

## 極性非対称こま分子の強電場下での振舞いの定式化と pendular 状態分光への応用

(京大院理) ○歸家 令果、大島 康裕

### 1. 序

極性分子が強い電場下にあり電気双極子と電場との相互作用が回転エネルギーよりも大きくなると、分子回転は振り子のような振動運動に変化し、実験室系に対して分子配向が生じる。このような状態は pendular 状態と呼ばれている。pendular 状態に対する分光学的な研究は数多く報告されているが、pendular 状態分光の基礎理論には未解決の問題が残されている。

第一の問題点は、非対称こま分子の pendular 状態の一般的なエネルギー準位構造とその物理的描像が不明であることである。多くの研究例での pendular 状態のエネルギー計算は自由回転の波動関数を基底にしたハミルトン行列の対角化を用いている。この方法では基底の次元を大きくすることによって、正確なエネルギー準位を計算できる利点があるが、pendular 状態は自由回転とかけ離れた状態なので、この方法で得られた固有関数は非常に多くの自由回転波動関数の線形結合として表される。したがって、pendular 状態の一般的な物理的描像を抽出することは困難であった。

第二の問題点は pendular 状態のスペクトルを解釈するための基礎理論が存在しないことである。pendular 状態のスペクトルシミュレーションはこれまでも多く報告されているが、これらは全て自由回転基底でのエネルギー準位計算を基にした計算である。この方法では多数の自由回転基底の線形結合で表された波動関数を用いているので、遷移に関わる状態の性質が分かりにくく、簡便に遷移強度を予測することができないという欠点がある。特に pendular 状態では空間の等方向性が崩れるため、遷移可能な相手が非常に多くなり、遷移強度が予測できないとスペクトルの解釈が困難である。実際、過去の研究例でのスペクトルに対する議論は実験結果とシミュレーションの単純な比較やモデル計算の結果を比較するような現象論的な考察しか行われていない。

本研究では以上の問題を解決するため、非対称こまの pendular 状態に対して、電場の強い極限 (pendular 極限) でのエネルギー準位式を解析的に導出し、その物理的描像を明確にした。また、pendular 状態分光での遷移強度の予測や近似的な遷移選択則の導出、遷移の分類などを可能にする pendular 状態分光の基礎理論を確立することに成功した。

### 2. 非対称こま分子の pendular 状態

慣性主軸の一つと電気双極子( $\mu$ )が平行な非対称こま分子を考え、 $\mu$ の方向を分子  $z$  軸、電場( $\epsilon$ )の方向を空間  $Z$  軸とする。 $x$  軸と  $y$  軸成分の回転定数の平均  $(B_x + B_y)/2$  でスケールされたハミルトニアンは以下で示される。

$$\hat{H} = \sigma_x \hat{J}_x^2 + \sigma_y \hat{J}_y^2 + \sigma_z \hat{J}_z^2 - 2 \cos \theta / \lambda^2$$

ここで、 $\sigma_g = 2B_g / (B_x + B_y)$ 、 $\lambda = \sqrt{(B_x + B_y) / \mu \epsilon}$  であり、 $\lambda$  は電場が強いときゼロに近づくパラメータである。非対称こまの場合、慣性モーメントの非対称性のために  $x$  軸まわり pendular 振動と  $y$  軸まわり pendular 振動は運動の性質が異なるため、振動変位は分子軸で表したほうが状態の記述に有利である。したがって、空間軸での  $\mu$  の振動を分子軸  $xy$  平面上での  $\epsilon$  の振動と捉え直して適切な座標変換  $(\phi, \theta, \chi) \rightarrow (\psi, x, y)$  を行い、 $\hat{H}$  を  $\lambda$  で展開すると、

$$\hat{H} = -\frac{2}{\lambda^2} + \frac{1}{\lambda} \left[ \left( -\sigma_y \frac{\partial^2}{\partial x^2} + x^2 \right) + \left( -\sigma_x \frac{\partial^2}{\partial y^2} + y^2 \right) \right] + \hat{H}_{\lambda^0} + \dots$$

となる。右辺第一項は  $\lambda^{-2}$  次でゼロ点シフトを表す定数項、第二項は  $\lambda^{-1}$  次で二次元非等方調和振動

のハミルトニアンで、第三項は $\lambda^0$ 次で回転の効果や非調和性などを表す演算子になっている。第一項と第二項の和をゼロ次ハミルトニアンとし、第三項を摂動的に取り扱うことにより、pendular 極限でのエネルギー準位式を次のように導出した。

$$E_{v_x, v_y, m} = -\frac{2}{\lambda^2} + \frac{2\sigma_y^{1/2}}{\lambda} \left( v_x + \frac{1}{2} \right) + \frac{2\sigma_x^{1/2}}{\lambda} \left( v_y + \frac{1}{2} \right) + \sigma_z m^2 - \frac{\sigma_y}{8} \left( v_x + \frac{1}{2} \right)^2 - \frac{\sigma_x}{8} \left( v_y + \frac{1}{2} \right)^2 + \Sigma \left( v_x + \frac{1}{2} \right) \left( v_y + \frac{1}{2} \right) - \frac{\sigma_z}{2} - \frac{1}{16}$$

