

第三分科会
「振動解析再入門」講義ノート

山本典史^{*1}

(名古屋大学 情報科学研究科 複雑系科学専攻)

^{*1} E-mail: yamnor@gmail.com

第 0 章

はじめに

0.1 多原子分子の振動解析の基礎

GAUSSIAN などを用いた量子化学計算は、実験を専門とする研究室においても、測定結果の解釈を支援するツールとして幅広く利用されています。特に基準振動解析は、赤外・ラマンスペクトルを読み解く際に、振動バンドの帰属をサポートする手段として活用されています。しかし、実験結果と計算結果を比較してみると、両者が著しく異なってしまう場合も少なからずあります。基準振動解析は、分子運動を調和振動的に振る舞うものと仮定して扱いますが、実際の分子振動は、調和近似から逸脱した非調和的な振る舞いを示すためです。

本分科会では、まずはじめに、基本的な振動解析の方法について、ざっくりと説明します(第 1 章・第 2 章)。次に、幾つかの非調和振動のモデルを導入して、調和振動子を基底系に用いる簡単な手計算を経験しながら、振動単位のシフトやフェルミ共鳴分裂など、非調和性に起因する現象が現れる背景を調べてみます(第 3 章)。

0.2 水素結合系の振動スペクトル

水素結合錯体などでは、しばしば、水素結合の形成前後で振動スペクトルの形状が著しく異なる場合があります。例えば、単分子ではシャープに観測されていた振動バンドが、水素結合形成後は数百 cm^{-1} に渡る極端にブロードな振動バンドとなって観測されることもあります。このようなスペクトル形状の変化は、水素結合形成に伴って分子振動の非調和的振る舞いが顕著となり、幾つかの振動モードが強く相互作用することで引き起こされます。複雑化したスペクトルの解釈は悩ましい問題ですが、このようなスペクトル形状の著しい変化を上手く読み解くことができれば、分子間相互作用の特徴や分子の動的振る舞いについて、重要な情報を引き出すことができるはずです。

本分科会では、水素結合系の振る舞いを近似的に記述する簡単なモデルを導入して、振動スペクトルの形状と分子運動の関係を調べたいと思います(第 4 章)。

0.3 実在分子の非調和振動解析法

実在する分子について、非調和性を考慮した振動解析を行うには、非調和係数などのパラメータを定量的な精度で計算する必要があります。最近の GAUSSIAN では、非調和性を考慮した振動解析計算が、オプションとして `Freq = Anharmonic` を追加するだけで、手軽に利用できるように整備されています。

本分科会では、GAUSSIAN に実装されている非調和振動計算について、基礎を簡単に紹介します(第 5 章)。

第 1 章

多原子分子系の基準座標表示

多原子分子の振動運動は、基準座標を用いて表現することで、独立な調和振動子の集まりとして扱うことができる。調和近似は、分子振動の振幅が小さい限りでは十分に適切である。非調和的な分子振動の振る舞いについても、基準座標を基底系とすることで、複雑な運動状態を近似的ながら解析的に取り扱うこともできる。本章では、古典力学の枠組みを出発点として、振動解析の土台となる基準座標表示の方法について学ぼう。

1.1 質量加重座標

N 原子から成る分子の運動を調べる。 j 番目の原子核の位置を 3 次元のカルテシアン座標系 $\{x_j, y_j, z_j\}$ で表す。平衡位置 $\{x_j^e, y_j^e, z_j^e\}$ からの変位を

$$\{\Delta x_j = x_j - x_j^e, \Delta y_j = y_j - y_j^e, \Delta z_j = z_j - z_j^e\} \quad (1.1)$$

と書く。さらに、原子核の質量 m_j で調節した

$$\{q_{3j-2} = \sqrt{m_j}\Delta x_j, q_{3j-1} = \sqrt{m_j}\Delta y_j, q_{3j} = \sqrt{m_j}\Delta z_j\} \quad (1.2)$$

を導入する。 $\{q_j \mid j = 1, \dots, 3N\}$ を質量加重座標と呼ぶ。

1.2 運動エネルギーとポテンシャルエネルギー

質量加重座標系 $\{q_j\}$ を用いると、運動エネルギーは

$$T = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N m_j (\Delta \dot{x}_j^2 + \Delta \dot{y}_j^2 + \Delta \dot{z}_j^2) \quad (1.3)$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{3N} \dot{q}_j^2 \quad (1.4)$$

と表すことができる。ここで q_j の時間微分を $\dot{q}_j = \frac{dq_j}{dt}$ と表した。式 (1.4) は座標の時間微分 \dot{q}_j のみに依存する関数となる。ポテンシャルエネルギーは、平衡位置 $q = 0$ のまわりでカルテシアン座標 x_j について展開して

$$V(q) = V(0) + \sum_{j=1}^{3N} \frac{\partial V(0)}{\partial q_j} q_j + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{3N} \sum_{k=1}^{3N} \frac{\partial^2 V(0)}{\partial q_j \partial q_k} q_j q_k + \dots \quad (1.5)$$

と表す。第 1 項は平衡位置 $q = 0$ のポテンシャルエネルギーである。 $V(0) = 0$ と定める。第 2 項は各原子に働く力を表し、平衡位置では 0 になる。第 3 項は q_j に関する 2 次の展開項であり、展開係数を

$$c_{jk} = \frac{\partial^2 V(0)}{\partial q_j \partial q_k} \quad (1.6)$$

とおく。さらに、第 4 項目以降に現れる 3 次以上の展開項を無視した場合、ポテンシャルエネルギーは

$$V(q) \approx \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{3N} \sum_{k=1}^{3N} c_{jk} q_j q_k \quad (1.7)$$

となる。ポテンシャルエネルギーを 2 次の座標変位のみで表す近似を調和近似と呼ぶ。式 (1.7) は、関数に異なる座標の交差項 $q_j q_k$ を含む。これ以降の手続きは、運動エネルギー関数とポテンシャルエネルギー関数の両方について、交差項を含まない形式で表すことができる新しい座標系を見出す作業となる。

1.3 運動方程式

古典力学における質点の運動方程式は

$$L = T - V \quad (1.8)$$

と置いたとき

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_j} - \frac{\partial L}{\partial q_j} = 0 \quad (1.9)$$

で与えられる。これをオイラー・ラグランジュの方程式と呼ぶ。 L をラグランジアンと呼ぶ。運動エネルギーを式 (1.4)、ポテンシャルエネルギーを式 (1.7) で表すと、運動方程式は連立微分方程式

$$\ddot{q}_j + \sum_{k=1}^{3N} c_{jk} q_k = 0 \quad (k = 1, \dots, 3N) \quad (1.10)$$

となる。分子の運動状態を調べるには、座標 q_j を時間の関数として表せばよい。式 (1.10) の条件から、関数 $q_j(t)$ が次の条件

- $q_j(t)$ は、系全体 $\{q_k(t) : k = 1, \dots, 3N\}$ に渡り、共通の振動数 ν で位相を揃えて周期運動する
- $q_j(t)$ は、2 回微分すると、元の関数に任意の定数を掛けたものになる

を満たす場合、連立微分方程式 (1.10) を連立方程式に帰着できる。この条件を考慮して、式 (1.10) の解

$$q_j(t) = A_j \exp(i\omega t) \quad (1.11)$$

を考える。ここで $\omega = 2\pi\nu$ は角振動数である。 A_j は変位の振幅に対応する。これを式 (1.10) に代入し整理すると、 $3N$ 個の未知数 A_j についての連立方程式

$$-\omega^2 A_j + \sum_{k=1}^{3N} c_{jk} A_k = 0 \quad (1.12)$$

となる。

1.3.1 補足：運動方程式の解について

運動方程式の解としては、式 (1.11) のような複素指数関数の他に、三角関数を用いた表式

$$q_j(t) = \tilde{A}_j \cos(\omega t + \theta) \quad (1.13)$$

も考えられる。 θ は位相差を表す。複素指数関数を用いた表式 (1.11) の便利な点は、微分演算後も関数自体の形が変わらないことである。この場合、計算結果は複素的になってしまうが、実際に物理量を調べる際には

$$q_j(t) = \text{Re} \{A_j \exp(i\omega t)\} \quad (1.14)$$

のように実部を取る。ここで

$$\text{Re}\{Z\} = \frac{1}{2}(Z + \bar{Z}) \quad (1.15)$$

は任意の複素数 Z の実部を取る操作を表す。振幅 A_j を

$$A_j = \tilde{A}_j e^{i\theta} \quad (1.16)$$

に定めると、式 (1.11) と (1.13) を対応付けできる。この関係が示すように、一般的な A_j は複素的な振幅であり、その絶対値 $|A_j| = \sqrt{A_j^* A_j}$ は式 (1.13) の振幅 \tilde{A} に等しく、偏角は位相差 θ に等しい。ただし、このノートでは簡単のために、位相差を $\theta = 0$ として A_j を実数として扱う。

1.4 行列形式

式 (1.12) を行列形式で整理すると

$$\begin{pmatrix} c_{1,1} & \cdots & c_{1,k} & \cdots & c_{1,3N} \\ \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ c_{j,1} & \cdots & c_{jk} & \cdots & c_{j,3N} \\ \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ c_{3N,1} & \cdots & c_{3N,k} & \cdots & c_{3N,3N} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_1 \\ \vdots \\ A_k \\ \vdots \\ A_{3N} \end{pmatrix} = \omega^2 \begin{pmatrix} A_1 \\ \vdots \\ A_j \\ \vdots \\ A_{3N} \end{pmatrix} \quad (1.17)$$

と書ける。この $\{A_j\}$ に関する連立方程式が $A_1 = A_2 = \cdots = A_{3N} = 0$ 以外の有意な解を持つ条件は、各係数の作る行列式が 0 になること、すなわち

$$\det \begin{pmatrix} c_{1,1} - \omega^2 & \cdots & c_{1,k} & \cdots & c_{1,3N} \\ \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ c_{j,1} & \cdots & c_{jk} - \omega^2 & \cdots & c_{j,3N} \\ \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ c_{3N,1} & \cdots & c_{3N,k} & \cdots & c_{3N,3N} - \omega^2 \end{pmatrix} = 0 \quad (1.18)$$

である。ここで

$$\mathbf{C} = \{c_{jk}\} \quad (1.19)$$

とおく。 c_{jk} の定義 (1.6) から、正方行列 \mathbf{C} は対称的な形を持ち、 $c_{jk} = c_{kj}$ の関係を満たす。行列式 (1.18) を書き直すと

$$\det(\mathbf{C} - \omega^2 \mathbf{E}) = 0 \quad (1.20)$$

となる。E は、対角線要素を 1, その他を 0 とする $3N \times 3N$ 単位行列である。方程式 (1.20) を固有方程式と呼ぶ。この固有方程式は ω^2 に関する $3N$ 次代数方程式であり、 $3N$ 個の解 ω^2 が求まる。得られた解 ω^2 を固有値と呼ぶ。 ω を固有振動数と呼ぶ。

1.5 固有ベクトル

行列式 (1.20) の α 番目の固有値を ω_α^2 と区別する。これを連立方程式 (1.17) に代入して $\{A_j\}$ について解けば、各固有値 ω_α^2 に対応する 1 組の解

$$\{A_1^{(\alpha)}, \dots, A_j^{(\alpha)}, \dots, A_{3N}^{(\alpha)}\} \quad (1.21)$$

を得る。ただし、このような解は一義的に得られず、式 (1.17) の両辺に任意の定数 a_α を掛けた連立方程式も同時に固有値 ω_α^2 の解となり得る。したがって、一般的な解を $L_j^{(\alpha)} = a_\alpha A_j^{(\alpha)}$ と書くことにする。ここで、 $3N$ 個の一般解を並べた縦ベクトル

$$\mathbf{L}^{(\alpha)} = \begin{pmatrix} L_1^{(\alpha)} \\ \vdots \\ L_j^{(\alpha)} \\ \vdots \\ L_{3N}^{(\alpha)} \end{pmatrix} \quad (1.22)$$

を導入する。この $\mathbf{L}^{(\alpha)}$ を固有ベクトルと呼ぶ。 $A_j^{(\alpha)}$ に掛ける定数 a_α を

$$a_\alpha = \left(\sum_{j=1}^{3N} (A_j^{(\alpha)})^2 \right)^{-1/2} \quad (1.23)$$

のように定めた場合、固有ベクトル $\mathbf{L}^{(\alpha)}$ は

$$\sum_{j=1}^{3N} (L_j^{(\alpha)})^2 = 1 \quad (1.24)$$

の関係を満たす。さらに、 $\alpha \neq \beta$ として、 $\omega_\alpha^2 \neq \omega_\beta^2$ の場合

$$\sum_{j=1}^{3N} L_j^{(\alpha)} L_j^{(\beta)} = 0 \quad (1.25)$$

となる。これらの関係は、固有ベクトルの規格直交条件

$${}^t\mathbf{L}^{(\alpha)} \cdot \mathbf{L}^{(\beta)} = \delta_{ij} \quad (1.26)$$

を表している。ここで ${}^t\mathbf{L}^{(\alpha)}$ は $\mathbf{L}^{(\alpha)}$ を転置した横ベクトル

$${}^t\mathbf{L}^{(\alpha)} = \left(L_1^{(\alpha)} \quad \dots \quad L_j^{(\alpha)} \quad \dots \quad L_{3N}^{(\alpha)} \right) \quad (1.27)$$

である。

1.5.1 補足：縮重した固有値の場合

2つの固有値が縮重する $\omega_\alpha^2 = \omega_\beta^2$ の場合，対応する固有ベクトルが非直交 ${}^t\mathbf{L}^{(\alpha)} \cdot \mathbf{L}^{(\beta)} \neq 0$ となることもある．この場合には，縮重した2つの固有ベクトル $\mathbf{L}^{(\alpha)}$ と $\mathbf{L}^{(\beta)}$ の線形結合

$$\tilde{\mathbf{L}}^{(\beta)} = a\mathbf{L}^{(\alpha)} - b\mathbf{L}^{(\beta)} \quad (1.28)$$

