

共鳴イオン化法による D_2 の脱離過程における オルソ・パラ依存性の測定

Desorption of Ortho- and Para- D_2 Studied by Resonance-Enhanced Multiphoton Ionization

田代 秀康*・伊藤 敬洋**・河内 泰三**・ビルデ マーカス**・
松本 益明**・福谷 克之**・岡野 達雄**

Hideyasu TASHIRO, Takahiro ITO, Taizo KAWAUCHI, Markus WILDE,
Masuaki MATSUMOTO, Katsuyuki FUKUTANI and Tatsuo OKANO

1. はじめに

固体表面は、固体と気相の界面接点で、分子や光・電子が関与した反応を起こす場である。それらの反応を素過程に分解して解析することは、表面での反応を解明する上で必要となる。固体表面における分子の吸着状態は、分子と表面との相互作用で決まり、表面分析手法で調べられている。最も単純な分子である水素分子の表面上の挙動は、超高真空技術に大きく関係するため、その研究は重要性が高い。今まで、固体表面上での水素に関する多くの研究がなされ、最近では、吸着、脱離などの動的過程が注目されている。私たちは、表面反応研究の対象として水素分子の表面反応に注目した。水素分子には、核スピンの縮重度が異なるオルソ水素とパラ水素がある。今回、オルソ・パラ水素の核スピン転換についての研究を行った。オルソ・パラ水素（重水素）は、多光子共鳴イオン化法（Resonance-Enhanced MultiPhoton Ionization: REMPI）によって選択的に検出することができる。^{1,2)} この手法を用いて、7 K の銀に物理吸着した水素分子の光励起脱離とオルソ・パラ比の変化を報告した。³⁾ 今回は、水素の同位体である重水素分子のオルソ・パラ依存性の測定を目的として、多光子共鳴イオン化法による脱離過程におけるオルソ・パラ水素量の

時間推移を測定した。

2. オルソ重水素とパラ重水素

重水素分子の全波動関数 (Ψ) は、式 (1) に示すように電子の波動関数 ($\varphi_{ele} \chi_{ele}$) と原子核の波動関数 ($\varphi_{nuc} \chi_{nuc}$) の積で表わされ、それらは空間部分の関数 (φ) とスピン関数 (χ) の積として表わされる。更に原子核の空間部分の波動関数は、核間距離 R による関数と原子核の回転座標 θ, ϕ の関数の積として表わされ、それぞれ、分子の振動と回転状態を表わす。また、原子核の回転部分の波動関数は、球面調和関数 ($Y_{l,m}(\theta, \phi)$) で表わされ、 $J = 0, 1, 2$ について $e^{im\phi}$ 部分を除いた関数 ($T_{l,m}(\theta, \phi)$) を表 1 に示した。

$$\begin{aligned} \Psi &= \varphi_{ele} \chi_{ele} \cdot \varphi_{nuc} \chi_{nuc} \\ &= \varphi_{ele} \chi_{ele} \cdot u(R) Y_{l,m}(\theta, \phi) \chi_{nuc} \\ Y_{l,m}(\theta, \phi) &= \sqrt{\frac{(l-m)!(2l+1)}{4\pi(l+m)!}} e^{im\phi} \cdot P_l^m(\cos \theta) \\ P_l^m(\cos \theta) &: \text{ルジャンドルの陪多項式} \\ |m| &\leq J \end{aligned} \quad \dots (1)$$

重水素の原子核である重陽子は核スピン 1 を持つボーズ粒子である。このため、全波動関数は 2 つの原子核の交換

表 1 回転部分の波動関数 (但し $e^{im\phi}$ の項は除く)

$J \backslash m$	$m = 2$	$m = 1$	$m = 0$	$m = -1$	$m = -2$
$J = 2$	$\sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta$	$-\sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta$	$\sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3\cos^2 \theta - 1)$	$\sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta$	$\sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta$
$J = 1$		$-\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$	$\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta$	
$J = 0$			$\sqrt{\frac{1}{4\pi}}$		

