



JAEA-Research

2005-002



JP0650006

六極不均一電場法によるアセトニトリル分子の
回転量子状態選別 (協力研究)

Rotational States of CH₃CN Selected Using Hexapole Electric Field
(Cooperative Research)

橋之口 道宏* 岡田 美智雄* 笠井 俊夫*
盛谷 浩右 寺岡 有殿

Michihiro HASHINOKUCHI*, Michio OKADA*, Toshio KASAI*
Kousuke MORITANI and Yuden TERAOKA

量子ビーム応用研究部門
放射光表面・薄膜創製研究グループ

Surface Chemistry Research Group
Quantum Beam Science Directorate

January 2006

Japan Atomic Energy Agency

日本原子力研究開発機構

JAEA-Research

本レポートは日本原子力研究開発機構が不定期に刊行している研究開発報告書です。
本レポートの全部または一部を複写・複製・転載する場合は下記にお問い合わせ下さい。

〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根2-4

日本原子力研究開発機構 研究技術情報部 研究技術情報課

Tel.029-282-6387, Fax.029-282-5920

This report was issued subject to the copyright of Japan Atomic Energy Agency.
Inquiries about the copyright and reproduction should be addressed to :

Intellectual Resources Section,

Intellectual Resources Department

2-4, Shirakata-shirane, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, 319-1195, JAPAN

Tel.029-282-6387, Fax.029-282-5920

©日本原子力研究開発機構, Japan Atomic Energy Agency, 2006

六極不均一電場法によるアセトニトリル分子の回転量子状態選別 (協力研究)

日本原子力研究開発機構量子ビーム応用研究部門放射光科学研究ユニット

橋之口 道宏*、岡田 美智雄*、笠井 俊夫*

盛谷 浩右*、寺岡 有殿

(2005年 11月 28日受理)

固体表面における化学反応において、飛来分子のもつエネルギーの散逸過程を始めとする表面動的過程が重要である。これらの過程を精密に探索するには、分子を6次元的に制御可能な配向分子線法が非常に有効である。我々の研究グループでは、六極電場法を用いた超高真空対応配向分子線装置を開発してきた。今回我々は当該装置を用いてアセトニトリル(CH_3CN)分子の回転状態選別を行った。実験により得られた集束曲線は、六極不均一電場内での2次のシュタルク効果を含めた分子飛行軌道シミュレーションとよく一致した。期待される CH_3CN 分子の配向分布は、表面反応における衝突幾何構造制御が可能であることを示唆している。

本研究は大阪大学との協力研究の一環として行われた。

原子力科学研究所(駐在) : 〒319-1416 茨城県那珂郡東海村白方白根2-4

* 博士研究員

* 大阪大学

Rotational States of CH₃CN Selected Using Hexapole Electric Field (Cooperative Research)

Michihiro HASHINOKUCHI*, Michio OKADA*, Toshio KASAI*
Kousuke MORITANI** and Yuden TERAOKA

Synchrotron Radiation Research Unit
Quantum Beam Science Directorate
Japan Atomic Energy Agency
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received November 28, 2005)

The dynamical processes such as the energy transfer of a molecule to a surface, etc. play an important role in surface chemical reactions. An oriented-molecular-beam method can provide a great insight into these processes. We have developed a UHV-compatible oriented-molecular-beam machine. In the present study, we performed rotational-state selection of CH₃CN molecule using a hexapole electric field. We measured the focusing curve of CH₃CN molecular beam, which was reproduced by the trajectory simulation including the second-order Stark effect in the inhomogeneous hexapole electric field. The expected orientation distributions suggest our ability to control the molecular orientation in surface reactions.

Keywords : Hexapole, Rotation, Orientation, Supersonic Molecular Beam, CH₃CN,
UHV-type Oriented-molecular-beam Machine, Surface Reaction Analysis

This research was performed as a part of cooperative researches with Osaka university.

**Post-Doctoral Fellow

* Osaka University

目次

1. はじめに	1
2. 実験	1
2. 1 配向分子線の原理	1
2. 2 超高真空対応配向分子線装置の概要	2
2. 3 実験方法	3
2. 4 分子飛行軌道シミュレーション	3
3. 実験結果	4
3. 1 CH ₃ CN 分子線	4
3. 2 集束曲線	4
3. 3 配向分布	5
4. まとめ	6
謝辞	6
参考文献	6

Contents

1. Introduction	1
2. Experiment	1
2.1 Principle of an oriented-molecular beam	1
2.2 Outline of oriented-molecular-beam machine in UHV	2
2.3 Experimental methods	3
2.4 Trajectory calculations	3
3. Results	4
3.1 CH ₃ CN molecular beam	4
3.2 Focusing curves	4
3.3 Orientation distributions	5
4. Summary	6
Acknowledgement	6
References	6

1. はじめに

MOS デバイスの微細化・高集積化に伴いゲート酸化膜の薄膜化が進行し、その膜厚が 2 nm 以下にまで到達している。このような状況下では、Si/SiO₂ 界面における表面状態がデバイスの性能に大きく影響する。Si 表面には、Si ダングリングボンドなどの不完全な結合が存在しており、これらがシリコンバンドギャップ内にエネルギー準位を形成して表面準位となっている。近年、小林らのグループは、KCN 溶液中でのシアン処理法を用い、CN 基と Si 表面を選択的に反応させ表面準位を消滅させることにより、デバイスの電気的特性が向上することを報告した¹⁾。しかし、現在、更に信頼性の高い極薄ゲート酸化膜を形成するため、シアン化合物と Si 表面反応を原子レベルで理解し、制御する方法を新たに確立することが求められてきている。