ここで、 $\Sigma$ は $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$ で定まる定数である。ゼロ次波動関数はエルミート多項式 $H_n(\xi)$ を用いて次のように表せる。

$$|v_x, v_y, m\rangle = N_{v_x, v_y} H_{v_x}(\sigma_y^{-1/4} x) H_{v_y}(\sigma_x^{-1/4} y) \exp \left[ -\frac{x^2}{2\sigma_y^{1/2}} - \frac{y^2}{2\sigma_x^{1/2}} + im\psi \right]$$

このように非対称こまの pendular 状態は二次元非等方調和振動で表され、近似的な量子数 $v_x, v_y$ で記述できることが分かった。

### 3. pendular 状態分光の基礎理論

電場中では空間の等方性が崩れるため、対称性の議論をするうえで特殊な群が必要となる。そこで、三次元空間純回転群と分子回転群の対称操作を組み合わせ、非対称こま分子に対して均一電場中でも成立する群を導いた。これらの群を用いてエネルギー準位やゼロ次波動関数の対称性が $v_x, v_y$ と $m$ を用いて分類できることを示した。また、遷移双極子演算子( $\mu_{\text{td}}$ )の対称性を求めて均一電場中での遷移選択則が $v_x, v_y$ と $m$ で記述できることを見出した。さらに $\mu_{\text{td}}$ を $\lambda$ で展開することにより、遷移の強さを $\lambda$ の次数ごとに分類できることを示した。また、 $\mu_{\text{td}}$ を $\lambda$ の最低次で近似することにより、非対称こま分子の pendular 状態での近似的な遷移選択則が $v_{x,y} = 0, \pm 1$ のような形で表されることを示し、遷移強度に対する解析的近似式を導出した。

以上の結果を検証するため、エネルギー準位とスペクトルに関するモデル計算を行い、量子数の低い準位に対しては非常に良い近似になっていることを確認した。一例として励起光の偏光が電場と垂直な場合の非対称こま分子の x-type 遷移を図 1 に示す。(a)は pendular 極限でのエネルギー準位式と遷移強度式から導いたスペクトルである。(b)は自由回転基底を用いたスペクトル計算で、実質的な厳密解とみなせるように基底のサイズを大きくとってある。(c)は(b)の一部の拡大図である。なお、エネルギーは x 軸と y 軸成分の回転定数の平均でスケールしてある。

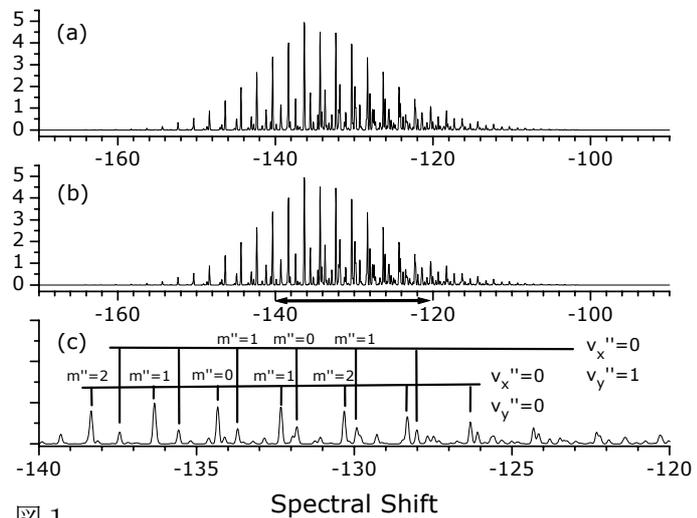


図 1

(a)と(b)は良く一致しており、本理論の妥当性が確認された。また、(b)の計算方法ではこれらの一群のピークが何を意味しているのか分からなかったが、本理論により $\Delta v_x = 0, \Delta v_y = 0, \Delta m = \pm 1$ の遷移の集まりであることが分かった。また、(c)に示すように細かい構造についても全て $v_x, v_y$ と $m$ を用いて帰属でき、本理論が pendular 状態のスペクトルの議論に対して有用であることが分かる。なお、対称こま分子の場合に対しても同様の議論を行っている。