*東京大学教養学部 理科 1 類 (全学自由研究ゼミナール, 学部学生のための研究入門コース (UROP) 受講生)

**東京大学生産技術研究所 物質・生命部門

研 究 速 報

に対して対称の関係になる。以下波動関数の対称性について考察する。重陽子の核スピンの合成核スピンの \$I\$ は 2, 1, 0 となる。原子核 1 の核スピンの \$z\$ 成分が \$i_1^z\$, 原子核 2 の \$z\$ 成分が \$i_2^z\$ のとき、スピン関数をブラケットを用いて \$|i_1^z i_2^z\rangle\$ と表わす。

合成核スピン \$I=2\$ のときを考える。合成核スピンの \$z\$ 成分 \$I_z = +2\$ の状態は、原子核 1 と原子核 2 の核スピンの \$z\$ 成分が共に \$+1\$ の状態に対応する。よって、スピン関数は \$|+1\rangle | +1\rangle\$ の直積で表わされる。この関数に、昇降演算子 (\$I_- = i_-^1 + i_-^2\$) を作用させると、\$I_z = 1, 0, -1, -2\$ のスピン関数が (2.1) のように順に求まる。次に \$I=1\$ のときを考える。\$I_z = +1\$ のときのスピン関数は、\$I=2, I_z = +1\$ のスピン関数と直交することから (2.2) のように求まる。\$I=2\$ の場合と同様に昇降演算子を用いて \$I_z = 0, -1\$ のスピン関数が決まる。\$I=0\$ の状態は、\$I=2, I_z = 0\$ と \$I=1, I_z = 0\$ の関数と直交することから (2.3) のように求まる。

$$I=2 \quad \chi_{mc} = \begin{cases} | +1\rangle | +1\rangle & I_z = +2 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (| +1\rangle | 0\rangle + | 0\rangle | +1\rangle) & I_z = +1 \\ \frac{1}{\sqrt{6}} (| +1\rangle | -1\rangle + 2 | 0\rangle | 0\rangle + | -1\rangle | +1\rangle) & I_z = 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (| 0\rangle | -1\rangle + | -1\rangle | 0\rangle) & I_z = -1 \\ | -1\rangle | -1\rangle & I_z = -2 \end{cases} \quad (2.1)$$

$$I=1 \quad \chi_{mc} = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{2}} (| +1\rangle | 0\rangle - | 0\rangle | +1\rangle) & I_z = +1 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (| +1\rangle | -1\rangle - | -1\rangle | +1\rangle) & I_z = 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (| 0\rangle | -1\rangle - | -1\rangle | 0\rangle) & I_z = -1 \end{cases} \quad (2.2)$$

$$I=0 \quad \chi_{mc} = \frac{1}{\sqrt{3}} (| 1\rangle | -1\rangle - | 0\rangle | 0\rangle + | -1\rangle | 1\rangle) \quad I_z = 0 \quad (2.3)$$

(2) 式からわかるように重水素分子のスピン関数は、2 つの原子核の交換に対して、\$I=2, 0\$ のときは対称、\$I=1\$ のときは反対称である。ここで振動状態が基底状態のときを考えると、振動の波動関数は核の交換に対して対称な関係になる。核の交換は \$(\theta, \phi) \to (\pi - \theta, \phi + \pi)\$ の座標変換に対応する。このため原子核の回転状態の波動関数は、式 (1) より核の交換に対して \$(-1)^J\$ の関係を持つ。全波動関数の対称性を満足するためには、\$I=2, 0\$ の状態は回転量子数が偶数、\$I=1\$ の状態は回転量子数が奇数となり、それぞれオルソ重水素とパラ重水素と呼ばれる。温度 \$T\$ における重水素分子の回転状態の分子数 \$N(J)\$ は、\$E_{rot}\$ を回転エネルギーとして式 (3) のボルツマン分布に従うことが期待される。

$$N(J) = g_N(2J+1) \exp\left(-\frac{E_{rot}}{k_B T}\right) \dots \dots \dots (3)$$