Si 表面とシアン化合物の反応について、超高真空中において表面上に分子を吸着させ、その性質を調べる実験は数多く行われている²⁾。しかし、反応動力学的観点から調べた研究はなく、原子レベルでの反応メカニズムは未だ解明されていないことが多い。これらの動的過程を完全に解明するためには、分子配向ならびに並進・回転・振動等の分子内部エネルギーを精密に制御できる、六極不均一電場法を活用した配向分子線法³⁾を用いた研究が非常に有効である。

本研究では、シアン化合物としてアセトニトリル分子(CH₃CN)を取り上げ、六極不均一電場法を用いて、CH₃CN/Si 系表面反応過程における分子配向依存性および衝突エネルギー依存性を系統的に調べ、動的過程を明らかにすることを目的としている。今回は、反応素過程研究の前段階として、超高真空対応型配向分子線装置を活用し、六極不均一電場内における分子の集束曲線の測定を行い、当該装置で得られる CH₃CN 分子配向度を分子飛行軌道シミュレーションにより調べた結果を報告する。過去に、Che⁴⁾らにより CH₃CN 分子の集束曲線の観測がなされている。彼等の測定では、60 cm の六極電極を用いているため、集束曲線は単調増加であり、回転構造を得ることができていない。今回我々は、1 m (50 cm × 2) の六極電極を用いて分解良く集束曲線を測定した。さらに、2 次のシュタルク効果を含めた飛行軌道シミュレーションを用いることにより、より高精度で信頼性の高い回転状態分布を求め、配向分布関数を決定した。

2. 実験

2.1 配向分子線の原理

六極不均一電場は、シュタルク効果を利用した集束型の回転・配向状態選択器として用いられる⁵⁾。六極電極が作る不均一電場により、対称コマ型分子は、分子対称軸周りの角運動量 \mathbf{K} の縮退の分裂により、シュタルク効果を受ける。そのエネルギーは、回転量子状態 $|JKM\rangle$ に依存し、2 次の摂動まで考慮すると次式で表される。

$$W_{Stark} = -\kappa\mu E + \frac{\mu^2 E^2}{2Bhc} f(JKM) \quad (1)$$

$$\kappa = \langle \cos \theta_1 \rangle = \frac{KM}{J(J+1)}$$

$$f(JKM) = \frac{(J^2 - K^2)(J^2 - M^2)}{J^3(2J-1)(2J+1)} - \frac{[(J+1)^2 - K^2][(J+1)^2 - M^2]}{(J+1)^3(2J+1)(2J+3)}$$

K は分子の全角運動量 \mathbf{J} の分子軸方向の成分、 M は電場方向成分をそれぞれ示す量子数であり、 μ は分子の永久双極子モーメントの大きさ、 E は電場強度、 B は回転定数である。ここで θ_1 は、永久双極子モーメントベクトル $\boldsymbol{\mu}$ と電場ベクトル \mathbf{E} のなす角である。

また、電場 E は次式で表される。

$$E = 3V_0 \frac{r^2}{R^3} \quad (2)$$

Figure 1 に示すように、 V_0 は、六極電極に印加する電圧の大きさであり、隣接する電極に正負交互に印加されている。 r は、電場中心から分子までの距離、 R は六極電極の内接円半径である。1次のシュタルク効果のみ考慮すると、(1)、(2)式から、 Y 軸方向の運動方程式は次のように導かれる。

$$F_y = -\frac{dW_{\text{Stark}}}{dr} = -kr \quad (3)$$

ここで、 $k = 6\mu V_0 \kappa R^3$ である。分子は分子線進行方向(X 軸)に等速運動する。 $\kappa > 0$ のとき、分子は軌道を外れて六極電場外に発散し、 $\kappa < 0$ のとき、分子は電場中心に対して単振動する。振動の周期は回転量子状態 $|JKM\rangle$ に依存するため、印加電圧 V_0 を調節することにより、特定の回転状態を選択的に反応交点に集束させることができる。各印加電圧に対する集束した分子線強度を測定したスペクトル(集束曲線)は、分子線の速度・回転状態分布などの分子線特性を反映しており、この実測値を計算機シミュレーションすることにより、各印加電圧で集束した分子の回転状態分布を見積ることができる。六極不均一電場により状態選別した分子は、断熱的に均一電場に導くことにより、分子配向を制御される。2組の六極電極間に設置したビームストップは、六極電場中心の電場が弱いために状態選別されない分子、ならびに、シュタルク効果を受けないクラスターや不純物を取り除き、回転量子状態選別された分子のみを取り出す役割を担っている。

2.2 超高真空対応配向分子線装置の概要

本研究では、超高真空対応配向分子線装置^{3,6)}を使用した。ここではその概要を示す。超高真空対応配向分子線装置の全体写真、および、内部の概略図をそれぞれ Figure 2.1、2.2 に示す。本装置は、4つの領域(左からノズル室、バッファ室、六極電場室、表面反応分析室)からなり、