を作り，係数 a と b を

$$a = \frac{{}^t\mathbf{L}^{(\alpha)} \cdot \mathbf{L}^{(\beta)}}{\sqrt{1 - ({}^t\mathbf{L}^{(\alpha)} \cdot \mathbf{L}^{(\beta)})^2}}, \quad b = \frac{1}{\sqrt{1 - ({}^t\mathbf{L}^{(\alpha)} \cdot \mathbf{L}^{(\beta)})^2}} \quad (1.29)$$

のように選ぶと， $\tilde{\mathbf{L}}^{(\beta)}$ は固有値 $\omega_\alpha^2 = \omega_\beta^2$ に対する固有ベクトルになると同時に， ${}^t\mathbf{L}^{(\alpha)} \cdot \tilde{\mathbf{L}}^{(\beta)} = 0$ および ${}^t\tilde{\mathbf{L}}^{(\beta)} \cdot \tilde{\mathbf{L}}^{(\beta)} = 1$ の規格直交条件を満足する．

1.6 固有値問題

式 (1.17) について，式 (1.19) と (1.22) を用いて書き直すと

$$\mathbf{C}\mathbf{L}^{(\alpha)} = \omega_\alpha^2 \mathbf{L}^{(\alpha)} \quad (1.30)$$

となる．ここで，縦ベクトル $\mathbf{L}^{(\alpha)}$ を並べた行列

$$\mathbf{L} = \begin{pmatrix} L_1^{(1)} & \cdots & L_1^{(\alpha)} & \cdots & L_1^{(3N)} \\ \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ L_j^{(1)} & \cdots & L_j^{(\alpha)} & \cdots & L_j^{(3N)} \\ \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ L_{3N}^{(1)} & \cdots & L_{3N}^{(\alpha)} & \cdots & L_{3N}^{(3N)} \end{pmatrix} \quad (1.31)$$

を導入する．ベクトル ${}^t\mathbf{L}^{(\alpha)}$ を並べた行列は，行列 \mathbf{L} の転置行列 ${}^t\mathbf{L}$

$${}^t\mathbf{L} = \begin{pmatrix} L_1^{(1)} & \cdots & L_j^{(1)} & \cdots & L_{3N}^{(1)} \\ \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ L_1^{(\alpha)} & \cdots & L_j^{(\alpha)} & \cdots & L_{3N}^{(\alpha)} \\ \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ L_1^{(3N)} & \cdots & L_j^{(3N)} & \cdots & L_{3N}^{(3N)} \end{pmatrix} \quad (1.32)$$

となる．この場合，行列 \mathbf{L} と転置行列 ${}^t\mathbf{L}$ の積

$${}^t\mathbf{L}\mathbf{L} = \begin{pmatrix} L_1^{(1)} & \cdots & L_j^{(1)} & \cdots & L_{3N}^{(1)} \\ \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ L_1^{(\alpha)} & \cdots & L_j^{(\alpha)} & \cdots & L_{3N}^{(\alpha)} \\ \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ L_1^{(3N)} & \cdots & L_j^{(3N)} & \cdots & L_{3N}^{(3N)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} L_1^{(1)} & \cdots & L_1^{(\beta)} & \cdots & L_1^{(3N)} \\ \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ L_j^{(1)} & \cdots & L_j^{(\beta)} & \cdots & L_j^{(3N)} \\ \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ L_{3N}^{(1)} & \cdots & L_{3N}^{(\beta)} & \cdots & L_{3N}^{(3N)} \end{pmatrix} \quad (1.33)$$

は, (n, m) 行列要素が行列 ${}^t\mathbf{L}$ の第 n 行目と行列 \mathbf{L} の第 m 列目の積

$$({}^t\mathbf{L}\mathbf{L})_{nm} = {}^t(\mathbf{L}^{(n)})(\mathbf{L}^{(m)}) = \mathbf{L}^{(n)} \cdot \mathbf{L}^{(m)} = \delta_{nm} \quad (1.34)$$

で与えられることから

$${}^t\mathbf{L}\mathbf{L} = \mathbf{E} \quad (1.35)$$

である. このことから, 転置行列 ${}^t\mathbf{L}$ が \mathbf{L} の逆行列 \mathbf{L}^{-1} に等しく

$${}^t\mathbf{L} = \mathbf{L}^{-1} \quad (1.36)$$

となる. 次に, 固有値 $\{\omega_\alpha^2\}$ を対角要素とする対角行列

$$\mathbf{\Omega} = \begin{pmatrix} \omega_1^2 & \cdots & 0 & \cdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & \omega_\alpha^2 & \cdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & 0 & \cdots & \omega_{3N}^2 \end{pmatrix} \quad (1.37)$$

を導入する. 以上のことから, 式 (1.30) は, 規格化条件 (1.26) などを用いて

$$\mathbf{C}\mathbf{L} = \mathbf{L}\mathbf{\Omega} \quad (1.38)$$

とまとめることができる. この式の両辺に左から \mathbf{L}^{-1} を掛けることで

$$\mathbf{L}^{-1}\mathbf{C}\mathbf{L} = \mathbf{\Omega} \quad (1.39)$$

となる. つまり, 行列 \mathbf{C} を対角化する固有ベクトルの組 \mathbf{L} を適切に選ぶことで, 固有値 $\{\omega_\alpha^2\}$ が得られる.

1.6.1 補足：並進自由度と回転自由度

直線分子と非直線分子の並進自由度と回転自由度は, それぞれ

	並進自由度	回転自由度
直線分子	3	2
非直線分子	3	3

(1.40)

である. 並進と回転の運動状態は, 式 (1.11) の形式では記述することができない. したがって, 固有値問題の解は, 直線分子では $3 + 2 = 5$ 個, 非直線分子では $3 + 3 = 6$ 個の零根 $\omega^2 = 0$ を持つことになる.

1.7 基準座標

式 (1.39) の対角化が済むと, 運動方程式 (1.10) の解は, 固有値 $\{\omega_\alpha^2\}$ と固有ベクトル $\mathbf{L}^{(\alpha)} = \{L_j^{(\alpha)}\}$ を使って, $3N$ 個 1 組の関数

$$q_j^{(\alpha)} = a_\alpha^{-1} L_j^{(\alpha)} \exp(i\omega_\alpha t) \quad (j = 1, \dots, 3N) \quad (1.41)$$

で書ける。この解は、 $3N$ 個の原子核が同一の振動数 ω_α で周期運動する様子を表す。このような周期運動を基準振動モードと呼ぶ。運動方程式 (1.10) の一般的な解は、 $3N$ 個の解 (1.41) の総和として

$$q_j = \sum_{\alpha=1}^{3N} q_j^{(\alpha)} = \sum_{\alpha=1}^{3N} a_\alpha^{-1} L_j^{(\alpha)} \exp(i\omega_\alpha t) \quad (1.42)$$

と表す。これは、 j 番目の原子核の運動状態が共通の振動数 ω_α を持つ $3N$ 個の基準振動の重ね合わせとして記述できることを意味する。式 (1.42) は、 α のみに依存する部分をまとめて

$$Q_\alpha = a_\alpha^{-1} \exp(i\omega_\alpha t) \quad (1.43)$$

とすると

$$q_j = \sum_{\alpha=1}^{3N} L_j^{(\alpha)} Q_\alpha \quad (1.44)$$

に書ける。ここで、2つの座標系 $\{q_j\}$ と $\{Q_\alpha\}$ を

$$\mathbf{q} = \begin{pmatrix} q_1 \\ \vdots \\ q_j \\ \vdots \\ q_{3N} \end{pmatrix}, \quad \mathbf{Q} = \begin{pmatrix} Q_1 \\ \vdots \\ Q_\alpha \\ \vdots \\ Q_{3N} \end{pmatrix} \quad (1.45)$$

として、式 (1.31) の行列 \mathbf{L} を用いると、式 (1.44) の関係は

$$\mathbf{q} = \mathbf{L}\mathbf{Q} \quad (1.46)$$

となる。さらに、式 (1.46) の右から \mathbf{L}^{-1} を掛けると

$$\mathbf{Q} = \mathbf{L}^{-1}\mathbf{q} \quad (1.47)$$

を得る。つまり、2つのベクトル \mathbf{q} と \mathbf{Q} は、行列 \mathbf{L} を用いて互いに変換できることが分かる。したがって、 Q_α は q_j と同様に、原子核の位置を表す新しい座標となる。 $\{Q_\alpha \mid \alpha = 1, \dots, 3N\}$ を基準座標と呼ぶ。

1.8 運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの基準座標表示

運動エネルギーの表式 (1.4) は、座標 \mathbf{q} の時間微分 $\dot{\mathbf{q}}$ を用いて

$$T = \frac{1}{2} {}^t \dot{\mathbf{q}} \dot{\mathbf{q}} \quad (1.48)$$

となる。ここで、式 (1.46) に準じた $\dot{\mathbf{q}} = \mathbf{L}\dot{\mathbf{Q}}$ の関係を用いて整理すると

$$T = \frac{1}{2} {}^t (\mathbf{L}\dot{\mathbf{Q}}) (\mathbf{L}\dot{\mathbf{Q}}) \quad (1.49)$$

$$= \frac{1}{2} {}^t \dot{\mathbf{Q}} ({}^t \mathbf{L}\mathbf{L}) \dot{\mathbf{Q}} \quad (1.50)$$

$$= \frac{1}{2} {}^t \dot{\mathbf{Q}} \dot{\mathbf{Q}} \quad (1.51)$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^{3N} \dot{Q}_\alpha^2 \quad (1.52)$$

として表すことができる。さらに、ポテンシャルエネルギーの表式 (1.4) は、座標 \mathbf{q} と式 (1.19) で定義した行列 \mathbf{C} を用いることで

$$V = \frac{1}{2} {}^t \mathbf{q} \mathbf{C} \mathbf{q} \quad (1.53)$$

となる。式 (1.46) の関係を用いて整理すると

$$V = \frac{1}{2} {}^t (\mathbf{L} \mathbf{Q}) \mathbf{C} (\mathbf{L} \mathbf{Q}) \quad (1.54)$$

$$= \frac{1}{2} {}^t \mathbf{Q} ({}^t \mathbf{L} \mathbf{C} \mathbf{L}) \mathbf{Q} \quad (1.55)$$

$$= \frac{1}{2} {}^t \mathbf{Q} \boldsymbol{\Omega} \mathbf{Q} \quad (1.56)$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^{3N} \omega_{\alpha}^2 Q_{\alpha}^2 \quad (1.57)$$

となる。式 (1.51) と (1.56) のように、基準座標 \mathbf{Q} を用いることで、運動エネルギー T と位置エネルギー V を交差項のない正確な 2 次形式で表すことができる。つまり、直交座標から基準座標への変換 (1.47) は、運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの 2 次形式を同時に対角化する操作である。

1.9 運動方程式の基準座標表示

基準座標は定義 (1.43) から明らかのように

$$\sum_{\alpha=1}^{3N} \ddot{Q}_{\alpha} + \omega_{\alpha}^2 Q_{\alpha} = 0 \quad (1.58)$$

の関係を満たす。したがって、基準座標を用いた場合、運動方程式は $3N$ 個の互いに独立な線形方程式として表すことができる。

第 2 章

振動状態の量子化と生成消滅演算子

本章では、振動状態の量子化に取り組もう。前章で導入した基準座標を用いると、多原子分子の場合でも、振動状態の量子化は著しく簡単になり、各基準振動モードの量子力学的状態は、調和振動子の固有関数として表される。さらに、調和振動子の固有関数の性質を利用することで、生成消滅演算子を導入できる。生成消滅演算子を用いると、次章以降で必要となるハミルトニアン of 行列要素の計算が劇的に簡単になる。

2.1 振動状態の量子化

2.1.1 量子化の手続き

式 (1.52) と (1.57) を用いると、分子振動についての古典力学的なハミルトニアン $H = T + V$ は

$$H = \sum_{\alpha=1}^{3N-D} \frac{1}{2} \left(\dot{Q}_{\alpha}^2 + \omega_{\alpha}^2 Q_{\alpha}^2 \right) \quad (2.1)$$

$$= \sum_{\alpha=1}^{3N-D} H_{\alpha} \quad (2.2)$$

として、固有値が $\omega_{\alpha}^2 \neq 0$ となる $3N - D$ 個の基準振動モードに対するハミルトニアン

$$H_{\alpha} = \frac{1}{2} \left(\dot{Q}_{\alpha}^2 + \omega_{\alpha}^2 Q_{\alpha}^2 \right) \quad (2.3)$$

の和として表すことができる。ここで D は、並進・回転自由度を表し、非直線分子では $D = 6$ 、直線分子では $D = 5$ である。この場合、基準座標 Q_{α} に共役な運動量は

$$P_{\alpha} = \frac{\partial T}{\partial \dot{Q}_{\alpha}} = \frac{\partial}{\partial \dot{Q}} \left(\frac{1}{2} \dot{Q}_{\alpha}^2 \right) = \dot{Q}_{\alpha} \quad (2.4)$$

となる。したがって、必要となる量子化の手続きは、座標演算子と運動量演算子について

$$Q_{\alpha} \rightarrow Q_{\alpha}, \quad P_{\alpha} = \dot{Q}_{\alpha} \rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial Q_{\alpha}} \quad (2.5)$$

である。

2.1.2 各基準振動モードの量子化

基準振動モード α の古典的なハミルトニアン (2.3) について、量子化の手続き (2.5) を用いると、量子力学的なハミルトン演算子

$$\mathbf{H}_\alpha = \frac{1}{2} \left(-\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial Q_\alpha^2} + \omega_\alpha^2 Q_\alpha^2 \right) \quad (2.6)$$

