

直線分子の回転定数 B_0 の解釈は如何にあるべきか？(お茶大理^a、計算科学振興財団^b) ○平野恒夫^a、長嶋雲兵^bWhat is the correct interpretation of B_0 observed for a linear molecule?(Ochanomizu Univ.,^a FOCUS^b) ○Tsunao Hirano,^a Umpei Nagashima^b

直線分子とは、その変角のポテンシャルエネルギー曲面 (PES) が直線構造で極小値を取っている分子であると定義する。以下、3 原子分子の直線分子を考える。伸縮振動と違って、変角振動には二つの特徴がある：(a) 気相での観測では、分子を空間に固定できないので、観測で識別出来る結合角の補角 $\bar{\rho}$ の変化は $\bar{\rho} \geq 0$ の範囲に限られて、負の $\bar{\rho}$ は物理的に意味がない、(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。通常は、2 次元の振動子を変角と回転の 2 個の基準座標 (Q_b, Q_r) の組で記述する¹⁾ が、ここでは、構造パラメータとして結合角の補角 $\bar{\rho}$ を議論するので、 $\bar{\rho}$ と a 軸の周りの等方的な回転を表す角 χ 、つまり $(\bar{\rho}, \chi)$ の組で記述することにする。この場合の変角の波動関数 φ は Boháček によれば²⁾

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

となる。 N は規格化定数、 l は整数である。

式(1)を使って、 $\bar{\rho}$ の期待値 $\langle \bar{\rho} \rangle$ を求めると、体積素片が $\bar{\rho} d\bar{\rho} d\chi$ であることを考慮すれば、

$$\langle \varphi_{v,l}(\bar{\rho}, \chi) | \bar{\rho} | \varphi_{v,l}(\bar{\rho}, \chi) \rangle = 2\pi N^2 \int_0^\pi \phi_{v,l}(\bar{\rho})^2 \bar{\rho}^2 d\bar{\rho} > 0. \quad (2)$$

従って、 $\langle \bar{\rho} \rangle$ は $\bar{\rho}$ のみの関数となり、 $(0,0,0)$ 状態でも常に正の値になる³⁾。実際に幾つかの直線分子に関して計算してみると、表 1 に示すように確かに $\langle \bar{\rho} \rangle > 0$ となっている⁴⁾。波動関数の期待値は、Ehrenfest theorem によれば、大量の分子の集団、または十分な長さの時間平均として観測されるべき物理量に対応しているので、 $(0,0,0)$ 状態の波動関数の期待値が $\langle \bar{\rho} \rangle > 0$ ということは、実験で求まる回転定数 B_0 に対応する振動平均構造の $\langle \bar{\rho} \rangle$ も non-zero の値になっていることを意味する。この結論は、従来の分光学での常識 $\langle \bar{\rho} \rangle_0 = 0$ とは相容れないものである。

誤解を避けたいので、書いておくと、直線分子の場合、変角の PES は直線構造で極小値を取っているので、2 個の基準振動 (Q_b, Q_r) の組による記述では、直線構造を挟んで変角振動している。この描像は、従来から採用されてきた分光学の常識 ($\langle \bar{\rho} \rangle_0 = 0$) と一致する。しかし、基準振動は、構造パラメータではない。変角振動の「変角」を表す「構造パラメータ」は直線構造からのズレの角 $\bar{\rho}$ である。その振動平均を取ると、「変角振動の 2 重縮退のために」、式(2)が示すように $\langle \bar{\rho} \rangle > 0$ として「観測される」、ということである。俗な表現では、「自然界 (Schrödinger 方程式の世界) では、直線構造を挟んで変角振動しているが、観測すると曲がって見える」ということである。水素原子の 1s 電子の存在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

Table 1 $\langle \bar{\rho} \rangle$ of triatomic, linear molecules for the $(0,0,0)$ state⁴⁾