それぞれターボ分子ポンプを用いて差動排気を行っている。到達真空度は、それぞれ、 1×10^{-6} 、 2×10^{-6} 、 5×10^{-8} 、 1×10^{-8} Pa である。六極電場室には、2組の六極不均一電極(50 cm)が設置してある。電場により状態選別されず直進する分子クラスター等を取り除くために、直径7 mmの円形のビームストップを2組の六極不均一電場間に挿入した。表面反応分析室には、分子線軸上に分子線強度を測るための四重極質量分析計(Extrel社製)を設置した。今回実験、および、シミュレーションに使用した装置のパラメータをTable 1に示す。

2.3 実験方法

CH_3CN (98% 和光純薬工業)を、freeze-pump-thaw サイクル²⁾を繰り返し行うことで、試料の純度を高めた。 CH_3CN 蒸気を希ガス(Ne)で濃度3%にシードし、直径0.8 mmのオリフィスを持つパルスバルブ(General Valve社製)から、ノズル温度300 Kならびにノズル背圧80 kPaで真空中に噴出させて超音速分子線を生成した。パルスバルブは繰り返し周波数15 Hzならびにパルス幅300 μs の条件で使用した。分子線を直径1 mmのスキマーで切り出し、六極不均一電場の中を通して回転状態 $|JKM\rangle$ 選別を行った。状態選別した分子は、表面反応分析室に設置した四重極質量分析計を用いて検出した。本研究では、六極印加電圧を0 kVから6.8 kVまで、0.2 kV間隔で変化させ、分子線強度 [$\text{CH}_3\text{CN}^+(\text{m/e}=41)$] の六極印加電圧依存性(集束曲線)を測定した。

2.4 分子飛行軌道シミュレーション

分子の回転状態分布が冷却される超音速分子線を長い六極不均一電場に通した場合でも、単一の回転状態を分離できるのは低い回転エネルギーレベルに限られるため⁷⁾、一般的には、様々な回転状態の寄与する平均の配向分布を考えなければいけない。そのため分子の配向分布を求めるには、集束した分子の回転状態分布の正確な決定が必要である。回転状態分布を正確に求める手法としては、2次までのシュタルク効果を考慮した六極不均一電場中での分子飛行軌道シミュレーションが有効である⁸⁾。特に、 CH_3I 分子($\mu=1.65 \text{ D}$ 、 $B=2.5 \text{ cm}^{-1}$)のように、大きい双極子モーメントならびに小さい回転定数を持つ分子は、高い六極印加電圧領域において2次のシュタルク効果を考慮に入れる必要がある⁸⁾。本研究で使用する CH_3CN 分子の場合、双極子モーメントは3.92 Dと非常に大きい値である。そこで、今回我々は、2.1節で述べた原理に基づき、2次のシュタルク効果を考慮して飛行軌道シミュレーションを行い、回転状態分布を見積もった。

六極不均一電場内で、時間 t における分子線進行方向の分子の座標を $x(t)$ 、垂直方向の座標を $y(t)$ とすると(Figure 1参照)、電場中における分子の飛行軌道は次式を用いて計算される⁸⁾。

$$y(t + \Delta t) = y(t) + \frac{a_y(t)\Delta t^2}{2} + v_y(t)\Delta t \quad (4)$$

$$v_y(t + \Delta t) = v_y(t) + a_y(t)\Delta t$$

ここで、

$$a_y(t) = \frac{F_y(t)}{m}, \quad v_y(0) = \frac{r(0)v}{v(0)}, \quad t = \frac{x(t) - x(0)}{v}$$

v は分子線の流速、 m は分子の質量、 a_y は Y 軸方向の加速度である。本研究では、 $\Delta t = 2\mu\text{s}$ ステップで飛行軌道を逐次計算し、四重極質量分析計の前にある $\phi = 3\text{ mm}$ のコリメーターを通過したものを信号としてカウントし、実験値をシミュレートした。回転状態分布は Boltzmann 分布に従い、分子の速度分布は shifted Maxwell 分布であると仮定した。流速はパラメータとして最適化し、ノズル条件と矛盾しないことを確認した。

3. 実験結果

3.1 CH₃CN 分子線

ビームストップをビーム軸からはずした状態で、分子線中に不純物および分子クラスターが含まれていないかどうか、四重極質量分析計を用いて調べた。実験方法に述べた高純度化のサイクルを繰り返し行った後では、CH₃CN 分子線中に、不純物を検出することはできなかった。また、ノズル背圧 80 kPa の条件下の測定では、クラスターからのシグナルである (CH₃CN)₂⁺ [$m/e=82$]、(CH₃CN)H⁺ [$m/e=42$] が観測された⁹⁾。これらの成分は電場の影響を受けずに直進するため、直径 7 mm の円形のビームストップを分子線の軸上に挿入することにより、完全に切り除くことができた。

