



水素分子のオルソーパラ転換

INTRODUCTION

■ 背景

水素分子は、全核スピンによりオルソ水素とパラ水素に分類される。オルソーパラ間の遷移は孤立分子では禁制であるが、表面との相互作用により促進される。オルソーパラ転換は水素の液化貯蔵や宇宙のスペクトル解釈で重要な鍵を握っている。

■ 本研究の目的

固体表面におけるオルソーパラ転換のメカニズムを解明し、水素液化のための高効率触媒を開発するとともに、宇宙における分子雲形成と星誕生の起源を探る。

波動関数の核部分

$$\psi \propto \chi(I)Y(J,m)$$

スピン 回転

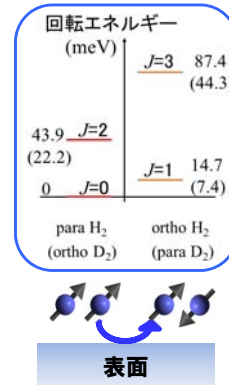
陽子交換に対して ψ は反対称

オルソ水素

$I=1$: 対称 \leftrightarrow $J=奇$: 反対称

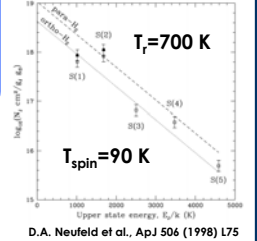
パラ水素

$I=0$: 反対称 \leftrightarrow $J=偶$: 対称



・水素液化のボイルオフ問題: 転換熱により液化水素が蒸発

・宇宙のスペクトル (核スピン温度異常)



RESULTS

■ 実験結果

・水素分子: 表面に物理吸着@~10 K
吸着水素のオルソ/パラ比の時間変化
指数関数的に減少 転換時間(τ)

・オルソーパラ転換

同位体効果: $\tau(\text{H}_2) < \tau(\text{D}_2)$

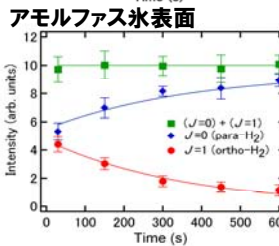
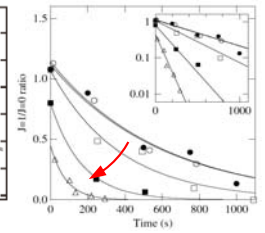
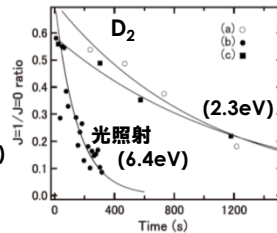
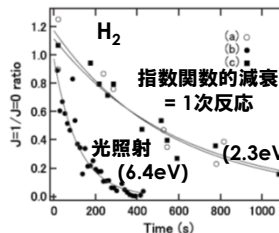
g因子効果, フォノン状態密度の影響

Ag表面での光励起効果: 6.4 eVで転換の促進

酸素分子共吸着: 転換の促進

アモルファス氷(主要な星間物質):
非磁性絶縁体で転換

Ag表面でのオルソ/パラ比の時間変化



6.4 eVの光で転換が促進 (2.3eVでは不変)

酸素吸着量を増加
→ 転換速度が増大

	τ (s)	τ (s)	
孤立分子 ¹⁾	$\sim 10^{20}$	O ₂ /Ag表面 ⁴⁾	8
固体水素 ¹⁾	$\sim 10^5$	Cr ₂ O ₃ 表面 ⁵⁾	210
Ag表面 ²⁾	780	氷表面 ⁶⁾	370

DISCUSSION

■ オルソーパラ転換とは

核スピン: 3重項-1重項転換

回転状態(空間部分): 偶-奇間の遷移

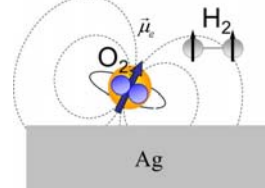
■ オルソーパラ転換のメカニズム

①一次摂動: 不均一磁場誘起
2つのスピンの異なるトルク

②二次摂動: 電子遷移誘起
電子励起状態形成(仮想/実)
核スピン→電子スピン 角運動量移行
(via フェルミ接触相互作用)

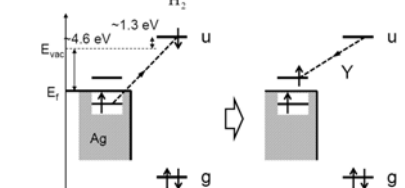
③高次摂動: 電場誘起
 Σ - π 混合: 軌道角運動量生成
(via シュタルク効果)
軌道角運動量→電子スピン 角運動量移行
(via スピン軌道相互作用)
電子スピン→核スピン 角運動量移行
(via フェルミ接触相互作用)

① $H' \propto (\vec{I}_1 - \vec{I}_2) \cdot \vec{R}$



酸素分子の局在スピン
→ 不均一磁場形成
 $\langle \chi(I=1)Y_{lm} | H' | \chi(I=0)Y_{00} \rangle$

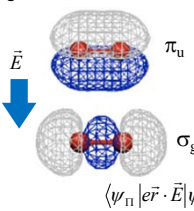
② 表面-H₂間の電子遷移



$$H_{FC} \propto \sum_{k=a,b} \vec{s}_j \delta(\vec{r}_j - \vec{R}_k) \cdot \vec{I}_k$$

$I=1 \rightarrow I=0$
 $S=0 \rightarrow S=1$

③ 氷表面の強電場による
 $\Sigma_g - \pi_u$ シュタルク混合



スピン軌道相互作用による
1重項-3重項混合

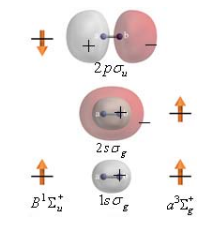
$$H_{SOC} = \xi(\ell^2 s^2 + \ell^2 s^z)$$

混合係数 $c' = \frac{\langle \psi^m | H_{SOC} | \psi' \rangle}{E^I - E^m}$

$$E^I - E^m \approx 2 \langle \sigma(1) \pi(2) | \frac{1}{r_{12}} | \pi(1) \sigma(2) \rangle$$

$(ls\sigma_g)^1 (4d\pi_g)^1$ 弱電子相関
 $r^3 \Pi_g \leftrightarrow R^1 \Pi_g$ 擬縮退による強結合

フェルミ接触相互作用



CONCLUSIONS

■ 固体表面におけるオルソーパラ転換機構として、

①不均一磁場による直接過程, ②電子遷移誘起2次過程, ③電場誘起高次過程, の3つの機構があることを明らかにした。

今後は、表面磁気構造との相関解明, 吸着誘起動的転換機構の解明, 分子形成におけるオルソーパラ比の実験的検証, 新規核スピンフィルターの開発が課題である。

文献

- 1) Prog. Surf. Sci. 88, 279 (2013)
- 2) Phys. Rev. Lett. 90, 096103 (2003)
- 3) Phys. Rev. B 77, 201404(R) (2008)
- 4) Phys. Rev. B 79, 085408 (2009)
- 5) J. Phys. Conf. Ser. 200, 022038 (2010)
- 6) Nature Phys. 7, 307 (2011)