2つの水素原子が星間物質表面で会合することで生成することが知られている。しかし、主要な星間物質である氷や炭素の作る表面・空間で水素分子が形成される時のオルト-パラ比はいくつなのか、また形成された水素分子のオルト-パラ転換時間はいくつなのか、という基礎となる重要な物理量が未知であったため、宇宙反応の理解と星形成機構の解明に大きな障害となっていた。

2. 研究の目的

本研究では、主要な星間物質である氷と炭素における水素のオルト-パラ転換に関する研究を目的とした。氷や炭素は、試料環境によって種々の構造（アモルファス、結晶、ナノチューブ等）を取り、ナノサイズの細孔を有する。

このようなナノ空間での水素の分光を実現するために、新たに赤外吸収分光法を利用した吸着水素分光法を開発することを第1の目的とした。さらに、これまでに開発してきた共鳴イオン化法/レーザー誘起蛍光法で、偏光分析が可能で、1光子吸収共鳴イオン化法の開発を目的とした。これらの手法を組み合わせ、以下の実験を計画した。

- ・種々の氷の構造（細孔度の異なるアモルファス氷、結晶など）および炭素（グラフェン、ナノチューブ、フラーレンなど）試料の作製。
- ・これらの表面およびナノ空間でのオルト-パラ転換時間の計測。
- ・これらの表面およびナノ空間での水素分子形成時のオルト-パラ比の計測。実験のポイントは、構造（細孔サイズ、表面終端）と転換時間の相関[回転制限効果、四重極相互作用効果]、同位体効果[原子核四重極相互作用]、温度依存性[拡散・反応のトンネル効果]である。

一方、オルト-パラ転換の理論的研究として、第一原理電子状態計算に基づき、水素分子の表面での吸着状態を求め、転換時間の理論計算を行うことを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 試料作製

試料として、アモルファス氷、炭素ナノチューブ、多孔性NaCl、TiO₂ナノチューブを準備した。アモルファス氷は、超高真空中で準備した清浄なAg(111)表面をH₂O/D₂O蒸気約60層に曝露することで、作製した。炭素ナノチューブはアーク放電で生成した炭素試料を、酸処理・加熱処理を繰り返すことで精製し、純度95%以上の試料を作製した。多孔性NaClは、超高真空中でCaF₂基板上に極低温で蒸着することで作製した。

(2) 分子吸着状態の評価

作製した試料への分子吸着について、熱脱離分光法、および本研究で開発した赤外吸収分光法を用いて解析を行った。熱脱離分光から表面吸着エネルギーを、赤外吸収分光により吸着分子の振動状態を解析した。

(3) オルト-パラ比計測

これまで開発を行ってきた2光子吸収共鳴イオン化法と新たに開発した1光子吸収共鳴イオン化法に、熱脱離分光法を組み合わせることで、吸着水素分子のオルト-パラ弁別測定を行った。また、新たに開発した赤外吸収分光法で水素分子の伸縮振動を測定することで、オルト-パラ弁別測定を行った。

(4) 理論解析

第一原理電子状態計算に基づく、分子の吸着状態解析、さらに求めた吸着状態での分子-表面間の電子間相互作用、フェルミコンタクト相互作用、磁性不純物がある場合の磁気双極子相互作用の考察を行い、オルト-パラ転換時間の理論計算を行った。

4. 研究成果

(1) 新規装置開発

赤外吸収分光法、1光子吸収共鳴イオン化法、水素原子源、について、いずれも当初の計画通りの開発に成功した。

(2) 炭素ナノチューブへの水素吸着

図1は炭素ナノチューブに水素分子を吸着させた後に測定した熱脱離スペクトルである。

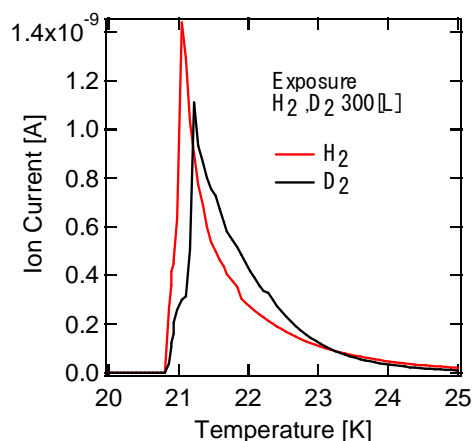


図1 炭素ナノチューブからの水素の熱脱離スペクトル。

スペクトルは21Kに脱離ピークを示し、このことから吸着エネルギーを55meVと見積もった。また、脱離ピークはH₂とD₂でわずかに異なり、D₂の方が高いことを新たに見いだした。吸着ポテンシャルにおける零点振動を考察し、H₂の振動エネルギーを4.1meVと見積