3.2 集束曲線

Figure 3 に、Ne に 3% シードした CH₃CN 分子線の集束曲線を測定した結果を示す。六極印加電圧が 1 kV 付近から信号強度が増加している。今回の測定では、印加電圧 1.6、2.4、および 3.8 kV 付近に特定の回転状態に対応するショルダーピークが観測された。回転状態分布を見積もるため、 $J=20$ までの回転エネルギーレベルを考慮して軌道シミュレーションを行った結果を Figure 3 中の実線で示す。軌道シミュレーションの結果は集束曲線をよく再現している。また、Figure 4 に回転状態 $|111\rangle$ 、 $|222\rangle$ 、および $|221\rangle$ 、 $|212\rangle$ の分布の六極印加電圧依存性についての計算結果を示した。シミュレーションから、集束曲線に現れたショルダーピークは、1.6 kV では回転状態 $|222\rangle$ (35.9%)、2.4 kV では $|111\rangle$ (35.2%)、3.8 kV では $|221\rangle$ 、 $|212\rangle$ (23.3%) が主成分であることが分かった。各電圧において寄与する回転状態 ($J=5$ まで) を Table 2 に示す。

シミュレーションの結果から、CH₃CN/Ne シード分子線の速度は 780 ms^{-1} 、回転温度は 24 K と見積もることができた。ちなみに、室温ノズルで得られる純粋な Ne 単原子の分子線の速度 v_{Ne} は、計算より $v_{\text{Ne}} = (5kT/m)^{1/2} = 788\text{ ms}^{-1}$ と求められる¹⁰⁾。ここで k は、Boltzmann 定数、 T は温度である。今回のシミュレーションで得られた分子線の速度 780 ms^{-1} は計算値 788 ms^{-1} とよく一致した。

今回の研究では、回転温度が 24 K までよく冷却された分子線を得ることができた。CH₃CN 分子の回転エネルギー F は、次式であらわされる。

$$F = BJ(J+1) + (A-B)K^2 \quad (5)$$

ここで B 、 A は回転定数であり、それぞれ $B=0.307 \text{ cm}^{-1}$ 、 $A=5.280 \text{ cm}^{-1}$ ¹¹⁾。(5)式で求めたエネルギーから、ボルツマン分布を仮定して集束曲線を最適化することにより回転温度が求まる ¹²⁾。例えば、今回求めた回転温度 24 K では、回転状態 $|111\rangle$ に対する $|323\rangle + |332\rangle$ や $|525\rangle + |552\rangle$ の相対分布は、それぞれ $(|323\rangle + |332\rangle)/|111\rangle = 0.49$ 、 $(|525\rangle + |552\rangle)/|111\rangle = 0.24$ である。

3.3 配向分布

六極不均一電場により回転状態選別された CH_3CN 分子の配向状態分布について考察する。対称コマ型分子の配向分布は、Choi や Bernstein により量子力学的に求められている ¹³⁾。配向分布は電場ベクトル \mathbf{E} に対する分子軸の配向で表され、分子の回転量子状態 $|J K M\rangle$ を用い、次式で表される。

$$P_{JKM}(\cos\theta_2) = \frac{2J+1}{2} \sum_{n=0}^{2J} C_n(JKM) P_n(\cos\theta_2) \quad (6)$$

展開係数 C_n は、3j-symbol を用いて次式で表される。

$$C_n = (2n+1)(-1)^{M-K} \begin{pmatrix} J & J & n \\ K-K & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J & J & n \\ M-M & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (7)$$

θ_2 は、電場ベクトル \mathbf{E} と分子対称軸(C-C-N)ベクトル \mathbf{G} (双極子モーメントベクトル $\boldsymbol{\mu}$ と平行で、逆向きのベクトル) のなす角である。また、 $P_n(\cos\theta_2)$ はルジャンドルの多項式である。実際、六極印加電圧 V_0 で集束された分子の配向分布関数 $W_V(\cos\theta_2)$ は、(1)式と、回転状態分布 $W_V(JKM)$ を用いて次式で表される。

$$\begin{aligned} W_V(\cos\theta_2) &= \sum_{JKM} P_{JKM}(\cos\theta_2) W_V(JKM) \\ &= \sum_{JKM} \left(\frac{2J+1}{2} \sum_n C_n P_n(\cos\theta_2) \right) W_V(JKM) \\ &= \sum_n \left(\frac{2n+1}{2} \bar{P}_n(V_0) \right) P_n(\cos\theta_2) \end{aligned} \quad (8)$$

ここで $\bar{P}_n(V_0)$ は、ルジャンドルモーメントであり、実験で得られた集束曲線のシミュレーションにより求められる。1次のルジャンドルモーメント $\bar{P}_1(V_0)$ は平均配向度を示す。

Figure 5.1 に、六極印加電圧 1.6 kV (実線)、2.4 kV (点線)、3.8 kV (破線)、ランダム配向の時 (1点鎖線) の配向分布関数を示す。また、Figure 5.2 に極座標表示した分子の配向分布関数を示した。Table 3 には各電圧における $\bar{P}_n(V_0)$ を示した。Figure 5.2 から明らかなように、1.6 kV において分子は電場方向 ($\theta_2=0^\circ$) 方向に配向分布している。平均配向度 $\bar{P}_1(1.6 \text{ kV}) = 0.60$ であ

った。均一電場中に置かれた表面における分子衝突を考えると、六極印加電圧 1.6 kV では均一電場の極性をコントロールすることにより、head-collision (CN-end)と tail-collision (CH₃-end)での立体効果の観測が可能であることを示している。一方、六極印加電圧 2.4 kV と 3.8 kV における分子配向分布は、1.6 kV の時と大きく異なる。特に 3.8 kV の印加電圧では、 $\theta_2 = 0^\circ$ 方向に大きな節があり、電場に対して垂直方向に大きく分布している。この結果は、**J** が電場方向に対してアライメントしていることを示している。六極印加電圧 3.8 kV では、head-collision や tail-collision というより、むしろ side-collision が支配的である。

