

令和 6 年 6 月 12 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2020～2023

課題番号：20H02623

研究課題名(和文)回転状態選別分子ビームによるステップ表面での吸着ダイナミクスの解明

研究課題名(英文)A rotational state-selected molecular beam study on adsorption dynamics on stepped surfaces

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・マテリアル基盤研究センター・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) 13,400,000円

研究成果の概要(和文)：触媒表面に存在するステップ等の非平坦構造は反応活性点として重要であるが、非平坦表面への分子吸着過程に関する研究は少なく、特に気相分子の配向がステップでの吸着および反応過程に与える影響はよく理解されていない。本研究では、回転角運動量と電子スピンの向きをよく定義できる単一量子状態選別O₂分子ビームをシート状に微細化し、ステップ密度に面内分布のある曲面研磨結晶上を走査する方法により、配向に依存したO₂吸着、触媒CO酸化反応特性のステップ密度依存性を明らかにした。また、六極磁子法により生成した核スピン偏極オルト水素分子ビームを用いた吸着、散乱、脱離実験を行える装置の開発を進めた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

入射O₂分子の配向・運動エネルギー等のパラメータを制御した触媒反応特性をステップ密度の関数としてモニターする手法は、高指数面を用いる方法では容易でないステップとテラスの寄与の分離、活性化吸着と間接過程の寄与の分離を可能にするため、今後、様々な試料におけるステップに由来する反応過程の分析に役立つと予想される。観測されたステップとテラスの反応特性の違いや、ステップが隣接テラスに与える影響に関する知見は新奇で重要な効果と考えている。微細な量子状態選別分子ビームを試料上で走査する方法は、面内で膜厚等のパラメータが変化する様々な試料にも応用可能で測定の効率化にも貢献できる。

研究成果の概要(英文)：Steps play key roles in catalytic reactions on nano-particle catalysts, but the effects of the alignment of gas-phase molecules on the adsorption processes on stepped surfaces is not understood well. In the present study, by scanning a narrow spin-rotational state-selected O₂ beam across a curved Pt(111) surface on which step density varies linearly with the horizontal distance from the apex of the crystal, we have investigated the alignment-dependent O₂ adsorption and CO oxidation on stepped Pt surface. We also prepared a hyperpolarized ortho-H₂ beam using the magnetic deflection technique and developed a system that allows us to investigate how the nuclear spin of H₂ affects its adsorption and desorption processes.

研究分野：表面科学、偏極ビーム

キーワード：表面 酸素分子 配向 ステップ スピン 水素分子

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。報告者は独自開発の単一スピン・回転状態選別O₂ビームを用い、金属・半導体平坦表面への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。一方、触媒過程においては、ステップ、キンク等の非平坦表面部位が反応活性点として重要であり、このような部位に分子が飛来する場合に起きる原子レベルプロセスの解明は触媒過程を理解する上で重要である。しかし飛来分子の配向やスピン等が非平坦表面での反応過程に与える影響については、関連する実験観測がほとんど無くよく理解されていない。

ステップでの反応特性を理解するため、高指数面を用いた表面化学的研究が多く行われてきた。報告者も高指数面での配向依存O₂吸着実験をこれまでに実施し、ステップでのO₂吸着確率は、O₂分子軸とステップ列の方位に依存することを示した[PNAS 116, 13682 (2019)]。しかし、高指数面にはテラスとステップが共存し、実験結果における両者の寄与を分離することが容易でない問題があった。一方、近年、ステップ密度に面内分布がある曲面研磨結晶を用い、細く絞った放射光や分子ビームを表面内で走査し、反応特性のステップ密度依存性を得るアプローチに注目が集まっている。ステップの寄与の分離のみならず、ステップが隣接テラスの電子状態等に与える微妙な影響なども観測されている。この方法論を状態選別分子線と組み合わせれば、ステップの配向依存反応特性に関する新奇な知見が得られると期待される。

H₂分子には核スピンが平行のオルト水素(o-H₂)、反平行のパラ水素が存在し、オルト水素は核磁気モーメントをもつ。o-H₂分子の磁気モーメントは、分子内回転の角運動量の影響を受けるため、磁場選別法により回転状態を指定できる量子状態を選別できる可能性があり、回転角運動量方位を制御したH₂吸着実験が可能になると予想される。核スピン偏極o-H₂ビームを用いた表面散乱実験は国外のグループにより実施されているが、回転角運動量を制御したH₂ビーム生成例は過去にない。o-H₂はO₂と同じく直線分子であり、高い回転エネルギーを持つため、その回転角運動量が反応過程に与える影響には興味を持たれ続けている。