を得る。ここで Q_α について、振動数 ω_α に関する重み付けをした座標

$$\xi_\alpha = \sqrt{\frac{\omega_\alpha}{\hbar}} Q_\alpha \quad (2.7)$$

を導入する。定義から、この新しい座標は無次元量となる。 ξ_α を用いて式 (2.6) を書き直すと

$$\mathbf{H}_\alpha = \frac{1}{2} \hbar \omega_\alpha \left(-\frac{\partial^2}{\partial \xi_\alpha^2} + \xi_\alpha^2 \right) \quad (2.8)$$

となる。このハミルトン演算子 (2.8) を用いた場合、シュレディンガー方程式は、量子数 n に対する固有関数 $\phi_n^{(\alpha)}(\xi_\alpha)$ と固有エネルギー $E_n^{(\alpha)}$ を用いて

$$\mathbf{H}_\alpha \phi_n^{(\alpha)}(\xi_\alpha) = E_n^{(\alpha)} \phi_n^{(\alpha)}(\xi_\alpha) \quad (2.9)$$

と表される。上式 (2.9) は 1 次元調和振動子のシュレディンガー方程式であり、固有関数としてエルミート・ガウス型関数

$$\phi_n^{(\alpha)}(\xi_\alpha) = N_n^{(\alpha)} \mathcal{H}_n^{(\alpha)}(\xi_\alpha) \exp\left(-\frac{1}{2}\xi_\alpha^2\right) \quad (2.10)$$

を考える。ここで、定数 $N_n^{(\alpha)}$ は規格化定数

$$N_n^{(\alpha)} = \left(\frac{\omega_\alpha}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{4}} \left(\frac{1}{2^n n!}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.11)$$

である。 $\mathcal{H}_v(\xi_\alpha)$ は ξ_α に関する n 次のエルミート多項式

$$\mathcal{H}_n^{(\alpha)}(\xi_\alpha) = (-1)^n \exp(\xi_\alpha^2) \frac{\partial^n}{\partial \xi_\alpha^n} \exp(-\xi_\alpha^2) \quad (2.12)$$

を表す。このとき、固有関数 $\phi_n^{(\alpha)}(\xi_\alpha)$ は、規格直交関係

$$\int_{-\infty}^{\infty} \phi_m^{(\alpha)}(\xi_\alpha) \phi_n^{(\alpha)}(\xi_\alpha) d\xi_\alpha = \delta_{mn} \quad (2.13)$$

を満たす。また、この場合、固有エネルギーは

$$E_n^{(\alpha)} = \hbar \omega_\alpha \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (2.14)$$

となる。上式 (2.14) の結果は、次節で生成消滅演算子を導入した後に確認する。

2.1.3 系全体の量子化

系全体のハミルトニアン (2.2) は, 各基準振動モードのハミルトニアンの和

$$\mathbf{H} = \sum_{\alpha=1}^{3N-D} \mathbf{H}_{\alpha} \quad (2.15)$$

として書ける. 量子数の組み合わせ

$$\mathbf{n} = (n_1, \dots, n_{\alpha}, \dots, n_{3N-D}) \quad (2.16)$$

に対する固有関数 $\Psi_{\mathbf{n}}$ と固有エネルギー $E_{\mathbf{n}}$ を用いた場合, シュレディンガー方程式は

$$\mathbf{H}\Psi_{\mathbf{n}} = E_{\mathbf{n}}\Psi_{\mathbf{n}} \quad (2.17)$$

と表せる. この場合, 固有関数 $\Psi_{\mathbf{n}}$ は各基準振動モードの固有関数 $\phi_n^{(\alpha)}(\xi_{\alpha})$ の積

$$\Psi_{\mathbf{n}}(\{\xi_{\alpha}\}) = \phi_{n_1}^{(1)}(\xi_1) \cdots \phi_{n_{\alpha}}^{(\alpha)}(\xi_{\alpha}) \cdots \phi_{n_{3N-D}}^{(3N-D)}(\xi_{3N-D}) = \prod_{\alpha=1}^{3N-D} \phi_{n_{\alpha}}^{(\alpha)}(\xi_{\alpha}) \quad (2.18)$$

になる. 対応する固有エネルギーは

$$E_{\mathbf{n}} = E_{n_1}^{(1)} + \cdots + E_{n_{\alpha}}^{(\alpha)} + \cdots + E_{n_{3N-D}}^{(3N-D)} = \sum_{\alpha=1}^{3N-D} E_{n_{\alpha}}^{(\alpha)} \quad (2.19)$$

となる. したがって, 系の全振動エネルギーは, 各基準振動モードの固有エネルギーの総和となる.

2.2 生成消滅演算子

2.2.1 ブラケット記法

式 (2.10) で導入した基準振動モード α に対する固有関数 $\phi_n^{(\alpha)}(\xi_{\alpha})$ を

$$|n\rangle = \phi_n^{(\alpha)}(\xi_{\alpha}) = N_n^{(\alpha)} \mathcal{H}_n^{(\alpha)}(\xi_{\alpha}) \exp\left(-\frac{1}{2}\xi_{\alpha}^2\right) \quad (2.20)$$

と表す. ここで $|\dots\rangle$ はディラックのブラケット記法を表す. $|n\rangle$ を固有ケット, $\langle n|$ を固有ブラと呼ぶ. ブラケットの中に量子数のみを記す方法を数表示と呼ぶ. ブラケット記法を用いると, 規格直交関係は

$$\langle m|n\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \phi_m^{*(\alpha)}(\xi_{\alpha}) \phi_n^{(\alpha)}(\xi_{\alpha}) d\xi_{\alpha} = \delta_{mn} \quad (2.21)$$

と書ける. また, 調和振動子の固有関数系は, 閉包関係

$$\sum_{n=1}^{\infty} |n\rangle \langle n| = \sum_{n=1}^{\infty} \phi_n^{(\alpha)}(\xi_{\alpha}) \phi_n^{*(\alpha)}(\xi_{\alpha}) = 1 \quad (2.22)$$

を満たす. 物理量を表す一般的な演算子 \mathbf{A} が与えられたとき, 対応する期待値は

$$\langle m|\mathbf{A}|n\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \phi_m^{*(\alpha)}(\xi_{\alpha}) \mathbf{A} \phi_n^{(\alpha)}(\xi_{\alpha}) d\xi_{\alpha} \quad (2.23)$$

として計算する.

2.2.2 調和振動子の固有関数の性質

調和振動子の固有関数を含むエルミート多項式は、漸化式

$$\mathcal{H}_{n+1}^{(\alpha)}(\xi_\alpha) = 2\xi_\alpha \mathcal{H}_n^{(\alpha)}(\xi_\alpha) - 2n \mathcal{H}_{n-1}^{(\alpha)}(\xi_\alpha) \quad (2.24)$$

を満たす。この関係を用いると

$$\xi_\alpha |n\rangle = N_n^{(\alpha)} \left[\xi_\alpha \mathcal{H}_n^{(\alpha)}(\xi_\alpha) \right] \exp\left(-\frac{1}{2}\xi_\alpha^2\right) \quad (2.25)$$

$$= \sqrt{\frac{n}{2}} |n-1\rangle + \sqrt{\frac{n+1}{2}} |n+1\rangle \quad (2.26)$$

となる。つまり、この場合、座標 ξ_α は演算子として働き、固有ケット $|n\rangle$ の量子数を増減する作用を持つ。さらに、エルミート演算子の座標微分は

$$\frac{\partial \mathcal{H}_n^{(\alpha)}}{\partial \xi_\alpha} = (-1)^n e^{\xi_\alpha^2} \frac{\partial^{n+1} e^{-\xi_\alpha^2}}{\partial \xi_\alpha^{n+1}} + (-1)^n (2\xi_\alpha) e^{\xi_\alpha^2} \frac{\partial^n e^{-\xi_\alpha^2}}{\partial \xi_\alpha^n} \quad (2.27)$$

$$= 2n \mathcal{H}_{n-1}^{(\alpha)}(\xi_\alpha) \quad (2.28)$$

となる。この関係を用いると

$$\frac{\partial}{\partial \xi_\alpha} |n\rangle = N_n^{(\alpha)} \left[\frac{\partial}{\partial \xi_\alpha} \mathcal{H}_n^{(\alpha)}(\xi_\alpha) \right] \exp\left(-\frac{1}{2}\xi_\alpha^2\right) + N_n^{(\alpha)} \mathcal{H}_n^{(\alpha)}(\xi_\alpha) \left[\frac{\partial}{\partial \xi_\alpha} \exp\left(-\frac{1}{2}\xi_\alpha^2\right) \right] \quad (2.29)$$

$$= \sqrt{\frac{n}{2}} |n-1\rangle - \sqrt{\frac{n+1}{2}} |n+1\rangle \quad (2.30)$$

となる。つまり、この場合、微分 $\frac{\partial}{\partial \xi}$ も演算子として働き、固有ケット $|n\rangle$ の量子数を増減する作用を持つ。式 (2.26) と (2.30) をまとめると

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \left(\xi_\alpha + \frac{\partial}{\partial \xi_\alpha} \right) |n\rangle = \sqrt{n} |n-1\rangle \quad (2.31)$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \left(\xi_\alpha - \frac{\partial}{\partial \xi_\alpha} \right) |n\rangle = \sqrt{n+1} |n+1\rangle \quad (2.32)$$

の関係を得る。

2.2.3 生成演算子と消滅演算子

式 (2.31) と (2.32) の左辺に現れた演算子をまとめて

$$\mathbf{a} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\xi_\alpha + \frac{\partial}{\partial \xi_\alpha} \right) \quad (2.33)$$

$$\mathbf{a}^* = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\xi_\alpha - \frac{\partial}{\partial \xi_\alpha} \right) \quad (2.34)$$

と書く。この新しい演算子を固有ケットに作用させると

$$\mathbf{a} |n\rangle = \sqrt{n} |n-1\rangle \quad (2.35)$$

$$\mathbf{a}^* |n\rangle = \sqrt{n+1} |n+1\rangle \quad (2.36)$$

となる。 \mathbf{a} は量子数を 1 つだけ減らす作用を持つので消滅演算子、 \mathbf{a}^* は量子数を 1 つだけ増やす作用を持つので生成演算子と呼ぶ。

2.2.4 数演算子

生成演算子と消滅演算子の積 $\mathbf{a}^*\mathbf{a}$ を固有ケットに作用させると

$$\mathbf{a}^*\mathbf{a} |n\rangle = n |n\rangle \quad (2.37)$$

である。したがって、 $\mathbf{a}^*\mathbf{a}$ は量子数を表す作用を持つので数演算子と呼ぶ。式 (2.37) の演算操作とは逆に、先に生成演算子を固有ケットに作用させてから、後で消滅演算子を作用させると

$$\mathbf{a}\mathbf{a}^* |n\rangle = (n+1) |n\rangle \quad (2.38)$$

となる。式 (2.37) と (2.38) の関係を用いると、生成演算子と消滅演算子の間に成り立つ交換関係

$$\mathbf{a}\mathbf{a}^* - \mathbf{a}^*\mathbf{a} = [\mathbf{a}, \mathbf{a}^*] = 1 \quad (2.39)$$

が導かれる。

2.2.5 エネルギー期待値

数演算子 $\mathbf{a}\mathbf{a}^*$ について、生成消滅演算子の定義 (2.33) と (2.34) に戻して展開すると

$$\mathbf{a}^*\mathbf{a} = \frac{1}{2} \left(\xi_\alpha - \frac{\partial}{\partial \xi_\alpha} \right) \left(\xi_\alpha + \frac{\partial}{\partial \xi_\alpha} \right) \quad (2.40)$$

$$= \frac{1}{2} \left(\xi_\alpha^2 + \xi_\alpha \frac{\partial}{\partial \xi_\alpha} - \frac{\partial}{\partial \xi_\alpha} \xi_\alpha - \frac{\partial^2}{\partial \xi_\alpha^2} \right) \quad (2.41)$$

となる。式 (2.41) は幾つかの微分演算を含むが、その一部は、一般的な関数 $\mathcal{F}(\xi_\alpha)$ に対して、常に

$$\left(\xi_\alpha \frac{\partial}{\partial \xi_\alpha} - \frac{\partial}{\partial \xi_\alpha} \xi_\alpha \right) \mathcal{F} = -\mathcal{F} \quad (2.42)$$

となる。この関係から、式 (2.41) の一部を

$$\xi_\alpha \frac{\partial}{\partial \xi_\alpha} - \frac{\partial}{\partial \xi_\alpha} \xi_\alpha = -1 \quad (2.43)$$

と置き換える。その結果、数演算子は

$$\mathbf{a}^*\mathbf{a} = \frac{1}{2} \left(-\frac{\partial^2}{\partial \xi_\alpha^2} + \xi_\alpha^2 \right) - \frac{1}{2} \quad (2.44)$$

と書ける。式 (2.8) のハミルトニアンを出発点にした場合、式 (2.44) から、数演算子を用いて

$$\mathbf{H}_\alpha = \frac{1}{2} \hbar \omega_\alpha \left(-\frac{\partial^2}{\partial \xi_\alpha^2} + \xi_\alpha^2 \right) \quad (2.45)$$

$$= \hbar \omega_\alpha \left(\mathbf{a}^*\mathbf{a} + \frac{1}{2} \right) \quad (2.46)$$

と表すことができる。この場合、エネルギー期待値は

$$\langle \mathbf{H}_\alpha \rangle = \langle n | \mathbf{H}_\alpha | n \rangle = \hbar\omega_\alpha \left(\langle n | \mathbf{a}^* \mathbf{a} | n \rangle + \frac{1}{2} \right) \quad (2.47)$$

$$= \hbar\omega_\alpha \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (2.48)$$