4 まとめ

表面反応における分子配向依存性を観測するための準備として、超音速 CH₃CN 分子線について調べ、六極不均一電場法を用いて CH₃CN 分子の回転状態、配向状態選別を行った。直径 7 mm の円形のビームストップを使用することにより、純粋な CH₃CN 分子線を生成することに成功した。集束曲線に現れた構造は、2 次の Stark 効果を含めた飛行軌道シミュレーションにより解析された。分子線の速度と回転温度はそれぞれ 780 ms⁻¹、24 K であった。得られた分子の配向分布から、配向電場の極性を変化させることにより、表面衝突における幾何構造の制御が可能であることが示された。今後、実際に表面反応に配向 CH₃CN 分子ビームを適応し、表面反応における分子配向依存性を明らかにする。

謝辞

本研究は、平成 10 年度日本原子力研究所黎明研究課題助成により支援されております。また、本研究は、科学技術振興事業団戦略的創造研究推進事業 CREST プログラム「資源循環・エネルギーミニマム型システム技術」のプロジェクトとして推進されています。

参考文献

- 1) Maida O., Asano A., Takahashi M., Iwasa H., Kobayashi H. : Surface Science 542, 244 (2003).
- 2) Tao F., Wang X. H., Qio M. H., Liu Q., Sim W.S., Xu G. Q. : J. Chem. Phys. 115, 8565 (2001).
Tao F., Sim W. S., Xu G. Q., Qio M. H. : J. Am. Chem. Soc. 123, 9397 (2001).
Bournel F., Gallet J.-J., Kubsky S., Dufour G., Rochet F., Simeoni M., Sirotti F. : Surface Science 513, 37, (2002).
Simeoni M., Lozzi L., Santucci S. : Surface Science 540, 55, (2003).
- 3) Okada M., Goto S., Kasai T. : Phys. Rev. Lett., 95, 176103, (2005).
- 4) Che D.-C., Doctoral Dissertation, Osaka University (1993).
- 5) Reuss J. : “ Atomic and Molecular beam methods, Vol. 1 ”, Scoles G., Oxford university p276 (1988).
- 6) Okada M., Moritani K., Goto S., Kasai T. : Jpn. J. Appl. Phys. inpress (2005).
- 7) Kasai T., Fukawa T., Matsunami T., Che D.-C., Ohashi K., Fukunishi Y., Ohyama H., Kuwata K. : Rev. Sci. Instrum. 64, 1150 (1993).

- 8) Ohoyama H., Ogawa T., Kasai T. : J. Phys. Chem. 99, 13606 (1995).
- 9) Mair C., Herman Z., Fedor J., Lezius M., Märk T. D. : J. Chem. Phys 118, 1479 (2003).
- 10) 正畠宏祐 : ” 実験化学講座 分光Ⅲ ”、日本化学会編、丸善、東京、p107 (1999).
- 11) Helzberg G: “*Electronic spectra and electronic structure of polyatomic molecules*”, Van Nostrand, New York (1966).
- 12) Townes C. H., Schawlow A. L. : “*Microwave Spectroscopy*”, Dover, New York (1975).
- 13) Choi S. E., Bernsterin R. B. : J. Chem. Phys. 85, 150 (1986).

Table 1 Important dimensions of the oriented-molecular-beam apparatus

	diameter / mm	Distance from the nozzle / mm
Skimmer	1.0	28.0
Collimator1	4.0	69.5
1st hexapole inlet	14.3	188.0
1st hexapole outlet	14.3	688.0
Beam stop	7.0	713.0
2nd hexapole inlet	14.3	738.0
2nd hexapole outlet	14.3	1238.0
Collimator2	1.0	1751.0
Collimator3	3.0	1865.0

Table 2 Rotational distribution of CH₃CN at 1.6, 2.4 and 3.8 kV hexapole applied voltage, respectively.

JKM>	Hexapole Voltage(V_0)		
	1.6 kV	2.4 kV	3.8 kV
111>	15.7	35.2	1.9
211>	0.0	0.0	2.0
221>, 212>	0.2	5.9	23.3
222>	35.9	0.4	0.0
321>, 312>	0.0	0.0	0.8
322>	0.1	4.3	4.3
331>, 313>	0	0.0	8.1
332>, 323>	15.6	13.8	0.0
333>	9.4	0.0	0.0
422>	0.0	0.0	1.9
431>, 413>	0.0	0.0	0.1
432>, 423>	0.0	2.3	8.6
433>	2.0	4.7	0.0
441>, 414>	0.0	0.0	1.1
442>, 424>	0.9	9.7	0.7
443>, 434>	12.4	0.6	0.6
444>	0.3	0.0	0.0
532>, 523>	0.0	0.0	2.3
533>	0.0	0.6	2.3
542>, 524>	0.0	0.4	5.6
543>, 534>	0.5	4.1	0.2
544>	0.4	0.1	0.0
551>, 515>	0.0	0.0	0.1
552>, 525>	0.1	2.8	3.3
553>, 535>	3.9	2.9	0.0
554>, 545>	0.7	0.0	0.0

Table 3 The Legendre moments for the orientation distribution of the CH₃CN molecule.

