

1E13

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



長嶋



H. Li



P. Jensen



平野

双極子能率

実験値は、振動・回転している分子 (r_0 構造) について測定

一方、

理論値は、平衡構造に対して計算する。

両者の比較は、同じ状態の比較になっていない !!!

それなのに、平気で行われている？ なぜか？、

ro-vibronic wavefunction

dipole moment function

これを理論計算で求めるのは、Not an easy task !!

直線分子 (PESが直線構造で極小) の平衡構造は直線形で、 r_0 構造は曲がっている。

→ 振動・回転平均構造についての理論計算値と、

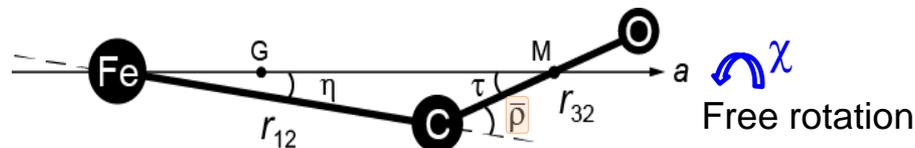
実験値を

比較すべきである。 正論！

そこで、我々は、直線3原子分子の振動・回転状態の双極子能率を議論する。

直線形3原子分子の振動回転平均構造

変角振動運動を $\bar{\rho}$ (i.e., 直線構造からのズレの角) で記述



Linear or Bent ?

変角振動に於ける二つの特徴:

- 1) 直線分子では、変角振動は2重縮退 (cf. $3N - 5$).
→ 2次元振動子として扱う ($\bar{\rho}, \chi$).
- 2) 振動回転している分子を空間(実験室座標)に固定できない。
→ $\bar{\rho}$ の正值しか観測出来ない ($\bar{\rho} \geq 0$).

自然界 (Schrödinger 方程式の世界)

変角振動は直線構造を中心に起きている。 → $\langle \bar{\rho} \rangle = 0$

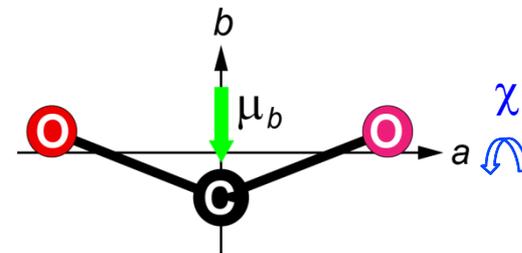
しかし、それを観測すると、振動回転平均構造は、「曲がってみえる」

i.e., $\langle \bar{\rho} \rangle > 0$

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

b) T. Hirano, U. Nagashima, P. Jensen, *J. Mol. Spectrosc.* **343**, 54 (2018).

振動・回転平均構造(r_0 構造) は「曲がっている」;
それなら、 CO_2 の μ_0 は、non-zero value の筈?
(論文審査員の素朴な質問).



簡単な回答は: No!

∵ 双極子能率の波動関数は、 a -軸 の廻りの回転角 χ の奇関数であるから。

図の緑で示した $\langle \mu_b \rangle$ 成分は、 a -軸 の廻りの回転 χ で平均すると、
奇関数なので 0 になる。

I. 理論的考察



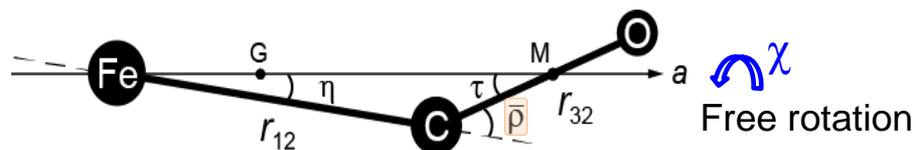
Mont Blanc

理論

変角振動: 2次元振動子。等価な二つの表現・記述がある。

(a) 2個の等価な基準座標 (Q_a, Q_b) による記述。

(b) Instantaneous な振動面上の変角振動変位 ($\bar{\rho}$) と、
その振動面の a -軸の周りの等方的自由回転 (χ), つまり $(\bar{\rho}, \chi)$ 。



ここでは、(b)を採用する。

空間固定の座標系では、(b) の波動関数は、
a Laguerre-Gauss function (Boháček *et al.* (1976), We (2018))