となる。上式 (2.48) は、式 (2.14) の結果に対応する。

2.2.6 複数の基準振動モードを扱う場合

複数の基準振動モードを扱う場合

$$|\{m\}_\alpha \{n\}_\beta\rangle = |\{m\}_\alpha\rangle |\{n\}_\beta\rangle = \phi_m^{(\alpha)}(\xi_\alpha) \phi_n^{(\beta)}(\xi_\beta) \quad (2.49)$$

のように記すことで、各基準振動モードの固有関数を区別する。生成消滅演算子についても

$$[\mathbf{a}_\alpha, \mathbf{a}_\beta^*] = \delta_{\alpha\beta} \quad \text{and} \quad [\mathbf{a}_\alpha, \mathbf{a}_\beta] = 0 \quad \text{and} \quad [\mathbf{a}_\alpha^*, \mathbf{a}_\beta^*] = 0 \quad (2.50)$$

を導入する。この場合、生成消滅演算子は、対応する固有関数のみに作用する。例えば

$$\mathbf{a}_\alpha^* \mathbf{a}_\alpha |\{m\}_\alpha \{n\}_\beta\rangle = m |\{m\}_\alpha \{n\}_\beta\rangle \quad (2.51)$$

$$\mathbf{a}_\beta^* \mathbf{a}_\beta |\{m\}_\alpha \{n\}_\beta\rangle = n |\{m\}_\alpha \{n\}_\beta\rangle \quad (2.52)$$

となる。

2.2.7 生成消滅演算子の基本ルール

生成消滅演算子の基本ルールをまとめると次のようになる。

$$\mathbf{a} |n\rangle = \sqrt{n} |n-1\rangle \quad (2.53)$$

$$\langle n | \mathbf{a}^* = \sqrt{n} \langle n-1 | \quad (2.54)$$

$$\mathbf{a} |0\rangle = \langle 0 | \mathbf{a}^* = 0 \quad (2.55)$$

$$\mathbf{a}^* |n\rangle = \sqrt{n+1} |n+1\rangle \quad (2.56)$$

$$\langle n | \mathbf{a} = \sqrt{n+1} \langle n+1 | \quad (2.57)$$

$$\mathbf{a}^* \mathbf{a} |n\rangle = \langle n | \mathbf{a}^* \mathbf{a} = n |n\rangle \quad (2.58)$$

$$\mathbf{a} \mathbf{a}^* |n\rangle = \langle n | \mathbf{a} \mathbf{a}^* = (n+1) |n\rangle \quad (2.59)$$

$$[\mathbf{a}, \mathbf{a}^*] = \mathbf{a} \mathbf{a}^* - \mathbf{a}^* \mathbf{a} = 1 \quad (2.60)$$

2.3 生成消滅演算子表示の具体例

量子化した調和振動子について、生成消滅演算子の基本ルールを用いて、物理量演算子の期待値や行列要素を計算することで、幾つかの物理関係式が成り立つことを確かめてみよう。

2.3.1 不確定性関係

まずはじめに、ハイゼンベルグの不確定性関係

$$\Delta Q \Delta P \geq \frac{\hbar}{2} \quad (2.61)$$

を調べてみる。ここで ΔQ と ΔP は位置と運動量の期待値の標準偏差

$$\Delta Q = \sqrt{\langle n | Q^2 | n \rangle - \langle n | Q | n \rangle^2} \quad (2.62)$$

$$\Delta P = \sqrt{\langle n | P^2 | n \rangle - \langle n | P | n \rangle^2} \quad (2.63)$$

を表す。調和振動子のハミルトニアンを基準座標系 $\{Q\}$ で表した場合

$$\mathbf{H} = \mathbf{T} + \mathbf{V} = \frac{1}{2} (\mathbf{P}^2 + \omega^2 \mathbf{Q}^2) \quad (2.64)$$

となる。上式のハミルトニアンと、式 (2.7) で定義した無次元量の座標系 $\{\xi\}$ で表すハミルトニアン (2.8) を比較すると、座標演算子 \mathbf{Q} と運動量演算子 \mathbf{P} はそれぞれ

$$\mathbf{Q} = \sqrt{\frac{\hbar}{\omega}} \xi = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega}} (\mathbf{a}^* + \mathbf{a}) \quad (2.65)$$

$$\mathbf{P} = i\sqrt{\hbar\omega} \frac{d}{d\xi} = i\sqrt{\frac{\hbar\omega}{2}} (\mathbf{a}^* - \mathbf{a}) \quad (2.66)$$

となり、生成消滅演算子を用いて表すことができる。この場合、 \mathbf{Q} と \mathbf{P} の交換関係は

$$[\mathbf{Q}, \mathbf{P}] = \frac{i\hbar}{2} (\mathbf{a}^* \mathbf{a}^* + \mathbf{a} \mathbf{a}^* - \mathbf{a}^* \mathbf{a} + \mathbf{a} \mathbf{a}) - \frac{i\hbar}{2} (\mathbf{a}^* \mathbf{a}^* - \mathbf{a} \mathbf{a}^* + \mathbf{a}^* \mathbf{a} + \mathbf{a} \mathbf{a}) \quad (2.67)$$

$$= i\hbar (\mathbf{a} \mathbf{a}^* - \mathbf{a}^* \mathbf{a}) \quad (2.68)$$

$$= i\hbar \quad (2.69)$$

となる。以上の準備を済ませてから、不確定性関係を導く手続きに戻る。

■ 標準偏差 ΔQ を求めるには、 \mathbf{Q} と \mathbf{Q}^2 の期待値を調べる必要がある。 \mathbf{Q} の期待値を調べてみると

$$\langle n | \mathbf{Q} | n \rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega}} \langle n | (\mathbf{a}^* + \mathbf{a}) | n \rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega}} (\sqrt{n+1} \langle n | n+1 \rangle + \sqrt{n} \langle n | n-1 \rangle) \quad (2.70)$$

$$= 0 \quad (2.71)$$

であることが分かる。次に、座標演算子の 2 乗 \mathbf{Q}^2 に対する期待値は

$$\langle n | \mathbf{Q}^2 | n \rangle = \frac{\hbar}{2\omega} \langle n | (\mathbf{a}^* + \mathbf{a})^2 | n \rangle \quad (2.72)$$

として計算できる。右辺に現れる生成消滅演算子を含んだ 2 乗の部分を展開すると

$$(\mathbf{a}^* + \mathbf{a})^2 = \mathbf{a}^* \mathbf{a}^* + \mathbf{a} \mathbf{a} + \mathbf{a}^* \mathbf{a} + \mathbf{a} \mathbf{a}^* \quad (2.73)$$

$$= \mathbf{a}^* \mathbf{a}^* + \mathbf{a} \mathbf{a} + 2\mathbf{a}^* \mathbf{a} + 1 \quad (2.74)$$

になる。各項を個別にブラ・ケットで挟み、計算すると

$$\langle n | \mathbf{a}^* \mathbf{a}^* | n \rangle = \sqrt{(n+1)(n+2)} \langle n | n+2 \rangle = 0 \quad (2.75)$$

$$\langle n | \mathbf{a}^* \mathbf{a} | n \rangle = n \langle n | n \rangle = n \quad (2.76)$$

$$\langle n | \mathbf{a} \mathbf{a} | n \rangle = \sqrt{n(n-1)} \langle n | n-2 \rangle = 0 \quad (2.77)$$

を得る。これらの結果を整理すると、 \mathbf{Q}^2 の期待値は

$$\langle n | \mathbf{Q}^2 | n \rangle = \frac{\hbar}{2\omega} (2n+1) \quad (2.78)$$

となる。式 (2.71) と (2.78) の計算結果を用いることで、位置についての標準偏差

$$\Delta \mathbf{Q} = \sqrt{\langle n | \mathbf{Q}^2 | n \rangle - \langle n | \mathbf{Q} | n \rangle^2} = \sqrt{\frac{\hbar}{\omega} \sqrt{n + \frac{1}{2}}} \quad (2.79)$$

が求まる。

■ 同様に標準偏差 $\Delta \mathbf{P}$ を \mathbf{P} と \mathbf{P}^2 の期待値から計算する。運動量演算子 \mathbf{P} の期待値は

$$\langle n | \mathbf{P} | n \rangle = i \sqrt{\frac{\hbar\omega}{2}} \langle n | (\mathbf{a}^* - \mathbf{a}) | n \rangle = 0 \quad (2.80)$$

となる。運動量演算子の 2 乗 \mathbf{P}^2 の期待値は

$$\langle n | \mathbf{P}^2 | n \rangle = -\frac{\hbar\omega}{2} \langle n | (\mathbf{a}^* - \mathbf{a})^2 | n \rangle \quad (2.81)$$

として計算できる。右辺の 2 乗部分は、展開すると

$$(\mathbf{a}^* - \mathbf{a})^2 = \mathbf{a}^* \mathbf{a}^* + \mathbf{a} \mathbf{a} - \mathbf{a}^* \mathbf{a} - \mathbf{a} \mathbf{a}^* \quad (2.82)$$

$$= \mathbf{a}^* \mathbf{a}^* + \mathbf{a} \mathbf{a} - 2\mathbf{a}^* \mathbf{a} - 1 \quad (2.83)$$

となる。式 (2.75) ~ (2.77) の結果を用いると、 \mathbf{P}^2 の期待値は

$$\langle n | \mathbf{P}^2 | n \rangle = \frac{\hbar\omega}{2} (2n+1) \quad (2.84)$$

となる。式 (2.80) と (2.84) の計算結果を用いることで、運動量についての標準偏差

$$\Delta \mathbf{P} = \sqrt{\langle n | \mathbf{P}^2 | n \rangle - \langle n | \mathbf{P} | n \rangle^2} = \sqrt{\hbar\omega} \sqrt{n + \frac{1}{2}} \quad (2.85)$$

が求まる。したがって、 \mathbf{Q} の標準偏差 (2.79) と \mathbf{P} の標準偏差 (2.85) の積は

$$\Delta \mathbf{Q} \Delta \mathbf{P} = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \quad (2.86)$$

である。この結果は、ハイゼンベルグの不確定性関係

$$\Delta \mathbf{Q} \Delta \mathbf{P} \geq \frac{\hbar}{2} \quad (2.87)$$

を満たす。基底状態 $n=0$ では、最小の不確定性 $\frac{\hbar}{2}$ となる。

2.3.2 ビリアル定理

次に、ビリアル定理が成り立つことを確かめる。運動エネルギーの期待値は、式 (2.84) を用いて

$$\langle \mathbf{T} \rangle = \frac{1}{2} \langle n | \mathbf{P}^2 | n \rangle \quad (2.88)$$

$$= \frac{1}{2} \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (2.89)$$

となる。ポテンシャルエネルギーの期待値は、式 (2.78) を用いて

$$\langle \mathbf{V} \rangle = \frac{1}{2} \omega^2 \langle n | \mathbf{Q}^2 | n \rangle \quad (2.90)$$

$$= \frac{1}{2} \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (2.91)$$

となる。したがって、 $\langle \mathbf{T} \rangle$ と $\langle \mathbf{V} \rangle$ はどちらも、全エネルギーの期待値

$$\langle \mathbf{H} \rangle = \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (2.92)$$

の半分に等しい。以上の関係をまとめると、調和振動子について、ビリアル定理

$$\langle \mathbf{T} \rangle = \langle \mathbf{V} \rangle = \frac{1}{2} \langle \mathbf{H} \rangle \quad (2.93)$$

が成り立つ。

2.3.3 赤外吸収の選択則

分子が赤外領域の光を吸収・放射することによって、振動状態が $|n\rangle$ から $|m\rangle$ に光学遷移する場合を考える。この場合、光学遷移の選択則は、双極子演算子の行列要素の 2 乗

$$W \propto |\langle m | \hat{\boldsymbol{\mu}} | n \rangle|^2 \quad (2.94)$$

に比例する。双極子演算子を平衡位置 $\mathbf{Q} = 0$ のまわりで座標 \mathbf{Q} について展開すると

$$\hat{\boldsymbol{\mu}} = \hat{\boldsymbol{\mu}}(\mathbf{Q}) = \mu(0) + \left\{ \frac{\partial \hat{\boldsymbol{\mu}}}{\partial \mathbf{Q}} \right\}_e \mathbf{Q} \quad (2.95)$$

となる。ここで $\mu(0)$ は平衡位置の双極子モーメントに対応するスカラー量である。右辺第 2 項の偏微分は、電子状態のみに作用する。したがって、あらかじめ電子状態の固有関数 $|\Psi_{\text{elec}}\rangle$ で挟んで、対応する期待値

$$\mu^\circ = \langle \Psi_{\text{elec}} | \left\{ \frac{\partial \hat{\boldsymbol{\mu}}}{\partial \mathbf{Q}} \right\}_e | \Psi_{\text{elec}} \rangle \quad (2.96)$$

を求めておく。振動状態のみを考える場合、 μ° はスカラー量として扱う。この μ° が値を持つか否かは分子の形に依存する。例えば、等核 2 原子分子の場合、常に $\mu^\circ = 0$ となる。一方、異核 2 原子分子は $\mu^\circ \neq 0$ となる。双極子演算子の行列要素は

$$\langle m | \hat{\boldsymbol{\mu}} | n \rangle = \mu(0) \langle m | n \rangle + \mu^\circ \langle m | \mathbf{Q} | n \rangle \quad (2.97)$$

$$= \mu(0) \delta_{mn} + \mu^\circ \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega}} \langle m | (\mathbf{a}^* + \mathbf{a}) | n \rangle \quad (2.98)$$

$$= \mu^\circ \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega}} \langle m | (\mathbf{a}^* + \mathbf{a}) | n \rangle \quad \text{with } m \neq n \quad (2.99)$$

になる。したがって、 $\mu^\circ \neq 0$ の場合、光学遷移が起こるか否かは $\langle m | (\mathbf{a}^* + \mathbf{a}) | n \rangle$ の演算結果に依存する。