	Hexapole rod voltage V_0 (kV)		
	1.6	2.4	3.8
$\langle P_0 \rangle$	1.00	1.00	1.00
$\langle P_1 \rangle$	0.60	0.44	0.29
$\langle P_2 \rangle$	0.17	-0.01	-0.13
$\langle P_3 \rangle$	-0.02	-0.07	-0.04
$\langle P_4 \rangle$	-0.03	-0.00	0.03
$\langle P_5 \rangle$	-0.01	0.02	-0.01
$\langle P_6 \rangle$	0.00	0.00	-0.01

* $\langle P_n \rangle$ stands for n-th Legendre moments.

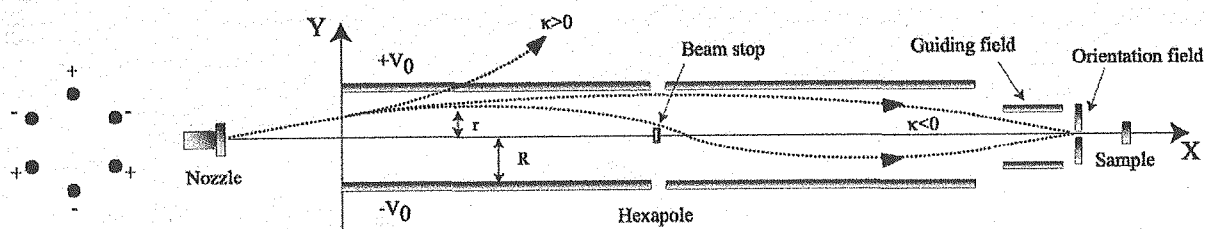


Figure 1 Typical trajectories of symmetric top molecules in a hexapole electric field. In a case of $\kappa > 0$, the molecule defocused out of a hexapole electric field. In a case of $\kappa < 0$, the trajectory is the harmonic motion.

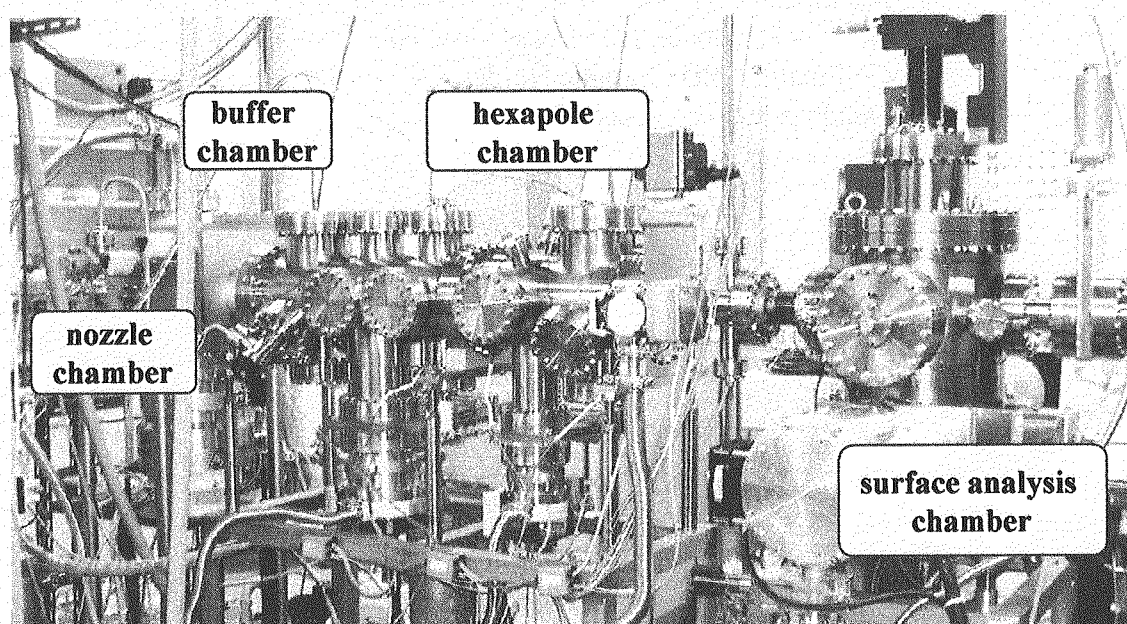


Figure 2.1 Photograph of a UHV-compatible oriented-molecular-beam machine

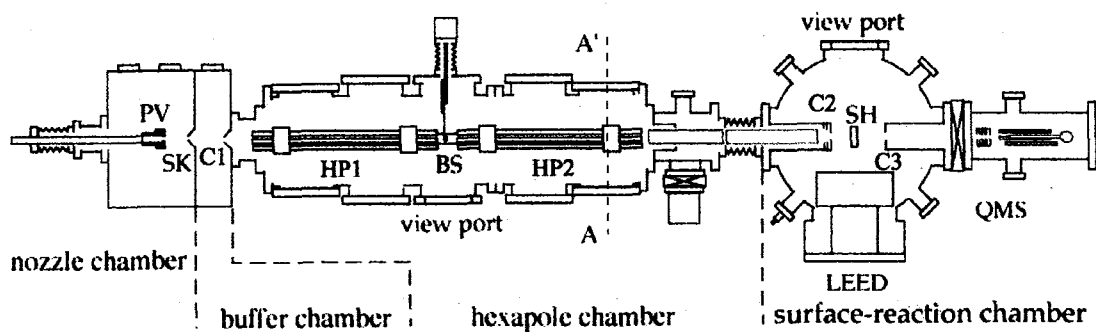


Figure 2.2 Schematics of a UHV-compatible oriented-molecular-beam machine. PV : Pulse Valve, SK : Skimmer, C1: Collimator1, HP1:1st Hexapole, BS : Beam Stop, HP2 : 2nd Hexapole, C2: Collimator2, SH : Sample Holder, C3 : Collimator3, QMS : Quadropole mass spectrometer.

