

2P017

六極電場により状態選別したキラル分子の配向状態分布

(阪大院・理) ○蔡 徳七

Oriental distribution of chiral molecule selected by hexapole electric field (Osaka Univ.) D.- C. CHE

【序】 六極不均一電場と配向電場を組み合わせることでキラル分子のような非対象コマ分子の配向状態を選別できる。[1] 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、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。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、配向分布関数を求めた。更に、光解離生成物の飛行時間分布を調べることで、配向電場内での分子の配向状態分布を実験的に求め、理論計算と比較することを試みた。

【理論】 本研究では、キラル分子であるプロピレンオキシド (PO) 分子の配向状態選別を行った。PO 分子は図 1 に示すような 3 つの分子軸を持ち、双極子モーメント (μ) は酸素原子とメチル基を結ぶ線上とほぼ一致する。六極電場による PO 分子の状態選別は 20% の PO を He でシードして行った。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

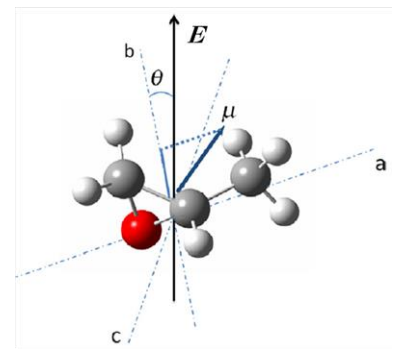


図 1. プロピレンオキシド分子

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

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 2(a)に He ガスでシードした場合の P0 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。

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。

$$P(\cos\theta, E) = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{2\pi} d\chi^E \langle J\tau M | \Psi \rangle \langle \Psi | J\tau M \rangle^E$$

$$= \sum_{J', \tau', J'', \tau'', K', k, K''} \delta_{k'k''} c_{J'\tau'}^{*J\tau M} c_{J''\tau''}^{J\tau M} a_{K'}^{*J'\tau'} a_{K''}^{J''\tau''} \int d\varphi \int d\chi \langle J'K'M | \Psi \rangle \langle \Psi | J''K''M \rangle$$

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 θ 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。六極電場印加電圧ごとの配向分布関数を求めた結果を図 2(b)-(d) に示す。また、図 3 に六極電場印加電圧が 15 kV、配向電場の印加電圧が 10kV/cm での配向分布関数を示した。図から明らかなように非対称な分布関数が得られ、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。現在、P0 分子の光解離により生成したメチル基の飛行時間分布の異方性を詳細に解析することで実験的に配向分布関数を求め、理論計算との比較検討している。本討論会では、キラル分子の光解離生成物の散乱分布の異方性に関する結果も合わせて発表する。

【参考文献】 [1] D. -C. Che et al Chem. Phys., 339, (2012), 180

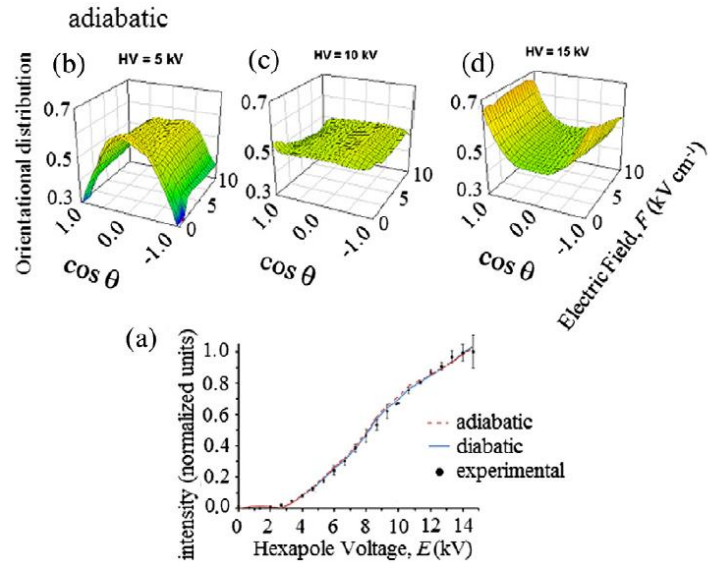


図 2. P0 分子の収束曲線と配向状態分布

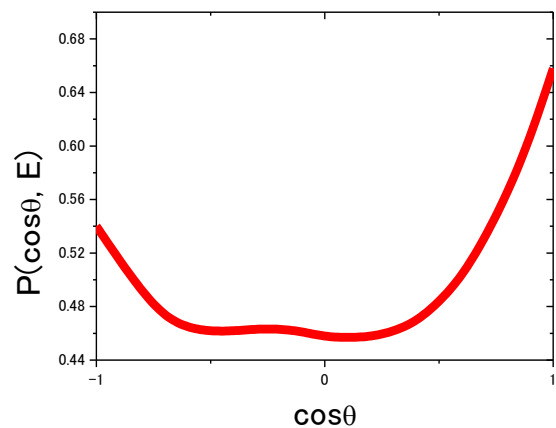


図 3. 配向電場 15kV/cm での配向分布関数