

To be Linear, or not to be; That is the Question

(お茶大理^a, 計算科学振興財団^b) ○平野恒夫^a・長嶋雲兵^b

To be Linear, or not to be; That is the Question

(Ochanomizu Univ.^a, FOCUS.^b) Tsuneo Hirano^a, Umpei Nagashima^b

Abstract: Customarily in molecular spectroscopy, the ro-vibrationally averaged structure of the (0,0,0) state of a triatomic, linear molecule has been dealt as linear. However, the expectation value of the bond angle over bending wavefunction for the (0,0,0) state is of non-zero positive value, i.e., showing a bent structure. Taking FeCO as an example, the discrepancy is discussed.

我々は、ab initio 分子軌道法で求めた 3 次元ポテンシャルエネルギー曲面(PES)に基づいて、各種の分光定数を計算する計算分子分光学 (Computational molecular spectroscopy) 研究の一環として、種々の回転振動状態の平均構造を、振動回転の波動関数の期待値として計算してきた。表 1 に示すように、7 種の 3 原子分子の結合角の補角 $\bar{\rho}$ の期待値 $\langle \bar{\rho} \rangle$ は、7 度から 17 度の値として計算された。つまり、(0,0,0) 状態でも、 $\langle \bar{\rho} \rangle$ は 0 ではなく、平均として「曲がっている(ように見える)」ことを示している。

従来、分光学では、 r_0 または r_s 構造を回転定数の実験値から求める時は、「振動回転の平均構造は直線形である」として解析が行われてきた。この前提と表 1 の結果は異なっている。求まる構造パラメータは、 $\langle \bar{\rho} \rangle$ が小さいので CsOH を除けば、両者で大差ない値になる。

変角振動は、伸縮振動などと違って、二つの特徴がある：(a) 分子を空間に固定できないので、観測出来る $\langle \bar{\rho} \rangle$ は $\bar{\rho} \geq 0$ に限られて、物理的に負の $\bar{\rho}$ は意味がない、(b) 直線分子の変角振動は a 軸の周りの回転角 χ に関して 2 重に縮退しているので 2 次元の振動子として扱う必要があることが知られている。通常は、変角と回転の基準座標 (Q_b, Q_r) の組で記述する²⁾ が、ここでは $\langle \bar{\rho} \rangle$ を議論したいので、 $(\bar{\rho}, \chi)$ の組で記述することにする。この場合の変角の波動関数は Boháček によれば³⁾

$$\varphi_{v,l}(\bar{\rho}, \chi) = N \exp(il\chi) \phi_{v,l}(\bar{\rho}), \quad (0 \leq \bar{\rho} \leq \pi, 0 \leq \chi \leq 2\pi). \quad (1)$$

N は規格化定数、 l は整数である。式(1)を規格化すると、

$$\langle \varphi_{v,l}(\bar{\rho}, \chi) | \varphi_{v,l}(\bar{\rho}, \chi) \rangle = \iint |\varphi_{v,l}(\bar{\rho}, \chi)|^2 \bar{\rho} d\bar{\rho} d\chi \quad (2)$$

$$\begin{aligned} &= \int_0^{2\pi} |\exp(il\chi)|^2 d\chi \int_0^\pi N^2 \phi_{v,l}(\bar{\rho})^2 \bar{\rho} d\bar{\rho} \\ &= \int_0^\pi 2\pi N^2 \phi_{v,l}(\bar{\rho})^2 \bar{\rho} d\bar{\rho} = 1 \end{aligned} \quad (3)$$

式(3)から、「 $\bar{\rho}$ を繰り込んだ」新しい波動関数 $\Phi_{v,l}(\bar{\rho})$ を定義する。

$$\Phi_{v,l}(\bar{\rho}) = \sqrt{2\pi} N \phi_{v,l}(\bar{\rho}) \sqrt{\bar{\rho}}, \quad (0 \leq \bar{\rho} \leq \pi) \quad (4)$$

式(1)または(4)を使って、 $\bar{\rho}$ の期待値 $\langle \bar{\rho} \rangle$ を求めると、

$$\begin{aligned} \langle \varphi_{v,l}(\bar{\rho}, \chi) | \bar{\rho} | \varphi_{v,l}(\bar{\rho}, \chi) \rangle &= \langle \Phi_{v,l}(\bar{\rho}) | \bar{\rho} | \Phi_{v,l}(\bar{\rho}) \rangle \\ &= 2\pi N^2 \int_0^\pi \phi_{v,l}(\bar{\rho})^2 \bar{\rho}^2 d\bar{\rho} > 0 \end{aligned} \quad (5)$$

Table 1 $\langle \bar{\rho} \rangle$ of triatomic, linear molecules for the (0,0,0) state¹⁾

Molecule	$\langle \bar{\rho} \rangle$ ($\delta\bar{\rho}$)
$^3\Sigma^-$ FeCO	7° (4°)
$^2\Pi$ BrCN ⁺	8° (4°)
$^3\Phi$ CoCN	8° (5°)
$^2\Delta$ NiCN	9° (5°)
$^6\Delta$ FeCN	10° (5°)
$^6\Delta$ FeNC	13° (7°)
$^1\Sigma$ CsOH	17° (9°)