2. 研究の目的

本研究では、(i)スピン回転状態選別O₂分子ビームを微細化し、曲面研磨結晶表面上で走査するシステムを製作し、配向依存O₂吸着、触媒酸化反応特性のステップ密度依存性を計測すること、(ii)核スピン偏極o-H₂ビームの開発と回転角運動量制御方法、および表面反応計測への応用を目的とした。

3. 研究の方法

(1) 実験装置

六極磁子と超音速分子線法を用い、単一スピン・回転状態[(*J*,*M*)=(2,2)]選別O₂分子ビームを生成した。本量子状態では、O₂分子の回転量子状態を指定でき、分子回転面は磁場に垂直方向に向く。従って、試料位置の磁場制御により、表面に対するO₂分子軸方位を指定した吸着実験を実現できる(図1)。現有の装置では、O₂分子の並進エネルギーは0.1-0.9 eVの範囲で10点程度調節できる。本研究では、ビーム最終アパーチャーに口径約0.2mm x 2mmのスリットを用い、ビームをシート状とした(図1)。

試料マニピュレータにはステッピングモーターを設置し、2軸方向の試料位置をPCにより精密制御できるようにし、試料上の位置の異なる20点程度の位置におけるKing-Wells法による配向依存O₂吸着確率を、プログラムして一度に計測できるようにした。各点の吸着確率は実験データの非線形回帰により得るが、これを効率的に数値処理するためのプログラムを作成した。本方法論は曲面研磨面のみならず、物性パラメータに面内分布のある他試料の効率的分析にも応用可能である。

(2) 試料

表面を円筒状に研磨したPt(111)結晶(図1)を使用した。Pt(111)表面には構造の異なる2種類のステップが存在し、ステップでの原子配列が正方格子をとるA type、三角格子を取るB type

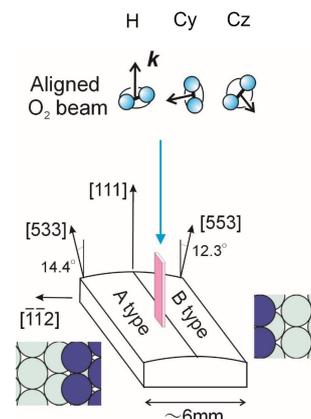


図1. シート状状態選別O₂分子線による曲面研磨試料表面での配向依存O₂吸着実験

がこれらに該当する。[-1,-1,2]方向に A type、[1,1,-2]方向に B type ステップが分布し、ステップ密度は頂点からの距離にほぼ比例して増加する。表面はイオン衝撃と加熱により清浄化した。低速電子線回折像には微傾斜面由来のスポットが観測され、測定点を結晶中心から変化させると、スポットの位置が変位にほぼ比例してシフトすることを確認した(図 2)。このことから理想表面の形成を判断した。

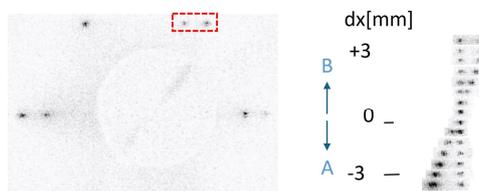


図 2. Pt(111)曲面研磨表面の低速電子線回折像。微傾斜面由来の回折スポットが観測され、相対位置は測定点におけるテラス幅を反映する。

4. 研究成果

(1) 曲面研磨 Pt(111)表面への配向制御 O₂ 吸着実験

Pt(111)曲面研磨面上で細く絞った状態選別 O₂ ビームを走査し、測定位置(x)の関数として配向依存 O₂ 吸着確率を試料温度 313K にて測定した。O₂ 分子の運動エネルギー 80meV の条件での結果を図 3 に示す。測定位置(X)=0 は平坦表面に対応し、A step は x<0 側、B step は x>0 側に分布し、中心からの距離とともにステップ密度は増加する。表面平行分子が分布する helicopter 配置(H)と、平行/垂直分子が等確率で分布する cartwheel 配置(Cz)に対する吸着確率をプロットした。平坦面(x=0)では 2 つの配置に対する吸着確率は大きく異なり、両者の比は Pt(111)平坦表面での先行研究の結果[植田他, ACIE 51,4174(2017)]とよく一致した。本結果は以下の傾向を示している。(i)ステップ密度とともに吸着確率が増加し、A step より B step 側で吸着確率が高い。(ii) H 配置と Cz 配置での吸着確率の差は平坦面で最も大きく、ステップ密度増加とともに減少する。