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

分子固定の座標系での双極子能率のa,b,c軸成分は、
振動回転の平均値として、(つまり、 r_0 構造に対する平均値)として、

$$(\langle \mu_a \rangle, \langle \mu_b \rangle, 0) \quad [3\text{原子分子では、もともと } \langle \mu_c \rangle = 0]$$

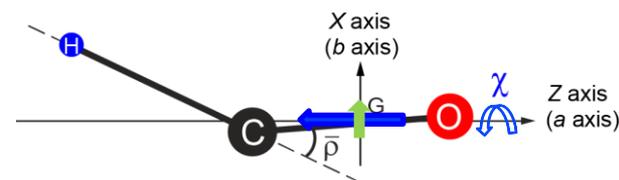
空間固定の座標系では、変角振動の波動関数は:

a Laguerre-Gauss function (Boháček (1976) *et al.*, We (2018))

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

a軸の周りの回転角 χ に対して、

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



a-b 振動面のa軸の周りの回転に関して平均をとると、

$$\langle \mu_x \rangle = \langle \varphi_{v,l} | \langle \mu_b \rangle \cos \chi | \varphi_{v,l} \rangle = \frac{1}{2\pi} \langle \mu_b \rangle \int_0^{2\pi} \cos \chi d\chi = 0, \quad (2)$$

$$\langle \mu_y \rangle = \langle \varphi_{v,l} | \langle \mu_b \rangle \sin \chi | \varphi_{v,l} \rangle = \frac{1}{2\pi} \langle \mu_b \rangle \int_0^{2\pi} \sin \chi d\chi = 0, \quad (3)$$

$$\langle \mu_z \rangle = \langle \varphi_{v,l} | \langle \mu_a \rangle | \varphi_{v,l} \rangle = \langle \mu_a \rangle \quad (4)$$



$\langle \mu_a \rangle$ 成分だけが $\langle \mu_z \rangle$ として生き残る!!!

従って、空間固定座標系(実験室座標系)では、
振動回転している直線分子は、 $\langle \mu_a \rangle$ 成分を $\langle \mu_x \rangle$ として持つのみ

実験では、双極子能率は Stark effectを利用して測定される。
 $\langle \mu_a \rangle$ は、Stark 電場に沿って配向するので、
→ 実験値として観測するのは $\langle \mu_a \rangle$ の値となる。

だから、 μ の実験値は:

$\mu = 0$ A-B-A 型 分子,

$\mu = \langle \mu_a \rangle$ A-B-C 型 分子

これが、レフェリーへの回答である !!

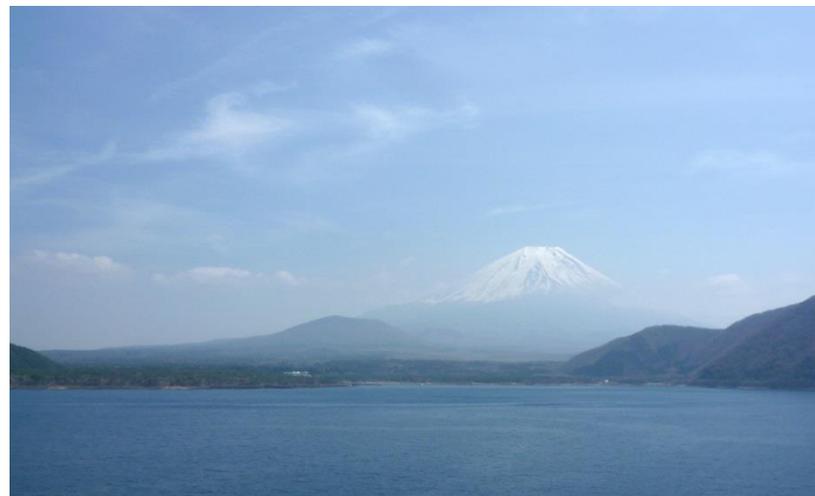
II. 数値解による確認

分子固定-座標系では、双極子能率として次の3種を考える.

μ_e : 平衡構造について

$\langle \mu \rangle$: DVR3D 波動関数を用いた振動・回転平均

$\langle \mu^{\text{ave}} \rangle$: 振動・回転平均構造に対する計算値



本栖湖

CO₂ ($\tilde{X}^1\Sigma^+$)

3D PES: mc-CCSD(T)/[aug-cc-pCVQZ (C, O)]

Geometry:

$r_e(\text{C-O}) = 1.1603 \text{ \AA}$, $\angle_e(\text{O-C-O}) = 180.0^\circ \rightarrow$ linear molecule (D_{2h}).

