

屈曲 3 原子分子の振動波動関数 - 2D 調和振動による展開 -

Vibrational wavefunctions of bent molecules

- expansion using the 2D harmonic oscillator functions -

福島 勝

広島市立大学、情報科学研究科

Masaru Fukushima

Faculty of Information Sciences, Hiroshima City University

It is well known that the wavefunction of the isotropic two dimensional (2D) harmonic oscillator is expressed using Gauss function, $e^{-(\beta r)^2/2}$, and associated Laguerre polynomials, $L_n^k(x)$; $\phi_{v,l}(r) = N_{v,l} \beta^{l+1/2} (\beta r)^{2l} L_{v-l}^{2l}((\beta r)^2) e^{-(\beta r)^2/2} e^{-il\varphi}$, where $N_{v,l}$ and r are normalization constant and the radial coordinate, respectively, and $\beta = \sqrt{\mu\omega/(h/2\pi)}$, where μ and h are reduced mass and Plank constant and where $\omega = \sqrt{k/\mu}$ is normalized frequency calculated from force constant, k . In this study, we have calculated vibrational wavefunction of bent tri-atomic molecules adopting expansion procedure using the wavefunctions of the 2D harmonic oscillator, $\psi_v(r) = \sum c_i \phi_{v,l}(r)$. The radial potential function for the bending mode of the bent molecules are assumed as $V(r) = k_2 r^2 + k_4 r^4$, where k_2 and k_4 are force constants for the quadratic and quartic terms, respectively, of the radial r coordinate.

【序】現時点において、直線分子と屈曲分子の変角振動モードを統一的に解析する手法は無い。分子の回転では、直線分子は、偏長 (prolate) 対称コマ分子として分類できるが、直線分子では分子軸 (a 軸) 回りの慣性モーメントが 0 なので、 $Ka > 0$ の回転構造が無限大に追いやられ、 $Ka = 0$ のみをもつ構造になると解釈できる。擬偏長 (near-prolate) 対称コマ分子は屈曲分子なので、分子の回転の観点からは、直線分子と屈曲分子は相関が取れている、と言える。一方、変角振動モードは、直線分子では縮重モードであるのに対して、屈曲分子では非縮重モードという大きな違いがある。屈曲分子の変角運動が直線構造を含まない場合には、1次元振動運動として問題無いが、含むようになると支障をきたす。様々な見方があると思うが、その1つは直線構造の瞬間だけ $Ka > 0$ 構造が発散してしまう、という支障である。(円弧を描く単振り子運動には特異点はないが、球面を描く球面振り子では、鉛直位置が特異点となる。これは、鉛直位置では、鉛直軸回りの角運動量が発散するためである。これは屈曲分子と類似である。) 逆に、直線分子の変角運動は2つの独立な直交座標の非縮重振動として2つの量子数 (n_x, n_y) で表すことができるが、 a 軸からの動径方向 (r) への変位と a 軸回りの振動角運動量による極座標表現 (n, l) も可能である。さらに、Cohen-Tannoudjiらの教科書 [1] では右回りと左回りの振動角運動量 (n_R, n_L) を用いた表現も示されている。Herzberg は、縮重ポテンシャル $V(r)$ を $V^+ - V^- = \alpha r^2 + \beta r^4$ の相互作用で分裂させ、その影響 (Renner-Teller 相互作用) を議論している [2]。本研究では、この分裂で生じた下部の歪んだ (最安定構造が非直線構造、の意) ポテンシャルを屈曲分子と想定し、その振動波動関数を直線分子の変角モードの基底関数である等方2次元調和振動 (2D-HO) の波動関数で展開することを試みた。この展開は、あからさまな報告は無いものの、既に試みられていて、新規性は無いと思われるが、本研究では、これまでに無かった (と思われる) (n_R, n_L) 表現で動径方向の2次と4次の 2D-HO による行列要素を計算した点

で新規性があると感じている。上記の相互作用により歪んだ屈曲分子の変角ポテンシャルは調和振動では無いが、結果をみると一般の調和項と非調和項として解釈可能である。

【実験】 計算は windows10 上の ubuntu 環境内で行い、固有値問題には文献 [3] を利用した。計算は、換算質量 $\mu = 1$ 、 $\hbar = 1$ など規格条件化で行った。

【結果と考察】 まず、1次元問題、つまり、4次項を含むポテンシャルを調和振動の波動関数 $|n\rangle$ での展開を試みた。よく知られているように、行列要素 $\langle n+2|\hat{x}^4|n\rangle$ などは、調和振動の昇降演算子 \hat{a} 、 \hat{a}^+ から容易に求まる。結果を図1に示す。 $V(x)$ が x の正負方向で対称なので、歪んだ領域の波動関数は、偶奇パリティで縮重している（反転運動に類似）。