もり、文献で報告されている電子エネルギー損失分光の結果と比較的よく一致することを明らかにした。

(3) アモルファス氷表面のオルト-パラ転換

作製した多孔性アモルファス氷試料表面に水素分子を吸着させた後、共鳴イオン化法に熱脱離分光を組み合わせた測定を行い、オルト・パラ弁別測定に成功した。図2は、分子吸着後30sと450sに測定したJ=1とJ=0の熱脱離スペクトルである。30sでは両者は同程度の強度であるが、450s後にはJ=0の強度が増大することを見いだした。

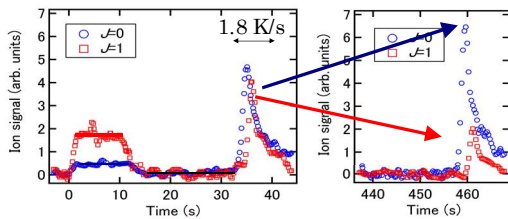


図2 アモルファス氷での水素の熱脱離スペクトル。

図3は、オルト水素とパラ水素の強度の時間変化をプロットしたものである。指数関数をあてはめることで、オルト-パラ転換時間が410sであることを明らかにした。

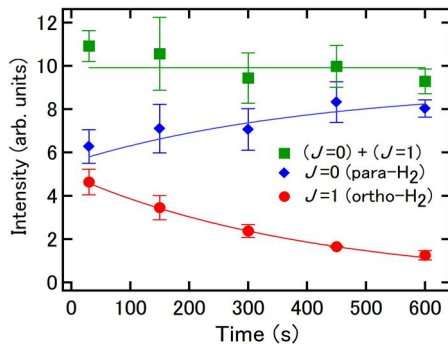


図3 アモルファス氷表面でのオルト水素とパラ水素の時間変化。

D2についても同様の実験を行い、転換時間が1200sであることを見いだした。

理論考察として、局所電場を考慮し、シュタルク効果、スピン-軌道相互作用、さらに分子内フェルミ接触相互作用を取り入れた、新たな理論モデルの構築を行った。図4に、摂動によるオルト水素とパラ水素の混合スキームの模式図を示す。摂動項を定量的に評価し、得られた実験結果と一致することを見いだした。

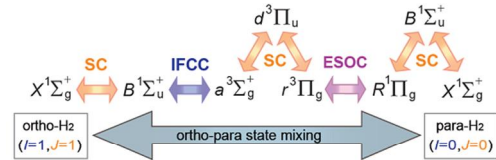


図4 オルト水素とパラ水素のシュタルク効果、スピン-軌道相互作用、フェルミ接触相互作用による混合スキーム。

(4) アモルファス多孔性 NaCl への水素吸着
アモルファス多孔性 NaCl への水素吸着を行い、赤外吸収分光法による測定を行った。図5はそのときの赤外吸収スペクトルである。

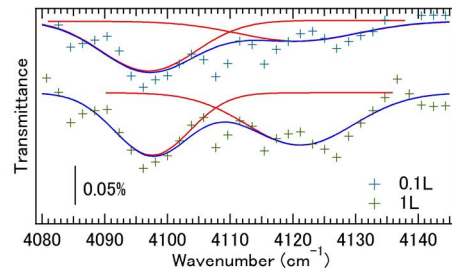


図5 アモルファス NaCl 表面に水素分子を吸着させたときの赤外吸収スペクトル。

水素分子は等核2原子分子であるため赤外不活性であるが、表面電場の影響で誘導双極子が発生しそれによる赤外吸収が観測される。誘導双極子は、励起状態の混合で解析することができ、最低励起状態との混合を考慮することで、振動数の解析を行った。同位体の違いは実験結果とよく一致することがわかった。一方シフト量を酸素分子と比較し、水素分子では大きなシフトが存在することを明らかにした。

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17件)

- ① Yuji KUNISADA and Hideaki KASAI: Effects of Hindered Rotation on H2 Nuclear Spin Conversion on Ag(111), Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, 82 (2013) 023601. <http://dx.doi.org/10.7566/JPSJ.82.023601>
- ② Yuji Kunisada, Hiroshi Nakanishi, Wilson Agerico Diño, Hideaki Kasai: First principles study of ortho-para H2 conversion on the O2(0.25 ML)/Ag(111)System, Curr. Appl. Phys.

