



Pd(210)表面における分子状化学吸着水素分子の回転状態とオルト - パラ転換

■ INTRODUCTION

■ 背景

- ✓ 水素分子の核スピン異性体(回転状態と結合)
→ 転換は孤立系で禁制, 表面との相互作用で促進
- ✓ Pd(210)表面で水素は分子状化学吸着
→ 異方性ポテンシャル&電子の移動積分が増強
→ 高速オルソパラ転換が示唆

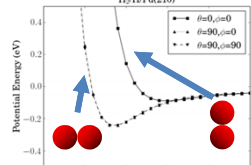
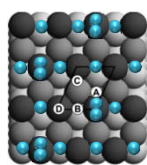
■ 本研究の目的

Pd(210)表面の異方性ポテンシャルによる水素分子の回転状態およびオルト - パラ転換の理解

全波動関数

$$\Psi \propto \chi_n \cdot Y_{J,M}(\theta, \phi) \quad \dots \text{陽子交換に} \\ \text{核スピン} \quad \text{回転} \quad \text{対して反対称}$$

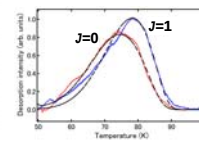
Pd(210)表面での分子状化学吸着



J	χ_n	$Y_{J,M}$	異性体
奇数	反対称	対称	オルト
偶数	対称	反対称	パラ



昇温脱離-共鳴多光子イオン化法



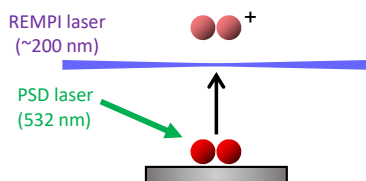
異方性ポテンシャルにより, 回転状態の縮退が解けたことを反映して, オルトとパラ水素の脱離温度が異なる

P. K. Schmidt et al. Phys. Rev. Lett. 87, 096103 (2001).

S. Ohno et al. Phys. Rev. B 97, 085436 (2018).

■ 分子状化学吸着水素の回転状態

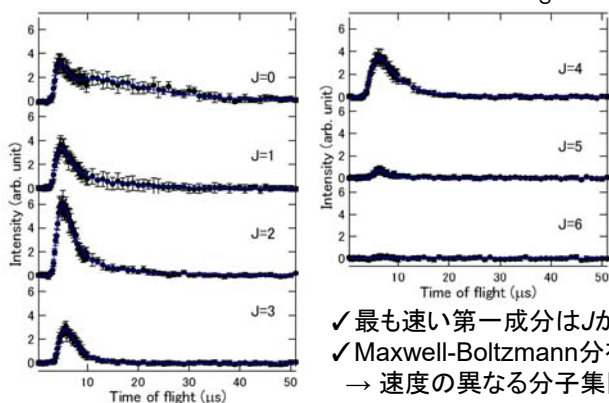
■ 光脱離 - 共鳴多光子イオン化法(PSD-REMPI)



- ✓ 光照射により非断熱的に水素分子を脱離させ, 回転状態を別して検出
- ✓ PSDレーザーとREMPIレーザーの入射時間間隔を変化させることで, 回転状態選択して脱離H₂のTOF計測を実現

■ 実験結果

脱離水素分子の飛行時間分布(表面温度 $T_s = 40$ K)



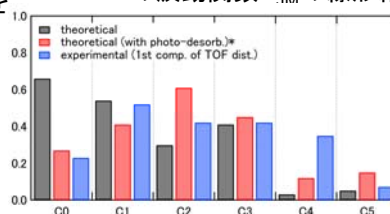
- ✓ 最も速い第一成分はJが大きいほど遅い方にシフト
- ✓ Maxwell-Boltzmann分布で表される複数のピーク
→ 速度の異なる分子集団が存在