■ ここで、双極子演算子を生成消滅演算子を含まない表式に書き換えておく。まず、2つの項

$$\hat{\boldsymbol{\mu}} = \boldsymbol{\mu} + \boldsymbol{\mu}^* \quad (2.100)$$

に分ける。各項は

$$\boldsymbol{\mu} = \mu^\circ \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega}} \mathbf{a}^* \quad \text{and} \quad \boldsymbol{\mu}^* = \mu^\circ \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega}} \mathbf{a} \quad (2.101)$$

となる。閉包関係 (2.22) を用いると

$$\boldsymbol{\mu} = \mu^\circ \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega}} \sum_k \mathbf{a}^* |k\rangle \langle k| \quad (2.102)$$

$$= \mu^\circ \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega}} \sum_k \sqrt{k+1} |k+1\rangle \langle k| \quad (2.103)$$

$$\boldsymbol{\mu}^* = \mu^\circ \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega}} \sum_k |k\rangle \langle k| \mathbf{a} \quad (2.104)$$

$$= \mu^\circ \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega}} \sum_k \sqrt{k+1} |k\rangle \langle k+1| \quad (2.105)$$

と表される。特に、 $k=0$ として整理すると

$$\boldsymbol{\mu} = \mu^\circ \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega}} |1\rangle \langle 0| \quad \text{and} \quad \boldsymbol{\mu}^* = \mu^\circ \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega}} |0\rangle \langle 1| \quad (2.106)$$

となる。したがって、 $\boldsymbol{\mu}$ は吸収過程 $|n\rangle \rightarrow |n+1\rangle$ 、 $\boldsymbol{\mu}^*$ は放射過程 $|n+1\rangle \rightarrow |n\rangle$ を記述する演算子である。それぞれに対する行列要素は

$$\langle m|\boldsymbol{\mu}|n\rangle = \mu^\circ \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega}} (n+1) \delta_{m,n+1} \quad (2.107)$$

$$\langle m|\boldsymbol{\mu}^*|n\rangle = \mu^\circ \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega}} n \delta_{m,n-1} \quad (2.108)$$

となる。

■ 以上のことから、調和振動子の場合、光学遷移の確率は

$$W \propto (\mu^\circ)^2 \delta_{m,n\pm 1} \quad (2.109)$$

となる。赤外吸収の場合

$$|0\rangle \rightarrow |1\rangle \quad |1\rangle \rightarrow |2\rangle \quad |2\rangle \rightarrow |3\rangle \quad (2.110)$$

のように、振動状態 $|n\rangle$ から $|n+1\rangle$ への光学遷移のみが許容であることが分かる。

第 3 章

分子振動の非調和的振る舞い

前章まで、ポテンシャルエネルギー関数を座標変位の 2 次で打ち切る調和近似のもとに分子振動を扱った。ポテンシャルの 3 次以上の高次項を非調和項と呼ぶ。非調和項を考慮に入れると、弱くはあるが、調和近似の場合と本質的に異なる特徴が現れる。本章では、非調和振動の簡単なモデルを導入して、分子振動の非調和的振る舞いについて、生成消滅演算子表示を使った手計算を進めながら、少し丁寧に調べてみよう。

3.1 非調和振動モデル

例えば、3 原子分子系のポテンシャルエネルギーを平衡位置のまわりで基準座標について展開すると

$$V(Q_\alpha, Q_\beta, Q_\gamma) = \frac{1}{2} \{ \omega_\alpha^2 Q_\alpha^2 + \omega_\beta^2 Q_\beta^2 + \omega_\gamma^2 Q_\gamma^2 \} + \frac{1}{6} \{ f_{\alpha\alpha\alpha} Q_\alpha^3 + f_{\beta\beta\beta} Q_\beta^3 + f_{\gamma\gamma\gamma} Q_\gamma^3 \} \\ + \frac{1}{6} \{ f_{\alpha\alpha\beta} Q_\alpha^2 Q_\beta + f_{\beta\beta\gamma} Q_\beta^2 Q_\gamma + f_{\alpha\beta\beta} Q_\alpha Q_\beta^2 + f_{\beta\gamma\gamma} Q_\beta Q_\gamma^2 + \dots \} + \dots \quad (3.1)$$

となる。添え字のギリシア文字 $\alpha, \beta, \gamma, \theta$ は、基準振動のモードを区別するインデックスである。

■ 3 次以上の展開で現れる非調和項としては、 Q_α^3 のように同一振動モード内の非調和性をもたらす項と、 $Q_\alpha^2 Q_\beta$ のように異なる振動モード間の相互作用をもたらす項がある。 Q_α^3 の寄与を考慮すると、調和近似からのエネルギー準位のシフトなどが起こる。 $Q_\alpha^2 Q_\beta$ の寄与が著しい場合、分子振動は独立な振動子の集まりとは見なせなくなり、振動状態間の共鳴現象が現れる。

3.1.1 モデルハミルトニアン

本節では、同一振動モード内の 3 次および 4 次の非調和項 Q^3 と Q^4 によって、エネルギー準位の非調和シフトが起こる様子を観察しよう。調和振動子のハミルトニアン

$$\mathbf{H}^\circ = \frac{1}{2} (\mathbf{P}^2 + \omega^2 \mathbf{Q}^2) \quad (3.2)$$

を零次として、3 次および 4 次の非調和項

$$\mathbf{H}' = \Lambda_c \mathbf{Q}^3 + \Lambda_q \mathbf{Q}^4 \quad (3.3)$$

を加えた非調和振動のモデルハミルトニアン

$$\mathbf{H}_{\text{AH}} = \mathbf{H}^\circ + \mathbf{H}' \quad (3.4)$$

$$= \frac{1}{2} (\mathbf{P}^2 + \omega^2 \mathbf{Q}^2) + \Lambda_c \mathbf{Q}^3 + \Lambda_q \mathbf{Q}^4 \quad (3.5)$$

を考える. Λ_c および Λ_q はポテンシャルエネルギー関数の 3 次および 4 次の展開係数である. $\Lambda_c < 0$ かつ $\Lambda_q < 0$ とする. 座標演算子 \mathbf{Q} と運動量演算子 \mathbf{P} は, 生成消滅演算子を用いて

$$\mathbf{Q} = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega}}(\mathbf{a}^* + \mathbf{a}) \quad \text{and} \quad \mathbf{P} = i\sqrt{\frac{\hbar\omega}{2}}(\mathbf{a}^* - \mathbf{a}) \quad \text{with} \quad [\mathbf{a}, \mathbf{a}^*] = 1 \quad (3.6)$$

と表す. この場合, モデルハミルトニアン (3.5) は

$$\mathbf{H}_{\text{AH}} = \left\{ (\mathbf{a}^* \mathbf{a} + \frac{1}{2}) + \lambda_c (\mathbf{a}^* + \mathbf{a})^3 + \lambda_q (\mathbf{a}^* + \mathbf{a})^4 \right\} \hbar\omega \quad (3.7)$$

と書き直すことができる. ここで λ_c と λ_q は生成消滅演算子表示での非調和係数であり

$$\lambda_c = \frac{\Lambda_c}{\hbar\omega} \left(\frac{\hbar}{2\omega} \right)^{\frac{3}{2}} < 0 \quad \text{and} \quad \lambda_q = \frac{\Lambda_q}{\hbar\omega} \left(\frac{\hbar}{2\omega} \right)^2 < 0 \quad (3.8)$$

となる. 以下, 非調和項 \mathbf{H}' を摂動として扱い, 摂動法を用いて, 振動状態のエネルギー準位が変化の様子を解析する. そのための準備として, 次に, ハミルトニアンの行列要素を求めておく.

3.1.2 行列要素

調和振動子の固有関数を基底系に用いると, ハミルトニアン (3.5) の行列要素は

$$\langle m | \mathbf{H}_{\text{AH}} | n \rangle = \hbar\omega \left\{ (n + \frac{1}{2}) \delta_{mn} + \lambda_c \langle m | (\mathbf{a}^* + \mathbf{a})^3 | n \rangle + \lambda_q \langle m | (\mathbf{a}^* + \mathbf{a})^4 | n \rangle \right\} \quad (3.9)$$

となる.

■ ここで 3 次の摂動項の中身を

$$(\mathbf{a}^* + \mathbf{a})^3 = \mathbf{a}^* \mathbf{a}^* \mathbf{a}^* + \mathbf{a}^* \mathbf{a}^* \mathbf{a} + \mathbf{a}^* \mathbf{a} \mathbf{a}^* + \mathbf{a} \mathbf{a}^* \mathbf{a}^* + \mathbf{a}^* \mathbf{a} \mathbf{a} + \mathbf{a} \mathbf{a}^* \mathbf{a} + \mathbf{a} \mathbf{a} \mathbf{a}^* + \mathbf{a} \mathbf{a} \mathbf{a} \quad (3.10)$$

に展開すると, 合計 8 個の項となる. 前章で説明した, 生成消滅演算子の基本ルールを用いて演算すると

$$\langle m | \mathbf{a}^* \mathbf{a}^* \mathbf{a}^* | n \rangle = \sqrt{(n+1)(n+2)(n+3)} \delta_{m,n+3} \quad (3.11)$$

$$\langle m | \mathbf{a}^* \mathbf{a}^* \mathbf{a} | n \rangle = \langle m | \mathbf{a}^* \mathbf{a} \mathbf{a}^* | n \rangle - \langle m | \mathbf{a}^* | n \rangle = (n+1)\sqrt{n+1} \delta_{m,n+1} - \sqrt{n+1} \delta_{m,n+1} \quad (3.12)$$

$$\langle m | \mathbf{a}^* \mathbf{a} \mathbf{a}^* | n \rangle = (n+1)\sqrt{n+1} \delta_{m,n+1} \quad (3.13)$$

$$\langle m | \mathbf{a} \mathbf{a}^* \mathbf{a}^* | n \rangle = \langle m | \mathbf{a}^* \mathbf{a} \mathbf{a}^* | n \rangle + \langle m | \mathbf{a}^* | n \rangle = (n+1)\sqrt{n+1} \delta_{m,n+1} + \sqrt{n+1} \delta_{m,n+1} \quad (3.14)$$

$$\langle m | \mathbf{a}^* \mathbf{a} \mathbf{a} | n \rangle = \langle m | \mathbf{a} \mathbf{a}^* \mathbf{a} | n \rangle - \langle m | \mathbf{a} | n \rangle = n\sqrt{n} \delta_{m,n-1} - \sqrt{n} \delta_{m,n-1} \quad (3.15)$$

$$\langle m | \mathbf{a} \mathbf{a}^* \mathbf{a} | n \rangle = n\sqrt{n} \delta_{m,n-1} \quad (3.16)$$

$$\langle m | \mathbf{a} \mathbf{a} \mathbf{a}^* | n \rangle = \langle m | \mathbf{a} \mathbf{a}^* \mathbf{a} | n \rangle + \langle m | \mathbf{a} | n \rangle = n\sqrt{n} \delta_{m,n-1} + \sqrt{n} \delta_{m,n-1} \quad (3.17)$$

$$\langle m | \mathbf{a} \mathbf{a} \mathbf{a} | n \rangle = \sqrt{n(n-1)(n-2)} \delta_{m,n-3} \quad (3.18)$$

となる. まとめると, 3 次の非調和項に関する行列要素の演算は

$$\begin{aligned} \langle m | (\mathbf{a}^* + \mathbf{a})^3 | n \rangle &= \sqrt{(n+1)(n+2)(n+3)} \delta_{m,n+3} + 3(n+1)\sqrt{n+1} \delta_{m,n+1} \\ &\quad + 3n\sqrt{n} \delta_{m,n-1} + \sqrt{n(n-1)(n-2)} \delta_{m,n-3} \end{aligned} \quad (3.19)$$

となる.

■ 同様に、4 次の摂動項を

$$(\mathbf{a}^* + \mathbf{a})^4 = \mathbf{a}^* \mathbf{a}^* \mathbf{a}^* \mathbf{a}^* + \mathbf{a}^* \mathbf{a}^* \mathbf{a}^* \mathbf{a} + \mathbf{a}^* \mathbf{a}^* \mathbf{a} \mathbf{a}^* + \mathbf{a}^* \mathbf{a} \mathbf{a}^* \mathbf{a}^* + \mathbf{a} \mathbf{a}^* \mathbf{a}^* \mathbf{a}^* + \mathbf{a}^* \mathbf{a} \mathbf{a}^* \mathbf{a} + \mathbf{a} \mathbf{a}^* \mathbf{a} \mathbf{a} + \mathbf{a} \mathbf{a} \mathbf{a}^* \mathbf{a}^* + \mathbf{a} \mathbf{a} \mathbf{a}^* \mathbf{a} + \mathbf{a}^* \mathbf{a} \mathbf{a} \mathbf{a}^* + \mathbf{a}^* \mathbf{a} \mathbf{a} \mathbf{a} + \mathbf{a} \mathbf{a} \mathbf{a} \mathbf{a}^* + \mathbf{a} \mathbf{a} \mathbf{a} \mathbf{a} \quad (3.20)$$