$r_0(\text{C-O}) = 1.1652 \text{ \AA}$, $\angle_0(\text{O-C-O}) = 173.3^\circ \rightarrow$ bent structure

Mulliken Charge at aug-cc-CVTZ

O	C	O
<hr/>		
-0.31 e	0.62 e	-0.31 e

3D PESの精度

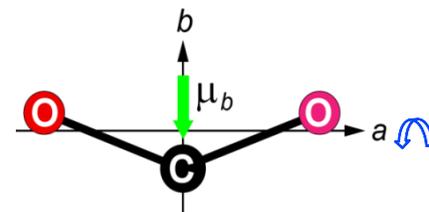
B_0 ($^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{16}\text{O}$): 0.390218966(203) cm⁻¹ (Exp. Y.-C Guan et al)

0.39002 cm⁻¹ (DVR3D term value spacing)

誤差 -0.05%

期待値 $\langle \mu \rangle^a$ CO₂ (分子固定座標系)

$(v_1, v_2^{\ell_2}, v_3)$	ν/cm^{-1}	$\langle \mu_a \rangle / \text{D}$	$\langle \mu_b \rangle / \text{D}$	$\langle \mu_c \rangle^b / \text{D}$	$\langle \mu_{\text{tot}} \rangle / \text{D}$
¹⁶ O ¹² C ¹⁶ O					
μ_e		0.000	0.000	0	0.0
$(0, 0^0, 0)$	0	0.000	-0.163	0	0.163
$(0, 1^{1e, f}, 0)$	670	0.000	-0.241	0	0.241
$(0, 2^0, 0)$	1288	0.000	-0.224	0	0.224
$(0, 2^2, 0)$	1341	0.000	-0.300	0	0.300
$(0, 3^{1e, f}, 0)$	1938	0.000	-0.286	0	0.286
$(1, 0^0, 0)$	2350	0.000	-0.163	0	0.163
$(2, 0^0, 0)$	4670	0.000	-0.163	0	0.163
$(0, 0^0, 1)$	1391	0.000	-0.222	0	0.222
$(0, 0^0, 2)$	2805	0.000	-0.294	0	0.294
Using averaged geometry					
		$\langle \mu_a^{\text{ave}} \rangle / \text{D}$	$\langle \mu_b^{\text{ave}} \rangle / \text{D}$	$\langle \mu_c^{\text{ave}} \rangle^c / \text{D}$	$\langle \mu_{\text{tot}}^{\text{ave}} \rangle / \text{D}$
$(0, 0^0, 0)$ state		0.000	-0.164	0	0.164



a) DVR3D b) No *c*-axis component for triatomic molecule.

空間固定座標系では, $\langle \mu_b \rangle$ は averaged out to 0 (*a*-軸廻りの回転での平均).

→ Stark 実験では, $\langle \mu \rangle_0 = \langle \mu_a \rangle = 0 \text{ D}$.

HCO⁺ ($\tilde{X}^1\Sigma^+$)

3D PES: core-valence CCSD(T)/[aV5Z (H), aCV5Z (C, O)]

Geometry:

$r_e(\text{H-C}) = 1.0915 \text{ \AA}$, $r_e(\text{C-O}) = 1.1057 \text{ \AA}$, $\angle_e(\text{O-C-O}) = 180.0^\circ$
→ linear molecule (D_{2h}).

$r_0(\text{H-C}) = 1.1121 \text{ \AA}$, $r_0(\text{C-O}) = 1.1103 \text{ \AA}$, $\angle_0(\text{O-C-O}) = 169.0^\circ$
→ bent structure

Mulliken Charge at aug-cc-CVTZ (RHF)

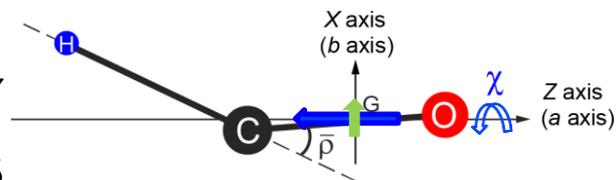
H	C	O
0.828 e	0.206 e	-0.034 e

3D PESの精度

B_0 ($\text{H}^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$): 44594.42838(57) MHz (Exp. C.F. Neese et al. (2013))
44594.55 MHz (DVR3D term value spacing)
誤差 -0.003%