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

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

ころに存在しているか、と問い掛けると（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。

分光学では、instantaneous な慣性能率を I とすると、 $B_0 = h/(8\pi^2 c) \langle 1/I \rangle$ である。ここでは、物理的には同じ内容であるが、次のように「振動状態の平均構造」を定義しておく。観測された B_0 に対応した振動平均構造があって、それを表す構造パラメーターとして、直線 3 原子分子であるから、結合角の補角 $\bar{\rho}_0$ と、2 個の結合長 $r_{1,0}, r_{2,0}$ を考える。この 3 個の構造パラメーターが決まると、それに対応した主軸系で定義した慣性能率 $I_0(r_{1,0}, r_{2,0}, \bar{\rho}_0)$ が決まる。その逆数が、観測された B_0 に対応している、と考える。この定義では、 $B_0(r_{1,0}, r_{2,0}, \bar{\rho}_0) = h/(8\pi^2 c I_0)$ である。従って、実験で「3 個以上」の同位体異性体に関する B_0 が求まっていて、かつ、その同位体異性体に共通な $r_{1,0}, r_{2,0}, \bar{\rho}_0$ を想定して良いことが担保できれば、振動平均構造パラメーター $r_{1,0}, r_{2,0}, \bar{\rho}_0$ の組を決めることが出来る。これは所謂 r_0 構造であるが、ここでは *a priori* に $\langle \bar{\rho} \rangle_0 = 0$ を仮定していない。もし、変角振動の 2 重縮退を考慮しなければ、縮退を表現するための分子軸の周りの回転を考える必要が無いので必然的に $\langle \bar{\rho} \rangle_0 = 0$ になる。2 重縮退を考慮する立場で、 $\langle \bar{\rho} \rangle_0 = 0$ を仮定すると、 $r_{1,0}, r_{2,0}$ は、 a 軸への投影長になる。

我々は、既に、 ${}^3\Sigma^-$ FeCO に関して、田中ら⁵⁾によって報告されている 5 個の同位体異性体の回転定数 B_0 の実験値に対して、最小二乗法フィットで $r_{1,0}, r_{2,0}, \bar{\rho}_0$ の組を決めようとする、その残差が最小になるのは、 $\bar{\rho}_0 = 9.48^\circ$ あることを報告した³⁾。この分子の $\bar{\rho}$ の期待値 $\langle \bar{\rho} \rangle_0$ は 7.4° (表 1, 2) である。

今回、同位体異性体の B_0 の実験値が報告されている直線分子、 ${}^2\Pi$ NCS、 ${}^2\Sigma^+$ MgNC、 ${}^1\Sigma^+$ HCO⁺、 ${}^1\Sigma^+$ HCN、 ${}^1\Sigma^+$ C₃ に関して同様なフィッティングを行ってみた。結果を表 2 に示す。これらは、いずれも、期待値の計算を行って、共通な平均構造パラメーター ($r_{1,0}, r_{2,0}, \bar{\rho}_0$) を考えて良いことを担保してある系である。全ての系で、従来の分光学で行われている $\langle \bar{\rho} \rangle_0 = 0$ を仮定した場合より、 $\bar{\rho}_0$ を変数として解析した方が、最小二乗残差は小さくなっていた。表 2 で、 B_0 から $\langle \bar{\rho} \rangle_0$ と、期待値としての $\langle \bar{\rho} \rangle_0$ がよく一致していることは我々の主張を支持している。

Rigid な分子では $\langle \bar{\rho} \rangle_0$ の値は小さいので、従来の $\langle \bar{\rho} \rangle_0 = 0$ の前提は近似としては許されるとしても、フロッピーな分子を含めて、本来は $\langle \bar{\rho} \rangle_0 = 0$ を前提にして B_0 を解析してはいけないということである。また、半世紀以上に涉って、分光学で蓄積されてきた r_0 構造は、 $\langle \bar{\rho} \rangle_0 = 0$ を仮定して算出されているので、得られた結合長は主軸への投影長となるため、同時に投影角が示されない限り、振動状態での平均「結合長」としての物理的意味が無い数字ということになる。

¹⁾ P.B. Bunker, P. Jensen, *Molecular Symmetry and Spectroscopy*, 2nd edition, NRC Research Press (2006).

²⁾ I. Boháček, D. Papoušek, Š. Pick, V. Špirko, *Chem. Phys. Lett.*, **42**, 395 (1976).

³⁾ T. Hirano, U. Nagashima, *J. Mol. Spectrosc.*, **314**, 35 (2015).

⁴⁾ T. Hirano, M.B.D. Andaloussi, U. Nagashima, P. Jensen, *J. Chem. Phys.*, **141**, 094308 (2014).

⁵⁾ K. Tanaka, M. Shirasaka, T. Tanaka, *J. Chem. Phys.*, **106**, 2118 (1997).

Table 2

	Ro-vibrationally averaged bond angle $\langle \bar{\rho} \rangle_0$ / degrees	
	From B_0	Expect.-value ^{a)}
${}^3\Sigma^-$ FeCO ³⁾	9.5	7.4
${}^2\Pi$ NCS	7.8	7.8
${}^2\Sigma^+$ MgNC	9.1	
${}^1\Sigma^+$ HCO ⁺	12.5	11.0
${}^1\Sigma^+$ DCO ⁺	9.8	9.8
${}^1\Sigma^+$ HCN	14.3	12.0
${}^1\Sigma^+$ DCN	11.6	10.7
${}^1\Sigma^+$ C ₃	22.4	21.3

^{a)} From DVR3D wavefunction