に展開すると、合計 16 個の項となる。各項に対応する行列要素の演算結果は

$$\langle m | \mathbf{a}^* \mathbf{a}^* \mathbf{a}^* \mathbf{a}^* | n \rangle = \sqrt{(n+1)(n+2)(n+3)(n+4)} \delta_{m,n+4} \quad (3.21)$$

$$\langle m | \mathbf{a}^* \mathbf{a}^* \mathbf{a}^* \mathbf{a} | n \rangle = n \sqrt{(n+1)(n+2)} \delta_{m,n+2} \quad (3.22)$$

$$\langle m | \mathbf{a}^* \mathbf{a}^* \mathbf{a} \mathbf{a}^* | n \rangle = (n+1) \sqrt{(n+1)(n+2)} \delta_{m,n+2} \quad (3.23)$$

$$\langle m | \mathbf{a}^* \mathbf{a} \mathbf{a}^* \mathbf{a}^* | n \rangle = (n+2) \sqrt{(n+1)(n+2)} \delta_{m,n+2} \quad (3.24)$$

$$\langle m | \mathbf{a} \mathbf{a}^* \mathbf{a}^* \mathbf{a}^* | n \rangle = (n+3) \sqrt{(n+1)(n+2)} \delta_{m,n+2} \quad (3.25)$$

$$\langle m | \mathbf{a}^* \mathbf{a}^* \mathbf{a} \mathbf{a} | n \rangle = n(n-1) \delta_{m,n} \quad (3.26)$$

$$\langle m | \mathbf{a} \mathbf{a}^* \mathbf{a}^* \mathbf{a} | n \rangle = n(n+1) \delta_{m,n} \quad (3.27)$$

$$\langle m | \mathbf{a} \mathbf{a} \mathbf{a}^* \mathbf{a}^* | n \rangle = (n+1)(n+2) \delta_{m,n} \quad (3.28)$$

$$\langle m | \mathbf{a} \mathbf{a}^* \mathbf{a} \mathbf{a}^* | n \rangle = (n+1)^2 \delta_{m,n} \quad (3.29)$$

$$\langle m | \mathbf{a}^* \mathbf{a} \mathbf{a} \mathbf{a}^* | n \rangle = n(n+1) \delta_{m,n} \quad (3.30)$$

$$\langle m | \mathbf{a}^* \mathbf{a} \mathbf{a}^* \mathbf{a} | n \rangle = n^2 \delta_{m,n} \quad (3.31)$$

$$\langle m | \mathbf{a}^* \mathbf{a} \mathbf{a} \mathbf{a} | n \rangle = (n-2) \sqrt{n(n-1)} \delta_{m,n-2} \quad (3.32)$$

$$\langle m | \mathbf{a} \mathbf{a}^* \mathbf{a} \mathbf{a} | n \rangle = (n-1) \sqrt{n(n-1)} \delta_{m,n-2} \quad (3.33)$$

$$\langle m | \mathbf{a} \mathbf{a} \mathbf{a}^* \mathbf{a} | n \rangle = n \sqrt{n(n-1)} \delta_{m,n-2} \quad (3.34)$$

$$\langle m | \mathbf{a} \mathbf{a} \mathbf{a} \mathbf{a}^* | n \rangle = (n+1) \sqrt{n(n-1)} \delta_{m,n-2} \quad (3.35)$$

$$\langle m | \mathbf{a} \mathbf{a} \mathbf{a} \mathbf{a} | n \rangle = \sqrt{n(n-1)(n-2)(n-3)} \delta_{m,n-4} \quad (3.36)$$

となる。以上のような演算は、座標演算子やエルミート・ガウス型関数の生々しい表現のままでも可能だが、極めて面倒である。しかし、生成消滅演算子表示を用いた場合、演算操作の実際は量子数の増減のみとなり、手続きは著しく簡単になる。

3.1.3 摂動法

摂動法を用いて、非調和性を考慮した振動状態のエネルギー補正を行う。

■ 零次のハミルトニアン (3.2) は、固有エネルギー

$$\varepsilon_n^{(0)} = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega \quad (3.37)$$

を持つ。非調和性を考慮した場合、このエネルギー準位からのずれが現れる。

■ 1次摂動による補正エネルギー $\varepsilon_n^{(1)}$ は、摂動項の期待値

$$\varepsilon_n^{(1)} = \langle n | \mathbf{H}' | n \rangle \quad (3.38)$$

から求める。この場合、3次の非調和項に由来する行列要素 (3.19) は、対角成分が常に

$$\langle n | (\mathbf{a}^* + \mathbf{a})^3 | n \rangle = 0 \quad (3.39)$$

となり、1次摂動の範囲内ではエネルギーシフトを生じないことが分かる。一方、4次の非調和項については、式 (3.26) ~ (3.31) の演算結果をまとめると、期待値は

$$\langle n | (\mathbf{a}^* + \mathbf{a})^4 | n \rangle = 6n^2 + 6n + 3 \quad (3.40)$$

である。したがって、1次摂動によるエネルギー補正は、4次の非調和項からの寄与 (3.40) のみを考慮して

$$\varepsilon_n^{(1)} = \lambda_q (6n^2 + 6n + 3) \hbar\omega \quad (3.41)$$

となる。

■ 2次摂動によるエネルギー補正 $\varepsilon_n^{(2)}$ は

$$\varepsilon_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{\langle n | \mathbf{H}' | m \rangle \langle m | \mathbf{H}' | n \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \quad (3.42)$$

から求める。2次摂動では、3次の非調和項のみを考えることにする。この場合、3次の非調和項に由来する行列要素 (3.19) から、 $|n\rangle$ と $|n \pm 1\rangle$ および $|n \pm 3\rangle$ の相互作用が寄与することが分かる。結果をまとめると

$$\varepsilon_n^{(2)} = -\lambda_c^2 \left\{ -\frac{1}{3}(n+1)(n+2)(n+3) - 9(n+1)(n+1)^2 + 9n^3 + \frac{1}{3}n(n-1)(n-2) \right\} \quad (3.43)$$

$$= -\lambda_c^2 (30n^2 + 30n + 11) \hbar\omega \quad (3.44)$$

となる。以上から、2次の摂動補正を適用すると、非調和性を考慮した振動状態のエネルギーは

$$E_n = \varepsilon_n^{(0)} + \varepsilon_n^{(1)} + \varepsilon_n^{(2)} \quad (3.45)$$

$$= \left\{ \left(n + \frac{1}{2}\right) + \lambda_q(6n^2 + 6n + 3) - \lambda_c^2(30n^2 + 30n + 11) \right\} \hbar\omega \quad (3.46)$$

となる。図 3.1 では、例として、非調和係数を

$$\lambda_c = -0.005 \quad \lambda_q = -0.001 \quad (3.47)$$

に定めて、補正前のエネルギー (3.37) と補正後のエネルギー (3.46) を比較している。振動量子数 n が増すにしたがって、調和近似からのエネルギーシフトが著しくなる様子が観察できる。この場合、量子数が大きくなるほど、間隔が狭くなっている。つまり、レッドシフトしている。一方、非調和定数を $\lambda_q > 0$ とした場合、量子数が大きくなるほど、 $\lambda_q < 0$ の場合とは逆に、間隔は広くなるはずである。つまり、ブルーシフトする。

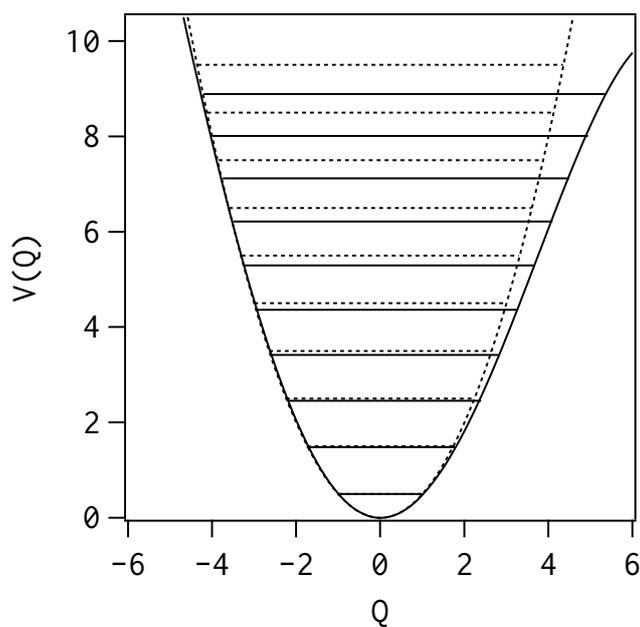


図 3.1 曲線は調和近似ポテンシャル（点線）と非調和ポテンシャル（実線）。横線は、式 (3.37) から計算した調和近似のエネルギー準位（点線）と式 (3.46) を用いて求めた摂動補正後のエネルギー準位（実線）。縦軸のエネルギーの単位は $\hbar\omega$ である。非調和係数は $\lambda_c = -0.005$ および $\lambda_q = -0.001$ とした。

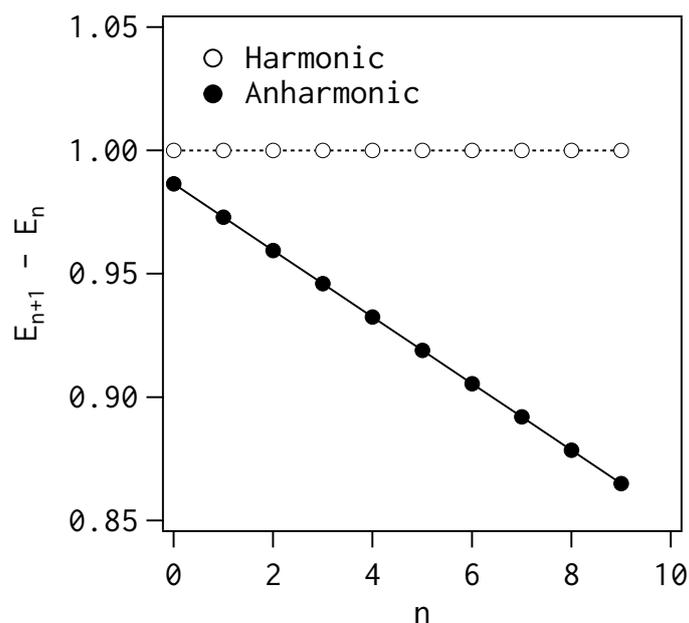


図 3.2 隣り合うエネルギー準位の差分 $E_{n+1} - E_n$ を表すバージ・スポナーのプロット。横軸の n は振動量子数である。縦軸のエネルギーの単位は $\hbar\omega$ である。図 3.1 と同様に、非調和係数は $\lambda_c = -0.005$ および $\lambda_q = -0.001$ としている。

3.2 フェルミ共鳴モデル

3.2.1 フェルミ共鳴

CO₂ 分子は、伸縮振動の基本音 ν_1 と変角振動の倍音 $2\nu_2$ が近接する*1。このため、3 次の非調和項 $Q_1Q_2^2$ を介して、 ν_1 と $2\nu_2$ は強く相互作用する。その結果、波動関数は混合し、エネルギー準位は大きく反発する。このような現象を非調和共鳴と呼ぶ。特に、 $Q_\alpha^2Q_\beta$ 項に由来する非調和共鳴をフェルミ共鳴と呼ぶ。

3.2.2 モデルハミルトニアン

2つの振動モード φ と σ について、それぞれの振動数は常に $\omega_\varphi < \omega_\sigma$ として、振動モード φ の倍音 $2\omega_\varphi$ と振動モード σ の基本音 ω_σ が近接する場合 $2\omega_\varphi \approx \omega_\sigma$ を考える。零次のハミルトニアンを

$$\mathbf{H}_\varphi = \frac{1}{2} (\mathbf{P}_\varphi^2 + \omega_\varphi^2 \mathbf{Q}_\varphi^2) \quad \text{and} \quad \mathbf{H}_\sigma = \frac{1}{2} (\mathbf{P}_\sigma^2 + \omega_\sigma^2 \mathbf{Q}_\sigma^2) \quad (3.48)$$

とする。この2つを単純に組み合わせたハミルトニアン

$$\mathbf{H}^0 = \mathbf{H}_\varphi + \mathbf{H}_\sigma \quad (3.49)$$

では、 $2\omega_\varphi \approx \omega_\sigma$ の場合でも、2つの振動モードは互いに独立な調和振動子として振る舞う。3 次の非調和項

$$\mathbf{H}_{\varphi\sigma} = \Lambda_{\text{FR}} \mathbf{Q}_\varphi^2 \mathbf{Q}_\sigma \quad (3.50)$$

を加えたハミルトニアンを、フェルミ共鳴の振る舞いを調べるためのモデルハミルトニアンとする。

$$\mathbf{H}_{\text{FR}} = \mathbf{H}_\varphi + \mathbf{H}_\sigma + \mathbf{H}_{\varphi\sigma} \quad (3.51)$$

Λ_{FR} は、フェルミ共鳴相互作用の大きさを与える非調和係数である。2つの振動モードについて、座標演算子と運動量演算子は

$$\mathbf{Q}_\varphi = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_\varphi}} (\mathbf{a}_\varphi^* + \mathbf{a}_\varphi) \quad \text{and} \quad \mathbf{P}_\varphi = i\sqrt{\frac{\hbar\omega_\varphi}{2}} (\mathbf{a}_\varphi^* - \mathbf{a}_\varphi) \quad \text{with} \quad [\mathbf{a}_\varphi, \mathbf{a}_\varphi^*] = 1 \quad (3.52)$$

$$\mathbf{Q}_\sigma = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_\sigma}} (\mathbf{a}_\sigma^* + \mathbf{a}_\sigma) \quad \text{and} \quad \mathbf{P}_\sigma = i\sqrt{\frac{\hbar\omega_\sigma}{2}} (\mathbf{a}_\sigma^* - \mathbf{a}_\sigma) \quad \text{with} \quad [\mathbf{a}_\sigma, \mathbf{a}_\sigma^*] = 1 \quad (3.53)$$

となる。また、交換関係

$$[\mathbf{Q}_\sigma, \mathbf{P}_\sigma] = [\mathbf{Q}_\varphi, \mathbf{P}_\varphi] = i\hbar \quad (3.54)$$

$$[\mathbf{Q}_\sigma, \mathbf{P}_\varphi] = [\mathbf{Q}_\varphi, \mathbf{P}_\sigma] = 0 \quad (3.55)$$

が成り立つとする。2つの振動モードの零次ハミルトニアン (3.48) を生成消滅演算子表示すると

$$\mathbf{H}_\varphi = \left(\mathbf{a}_\varphi^* \mathbf{a}_\varphi + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega_\varphi \quad \text{and} \quad \mathbf{H}_\sigma = \left(\mathbf{a}_\sigma^* \mathbf{a}_\sigma + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega_\sigma \quad (3.56)$$