$$E_{rot} = B_e J(J+1)$$

上式において \$g_N, J, k_B, B_e\$ はそれぞれ原子核の縮重度、回転量子数、ボルツマン定数、回転定数である。高温の平衡状態では、パラ・オルソ比は核スピンの縮重度の比に等しく、1対2となる。一方、\$T \to 0\$ のときはパラ・オルソ比は0となる。重水素分子において、原子核スピンの反転が必要なオルソとパラの状態間の移行は気相中では禁制である。このため、気体の温度を変えただけでは容易には平衡状態は実現しない。しかしながら、固体表面上では、表面との磁気的な相互作用を通して、パラ・オルソ転換は促進される。

3. 実 験 方 法

この実験では試料として、膜厚 30 nm の銀の薄膜を用いた。超高真空槽中 (圧力: \$2 \times 10^{-8}\$ Pa) において、タングステンのフィラメントを用いて、7 K の基盤の銅に銀 (純度 > 99.99 %) を蒸着した。赤外線輻射による重水素分子の脱離を防ぐために、試料を輻射シールドで囲んだ (全立体角の 90 % を遮蔽)。測定は次の手順で行った。まず、バルブを閉じた真空槽内で、7 K の試料に重水素分子を 30 L (\$1 \text{ L} = 1.33 \times 10^{-4} \text{ Pa} \cdot \text{s}\$) 曝露する。その後、エキシマレーザーで発生した 193 nm の光子 (6.4 eV) を、表面から入射角 \$80^\circ\$ で照射して吸着重水素分子を表面から脱離させる。レーザーが試料に当たる面積は \$2 \times 10 \text{ mm}^2\$ である。脱離重水素分子は、\$E, F^1\Sigma_g^+\$ 状態經由の \$(2+1)\text{REMPI}\$ によって測定する。波長 201 nm の \$200 \mu\text{J}/\text{pulse}\$ の REMPI レーザー光を試料の 10 mm 前の距離に集光した。そして、輻射シールドについているマイクロチャンネルプレート (Micro channel plate: MCP) によって、イオン化された重水素分子を検出した。非磁性の表面上におけるパラ・オルソ転換の転換時間は \$10^2 \sim 10^3 \text{ s}\$ である。³⁻⁵⁾ レーザーの繰り返し周波数は 2 Hz であり、転換時間の測定には十分な時間分解能である。吸着直後に測定した \$(J=1) / (J=0)\$ 比は気相の値と同じであった。したがって、この実験において REMPI 信号が、実際のパラ・オルソ重水素の表面上の濃度を反映していると考えられる。

4. 実 験 結 果

REMPI を用いて、銀に物理吸着した重水素分子の光励起脱離実験を行った。エキシマレーザーを照射すると、重水素分子は表面から脱離することが分かった。図 1 は、レーザー照射時間に対する脱離強度の変化をプロットしたものである。重水素分子の \$J=0\$ と \$J=1\$ の状態を交互に測定した。測定は重水素分子を曝露した後 180 s 後に \$40 \mu\text{J}/\text{cm}^2\$、1 Hz のエキシマレーザーを用いて行った。各データ点は、レーザー照射 10 ~ 20 点の平均である。照射時間とともに分子の吸着量が減少するため、脱離信号強度が減少するようすが見られた。また、図 2 はパラ・オルソ比の時間変化をプロットしたものである。パラ・オルソ比に着目すると、