Pt(111)表面での O₂ 吸着には活性化吸着とトラッピング経由吸着過程が存在し、トラッピング経由吸着の確率は、平坦面よりもステップ面の方が高い (B type > A type) ことが高指数面を用いた先行研究[Cao 他, PNAS 116,13862(2019)]により示されている。従って、(i)に関しては、ステップ密度増加によるトラッピング経由吸着確率の増加を基に理解できる。

(ii)の挙動はステップ面テラスでの活性化吸着と関連づけることができる。Pt(111)平坦面での活性化吸着確率は、表面に入射する O₂ 分子の立体配置に強く依存する。これは、O₂ 吸着には活性化障壁があり、O₂ 分子軸が表面平行の場合のほうが垂直の場合よりも障壁が低いためである[植田他, ACIE 51,4174(2017)]。ステップ面にはテラスとステップが存在し、ステップ密度の増加とともにテラスの幾何学的割合は減少する。ステップ面テラスの反応性が平坦表面と同一であれば、H 配置と Cz 配置の吸着確率の差は、テラスの面積に比例するはずである。しかし、実験結果の解析から、両者の差がテラスの幾何学的割合よりも小さいことが示された。このことはステップは隣接するテラスの反応性に影響を与えており、ステップ面テラスの反応性が平坦面と同一でないことを意味する。

曲面研磨面の光電子分光を用いた先行研究において、ステップ面テラス表面原子の Pt 4f 準位がステップ密度とともに変化する挙動が示されている。ステップが隣接テラスに格子歪みを誘起し、最表面 Pt 原子間距離を -1%程度変化させるためと解釈されている[Nature.commn6,1(2015)]。今回の観測は光電子分光実験で観測された結合エネルギーシフトと関連があると考えている。

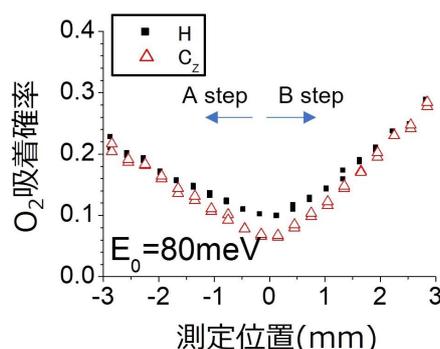


図 3. 曲面研磨 Pt(111)表面への O₂ 吸着確率の測定位置依存性。(H/Cz は helicopter/cartwheel 配置に対応。)

(2) Pt(111)ステップ面における配向制御した CO 酸化反応

曲面研磨 Pt(111)表面に対して ¹³CO ガス雰囲気下で配向制御した O₂ ビームを照射し、⁴⁵CO₂ 収率を測定位置の関数として測定した。H 配置での CO₂ 生成速度の測定位置依存性を図 4 に示す。O₂ ビームの運動エネルギーは 80meV である。観測された挙動は以下の通りである。(i)試料温度 320 度の高温条件では、ステップ密度の高い領域での CO₂ 生成速度が高い。(ii)試料温度 150 度の低温条件では、ステップ密度とともに CO₂ 生成速度が減少する。すなわち、150 度の低温触媒反応はステップでは起きておらず、テラスでの反応を反映する。(iii)CO₂ 生成速度は、

ステップ面テラスの幾何学的割合よりも小さい。すなわちステップ面テラスでの CO 酸化反応確率は平坦面より低い。

(i)(ii)の結果は、ステップでは O₂ 分子(E₀=80meV)吸着確率は高いが、低温における CO 酸化反応率は低いことを意味する。CO 分子のステップとテラスへの結合エネルギーの違いに起因し、CO 分子の結合エネルギーはステップの方が高いため、ステップでの CO 酸化反応にはより高い表面温度が必要と理解される。(iii)の結果は、ステップ面テラスの反応性が平坦面とは異なる点を反映すると考えられる。O₂ 吸着実験において、ステップ面での H/Cz 配置での O₂ 吸着確率差が平坦面より小さい点を示したが、この点とも相関があると考えられる。

(3)核スピン偏極 H₂ ビームラインの開発

核スピン偏極 o-H₂ ビームの開発と吸着実験への応用を目指して以下の装置開発を行った。

(i)ビームライン: o-H₂ 分子の核スピン・回転状態を制御した表面反応実験を行うため、H₂ ビーム用ビームラインを製作した。o-H₂ 分子の核磁気モーメントは O₂ の約