■ 考察

- ✓ 水素分子の回転分布

$$(H_0 + V(\theta))\psi = E\psi \Rightarrow \psi'_p = C_0 Y_{00} + C_2 Y_{20} + C_4 Y_{40} \\ \text{異方性ポテンシャル} \quad \psi'_o = C_1 Y_{10} + C_3 Y_{30} + C_5 Y_{50}$$

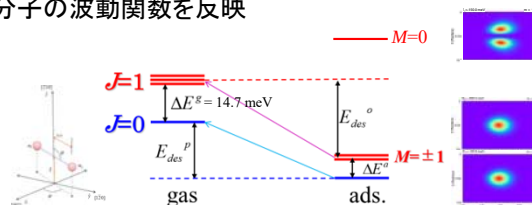
吸着水素分子の回転波動関数 ψ は, 自由回転の波動関数 Y_{JM} の線形結合で表される



* 光脱離過程による回転遷移を考慮 (Hönl-London因子)

実験結果と光脱離過程を考慮した理論結果で定性的な一致

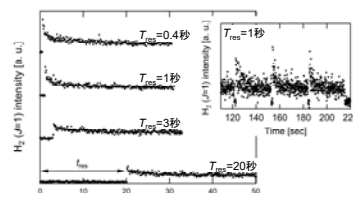
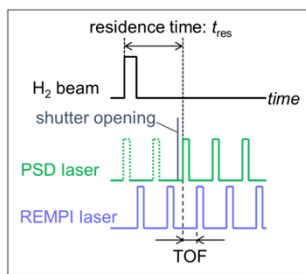
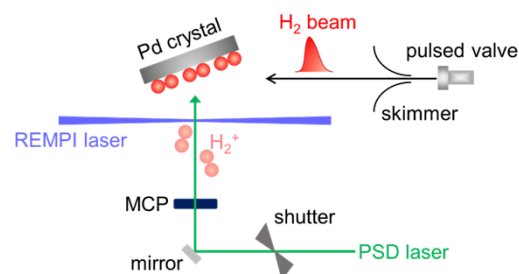
→ 実験結果は, 異方性ポテンシャルの摂動を受けた吸着水素分子の波動関数を反映



E.F. Argüelles et al. J. Vac. Sci. Technol. A 36, 030601 (2018).

■ 分子状化学吸着水素のオルト - パラ転換

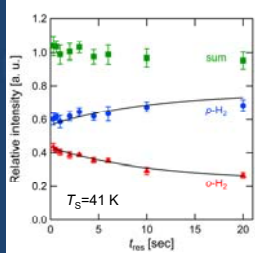
■ H₂分子線-PSD-REMPI



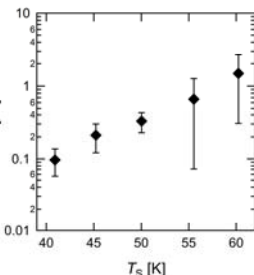
- ✓ 分子線とPSDレーザー照射開始時間を指定することにより, 分子の表面滞在時間(t_{res})を制御し, 短時間吸着(<1秒)における回転分布変化の追跡に成功

H. Ueta et al. Phys. Rev. B 102, 121407(R) (2020).

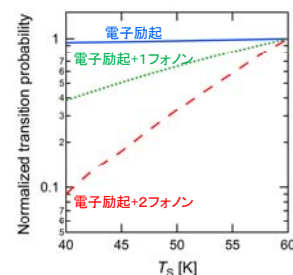
オルト-パラ転換



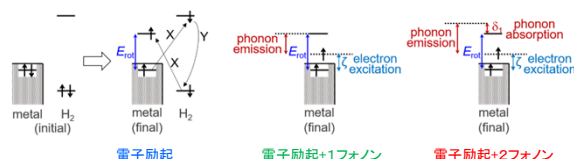
転換レートの表面温度依存性



転換モデルに基づく遷移確率の温度依存性



回転エネルギー散逸メカニズム



- ✓ 転換に伴う回転エネルギー散逸先として既存の転換モデル(電子励起)では説明がつかない
→ 表面電子系とともにフォノン系へ散逸