2D-HO の波動関数 $|n, l\rangle$ は、Gauss 関数と Laguerre 倍多項式で表される。教科書 [2] では、2D-HO の右と左回りの角運動量の4つの演算子は以下と示されている（2つのみ

$$\hat{a}_R^+ = \frac{e^{i\varphi}}{2} \left[\beta r - \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{i}{\beta r} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right], \quad \hat{a}_L = \frac{e^{i\varphi}}{2} \left[\beta r + \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{i}{\beta r} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right]$$

示す)。 r の演算子 \hat{r} は、これらの演算子を用いた $\hat{a}_R^+ + \hat{a}_L$ で表すことができ、それらを用いて行列要素 $\langle n_R + 2, n_L + 2 | \hat{r}^4 | n_R, n_L \rangle$ などを（かなり手間(単純作業の繰り返し)だが）求めることができる。これらの行列要素は (n, l) 表現へも容易に変換でき、それらは Brown と Jørgensen の文献 [4] と一致した。行列要素は $|l| = |n_R - n_L|$ に関して直交しており、 $\Delta l = 0$ の選択測をもつため、計算は各 l 毎に行った。 $l = 0$ の結果を図2に示す。 $l = 0$ の波動関数は、障壁の上領域では $r = 0$ でも値（極値）をもつことが判る。歪んだ部分は、調和ポテンシャルでは無いが、固有値を通常の振動構造の式を用いて解析したところ、調和定数 $\omega = 3.64$ と非調和定数 $x = -0.0798$ が得られ、非調和性が比較的大きいものの、一般的な振動解析の式で解析可能、つまり、調和近似可能なことが判った。さらに、 l 構造から、擬偏長対称コマ分子として、回転定数 $B - A = 0.0355$ が求まった。

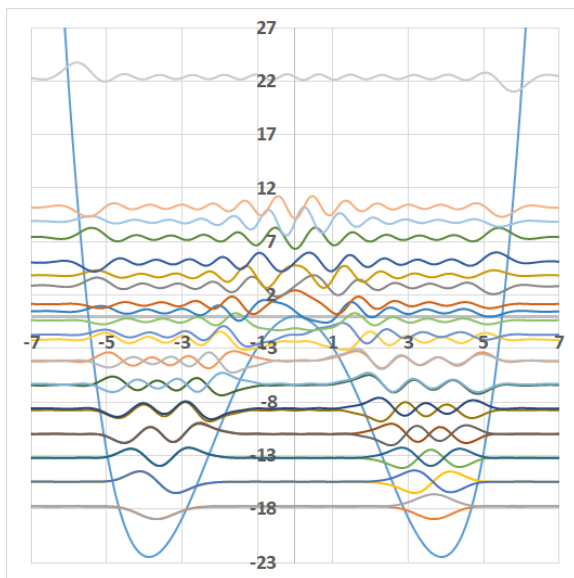


図1 1次元 ($k_2 = -2$ 、 $k_4 = 0.1$)

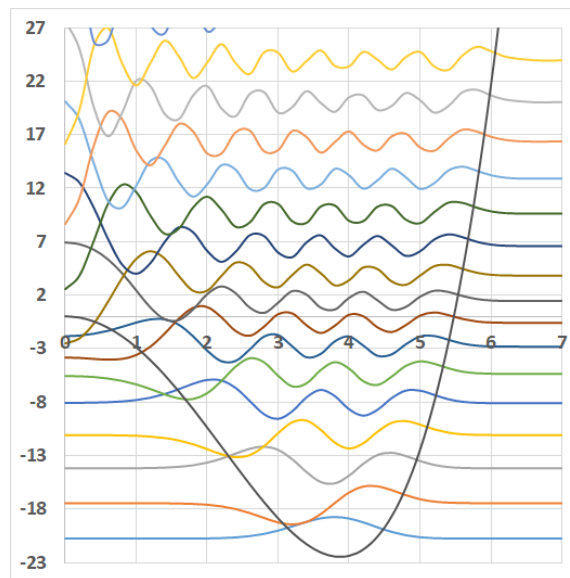


図2 2次元 ($k_2 = -2$ 、 $k_4 = 0.1$)

- [1] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloë, Quantum Mechanics I, Hermann, Paris, France (1977) (translated from the French by S. R. Hemley, N. Ostrowsky, and D. Ostrowsky).
- [2] G. Herzberg, MM III, D. van Nostrand Company, LTD., Princeton NJ (1967).
- [3] W. H. Press, *et al.*, Numerical recipes in C, Cambridge University Press, Cambridge, UK (1988).
- [4] J. Brown and F. Jørgensen, *Adv. Chem. Phys.* **52**, 117 (1982).