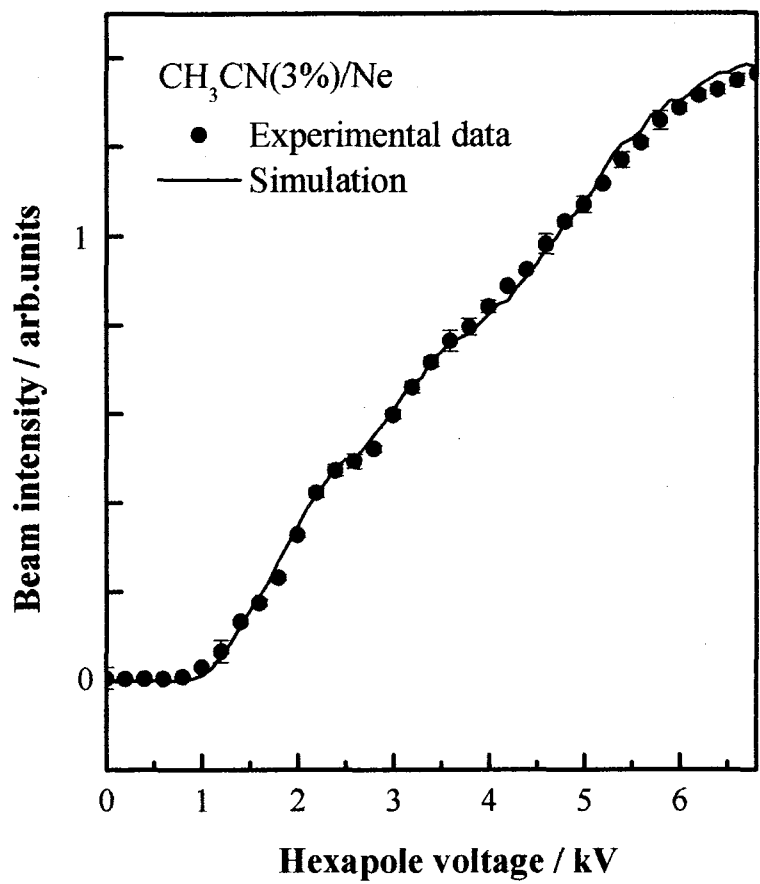


Figure 3 Focusing curve for the CH₃CN (3 %) molecular beam seeded in Ne. Experimental and simulated results are shown as filled circles and solid line, respectively.

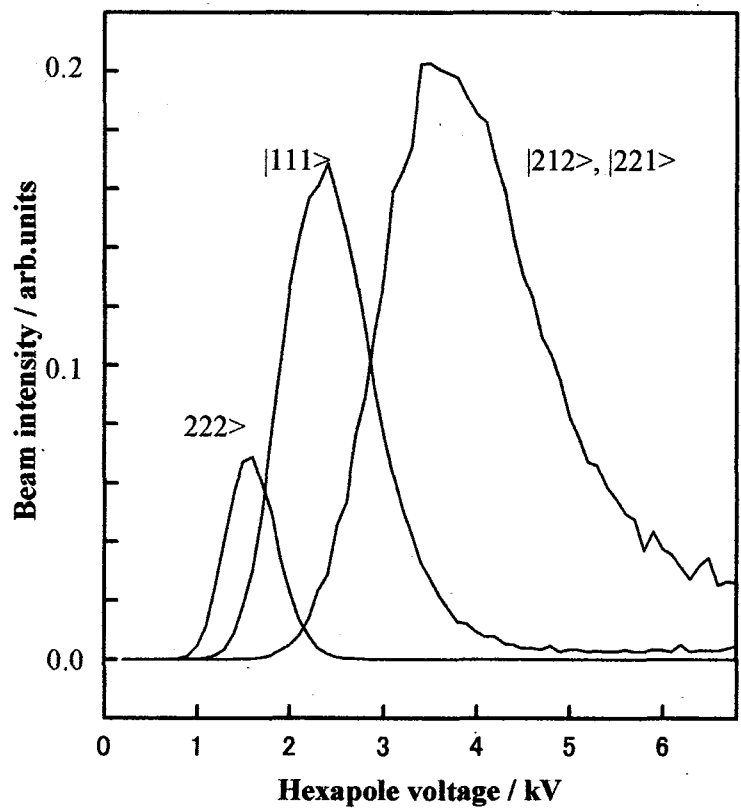


Figure 4 Calculated focusing curve for rotational states of $|JKM\rangle=|111\rangle, |222\rangle$ and $|221\rangle/|212\rangle$.