期待値 $\langle \mu \rangle^a$ HCO⁺ (分子固定座標系)

$(v_1, v_2^{\ell_2}, v_3)$	ν/cm^{-1}	$\langle \mu_a \rangle / \text{D}$	$\langle \mu_b \rangle / \text{D}$	$\langle \mu_c \rangle^b / \text{D}$	$\langle \mu_{\text{tot}} \rangle / \text{D}$
H ¹² C ¹⁶ O ⁺					
μ_e		-3.897	0.0	0	3.897
(0,0 ⁰ ,0)	0	-3.933	0.117	0	3.935
(0,1 ^{1e,f} ,0)	832	-3.910	0.177	0	3.915
(0,2 ⁰ ,0)	1644	-3.887	0.209	0	3.895
(0,2 ² ,0)	1660	-3.887	0.255	0	3.894
(0,3 ^{1e,f} ,0)	2464	-3.865	0.249	0	3.875
(1,0 ⁰ ,0)	3088	-4.033	0.129	0	4.036
(2,0 ⁰ ,0)	6073	-4.133	0.140	0	4.136
(0,0 ⁰ ,1)	2186	-3.954	0.121	0	3.957
(0,0 ⁰ ,2)	4350	-3.976	0.125	0	3.978
Using averaged geometry					
		$\langle \mu_a^{\text{ave}} \rangle / \text{D}$	$\langle \mu_b^{\text{ave}} \rangle / \text{D}$	$\langle \mu_c^{\text{ave}} \rangle^c / \text{D}$	$\langle \mu_{\text{tot}}^{\text{ave}} \rangle / \text{D}$
(0,0 ⁰ ,0) state		-3.935	0.116	0	3.937



a) DVR3D b) No c-axis component for triatomic molecule.

空間固定座標系では、 $\langle \mu_b \rangle$ は averaged out to 0 (a-軸廻りの回転での平均)。

→ Stark 実験では、 $\langle \mu \rangle_0 = \langle \mu_a \rangle = 3.933 \text{ D}$. Exp. $\mu_0 = 3.921(31) \text{ D}$

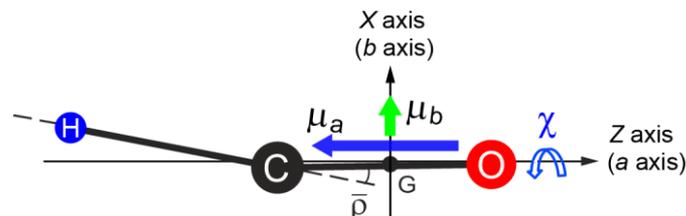
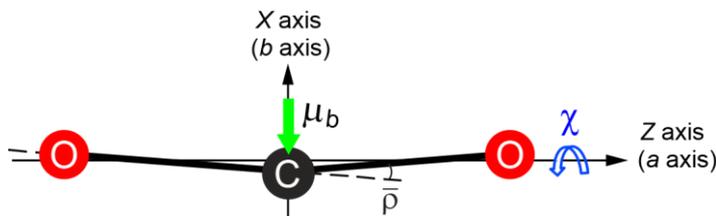
(B.J. Mount *et al.* (2012))

Summary

直線3原子分子の振動・回転平均構造は、曲がっている。 $\langle \bar{\rho} \rangle > 0$

CO₂ (A-B-A type) $\langle \bar{\rho} \rangle_0 = 6.7^\circ$

HCO⁺ (A-B-C type) $\langle \bar{\rho} \rangle_0 = 11.0^\circ$



変角振動の2重縮退のため

(→ a 軸廻りの等方的回転として表現),

$\langle \mu_b \rangle$ (上図の緑成分)は、平均化されて 0.

唯一 $\langle \mu_a \rangle$ -成分(青)のみが Stark 実験で測定される.