$\delta\bar{\rho}$: Quantum mechanical Uncertainty

従って、 $\langle \bar{\rho} \rangle$ は(0,0,0) 状態でも0でない正の値になり、表1で $\langle \bar{\rho} \rangle > 0$ となっていることが理解できる。また、式(4)の「 $\bar{\rho}$ を繰り込んだ」波動関数 $\Phi_{v,l}(\bar{\rho})$ を $\bar{\rho}$ に対してプロットすると、図1 (${}^3\Sigma^-$ FeCO の変角振動の波動関数)に示すように、 $v_2^{l^2} = 0$ 状態でも $\bar{\rho} = 0$ で $\Phi_{v,l}(\bar{\rho})$ は0になっている。図1の波動関数の各点には、変角振動の a 軸に関する縮退の効果が繰り込まれているが、見かけ上、一個の変数 $\bar{\rho}$ に関する波動関数として描かれていることに注意して欲しい。

一方、実験で得られる回転定数は、定説通り、果たして直線形の平均振動回転構造に対応した値になっているのであろうか？ まず、平均振動回転構造を構造パラメータ($r_{\text{FeC}}^{(0)}$, $r_{\text{CO}}^{(0)}$, $\bar{\rho}^{(0)}$)で定義できるとして、FeCO の5種類の同位体の回転定数の実験値⁴⁾と、($r_{\text{FeC}}^{(0)}$, $r_{\text{CO}}^{(0)}$, $\bar{\rho}^{(0)}$)を変数として計算した慣性能率から求めた回転定数の計算値との差の2乗、

$$F(r_{\text{FeC}}^{(0)}, r_{\text{CO}}^{(0)}, \bar{\rho}^{(0)}) = \sum_i (B_{\text{exp}}^{(0)} - B_{\text{calc}}^{(0)})_i^2,$$

を最小にする($r_{\text{FeC}}^{(0)}$, $r_{\text{CO}}^{(0)}$, $\bar{\rho}^{(0)}$)の組を求めた。

図2に示すように、 F が極小になるのは、 $\bar{\rho} = 9.4^\circ$ で、その時の $B_{\text{calc}}^{(0)}$ は4364.5 MHzで、 $B_{\text{exp}}^{(0)}$ の値4363.9 MHzをよく再現している。さらに、 $\bar{\rho} = 0^\circ$ での($r_{\text{FeC}}^{(0)}$, $r_{\text{CO}}^{(0)}$)の計算値は、実験で求められた r_s の値に一致することが分かった。このことから、実験で求められた回転定数は、平均として曲がった振動回転構造に対応したものとして理解する方がよい、ということと、従来のように、直線形である($\bar{\rho} = 0^\circ$)と *a priori*に仮定することは、図2によると、最良の理解ではないことが分かる。

「自然 (Shrödinger 方程式の世界)」の中では、PESが直線形で極小をとる直線分子は、直線を挟んで振動していて、変角の波動関数は直線形で極大になっている。ここまでは、従来実験サイドで長い間信じられてきた描像と一致する。しかし、振動回転状態での平均的な結合角を知るためには、自然を「観測」しなければ結合角に関する情報を手にすることはできない。分子を空間に固定することが出来ないために、理論的には $\langle \bar{\rho} \rangle$ として、実験的には回転定数として、自然を「観測」すると、 $\langle \bar{\rho} \rangle > 0$ 、つまり、曲がって見える、というのが表題に対する我々の回答である。水素原子の1s電子の確率密度は核上で最大になっているが、もし平均として核からどの程度の距離のところ存在しているか、と問うと(観測すると) Bohr半径のところになると、いうのと同じことである。

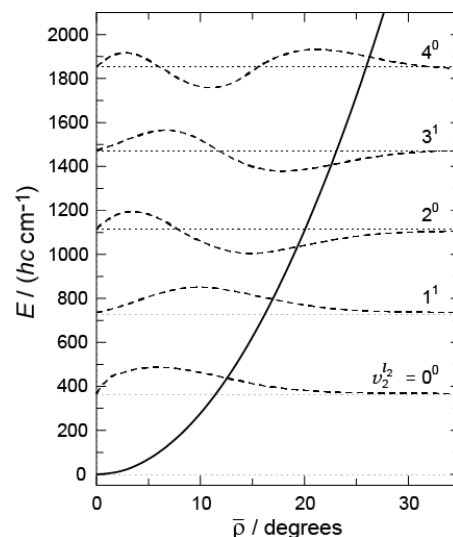


Fig. 1 Bending potential and re-normalized bending wavefunction of ${}^3\Sigma^-$ FeCO

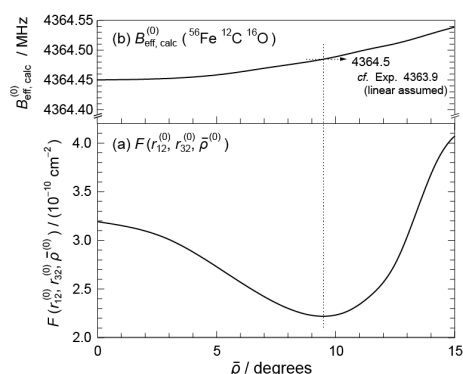


Fig. 2 Least squares fit of the experimental and calculated rotational constants of ${}^3\Sigma^-$ FeCO

¹⁾ T. Hirano, M.B.D.Andaloussi, U. Nagashima, P. Jensen, *J. Chem. Phys.*, **141**, 094308 (2014).

²⁾ P.B. Bunker, P. Jensen, *Molecular Symmetry and Spectroscopy*, 2nd edition, NRC Research Press (2006).

³⁾ I. Boháček, D. Papoušek, š. Pick, V. Špirko, *Chem. Phys. Lett.*, **42**, 395 (1976).

⁴⁾ K. Tanaka, M. Shirasaka, T. Tanaka, *J. Chem. Phys.*, **106**, 2118 (1997).