1/1000 であり、六極磁子通過エネルギーはポア半径 2mm、全長 1m の六極磁子を用いた場合に 20meV 程度と見積もられる。運動エネルギー 20meV 程度の超音速分子ビーム生成には、分子線ノズルの冷却(T_N<50K)、重希ガスとの混合ガス使用、の二つの方法がある。研究の初期段階では、窒素冷却とガス混合を併用したが、冷媒使用の場合には温度調節が容易でない点、断熱膨張で生じる希ガスクラスタと H₂ との散乱がおき、強いビームが得られない事が判明した。そこで GM 冷凍機を導入し、重希ガスの混合なしに 20meV 以下の超音速 H₂ ビームを生成できる冷却ノズルを製作した。ノズル温度は PID 制御により安定に制御でき、熱伝導に網線を使用することにより冷凍機からの振動回避と 30K 程度のノズル温度を達成できた。また、ポア半径 1.8mm、全長 0.6-1m の六極磁子を開発し、吸着確率 0.1 程度の表面での King-Wells 実験は十分行える強度の核スピン偏極 H₂ ビームを得た。同一形状の六極磁子+差動排気型質量分析計のセットを 2 式作製し、一式をビームライン下流に設置してビーム偏極分析器として使用し、他式は散乱分子検出部に使用した。

(ii)試料マニピュレータ: 核スピン転換実験への応用も考慮し、10K 以下まで冷却可能な GM 冷凍機搭載の超高真空マニピュレータを製作した。冷却試験まで実施し、3 時間程度で 8K まで到達できることを確認した。今後、本装置を用い、量子状態制御した H₂ 吸着、散乱、核スピン変換計測実験を展開予定である。

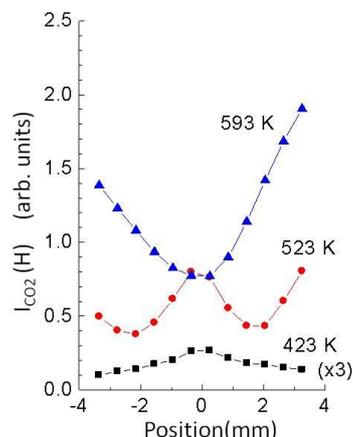


図4. 曲面研磨 Pt(111)表面での CO 酸化反応率の測定位置および温度依存性 [O₂ 分子運動エネルギー=80meV]。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7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 Kurahashi Mitsunori	4. 巻 62
2. 論文標題 Application of hyperthermal alignment controlled O ₂ beam and atomic oxygen beam to surface reaction analysis	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 SL0802 ~ SL0802
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1347-4065/ace727	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 ₂ 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 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 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 ₂ 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 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, 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16件 (うち招待講演 7件 / うち国際学会 7件)

1. 発表者名 Mitsunori Kurahashi
2. 発表標題 Application of hyperthermal spin and alignment-controlled O2 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 倉橋 光紀
2. 発表標題 Pt/Co/Pt(111)表面におけるスピんに依存したO ₂ 吸着とCO酸化反応
3. 学会等名 日本物理学会2024年春季大会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 Mitsunori Kurahashi
2. 発表標題 Spin- and alignment-controlled O ₂ chemisorption and catalytic CO oxidation on stepped Pt and Pt/Co alloy surfaces
3. 学会等名 AVS 69th International Symposium & Exhibition (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 津田泰孝, J.S. Gueriba, 植田寛和, W.A. Dino, KURAHASHI, Mitsunori, 岡田美智雄
2. 発表標題 Probing Copper and Copper-Gold Surfaces with Space- Quantized Oxygen Molecular Beams
3. 学会等名 36th European Conference on Surface Science (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 丸山遙香, KURAHASHI, Mitsunori, 浅川寛太, 畠山温
2. 発表標題 Spin-dependent metastable He (23S) atom scattering from Fe ₃₀₄ (100) surfaces
3. 学会等名 The XXXIII International Conference on Photonic, Electronic and Atomic Collisions (ICPEAC 2023) (国際学会)
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 ₂ 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 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 ₂ 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 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 ₂ ビームによる PtステップでのO ₂ 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 Fe ₃₀₄ (100)
3. 学会等名 The 9th International Conference 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 ₂ , H ₂ 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/Fe ₃ O ₄ (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〕

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

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