

2P015

スピン軌道相互作用に起因した電子スピン一重項-三重項間結合の増強

(京大院・理¹,東大生研²) ○杉本 敏樹¹,福谷 克之²

Enhancement of electron-spin singlet-triplet coupling mediated by spin-orbit interaction

Toshiki Sugimoto¹ and Katsuyuki Fukutani²

¹Department of Chemistry, Graduate School of Science, Kyoto University, Japan

²Institute of Industrial Science, The University of Tokyo, Japan

【序】

水素分子は核スピン 1/2 を持つ 2 個の陽子から成り、合成核スピン $I=1$ の状態をオルト水素、 $I=0$ の状態をパラ水素と呼ぶ。同種原子核交換に対する波動関数の反対称性から、パラ水素は分子回転量子数 $J=even$ 、オルト水素は $J=odd$ をとる。これらの核スピン異性体(オルト-パラ)間の転換は気相の孤立系では禁制であるが、磁性体や金属の表面吸着相においては転換が促進される[1,2]。近年我々は、超高真空下で清浄なアモルファス氷薄膜を作成し物理吸着水素分子の回転状態分布を測定したところ、水素分子はサブキロ秒オーダーで O-P 転換することを明らかにした[1]。O-P 転換が促進されるためには *ortho*-H₂ と *para*-H₂ 間の波動関数の直交性を破る磁気相互作用の摂動が必要である。そのため、電子的に反磁性の絶縁体であるアモルファス氷表面での O-P 転換を説明する理論は存在しない。そこで我々は発想を転換し、表面から受ける(分子外)磁氣的相互作用ではなく、氷表面の強電場によって吸着分子内に誘起されうる磁気相互作用に基づき、電場誘起 O-P 転換理論を構築した(Fig. 1)。今回は、この電場誘起転換理論においてキーとなる、「1 電子励起 $(1s\sigma)^1 (nl\pi)^1$ 電子配置の $^1\Pi_1$ - $^3\Pi_1$ 状態間のスピン軌道結合(SOC)強度」について、 n, ℓ 依存性を詳細に調べた。

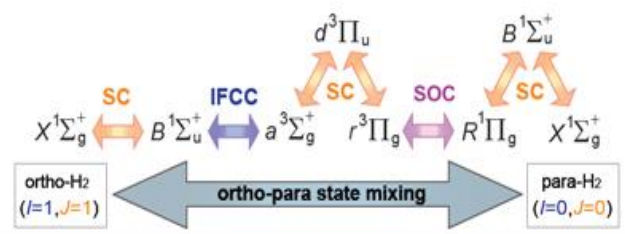


Fig. 1 強電場下で可能となる O-P 状態混合経路の一つ[1]。状態混合は分子内フェルミ接触結合(IFCC), シュタルク結合(SC), 及びスピン軌道結合(SOC)の 3 つの寄与で誘起される。I は合成核スピン量子数, J は回転角運動量量子数。

【計算結果と考察】

$(1s\sigma)^1 (nl\pi)^1$ 電子配置の $^1\Pi_1$, 及び $^3\Pi_1$ 状態の 1 電子近似 2 電子波動関数に対して、SOC の行列要素の電子軌道積分を行うと、

$$\int \psi(^3\Pi_1)^* H_{SO}^z \psi(^1\Pi_1) d\vec{n} d\vec{r} = [s_{z2} - s_{z1}] \left\{ \int nl\pi(\vec{r})^* (\hat{a} \ell_z) nl\pi(\vec{r}) d\vec{r} \right\} = \hbar \bar{a}(R) [s_{z2} - s_{z1}] \quad (1)$$

である。ここで $\hat{a} \propto r^{-3}$ である。断熱近似において、電子波動関数は核間距離 R をパラメータに持つため、 \hat{a} の電子軌道積分で得られた $\bar{a}(R)$ は R の関数である。引き続き行列要素の計算(電子系: 電子スピン, 核系: 振動・回転・核スピン)を進めると、電子スピン演算子 $[\bar{s}_{2z} - \bar{s}_{1z}]$ から電子スピンの多重度の結合選択則として $|\Delta S| = 1$, $\Delta S_z = 0$ が得られる。分子の回転、核スピンに関する演算子が存在しないことから回転の選択則は $\Delta J = 0$ 、核スピンの選択則は $\Delta I = 0$ である。振動状態の結合選択則は、振動波動関数の重なり積分

$$\Omega_{v',v}^{SOz} \equiv \int \frac{u'v'^*(R)}{R} \bar{a}(R) \frac{uv(R)}{R} R^2 dR \sim \bar{a}(R_e) \left\{ \int u'v'^*(R) uv(R) dR \right\} \quad (2)$$