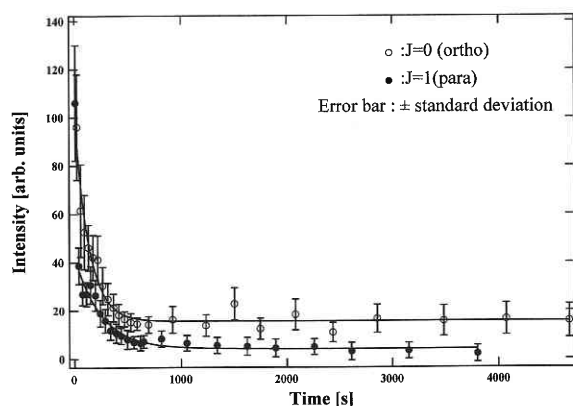


図1 $\lambda = 193 \text{ nm}$ の光 ($40 \mu\text{J}/\text{cm}^2$) を照射した時に Ag 薄膜から脱離する $J=0$ と $J=1$ の強度の時間推移. 重水素曝露量は 30 L

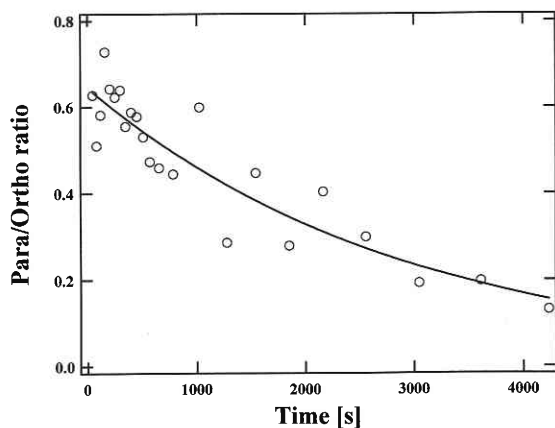


図2 $\lambda = 193 \text{ nm}$ の光 ($40 \mu\text{J}/\text{cm}^2$) を照射した時の Ag 薄膜における $J=0$ と $J=1$ の信号強度比の時間推移. 重水素曝露量は 30 L

$t=0 \text{ s}$ で ~ 0.6 に対して $t=4000 \text{ s}$ では ~ 0.2 に減少していることが分かる. 以前の水素分子の研究では, 吸着したオルソ

水素はパラ水素に転換すると同時に表面から脱離すると考えられている.³⁾ 重水素分子でも同じことが起こると仮定すると, 転換したオルソ水素は表面上に残るのでなくパラ・オルソ転換における回転エネルギーの放出を起因とした熱放射のために, 表面から脱離すると考えられる. よって, 図2におけるパラ・オルソ比の推移は, パラ・オルソ転換に一致する. 図2の実験値を指数関数 $A \exp(-t/\tau)$ にあてはめたところ, パラ・オルソ転換の時定数 τ が 3500 s となった. 水素のオルソ・パラ転換の時定数が約 780 s であるのに対して,³⁾ 重水素分子のパラ・オルソ転換の速度が遅いことが分かる. これは重水素の原子核の磁気モーメントが水素の 0.3 倍の大きさであるためと考えられる. 重水素分子の熱平衡による回転エネルギー遷移に要する時間は, 重水素分子の回転の周期程度と考えられる. 重水素分子の回転周期が $2.0 \times 10^{-14} \text{ s}$ であることを考えると, 重水素分子の転換時間が非常に遅いことが分かる.

5. ま と め

銀表面に物理吸着した重水素分子は $J=0$ と $J=1$ 両方の状態に対して, 193 nm のレーザー照射によって, 脱離することが分かった. REMPI を用いて銀表面における重水素分子のパラ・オルソ比の推移の測定に成功し, その転換時間が 3500 s であることを明らかにした.

(2003 年 12 月 16 日受理)

参 考 文 献

- 1) 馬込 保, 福谷克之, 岡野達雄: 生産研究, 50, 169 (1998).
- 2) 田代秀康, 伊藤敬洋, 河内泰三, M. Wilde, 松本益明, 福谷克之, 岡野達雄: 生産研究, 55, 393 (2003).
- 3) K. Fukutani, K. Yoshida, M. Wilde, W. A. Dino, M. Matsumoto, and T. Okano, Phys. Rev. Lett. 90, 096103 (2003).
- 4) E. Ilisca, Phys. Rev. Lett. 66, 667 (1991).
- 5) E. Ilisca, Prog. Surf. Sci. 41, 217 (1992).