- 査読有, 12 (2012)
115. doi:10.1016/j.cap.2012.04.017
- ③ 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. 査読有, 606 (2012) 293.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.susc.2012.10.009>
- ④ T. Sugimoto, K. Fukutani: Electric field-induced nuclear spin flips mediated by enhanced spin-orbit couplings, Nature Phys. 査読有, 7, 307-310 (2011). doi:10.1038/nphys1883
- ⑤ K. Niki, M. Fujiwara, Y. Motoshima, T. Kawauchi, K. Fukutani: Laser-induced fluorescence of hydrogen via the E, F $\Sigma \rightarrow B\Sigma$ transition: rotational-state-dependent collisional quenching, Chem. Phys. Lett. 査読有, 504 (2011) 136
- ⑥ S. Ogura, K. Takeyasu, K. Fukutani: Design of a Hexapole Magnet for a Spin-Polarized Atomic Hydrogen Source, J. Vac. Soc. Jpn. 査読有, 54 (2011) 192.
https://www.jstage.jst.go.jp/article/jvsj2/54/3/54_3_192/_article/-char/ja/
- ⑦ Y. Kazama, T. Sugimoto, M. Matsumoto, T. Okano, K. Fukutani: Low-temperature surface phase and phase transition of physisorbed oxygen on the Ag(111) surface, Phys. Rev. B 査読有, 84 (2011) 064128.
DOI: 10.1103/PhysRevB.84.064128
- ⑧ M. Fujiwara, K. Niki, T. Okano, K. Fukutani: Ortho-para conversion of hydrogen on Cr203 surfaces, J. Phys. Conf. Ser. 査読有, 200 (2010) 022038.
<http://iopscience.iop.org/1742-6596/200/2/022038>
- ⑨ K. Niki, S. Ogura, M. Matsumoto, T. Okano, K. Fukutani: Effects of coadsorbed O₂ on hydrogen ortho-para conversion on Ag surfaces, Phys. Rev. B 査読有, 79, 085408 (2009).
DOI: 10.1103/PhysRevB.79.085408
- ⑩ T. Sugimoto, T. Okano, K. Fukutani: Problem of Gas Dose with Micro-Capillary Array, J. Vac. Soc. Jpn. 査読有, 52 (2009) 141.
https://www.jstage.jst.go.jp/article/jvsj2/52/3/52_3_141/_article/-char/ja/
- ⑪ K. Niki, T. Kawauchi, M. Matsumoto, K. Fukutani, T. Okano: Mechanism of the ortho-para conversion of hydrogen on Ag surfaces, Phys. Rev. B 査読有, 77 (2008) 201404(R). DOI: 10.1103/PhysRevB.77.201404
- ⑫ M. Wilde, K. Fukutani: Penetration mechanism of surface adsorbed hydrogen atoms into bulk metals: Experiment and model, Phys. Rev. B 査読有, 78 (2008) 115411.
DOI: 10.1103/PhysRevB.78.115411
- [学会発表] (計 27 件)
- ① T. Sugimoto, K. Fukutani, Effects of molecular rotation on desorption kinetics of physisorbed ortho-H₂ and para-H₂ on Ag(111), International Symposium on Surface Science 6, Tower Hall Funabori, Tokyo, Japan, 2011-12-13
- ② K. Fukutani, Spectroscopic and microscopic studies of hydrogen dynamics at surfaces, Japanese-Croatian workshop on materials Science, Institute of Physics, Zagreb, Croatia, 2011.10.07.
- ③ S. Ohno, M. Wilde, K. Fukutani, A study on the ad/absorption of hydrogen on Pd(110), European Conference on Surface Science 28, Wroclaw, Poland, 2011-08-30.
- ④ S. Iwata, K. Fukutani, Y. Sato and K. Tohji, Adsorption site and orientation of gas molecule on/in Single-Walled Carbon Nanotubes as studied by cryo-TDS and FT-IR, The 6th International Workshop on Nano-scale Spectroscopy and Nanotechnology, Kobe, Japan, 2010-10-26.
- ⑤ T. Sugimoto, K. Fukutani, How can hydrogen ortho-para conversion occur on amorphous ice surfaces?, European

conference of surface science 27,
Groningen, The Netherlands,
2010-08-30

- ⑥ 國貞雄治, W.A. Dino, 中西寛, 笠井秀明,
金属表面に吸着した水素分子の核スピン
転換機構, 日本物理学会第 65 回年次大
会 (2010 年 3 月 20 日)
- ⑦ K. Fukutani: Hydrogen molecules on
solid surfaces: ortho-para
conversion in static and dynamic
schemes, The 11th ISSP International
Symposium (ISSP-11) on Hydrogen and
Water in Condensed Matter Physics,
Chiba, Japan, 2009.10.16
- ⑧ T. Sugimoto, K. Fukutani, Ortho-Para
conversion of H₂ and Para-Ortho
conversion of D₂ on the Amorphous Solid
Water Ice Surface, Horiba-ISSP
International Symposium (ISSP-11)
Hydrogen and water in condensed matter
physics, Chiba, Japan, 2009-10-13.
- ⑨ S. Iwata, S. Ogura, S. Lee, K. Fukutani,
Y. Sato² and K. Tohji, Molecular
physisorption at the groove and
interior of single-walled carbon
nanotubes, 3rd Workshop on Nanotube
Optics and Nanospectroscopy, Miyagi, Japan,
2009-06-07.

[その他]

ホームページ:

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(系)研究科(研究院)・教授
研究者番号: 00177354

(3) 連携研究者

Markus Wilde (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