

計算分子分光学：
振動・回転平均構造における直線3原子分子の双極子能率

¹計算科学振興財団、²吉林大学、³Wuppertal大学、⁴お茶大理、
○長嶋 雲兵¹, Hui Li², Per Jensen³、平野 恒夫⁴

Computational molecular spectroscopy: dipole moment of a linear triatomic molecule in the ro-vibrationally averaged structure

○Umpei Nagashima¹, Hui Li², Per Jensen³, Tsuneo Hirano⁴

¹ Foundation for Computational Science, FOCUS, Japan

² Institute of Theoretical Chemistry, Jilin University, P.R. China

³ Wuppertal University, Germany

⁴ Department of Chemistry, Ochanomizu University, Japan

【Abstract】 Ro-vibrationally averaged structure of a linear tri-atomic molecule is to be "observed," theoretically and experimentally, as being bent. For such bent averaged structure, the dipole moment of the A-B-A type molecule such as CO₂, consisting of polar bonds, would be of non-zero value, but actually is observed to be 0 D. The reason for seemingly incompatible result is discussed and clarified theoretically and numerically from the view point of computational molecular spectroscopy.

I. 研究の動機

Ab initio 分子軌道法計算で求めた Potential Energy Surface (PES)のチェックは、その平衡構造 (PES の極小値)、振動数 (PES の曲率) および双極子能率 (電荷分布) などが実験値を如何によく再現しているかで行われる。しかし、実験値は振動回転している分子について測定された値なので、理論値の方も振動・回転平均構造に関して算出された理論値であることが必須であるが、PES 上の膨大な数の参照点での計算は容易ではないので、通常は平衡構造での分子構造、調和振動数、双極子能率の計算値と実験値の比較で済まされているのが実情である。これで、よいのであろうか？ 双極子能率に関する検討例はないので、それをやってみようというのが第一の動機である。

PESが直線構造で極小値を取っている分子を「直線分子」と定義する (分子分光学の慣用表現)。我々はすでに、いくつかの論文で、直線3原子分子の零点振動状態における振動・回転平均構造は、理論的には波動関数の期待値から、実験的には回転定数 B_0 の値から、「曲がって見える (観測される)」ことを主張してきた [例えば1-3]。最近、²Π NCSに関して同じ主旨の論文 [4]を書いたところ、レフェリーから、「曲がって見える」なら極性結合からなる直線分子CO₂の双極子能率は零点振動状態でゼロにはならない筈なので、「曲がって見える」という我々の主張は間違っているという批評を受けた。実験室座標系で見た場合、双極子能率は分子の空間反転に関して奇関数であることを申し上げて釈明したが、このような誤解が生じないように、振動回転の波動関数を用いた理論考察と対応する数値解の両面からこの問題を検討することにした。これが本研究の第2の動機である。

II. 理論的検討

直線 3 原子分子の振動・回転平均構造における双極子能率を議論する。また、結合角の補角 $\bar{\rho}$ で、直線分子の直線構造からのズレを表すことにする。

直線分子の変角振動は 2 重に縮退していて、その Laguerre-Gauss 型の波動関数 $\varphi_{v,l}$ は、瞬間的に定義される変角振動面上の $\bar{\rho}$ の変化と、その変角振動面の a 主軸の周りの等方的な回転 χ の 2 変数で記述される [3,5]。

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

実験は実験室座標系で行われるので、双極子能率の X, Y, Z 成分は、分子内座標系での a, b, c 主軸成分 (3 原子分子の場合、 $\langle \mu_c \rangle$ は常に 0) を用いて、

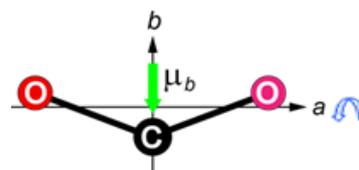
$$\boldsymbol{\mu}(\langle \mu_x \rangle, \langle \mu_y \rangle, \langle \mu_z \rangle) = \boldsymbol{\mu}(\langle \mu_b \rangle \cos \chi, \langle \mu_b \rangle \sin \chi, \langle \mu_a \rangle), \quad (2)$$

と書けるが、変角振動分子面の回転 χ は、変角振動の 2 重縮退を表現するための、いわば便宜的な表現であって等方的なので、 χ に関して $0 \leq \chi < 2\pi$ で平均をとると、 $\langle \cos \chi \rangle = \langle \sin \chi \rangle = 0$ となるので、結局、

$$\langle \mu_x \rangle = \langle \mu_y \rangle = 0, \quad \langle \mu_z \rangle = \langle \mu_a \rangle \quad (3)$$

となる。従って、Stark 実験からの実験値に対応するのは、この $\langle \mu_a \rangle$ となり、 $\langle \mu_b \rangle$ 成分は変角振動面の a 主軸の周りの等方的な回転のため、実験では消えてしまう。

CO₂ のような A-B-A 型の直線 3 原子分子は $\langle \mu_a \rangle = 0$ D なので、振動・回転平均構造が「曲がって」いても、観測される双極子能率は 0 D となり、常識と矛盾はないことが証明されたことになる (匿名レフェリーへの返答でもある)。



III. 数値計算による検討

例として、CO₂ に関して mc-CCSD(T)/[aug-cc-pCVQZ (C, O)]法により、HCO⁺ に関しては core-valence CCSD(T)/[aV5Z (H), aCV5Z (C, O)]法により、3 次元 PES を求めて、その波動関数を用いて零点振動状態での双極子能率の期待値 $\langle \mu_a \rangle$ 、 $\langle \mu_b \rangle$ を計算した。

$$\text{CO}_2: \quad \langle \bar{\rho} \rangle_0 = 6.7^\circ, \quad \langle \mu_z \rangle_0 = \langle \mu_a \rangle_0 = 0 \text{ D}, \quad \langle \mu_b \rangle_0 = -0.163 \text{ D}$$

$$\text{HCO}^+: \quad \langle \bar{\rho} \rangle_0 = 11.0^\circ, \quad \langle \mu_z \rangle_0 = \langle \mu_a \rangle_0 = -3.933 \text{ D}, \quad \langle \mu_b \rangle_0 = 0.117 \text{ D}$$

HCO⁺ に対して、その平衡構造から計算した双極子能率は -3.897 D、振動・回転平均構造から計算した双極子能率は -3.935 D となった。実験値は 3.921(31) D である。

IV. 結論

a) 双極子能率関数は、変角振動面の回転に関して奇関数なので、直線分子の 2 重縮退を考慮すると、Stark 実験に対応するのは $\langle \mu_a \rangle$ 成分だけなので、曲がった振動回転平均構造でも、A-B-A 型の分子、CO₂ など、の双極子能率は 0 D となる。

b) 平衡構造での双極子能率 (理論値) と振動・回転平均構造での双極子能率 (実験値) の比較は、実体は異なるが、「近似」としては許容できる (HCO⁺ で 0.01 D の違い)。

[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)

[4] T. Hirano, U. Nagashima, P. Jensen, *J. of Molecular Spectrosc.*, 346, 4-12 (2018).

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