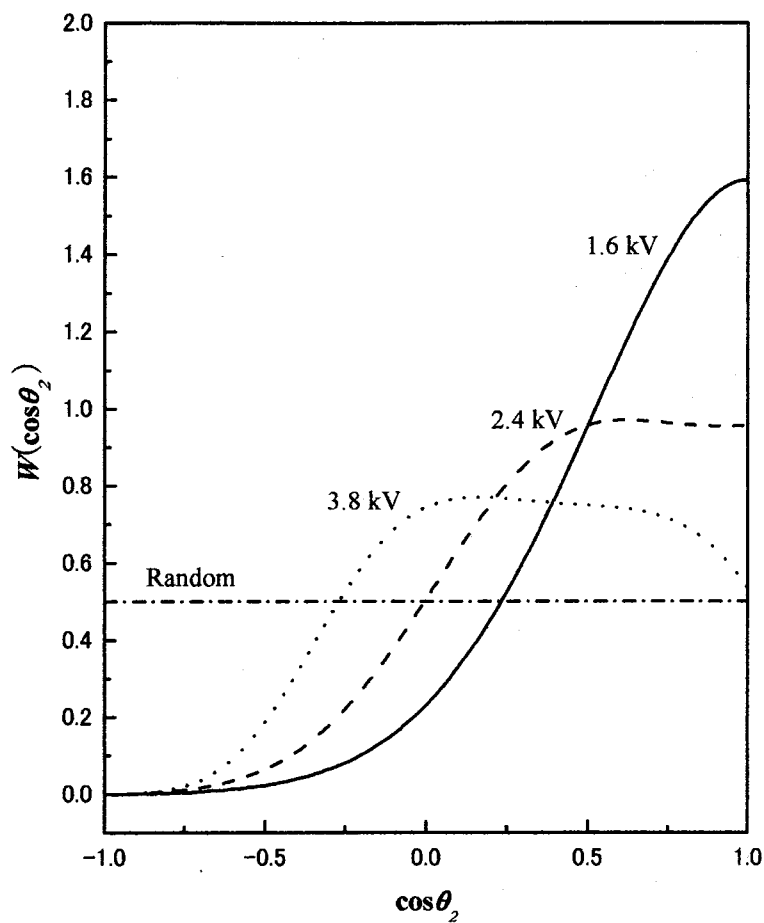


Figure 5.1 Estimated orientation distribution function $W_V(\cos\theta_2)$ of CH_3CN selected at the hexapole voltage of 1.4 kV (solid line), 2.4 kV (dash line) and 3.8 kV (dot line). Dash-dot line shows a distribution for the random orientation.

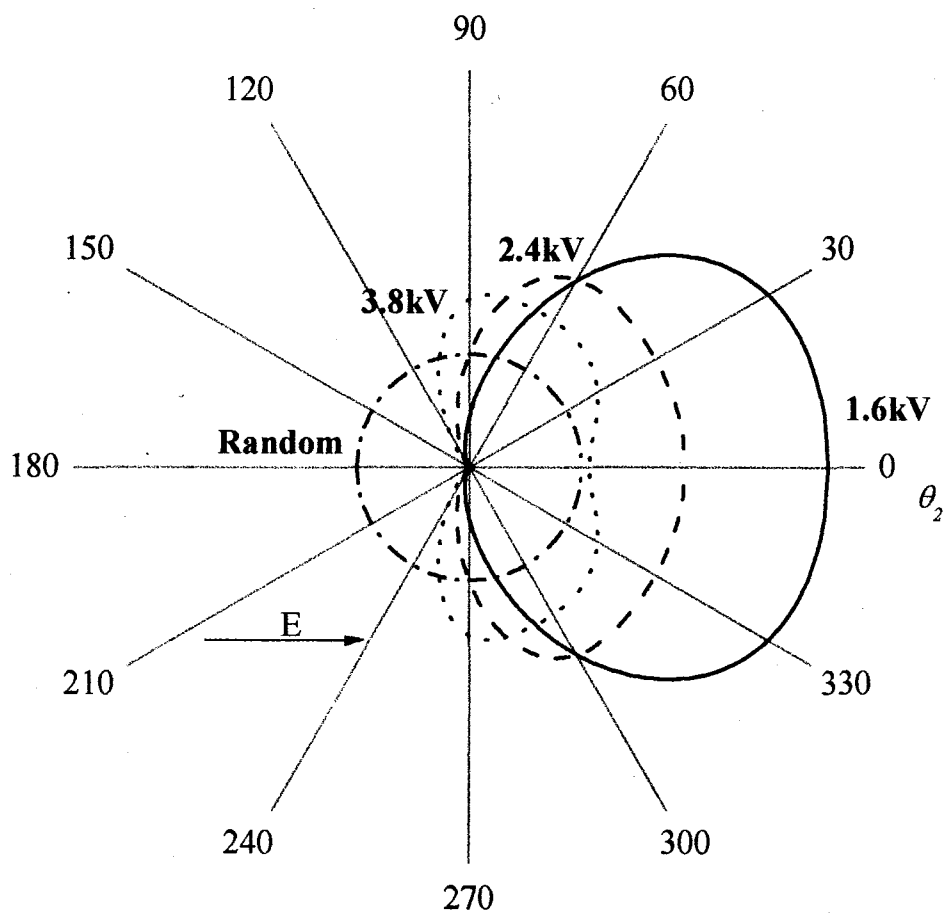


Figure 5.2 Figure 5.2 shows the polar coordinate representation of figure 5.1.