

気体-表面反応素過程の理解を目指して Towards understanding of gas-surface reaction processes

植田 寛和 ナノスケール構造機能材料科学研究グループ
UETA Hirokazu Research Group for Nanoscale Structure and Function of Advanced Materials



ナノスケール構造機能材料科学研究グループの植田寛和と申します。2018年12月に卓越研究員として着任して以来はやくも2年が経ちます。これまで多くの方々に研究をサポートしていただき、大変感謝しています。

私は、2010年オランダのライデン大学で学位取得後、スイス連邦工科大ローザンヌ校 (EPFL)、北海道大学低温科学研究所 (ILTS)、物質材料研究機構 (NIMS)、立教大学でポスドクや助教をしてきました。以下、(時系列は異なりますが) これまで行ってきた気体-固体表面の相互作用に関する研究について簡単に書かせていただきます。

オランダ留学時代は、水素分子の金属表面への吸着や原子の表面散乱過程の研究を行い、吸着過程における気体の並進運動エネルギーの影響を明らかにしてきました。吸着過程を理解する上で、表面から散乱してくる粒子の状態を調べることは有益です。窒素原子の散乱過程を調べ、計測に苦労しましたが窒素の反応性が顕著に現れた結果は興味深いものでした [1]。

EPFLでは、水素を作る水蒸気改質反応の律速段階であることが知られているメタンの解離吸着の研究に従事していました。高温・高圧の実触媒反応環境下では基底状態の分子のほか、熱的に様々な振動励起状態の分子が存在しています。私たちは分子の状態を定義した環境を用意し特定の振動モードに励起した分子の反応性を調べていました。白金表面での解離吸着実験を進め、非対称伸縮振動モードが励起したメタン分子は基底状態の分子よりも100倍程度反応性が高いことが明らかになりました [2]。

NIMSでは酸素分子の吸着過程における酸素分子の分子軸方位の影響を調べる研究に従事していました。白金表面での酸素の吸着は表面に対して分子軸が平行な分子が垂直な分子よりも反応性が高いことが明らかになりました [3]。この研究は、NIMSの倉橋博士と山内博士ら

I am Hirokazu Ueta who belong to the research group for Nanoscale Structure and Function of Advanced Materials in ASRC. About 2 years have passed since I started to work at ASRC as a part of the Leading Initiative for Excellent Young Researchers (LEADER) program. I really appreciate many people who support my research at ASRC.

After I obtained my Ph.D at Leiden University, the Netherlands, in 2010, I worked at Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL), Switzerland, Institute of Low Temperature Science (ILTS), Hokkaido University, National Institute for Materials Science (NIMS) and Rikkyo University, as postdoc/assistant professor. I will briefly introduce my research, what I have done related to the gas interactions at surfaces so far.

In the period of my PhD program in the Netherlands, we clarified the role of translational energy of gas particles in adsorption process by studying the hydrogen adsorption and atomic scattering at metal surfaces. To understand the adsorption process, it was beneficial to investigate the conditions of scattered particles from the surface. We have studied the scattering of nitrogen atoms from metal surfaces. Although the experiment was hard for me, the obtained result was interesting, clearly showing that the nitrogen atoms experienced an attractive interaction with the surface [1].

At EPFL, I studied the methane dissociation which is known to be the rate-limiting step in the transformation of natural gas into a mixture of hydrogen and carbon monoxide. Under the real catalyst reaction environment with high temperature and pressure, molecules not only in the ground state but also in vibrationally excited states are present. We measured quantum state-resolved surface reactivity using molecular

によって独自に開発された分子の回転状態選別ならびに表面に衝突する際の酸素の分子軸方位を制御できる装置[4]によって実現できたものであり、研究成果を挙げるとともに高度な実験技術を学ばせていただきました。