*1 ν_2 の実験値は 667 cm^{-1} 。非共鳴状態として予測される ν_1 は 1333 cm^{-1} 。実験では、 $2\nu_2$ と ν_1 に対応する振動数領域には、 1285 cm^{-1} と 1388 cm^{-1} に振動バンドが観測される。

となる。摂動項 (3.51) は

$$\mathbf{H}_{\varphi\sigma} = \lambda_{\text{FR}}(\mathbf{a}_{\varphi}^* + \mathbf{a}_{\varphi})^2(\mathbf{a}_{\sigma}^* + \mathbf{a}_{\sigma}) \hbar\omega_{\varphi} \quad (3.57)$$

と表される。ここで、表示形式の変更に伴って、非調和係数は

$$\lambda_{\text{FR}} = \frac{\Lambda_{\text{FR}}}{\hbar\omega_{\varphi}} \left(\frac{\hbar}{2\omega_{\varphi}} \right) \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_{\sigma}}} \quad (3.58)$$

となる。

3.2.3 振動波動関数

2つの振動モード φ と σ の固有関数 $|\{m\}_{\varphi}\rangle$ と $|\{n\}_{\sigma}\rangle$ を基底として、系の振動波動関数を

$$|\Psi_k\rangle = \sum_m \sum_n C_{k,\eta_{mn}} |\{m\}_{\varphi}\{n\}_{\sigma}\rangle \quad (3.59)$$

と表す。 $C_{k,\eta_{mn}}$ は展開係数である。添え字 η_{mn} は量子数 m と n の組み合わせで順次決める。フェルミ共鳴モデルのハミルトニアン \mathbf{H}_{FR} について、シュレディンガー方程式は

$$\mathbf{H}_{\text{FR}} |\Psi_k\rangle = E_k |\Psi_k\rangle \quad (3.60)$$

である。ここで、例えば、基底状態の波動関数を

$$|\Psi_0\rangle = |\{0\}_{\varphi}\{0\}_{\sigma}\rangle \quad (3.61)$$

とおく。ハミルトニアン (3.51) が基底状態 $|\Psi_0\rangle$ に作用した場合、明らかに

$$\mathbf{H}_{\text{AH}} |\{0\}_{\varphi}\{0\}_{\sigma}\rangle = \left(\frac{1}{2}\hbar\omega_{\varphi} + \frac{1}{2}\hbar\omega_{\sigma} \right) |\{0\}_{\varphi}\{0\}_{\sigma}\rangle \quad (3.62)$$

となる。したがって、基底状態のゼロ点エネルギーは

$$E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega_{\varphi} + \frac{1}{2}\hbar\omega_{\sigma} \quad (3.63)$$

である。

■ 最も単純なフェルミ共鳴相互作用は、振動モード φ の倍音と振動モード σ の基本音との相互作用である。この場合、考慮すべき関数空間は、 $n_{\varphi} = 2$ と $n_{\sigma} = 1$ で張る

$$|\Psi_k\rangle = C_{k,1} |\{2\}_{\varphi}\{0\}_{\sigma}\rangle + C_{k,2} |\{0\}_{\varphi}\{1\}_{\sigma}\rangle \quad (3.64)$$

に限定できる。この振動波動関数 (3.64) は、規格直交条件と閉包関係

$$\langle \Psi_k | \Psi_l \rangle = \delta_{kl} \quad \text{and} \quad \sum_k |\Psi_k\rangle \langle \Psi_k| = 1 \quad (3.65)$$

を満たすものとする。この場合、式 (3.64) の展開係数は、規格条件から

$$C_{k,1}^2 + C_{k,2}^2 = 1 \quad (3.66)$$

となる。

3.2.4 固有値問題

共鳴相互作用の場合、相互作用する 2 つの零次固有状態のエネルギー差が小さいので、前節で用いたような摂動法は使えなくなる。この場合、シュレディンガー方程式 (3.60) を変分的に解き、固有エネルギー E_k と展開係数 $C_{k,\eta}$ を定めるには、固有値問題として

$$\begin{pmatrix} \langle \mathbf{H}_{\text{FR}} \rangle_{11} & \langle \mathbf{H}_{\text{FR}} \rangle_{12} \\ \langle \mathbf{H}_{\text{FR}} \rangle_{21} & \langle \mathbf{H}_{\text{FR}} \rangle_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_{k,1} \\ C_{k,2} \end{pmatrix} = E_k \begin{pmatrix} C_{k,1} \\ C_{k,2} \end{pmatrix} \quad (3.67)$$

を解く必要がある。ここで、ハミルトニアン of 行列要素は

$$\langle \mathbf{H}_{\text{FR}} \rangle_{11} = \langle \{2\}_\varphi \{0\}_\sigma | \mathbf{H}_{\text{FR}} | \{2\}_\varphi \{0\}_\sigma \rangle = \langle \mathbf{H}_\varphi \rangle_{11} + \langle \mathbf{H}_\sigma \rangle_{11} + \langle \mathbf{H}_{\varphi\sigma} \rangle_{11} \quad (3.68)$$

$$\langle \mathbf{H}_{\text{FR}} \rangle_{12} = \langle \{2\}_\varphi \{0\}_\sigma | \mathbf{H}_{\text{FR}} | \{0\}_\varphi \{1\}_\sigma \rangle = \langle \mathbf{H}_\varphi \rangle_{12} + \langle \mathbf{H}_\sigma \rangle_{12} + \langle \mathbf{H}_{\varphi\sigma} \rangle_{12} \quad (3.69)$$

$$\langle \mathbf{H}_{\text{FR}} \rangle_{21} = \langle \mathbf{H}_{\text{FR}} \rangle_{12} \quad (3.70)$$

$$\langle \mathbf{H}_{\text{FR}} \rangle_{22} = \langle \{0\}_\varphi \{1\}_\sigma | \mathbf{H}_{\text{FR}} | \{0\}_\varphi \{1\}_\sigma \rangle = \langle \mathbf{H}_\varphi \rangle_{22} + \langle \mathbf{H}_\sigma \rangle_{22} + \langle \mathbf{H}_{\varphi\sigma} \rangle_{22} \quad (3.71)$$

である。

3.2.5 行列要素

■ 対角成分 $\langle \mathbf{H}_{\text{FR}} \rangle_{11}$ と $\langle \mathbf{H}_{\text{FR}} \rangle_{22}$ は、零次のハミルトニアン \mathbf{H}_φ と \mathbf{H}_σ を含む項を先に計算すると

$$\langle \mathbf{H}_\varphi \rangle_{11} = \langle \{2\}_\varphi | (\mathbf{a}_\varphi^* \mathbf{a}_\varphi + \frac{1}{2}) | \{2\}_\varphi \rangle \langle \{0\}_\sigma | \{0\}_\sigma \rangle \hbar\omega_\varphi = \frac{5}{2} \hbar\omega_\varphi \quad (3.72)$$

$$\langle \mathbf{H}_\sigma \rangle_{11} = \langle \{2\}_\varphi | \{2\}_\varphi \rangle \langle \{2\}_\sigma | (\mathbf{a}_\sigma^* \mathbf{a}_\sigma + \frac{1}{2}) | \{0\}_\sigma \rangle \hbar\omega_\sigma = \frac{1}{2} \hbar\omega_\sigma \quad (3.73)$$

$$\langle \mathbf{H}_\varphi \rangle_{22} = \langle \{0\}_\varphi | (\mathbf{a}_\varphi^* \mathbf{a}_\varphi + \frac{1}{2}) | \{0\}_\varphi \rangle \langle \{1\}_\sigma | \{1\}_\sigma \rangle \hbar\omega_\varphi = \frac{1}{2} \hbar\omega_\varphi \quad (3.74)$$

$$\langle \mathbf{H}_\sigma \rangle_{22} = \langle \{0\}_\varphi | \{0\}_\varphi \rangle \langle \{1\}_\sigma | (\mathbf{a}_\sigma^* \mathbf{a}_\sigma + \frac{1}{2}) | \{1\}_\sigma \rangle \hbar\omega_\sigma = \frac{3}{2} \hbar\omega_\sigma \quad (3.75)$$

となる。摂動項 $\mathbf{H}_{\varphi\sigma}$ の行列要素を計算する場合

$$(\mathbf{a}_\varphi^* + \mathbf{a}_\varphi)^2 (\mathbf{a}_\sigma^* + \mathbf{a}_\sigma) = (\mathbf{a}_\varphi^* \mathbf{a}_\varphi^* + \mathbf{a}_\varphi \mathbf{a}_\varphi + 2\mathbf{a}_\varphi^* \mathbf{a}_\varphi + 1)(\mathbf{a}_\sigma^* + \mathbf{a}_\sigma) \quad (3.76)$$

の生成消滅演算が必要である。しかし、対角成分については、部分的な演算結果が

$$\langle \{2\}_\varphi \{0\}_\sigma | (\mathbf{a}_\sigma^* + \mathbf{a}_\sigma) | \{2\}_\varphi \{0\}_\sigma \rangle = \langle \{2\}_\varphi | \{2\}_\varphi \rangle \langle \{0\}_\sigma | \{1\}_\sigma \rangle = 0 \quad (3.77)$$

$$\langle \{0\}_\varphi \{1\}_\sigma | (\mathbf{a}_\sigma^* + \mathbf{a}_\sigma) | \{0\}_\varphi \{1\}_\sigma \rangle = \langle \{0\}_\varphi | \{0\}_\varphi \rangle \sqrt{2} \langle \{1\}_\sigma | \{2\}_\sigma \rangle + \langle \{0\}_\varphi | \{0\}_\varphi \rangle \langle \{1\}_\sigma | \{0\}_\sigma \rangle = 0 \quad (3.78)$$

となるので、結局

$$\langle \mathbf{H}_{\varphi\sigma} \rangle_{11} = 0 \quad \text{and} \quad \langle \mathbf{H}_{\varphi\sigma} \rangle_{22} = 0 \quad (3.79)$$

である。以上まで、対角要素の演算結果をまとめると

$$\langle \mathbf{H}_{\text{FR}} \rangle_{11} = \frac{5}{2} \hbar\omega_\varphi + \frac{1}{2} \hbar\omega_\sigma \quad \text{and} \quad \langle \mathbf{H}_{\text{FR}} \rangle_{22} = \frac{1}{2} \hbar\omega_\varphi + \frac{3}{2} \hbar\omega_\sigma \quad (3.80)$$

を得る。

■ 非対角成分 $\langle \mathbf{H}_{\text{FR}} \rangle_{12}$ については、零次のハミルトニアン \mathbf{H}_φ と \mathbf{H}_σ の行列要素は

$$\langle \mathbf{H}_\varphi \rangle_{12} = \langle \{2\}_\varphi | (\mathbf{a}_\varphi^* \mathbf{a}_\varphi + \frac{1}{2}) | \{0\}_\varphi \rangle \langle \{0\}_\sigma | \{1\}_\sigma \rangle \hbar \omega_\varphi = \frac{1}{2} \langle \{2\}_\varphi | \{0\}_\varphi \rangle \langle \{0\}_\sigma | \{1\}_\sigma \rangle \hbar \omega_\varphi = 0 \quad (3.81)$$

$$\langle \mathbf{H}_\sigma \rangle_{12} = \langle \{2\}_\varphi | \{0\}_\varphi \rangle \langle \{0\}_\sigma | (\mathbf{a}_\sigma^* \mathbf{a}_\sigma + \frac{1}{2}) | \{1\}_\sigma \rangle \hbar \omega_\sigma = \frac{3}{2} \langle \{2\}_\varphi | \{0\}_\varphi \rangle \langle \{0\}_\sigma | \{1\}_\sigma \rangle \hbar \omega_\sigma = 0 \quad (3.82)$$

となり、どちらの寄与も 0 となる。摂動項 $\mathbf{H}_{\varphi\sigma}$ の行列要素は、式 (3.76) から、生成消滅演算子で整理すると

$$\langle \mathbf{H}_{\varphi\sigma} \rangle_{12} = \langle \{2\}_\varphi \{0\}_\sigma | \mathbf{H}_{\varphi\sigma} | \{0\}_\varphi \{1\}_\sigma \rangle \quad (3.83)$$

$$= \lambda_{\text{FR}} \langle \{2\}_\varphi | (\mathbf{a}_\varphi^* \mathbf{a}_\varphi^* + \mathbf{a}_\varphi \mathbf{a}_\varphi + 2\mathbf{a}_\varphi^* \mathbf{a}_\varphi + 1) | \{0\}_\varphi \rangle \langle \{0\}_\sigma | (\mathbf{a}_\sigma^* + \mathbf{a}_\sigma) | \{1\}_\sigma \rangle \hbar \omega_\varphi \quad (3.84)$$

になる。各項を個別に計算すると

$$\langle \{2\}_\varphi | \mathbf{a}_\varphi^* \mathbf{a}_\varphi^* | \{0\}_\varphi \rangle = \sqrt{2} \langle \{2\}_\varphi | \{2\}_\varphi \rangle = \sqrt{2} \quad (3.85)$$

$$\langle \{2\}_\varphi | \mathbf{a}_\varphi \mathbf{a}_\varphi | \{0\}_\varphi \rangle = 0 \quad (3.86)$$

$$\langle \{2\}_\varphi | (2\mathbf{a}_\varphi^* \mathbf{a}_\varphi + 1) | \{0\}_\varphi \rangle = \langle \{0\}_\varphi | \{2\}_\varphi \rangle = 0 \quad (3.87)$$

$$\langle \{0\}_\sigma | \mathbf{a}_\sigma^* | \{1\}_\sigma \rangle = \sqrt{2} \langle \{0\}_\sigma | \{2\}_\sigma \rangle = 0 \quad (3.88)$$

$$\langle \{0\}_\sigma | \mathbf{a}_\sigma | \{1\}_\sigma \rangle = \langle \{0\}_\sigma | \{0\}_\sigma \rangle = 1 \quad (3.89)$$

