

## 非対称コマ分子の状態選別と六極電場中の軌跡計算

(阪大院・理<sup>1</sup>, Univ. of Perugia<sup>2</sup>) 神田 慧太<sup>1</sup>, 〇蔡 徳七<sup>1</sup>, Palazzetti  
Federico<sup>2</sup>, 笠井 俊夫<sup>1</sup>, Aquilanti Vincenzo<sup>2</sup>

【序】 六極不均一電場と配向電場を組み合わせることで対称コマ分子や OH ラジカルなどの配向状態を選別することが可能である。しかし、非対称コマ分子の場合、対称性の問題による回転準位間の擬交差が複雑であるため取扱いが困難である。我々はプロピレンオキシド分子線強度の六極印加電圧依存性(集束曲線)を測定し、2 次の摂動近似を用いた軌跡シミュレーションの結果を既に報告した。[1] 今回、摂動近似を用いることなく電場内での Stark エネルギーを厳密に求め、六極電場内での分子の軌跡計算を行った。軌跡計算から六極電場により回転状態が選別できることを明らかにした。また六極電場通過後に配向電場を設置することで非対称コマ分子の配向状態を選別できることを示しその配向分布関数を求めた。

【理論】 六極電場印加電圧に対する分線強度の集束曲線の実験に関しては既に報告した。[1] ここでは分子の軌跡シミュレーションについて述べる。実験室系の Z 方向に強さ E の電場を印加し、非対称コマ分子を剛体分子として取り扱った場合、そのハミルトニアン行列は

$$\langle J\tau M | H_S | J' \tau' M' \rangle = \langle J\tau M | W_0 | J' \tau' M' \rangle + E \sum_{g=x,y,z} \mu_g \langle J\tau M | \Phi_{zg} | J' \tau' M' \rangle \quad (1)$$

と記述できる。第一項は無電場中での回転エネルギーからなる対角行列、第二項は双極子と印加電場との相互作用を表す非対角行列である。この行列を対角化することで Stark エネルギー  $W$  を求めることができる。電場中での分子の運動方程式を解き軌跡を計算するためには、 $\frac{\partial W}{\partial E}$  を求めねばならないが、これは Heikumann-Feyoman の定理を用い式(2)より求めた。T はハミルトニアン行列を対角化する行列である。

$$\langle J\tau M | \frac{\partial W}{\partial E} | J' \tau' M' \rangle = T^* \left\{ \sum_{g=x,y,z} \mu_g \langle J\tau M | \Phi_{zg} | J' \tau' M' \rangle \right\} T \quad (2)$$

六極電場内での分子の軌跡は式(3)で示した運動方程式に従って求めた。

$$m \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} = \mathbf{F} = -\frac{\partial W}{\partial \mathbf{r}} = -\frac{\partial W}{\partial E} \cdot \frac{\partial E}{\partial \mathbf{r}} \quad (3)$$

分子線の回転温度をパラメーターとして実験結果と軌跡シミュレーションの結果を比較した。

【結果と考察】 図1に He ガスでシードした場合のプロピレンオキシド分子の集束曲線の実験結果(●)を示す。今回の軌跡計算の結果を実線で示す。両者はよい一致を示したことから、今回用いた軌跡シミュレーションが六極電場内における非対称コマ分子の軌跡を正しく記述していると考えられる。軌跡シミュレーションの結果から分子線の回転温度を 10K と決定した。印加電圧が 10kV の場合の、六極電場通過後の分子の回転状態分布を図2のヒストグラムで示した。六極電場により、分子の特定の回転状態のみが選別されていることがわかる。特に  $|1,1\rangle$ 、 $|2,2\rangle$ 、 $|3,2\rangle$  の各状態の寄与が大きく  $J \geq 6$  の寄与は小さいことが分かった。

