

シュレーディンガーの猫と分子分光学

(お茶大^a、横浜市大^b、神戸大^c) ○平野 恒夫^a、長嶋 雲兵^b、馬場 正昭^c

Schrödinger Cat and Molecular Spectroscopy

(Ochanomizu U.,^a Yokohama City U.,^b Kobe U.^c)

Tsuneo Hirano,^a Umpei Nagashima,^b Masaaki Baba^c

[Abstract] Taking Schrödinger Cat as a metaphor, we discussed how the vibrationally averaged structure of a molecule is observed in molecular spectroscopy when we stand on the viewpoint of observation.

ご存知、シュレーディンガーの猫ですが、なぜ「箱」の中の猫なのでしょう？ 箱の中の世界（自然）と「我々」は独立な別世界に属していて、観測（実験）しなければ自然界で起きていることを認知できない、ということの意味しています。観測の仕方（いつ箱を開けるか）によって異なる結果が得られるということです。量子力学の基本なのに、「箱の意味」を説いた話を聞いたことがありません。

箱の中を記述する量子力学では、状態を一価・連続・有限な関数で記述する(公理)ので、因果律が成立し、箱の中の猫は粛々と生から死へその状態を変えていきます。箱の外にいる我々は、箱を開けた瞬間に「生」・「死」の2状態のうち、どちらかの状態になっていることを知ります（状態の収縮）。いつ、箱を開けるかによって答えは違ってきます。

分子分光学とは、箱の中の世界を「遷移エネルギー」の測定によって知る学問です。「遷移エネルギー」の測定によって箱の中の分子は状態を変えますが、遷移してしまった分子の状態は遷移エネルギーの値に関係がないので、箱の外にいる我々は正確に箱の中の分子の遷移エネルギーを知ることが出来ます。分子分光学で、レーザーの波数精度に支えられた精緻な測定ができる由縁です。

ところが「分子の構造」を遷移エネルギーで知ろうとすると、問題が起こります。分子は少なくともゼロ点振動しています。分子の振動をバネの「伸び・縮み」で考えると、同一分子について連続した二つの時系列での測定が出来ないと、その分子が伸びようとしているのか縮もうとしているのか判断できません。測定した瞬間の分子構造に応じた遷移エネルギーは正確に知ることが出来ますが、測定した瞬間に分子は遷移した状態に移行してしまうので、遷移エネルギーの測定（これは正確に出来ます）で認知出来るのは、その遷移エネルギーに対応した分子の瞬間構造、つまり想定している基準状態からの変位の大きさです。同一分子について連続した時系列での遷移エネルギーの測定が出来ないので、実験（観測）で分かるのは、振動に関する正負の符号なしの「変位」の大きさです。

従来の分子分光学の理論は、箱の猫の状態を記述する理論なので、変位の正負の符号が分かるものとして組み立てられているため、我々の常識通り、箱の中の猫、つまり分子の振動平均構造は変位の正負がキャンセルして変位の原点における分子構造に対応した値になります。非調和性や Coriolis の力は無視した場合の話です。

これを観測するとどうなるでしょうか？ 認知されるのは符号なしの変位の大きさなので、観測対象アンサンブルの振動平均構造は振動の原点に対応した構造になるとは限りません。極言すれば、従来の分光学では、「観測」という視点が欠けていたということになります。Per Jensen と共に、私共が 2008 年以來主張してきたことです [1–3]。以下、伸縮振動を調和振動しているバネで表現できる場合について、「観測という視点」からみると、分子の振動平均構造はどうなるかについて議論します。非調和振動の場合も同様です。

波動関数 $\psi(x)$ で記述される系を何度も繰り返して観測した場合の平均値は、量子力学の公理によれば、求めたい物理量を表す演算子に関する「期待値」として計算出来ます。

質量 m の質点 M 、力の定数 k のバネを水平に (x 軸に沿って) 置いた場合を考えます。振動のシュレーディンガー方程式は、

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + \frac{1}{2} kx^2 \psi(x) = E \psi(x). \quad (1)$$

ゼロ点振動 $\nu = 0$ の波動関数 $\psi_0(x)$ は、un-signed x に対応して「 x の負の値はなし」、とすると (添字の 0 は $\nu = 0$)、

$$\psi_0(\xi) = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt[4]{\pi}} \exp\left(-\frac{1}{2} \xi^2\right), \quad (0 \leq \xi < \infty). \quad (2)$$

$$\xi = \sqrt[4]{\frac{km}{\hbar^2}} x. \quad (\text{無次元化変数}). \quad (3)$$

ξ の期待値 $\langle \xi \rangle_0$ は、 ξ_{limit} を古典的回帰点を越える充分大きな値として、

$$\langle \xi \rangle_0 = \int_0^{\xi_{\text{limit}}} \psi_0^*(\xi) \xi \psi_0(\xi) d\xi = \int_0^{\infty} \psi_0^*(\xi) \xi \psi_0(\xi) d\xi = \frac{1}{\sqrt{\pi}}. \quad (4)$$

$$\therefore \langle x \rangle_0 = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sqrt[4]{\frac{\hbar^2}{km}} = 0.0628110 \sqrt[4]{\frac{1}{km}} \quad (\text{\AA}). \quad (5)$$

ここで、力の定数 k の単位は $E_h/\text{\AA}^2$ 、質量 m の単位は u (i.e., g/mol) です。

つまり、符号無しの変位しか観測出来ないとなると、質点 M は、平均として原点から少し離れたところに位置しているように「見える」こととなります。従って、回転定数として測定される慣性能率の平均値も平衡構造での値ではなくなります。つまり、シュレーディンガーの猫 (ここでは分子) のゼロ点振動の変位の平均値 $\langle x \rangle_0$ は 0 であるけれど、箱の外の我々に取っては有限な値になるということです。従来の分子分光学の理論は箱の中の猫に関する理論でした。「観測」という視点からみた分子分光学の再構築が必要であるということです。

なお、変角振動 (curve-linear 座標系では構成原子の回転になる) の場合は、(5) 式の k は E_h/rad^2 、 m は慣性能率 I ($\text{u}\text{\AA}^2$)、 $\langle x \rangle_0$ の単位は radian です。変角振動の変位角度の振動平均値はゼロでないことになり、直線分子は「曲がって見える」こととなります [1–3]。

[1] T. Hirano, R. Okuda, U. Nagashima, P. Jensen, *J. Mol. Spectrosc.*, **250**, 33–43 (2008).

[2] T. Hirano, U. Nagashima, *J. Mol. Spectrosc.*, **314**, 35–47 (2015).

[3] T. Hirano, U. Nagashima, P. Jensen, *J. Mol. Spectrosc.*, **343**, 54–61 (2018).