→ A-B-A molecule $\langle \mu \rangle_0 = \langle \mu_a \rangle = 0$ ($\langle \bar{\rho} \rangle > 0$ にも拘わらず)

A-B-C molecule $\langle \mu \rangle_0 = \langle \mu_a \rangle = \text{non-zero value.}$

例えば,

CO₂ $\langle \mu \rangle_0 = \langle \mu_a \rangle = 0.$ (cf. $\langle \bar{\rho} \rangle_0 = 11.0^\circ$)

HCO⁺ $\langle \mu \rangle_0 = \langle \mu_a \rangle = 3.933 \text{ D.}$ (Exp. $\mu_0 = 3.921(31) \text{ D}$)

HCO⁺ 3種の双極子能率の比較から.

HCO⁺ の場合:

$\langle \mu \rangle_0$	波動関数から	-3.933 D	}
$\langle \mu^{\text{ave}} \rangle_0$	平均 振動・回転構造に対して	-3.935 D	
μ_e	従来の方法 (平衡構造に対して)	-3.897 D	

→ Not so big difference

Exp. μ_0

3.921(31) D

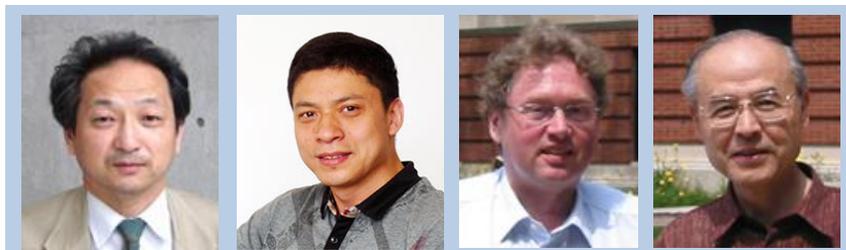
タテマエ: 実験値 μ_0 は
 $\langle \mu \rangle_0$ または $\langle \mu^{\text{ave}} \rangle_0$ と比較すべき。
実践的には、
 μ_e との比較で済ませてもOK.

感謝,

山田 耕一 博士 (産総研)

And, especially to,

An anonymous Reviewer of our NCS paper !



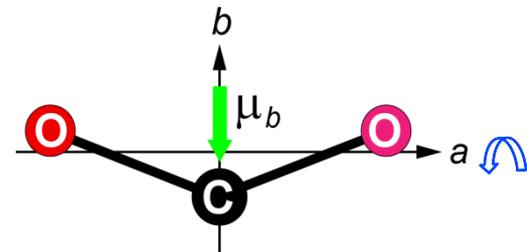
長嶋

H. Li

P. Jensen

平野

振動・回転平均構造(e.g., r_0 structure) は「曲がっている」;
 それなら、CO₂ の μ_0 は、non-zero value の筈?
 (論文審査員の素朴な質問).



簡単な回答は: No!

∵ 双極子能率の波動関数は、 a -axis の廻りの回転角 χ の奇関数であるから。

直線分子の振動回転平均構造(bent averaged geometry)に関して,

分子固定座標系
 (a, b, c)

A-B-A 型分子

$$\langle \mu_a \rangle = 0$$

$$\langle \mu_b \rangle = \text{Non-zero}$$

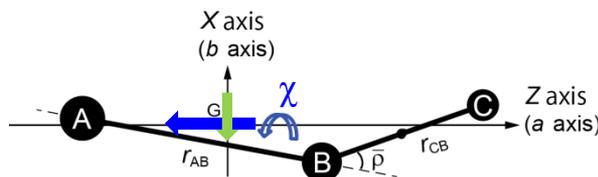
$$\langle \mu_c \rangle = 0$$

A-B-C 型分子

$$\langle \mu_a \rangle = \text{Non-zero}$$

$$\langle \mu_b \rangle = \text{Non-zero}$$

$$\langle \mu_c \rangle = 0$$



a -axis の廻りの
 等方的回転
 (綠色成分は平均化で
 ゼロ)

➡
 (2重縮退のため)

空間に固定した座標系
 (X, Y, Z)

A-B-A 型分子

$$\langle \mu_Z \rangle = \langle \mu_a \rangle = 0$$

$$\langle \mu_X \rangle = \text{平均化で } 0$$

$$\langle \mu_Y \rangle = \text{元々 } 0$$

A-B-C 型分子

$$\langle \mu_Z \rangle = \langle \mu_a \rangle = \text{Non-zero}$$

$$\langle \mu_X \rangle = \text{平均化で } 0$$

$$\langle \mu_Y \rangle = \text{元々 } 0$$