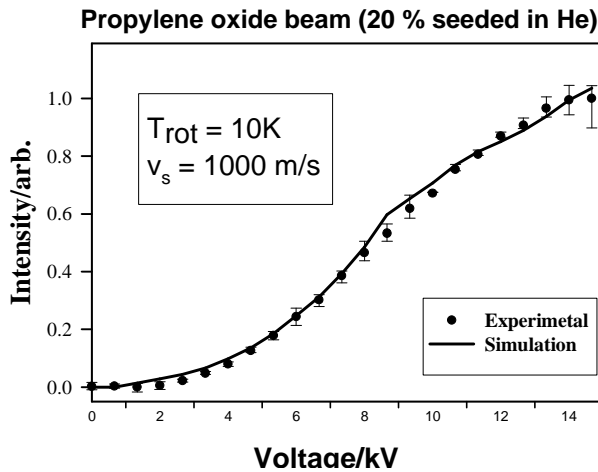


図1. プロピレンオキシドの集束曲線

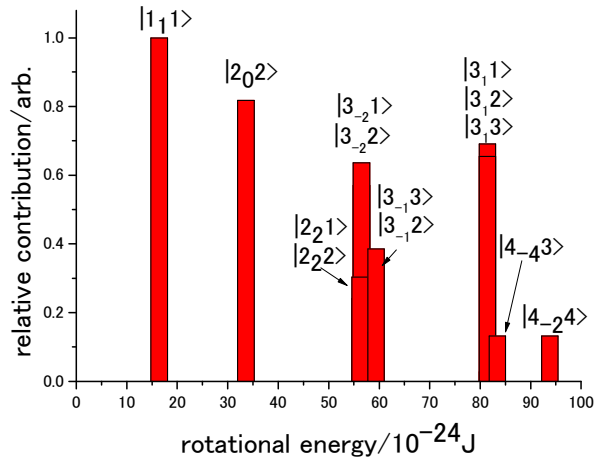


図2. HV=10kV で状態選別後の各順位の寄与

集束曲線のシミュレーション結果をもとに各回転状態の分布から、分子の配向分布関数を求める計算を行った。回転状態  $|J\tau M\rangle$  の配向分布関数は式 (4) により求めることができる。

$$\begin{aligned}
 P(\cos\theta, E) &= \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{2\pi} d\chi^E \langle J\tau M | \Psi \rangle \langle \Psi | J\tau M \rangle^E \\
 &= \sum_{J', \tau', J'', \tau'', K', k, K''} \delta_{k'k''} c_{J'\tau'}^{*J\tau M} c_{J''\tau''}^{J\tau M} a_{K'}^{*J'\tau'} a_{K''}^{J''\tau''} \int d\varphi \int d\chi \langle J'K'M | \Psi \rangle \langle \Psi | J''K''M \rangle
 \end{aligned} \quad (4)$$

式 (4) 中の積分は  $P_n(\cos\theta)$  を  $n$  次のルジャンドルの多項式として、式 (5) のように表せる。

$$\int d\varphi \int d\chi \langle J'k'M | \Psi \rangle \langle \Psi | J''k''M \rangle = \frac{1}{2} \sqrt{(2J'+1)(2J''+1)} (-1)^{M-K''} \sum_{n=|J'-J''|}^{J'+J''} (2n+1) \begin{pmatrix} J' & J'' & n \\ M & -M & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J' & J'' & n \\ K' & -K'' & 0 \end{pmatrix} P_n(\cos\theta) \quad (5)$$

ここで  $\theta$  は分子の慣性主軸  $b$  と電場方向  $Z$  軸とのなす角である。各回転状態に関して式 (4) により配向分布関数を求め、且つ、六極電場の通過確率関数を考慮することで分子線の配向分布関数を求めた。結果を図3に示す。また、図4に配向電場の印加電圧が 10kV/cm での配向分布関数を示す。図から明らかなように六極電場を用いることで分子の配向状態が選別できることが分かる。本討論会では、Ar シードの場合の結果、及び 2-butanol の実験結果と軌跡シミュレーションの結果も同時に示す。

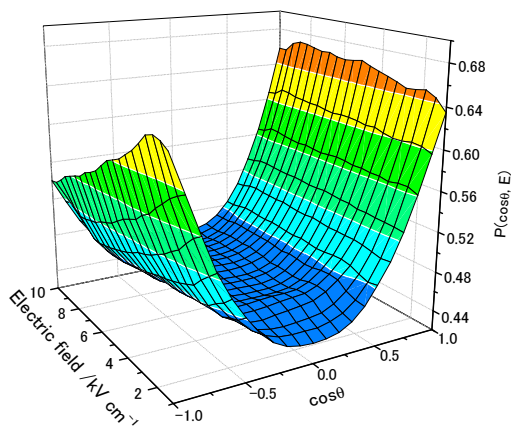


図3. プロピレンオキシド分子の配向分布関数

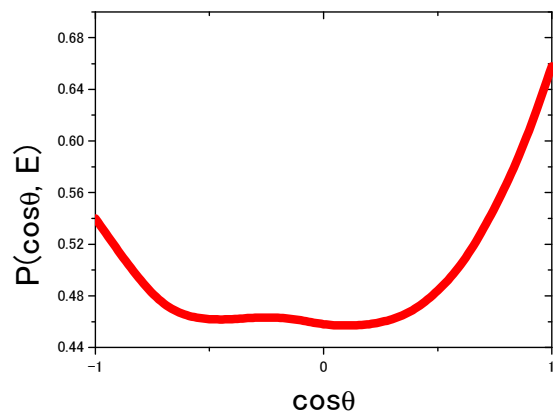


図4. 配向電場 10kV/cm での配向分布関数

【参考文献】 [1] D.-C. Che et al J. Phys. Chem. A. 114, 3280.