が零にならない条件から課される。ここで、 R_e は平衡核間距離である。同じ電子配置の $^1\Pi$ と $^3\Pi$ の状態間で断熱ポテンシャルの形状(曲率)は酷似しているため、振動状態の結合選択則は $\Delta v = 0$ である。 $\Omega_{v',v}^{SOz} \approx \bar{a}(R_e)$ より SOC の行列要素の大きさは $A \approx \hbar^2 \bar{a}(R_e)$ となる。 $^1\Pi - ^3\Pi$ 状態間のエネルギー差 ΔE_{ts} を考慮すると、 $^3\Pi_1 - ^1\Pi_1$ 間の SOC 係数は $A/\Delta E_{ts}$ で与えられる。

融合原子描像に基づき、水素分子の $2p\pi_u$, $3p\pi_u$, $3d\pi_g$, $4d\pi_g$ 軌道を、水素原子の $2p$, $3p$, $3d$, $4d$ 軌道(磁気量子数 $m=+1$) で代用すると [3]、 $(1s\sigma_g)^1(2p\pi_u)^1$, $(1s\sigma_g)^1(3p\pi_u)^1$, $(1s\sigma_g)^1(3d\pi_g)^1$, $(1s\sigma_g)^1(4d\pi_g)^1$ の $^3\Pi_1 - ^1\Pi_1$ 間の SOC の行列要素のエネルギー A として、Table 1 の値を得る。 n, l が大きくなると $n l \pi(\bar{r})$ 軌道が外側に広がり核のクーロン場から遠ざかることに起因して A が小さくなっていることが分かる。さらに、Table 1 に SOC による $^3\Pi_1 - ^1\Pi_1$ 間の混合係数を示す。 n, l が大きくなると、弱電子相関交換効果により ΔE_{ts} が小さくなる事に起因して SOC 係数が増強されていることが分かる。

$(1s\sigma_g)^1(nl\pi_{g,u})^1$	A^{int} (eV)	A^{e-s} (meV)	A^{int}/A^{e-s}	Table 1 $^1\Pi_1 - ^3\Pi_1$ 間の分子固有の SOC 行列要素のエネルギー A の値、断熱ポテンシャル極小点近傍のエネルギー差[4-5]、及び SOC による混合係数のオーダー。
$(1s\sigma_g)^1(2p\pi_u)^1, C^1\Pi_u - c^3\Pi_u$	6.0×10^{-5}	~ 500	10^{-5}	
$(1s\sigma_g)^1(3p\pi_u)^1, D^1\Pi_u - d^3\Pi_u$	1.8×10^{-5}	~ 150	10^{-5}	
$(1s\sigma_g)^1(3d\pi_g)^1, F^1\Pi_g - f^3\Pi_g$	3.6×10^{-6}	~ 1	10^{-3}	
$(1s\sigma_g)^1(4d\pi_g)^1, R^1\Pi_g - r^3\Pi_g$	1.5×10^{-6}	~ 0.1	10^{-2}	

通常、核電荷の小さな水素分子において SOC は無視される。しかし本研究では、主量子数 n や軌道量子数 l の大きなリュートベリ状態において、水素分子の SOC 係数が弱電子相関効果で 10^{-5} から 10^{-2} にまで 3 桁程度増大されることが明らかになった。

[1] T. Sugimoto and K. Fukutani, *Nature Physics* **7**, 307 (2011).

[2] K. Fukutani, and T. Sugimoto, *Prog. Surf. Sci.* **88**, 279 (2013)

[3] R. Rothenberg & E. R. Davidson, *J. Chem. Phys.* **45**, 2560 (1966).

[4] W. Kolos & J. Rychlewski, *J. Mol. Spectrosc.* **66**, 428 (1977); *Comput. Methods in Sci. Tech.* **5**, 39 (1999)

[5] L. Wolniewicz, *J. Mol. Spectrosc.* **169**, 329 (1995).