北大低温研および立教大学では、上記の実験条件と大きく異なり、 $\sim 10\text{K}$ の極低温環境下での気体-表面相互作用の研究を行っていました。この温度領域では、多くの原子・分子は固体表面に物理吸着し、粒子によっては凝集します。北大低温研では、アモルファス H_2O 氷表面に吸着した H_2 の核スピン状態について研究をしていました。 H_2 は宇宙で最も存在量の多い分子で、宇宙における多種多様な分子生成に関与しています。この H_2 は、 H_2O を主成分とする氷（他 CO 、 CO_2 、 CH_4 、 NH_3 など）に覆われた氷星間塵上で原子同士が結合し形成します。 H_2 は核スピン $1/2$ を持つ2個の陽子からなり、2つの陽子の合成核スピン $I=0$ のパラ水素と $I=1$ のオルト H_2 が存在します。陽子はフェルミ粒子であるために核交換操作に対する波動関数の反対称性から電子基底状態において、パラ H_2 は回転量子数 J が偶数、オルト H_2 は奇数をとります。基底状態のオルト H_2 はパラ H_2 よりもエネルギーが回転エネルギー分 $\sim 14.7\text{ meV}$ 高く、宇宙においてオルト H_2 とパラ H_2 では分子の化学進化に与える影響が異なります。孤立系ではオルト-パラ間の遷移は禁制であるため、生成する氷上でのオルト-パラ転換に関心が向けられていました。私たちは、アモルファス H_2O 氷表面に吸着した H_2 のオルト-パラ転換確率が表面温度に強く依存することを見出しました[5]。本研究により、 H_2 が生成した氷星間塵表面の温度や、 H_2 が塵表面に滞在している時間によって、 H_2 の状態が異なることが示唆されました。また、転換確率の温度依存性は、回転エネルギーの緩和過程を理解する上で重要な知見であり、以下で紹介する現在の研究につながります。

立教大学では、分子雲に存在する氷星間塵とその塵が晒される紫外光の相互作用を理解するため、疑似氷星間塵とする H_2O や CO 氷と紫外光の光反応を調べていました。また、EPFLで博士課程の学生との研究経験はあるものの、立教大学では学部学生との研究や教育は初めての経験であり、学生たちと接することで自分自身学ぶことも多くありました。

これまで、気体が表面に吸着する際の並進エネルギー、分子であればそれに加えて振動エネルギーや分子の向きの影響を研究してきました。固体表面への吸着において、気体自身のエネルギーの散逸は重要な過程です。近年の実験技術ならびに理論研究の発達に伴い、特に分子の振

beam technique and quantum state-specific reactant preparation. We found that methane molecules excited to $\nu=1$ of the ν_3 C-H stretching vibration are about 100 times more reactive on a clean Pt(111) surface than the ones in the ground vibrational state [2].

After that, I studied the alignment effect in O_2 chemisorption on Pt(111) at NIMS. We clarified that O_2 molecules nearly parallel to the surface are more reactive than the perpendicular molecules [3]. This study was made it possible using the single spin-rotational state-selected O_2 beam developed uniquely by Dr. M. Kurahashi and Dr. Y. Yamauchi, NIMS [4]. At NIMS I could learn such advanced experimental techniques in addition to obtaining very interesting results.

In contrast to the mentioned research above, my research subject was gas-surface interaction at very cold temperature ($\sim 10\text{K}$) at ILTS and Rikkyo university. At this temperature regime, most of molecules and atoms physisorb on surface, and even condense depending on the species. At ILTS, I studied the nuclear spin state of physisorbed H_2 on amorphous solid water (ASW). H_2 is the most abundant species in space and contributes to the formation of a variety of molecules. H_2 formed through the recombination of two H atoms physisorbed on the ice-covered cosmic dust. H_2 consists of two protons with nuclear spin $I=1/2$, and thus two nuclear-spin modifications exist for H_2 , ortho ($I=1$) and para ($I=0$). Since protons are fermions, the total internal wave function of a molecule is to be antisymmetric under the proton permutation. As a result, for the electronic ground state, ortho and para H_2 take odd and even rotational states, respectively. Because a rotational energy difference of $\sim 14.7\text{ meV}$ between the lowest ortho ($J=1$) and para ($J=0$) states, ortho- and para- H_2 play different roles in the chemical evolution in space. The radiative ortho-to-para (o-p) conversion in the isolated state is forbidden, and thus the o-p conversion on cosmic dust where H_2 is produced, has been paid much attention. With this background, we investigated the surface temperature dependence of H_2 o-p conversion on ASW, and found that the conversion rate strongly depends on the surface temperature [5]. This study indicates that the nuclear spin state of H_2 when released to the gas phase from dust strongly depends on the dust temperature and the duration at the surface. Besides, the temperature dependence of o-p conversion rate is an important finding to understand the rotational

動エネルギー緩和過程の解明に関して顕著な成果が報告されています。一方、回転エネルギーの緩和についてはまだよく分かっていません。 H_2 オルト-パラ転換は核スピン転換と回転状態の変化を伴います。表面に吸着した分子の回転エネルギーの緩和過程の解明という観点でもルト-パラ転換は大変興味深い現象だと私は思います。現在、パラジウム表面に化学吸着した H_2 のルト-パラ転換について研究をしています。この H_2 の転換確率は、過去に報告されてきた物理吸着系に比べて2-3桁高いことが分かってきました [6]。また、現在の研究対象とする系は H_2 と基板との結合が強く物理吸着系よりも広い温度領域で転換を調べることが可能です。今後はより詳細に研究を進め、 H_2 - 基板間の回転エネルギー授受の全容解明を目指していきたいと思えます。

以上まとまりのない内容で恐縮ですが、これまでの研究について紹介させていただきました。これまでの研究経験を踏まえて、さらなる反応素過程の解明を目指した表面ダイナミクスの研究に取り組んでいきたいと考えています。

最後に、謝辞を述べたいと思えます。2018年度卓越研究員候補者に採択されたのは、これまで所属した各機関での上司・同僚の方々のご指導・ご支援によって得られた様々な経験と成果によるものだと思えます。この場を借りて、お礼いたします。そして、先端基礎研究センターにおいて卓越研究員に採用していただくにあたり尽力してくださった方々に感謝いたします。

参考文献 References

- [1] H. Ueta, M. A. Gleeson and A. W. Kleyn, *J. Phys. Chem. A*, 113, 15092 (2009).
- [2] H. Ueta, L. Chen, R. D. Beck, I. Colón-Díaz and B. Jackson, *PCCP*, 15, 20526 (2013).
- [3] H. Ueta and M. Kurahashi, *Angew. Chem. Int. Ed.* 56, 4174 (2017).
- [4] M. Kurahashi, *Prog. Surf. Sci.*, 91, 29 (2016).
- [5] H. Ueta, N. Watanabe, T. Hama and A. Kouchi, *Phys. Rev. Lett.* 116, 253201 (2016).
- [6] H. Ueta, Y. Sasakawa, D. Ivanov, S. Ohno, S. Ogura and K. Fukutani, *Phys. Rev. B*, 102, 121407(R) (2020).

energy relaxation process at surface, and it leads to the present study described below.

At Rikkyo university, we studied VUV photolysis of H_2O and CO ices which is analogy to the condition where the cosmic dusts are exposed by VUV light. Here, it was the first time that I guide and teach undergraduate students, while I already have experience of working with the PhD students at EPFL. I learned many things myself by interacting with the students.

Until now, I have studied the role of many factors such as translation, vibration, and molecular alignment in atomic and molecular adsorption process. The energy dissipation of gas particle is a key to the adsorption process. With recent experimental and theoretical progress, significant results have been reported regarding the molecular vibrational relaxation at surfaces. On the other hand, the rotational relaxation at surface has not yet been understood well. H_2 o-p conversion includes nuclear-spin flip and rotational-state transition (rotational relaxation). Therefore, the o-p conversion is an interesting phenomenon from the viewpoint of understanding rotational relaxation of adsorbed molecule. Currently, I am studying the o-p conversion of chemisorbed H_2 on a Pd surface. We recently show a direct experimental evidence that the conversion rate is about 2-3 order of magnitude faster than that of physisorption systems [6]. The present system allows us to probe the surface temperature dependence of o-p conversion with wider temperature range compared to the physisorption systems reported in the past. I will continue to study the o-p conversion in detail and aim to clarify the rotational energy transfer between adsorbate and surface.

I am sorry for the disorganized contents above, but I intended to introduce my research. Based on my research experience, I will continue to work on gas-surface dynamics towards understanding of elementary processes at surface.

To conclude, I would like to express my thanks to following people. Becoming a candidate for LEADER in 2018 was thanks to the experiences and results obtained by guidance and support from the colleagues and bosses in the groups where I belonged in the past. I am very grateful to all of them. Last but not least, I am deeply grateful to people who made great effort and support to accept me as LEADER at ASRC.