となる。したがって、摂動項の対角要素は

$$\langle \mathbf{H}_{\varphi\sigma} \rangle_{12} = \lambda_{\text{FR}} \langle \{2\}_\varphi | \mathbf{a}_\varphi^* \mathbf{a}_\varphi^* | \{0\}_\varphi \rangle \langle \{0\}_\sigma | \mathbf{a}_\sigma | \{1\}_\sigma \rangle \hbar \omega_\varphi \quad (3.90)$$

$$= \sqrt{2} \lambda_{\text{FR}} \hbar \omega_\varphi \quad (3.91)$$

となる。以上まで、非対角要素の演算結果をまとめると

$$\langle \mathbf{H}_{\text{FR}} \rangle_{12} = \langle \mathbf{H}_{\text{FR}} \rangle_{21} = \sqrt{2} \lambda_{\text{FR}} \hbar \omega_\varphi \quad (3.92)$$

を得る。

3.2.6 固有エネルギー

行列要素の演算結果 (3.80) と (3.92) を、それぞれ

$$\mathcal{A}_1 = \langle \mathbf{H}_{\text{FR}} \rangle_{11} = \frac{5}{2} \hbar \omega_\varphi + \frac{1}{2} \hbar \omega_\sigma \quad (3.93)$$

$$\mathcal{A}_2 = \langle \mathbf{H}_{\text{FR}} \rangle_{22} = \frac{1}{2} \hbar \omega_\varphi + \frac{3}{2} \hbar \omega_\sigma \quad (3.94)$$

$$\mathcal{B} = \langle \mathbf{H}_{\text{FR}} \rangle_{12} = \langle \mathbf{H}_{\text{FR}} \rangle_{21} = \sqrt{2} \lambda_{\text{FR}} \hbar \omega_\varphi \quad (3.95)$$

に置き換える。固有値問題の次元は 2 なので、固有エネルギー E_k および展開係数 $C_{k,\eta}$ のラベルを $k = +, -$ としておく。固有方程式 (3.67) は

$$\begin{pmatrix} \mathcal{A}_1 - E_\pm & \mathcal{B} \\ \mathcal{B} & \mathcal{A}_2 - E_\pm \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_{\pm,1} \\ C_{\pm,2} \end{pmatrix} = 0 \quad (3.96)$$

と書き直すことができる。式 (3.67) を 2 次方程式として解くことで、固有エネルギー

$$E_{\pm} = \frac{1}{2} \left\{ (A_1 + A_2) \pm (A_1 - A_2) \sqrt{1 + \frac{4B^2}{(A_1 - A_2)^2}} \right\} \quad (3.97)$$

を得る。置き換えていた行列要素 (3.93) ~ (3.95) を元に戻し、式 (3.63) の零点エネルギー E_0 を差し引くと

$$E_{\pm} - E_0 = \frac{1}{2} \hbar \left\{ (2\omega_{\varphi} + \omega_{\sigma}) \pm (2\omega_{\varphi} - \omega_{\sigma}) \sqrt{1 + \frac{4(\sqrt{2}\lambda_{\text{FR}}\omega_{\varphi})^2}{(2\omega_{\varphi} - \omega_{\sigma})^2}} \right\} \quad (3.98)$$

になる。以上の結果、固有値問題の解として固有エネルギー E_{\pm} を得た。一応の目標は達成である。しかし、式 (3.98) は少し複雑で見通しも悪い。以下では、簡単な近似に基づき関係式を整理して、見通しの良い表式を準備してから、フェルミ共鳴の特徴的な振る舞いを調べてみよう。

■ 式 (3.98) の平方根を含む分数部分で、分子が分母に比べて十分に小さく

$$4(\sqrt{2}\lambda_{\text{FR}}\omega_{\varphi})^2 < (\omega_{\sigma} - 2\omega_{\varphi})^2 \quad (3.99)$$

を満たす場合を考える。この条件は、非調和係数について整理すると

$$|\lambda_{\text{FR}}| < \left| \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{\omega_{\sigma}}{2\omega_{\varphi}} - 1 \right) \right| \quad (3.100)$$

となる。この場合、任意の実数 x について、平方根の展開

$$\sqrt{1+x} = 1 + \frac{x}{2} + \dots \quad \text{with} \quad x < |1| \quad (3.101)$$

を利用できる。式 (3.98) の平方根をはずすと、固有エネルギーは近似的に

$$E_{+} - E_0 \approx 2\hbar\omega_{\varphi} + \hbar\Delta\omega \quad (3.102)$$

$$E_{-} - E_0 \approx \hbar\omega_{\sigma} - \hbar\Delta\omega \quad (3.103)$$

として、見通しの良い表式に整理できる。ここで

$$\Delta\omega = \frac{(\sqrt{2}\lambda_{\text{FR}}\omega_{\varphi})^2}{2\omega_{\varphi} - \omega_{\sigma}} \quad (3.104)$$

である。2 つの振動状態について、対応する固有振動数は

$$\omega_{+} \approx \frac{E_{+} - E_0}{\hbar} = 2\omega_{\varphi} + \Delta\omega \quad (3.105)$$

$$\omega_{-} \approx \frac{E_{-} - E_0}{\hbar} = \omega_{\sigma} - \Delta\omega \quad (3.106)$$

となる。したがって、振動モード φ の倍音 $2\omega_{\varphi}$ と振動モード σ の基本音 ω_{σ} は、それぞれ、フェルミ共鳴に伴って、元々の振動数に比べると $\Delta\omega$ 程度シフトすることが分かる。すなわち、近縮重 $2\omega_{\varphi} \approx \omega_{\sigma}$ していた振動状態間のエネルギー差が大きくなり、準位反発が起こる。ここで振動数変化 $\Delta\omega$ は、定義 (3.104) から、 $2\omega_{\varphi} < \omega_{\sigma}$ の場合は $\Delta\omega < 0$ であり、 ω_{+} はレッドシフト、 ω_{-} はブルーシフトする。

3.2.7 展開係数

固有エネルギー (3.97) の計算結果を固有方程式 (3.96) に代入して、展開係数について解くと

$$C_2^+ = \kappa C_1^+ \quad \text{and} \quad C_1^- = -\kappa C_2^- \quad (3.107)$$

を得る。ここで

$$\kappa = \frac{\left(\sqrt{1 + \frac{4(\sqrt{2}\lambda_{\text{FR}}\omega_\varphi)^2}{(2\omega_\varphi - \omega_\sigma)^2}} - 1 \right) (2\omega_\varphi - \omega_\sigma)}{2\sqrt{2}\lambda_{\text{FR}}\omega_\varphi} \quad (3.108)$$

である。式 (3.99) の条件が成り立つ場合、平方根の展開 (3.101) を用いると、式 (3.108) は近似的に

$$\kappa \approx \frac{\sqrt{2}\lambda_{\text{FR}}\omega_\varphi}{2\omega_\varphi - \omega_\sigma} \quad (3.109)$$

と表すこともできる。規格化条件 (3.66) に基づき、展開係数の関係を整理すると

$$C_{+,1} = \frac{1}{\sqrt{1 + \kappa^2}} \quad \text{and} \quad C_{+,2} = \frac{\kappa}{\sqrt{1 + \kappa^2}} \quad (3.110)$$

$$C_{-,1} = \frac{\kappa}{\sqrt{1 + \kappa^2}} \quad \text{and} \quad C_{-,2} = \frac{-1}{\sqrt{1 + \kappa^2}} \quad (3.111)$$

となる。ここで、固有値行列の対称性から、 $C_{+,2} = C_{-,1}$ となる関係も用いた。以上から、振動波動関数は

$$|\Psi_+\rangle = \frac{1}{\sqrt{1 + \kappa^2}} \left(|\{2\}_\varphi\{0\}_\sigma\rangle + \kappa |\{0\}_\varphi\{1\}_\sigma\rangle \right) \quad (3.112)$$

$$|\Psi_-\rangle = \frac{1}{\sqrt{1 + \kappa^2}} \left(\kappa |\{2\}_\varphi\{0\}_\sigma\rangle - |\{0\}_\varphi\{1\}_\sigma\rangle \right) \quad (3.113)$$

となる。振動準位の間隔 $|2\omega_\varphi - \omega_\sigma|$ が大きい場合、 $|\Psi_+\rangle \approx |\{2\}_\varphi\{0\}_\sigma\rangle$ かつ $|\Psi_-\rangle \approx |\{0\}_\varphi\{1\}_\sigma\rangle$ である。振動準位が近縮重 $2\omega_\varphi \approx \omega_\sigma$ の場合、振動波動関数は 2 つの零次固有状態が強く混合したものとなる。

3.2.8 赤外吸収スペクトル

最後に、フェルミ共鳴が起こる場合、赤外吸収スペクトルにはどのような変化が現れるのか調べてみよう。基底状態 $|\Psi_0\rangle$ から振動励起状態 $|\Psi_\pm\rangle$ への赤外吸収による遷移確率は、式 (2.94) と (2.101) などから

$$W(\Psi_\pm|\Psi_0) = (\mu^\circ)^2 \{ \langle \Psi_\pm | \boldsymbol{\mu} | \Psi_0 \rangle \}^2 \quad (3.114)$$

となる。 $\mu^\circ \neq 0$ の場合、遷移確率は $\langle \Psi_\pm | \boldsymbol{\mu} | \Psi_0 \rangle$ に依存する。生成消滅演算子表示で計算すると

$$\begin{aligned} \langle \Psi_\pm | \boldsymbol{\mu} | \Psi_0 \rangle &= \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_\varphi}} \langle \Psi_\pm | \mathbf{a}_\varphi^* | \Psi_0 \rangle + \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_\sigma}} \langle \Psi_\pm | \mathbf{a}_\sigma^* | \Psi_0 \rangle \\ &= \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_\varphi}} \left\{ C_{\pm,1} \langle \{2\}_\varphi | \mathbf{a}_\varphi^* | \{0\}_\varphi \rangle \langle \{0\}_\sigma | \{0\}_\sigma \rangle + C_{\pm,2} \langle \{0\}_\varphi | \mathbf{a}_\varphi^* | \{0\}_\varphi \rangle \langle \{1\}_\sigma | \{0\}_\sigma \rangle \right\} \\ &\quad + \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_\sigma}} \left\{ C_{\pm,1} \langle \{2\}_\varphi | \{0\}_\varphi \rangle \langle \{0\}_\sigma | \mathbf{a}_\sigma^* | \{0\}_\sigma \rangle + C_{\pm,2} \langle \{0\}_\varphi | \{0\}_\varphi \rangle \langle \{1\}_\sigma | \mathbf{a}_\sigma^* | \{0\}_\sigma \rangle \right\} \\ &= \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_\sigma}} C_2^\pm \end{aligned} \quad (3.115)$$

$$= \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_\sigma}} C_2^\pm \quad (3.116)$$

である。結果をまとめると

$$W(\Psi_{\pm}|\Psi_0) \propto (\mu^{\circ})^2 \left\{ \frac{\hbar}{2\omega_{\sigma}} (C_{\pm,2})^2 \right\} \quad (3.117)$$

となる。したがって、振動基底状態 $|\Psi_0\rangle$ から 2 つの振動励起状態 $|\Psi_+\rangle$ と $|\Psi_-\rangle$ への赤外吸収遷移について

$$\frac{W(\Psi_+|\Psi_0)}{W(\Psi_-|\Psi_0)} \propto \frac{(C_{+,2})^2}{(C_{-,2})^2} = \kappa^2 \quad (3.118)$$

の関係を導く。 κ の近似式 (3.109) をみると、振動準位の間隔 $|2\omega_{\varphi} - \omega_{\sigma}|$ が大きい場合、 $\kappa \approx 0$ となり、 $|\Psi_+\rangle \approx |\{2\}_{\varphi}\{0\}_{\sigma}\rangle$ 状態への遷移確率は小さいと予想できる。このことは、倍音遷移が禁制となる赤外吸収の選択則 (2.109) と合致する。しかし、振動準位が近縮重 $2\omega_{\varphi} \approx \omega_{\sigma}$ すると、基本音の零次固有状態 $|\{0\}_{\varphi}\{1\}_{\sigma}\rangle$ が混入することで、 $|\Psi_+\rangle$ 状態への遷移確率が大きくなる。その結果、赤外吸収スペクトルでは $|\Psi_-\rangle$ と共に $|\Psi_+\rangle$ 状態も遷移のピークとして現れ、振動バンドの分裂として観測されるようになる。

3.2.9 数値計算

以上の導出をもとに、フェルミ共鳴現象の分子論的背景を調べるため、具体的な数値計算を行った。2 つの振動モードの振動数および非調和係数は次のように定めた。

$$\omega_{\varphi} = 1400 \text{ cm}^{-1} \quad \text{and} \quad \omega_{\sigma} = 3000 \text{ cm}^{-1} \quad \text{and} \quad \lambda_{\text{FR}} = 0.1 \quad (3.119)$$

■ 図 3.3 は、遷移確率 (3.117) をもとに、赤外吸収スペクトルを、ローレンツ型

$$I_{\pm}(\omega) \propto (C_{\pm,2})^2 \frac{\Gamma}{\Gamma^2 + (\omega - \omega_{\pm})^2} \quad (3.120)$$

で表した。フェルミ共鳴相互作用に伴い、 $|\Psi_+\rangle$ 状態の赤外吸収強度が強くなり、 ω_+ の位置に吸収ピークが現れる様子が分かる。式 (3.112) で考察したように、 $|\Psi_+\rangle$ は振動モード φ の倍音状態 $|\{2\}_{\varphi}\{0\}_{\sigma}\rangle$ が主成分となるので、本来の赤外強度は非常に弱いはずである。しかし、2 つの振動準位が偶然に近接 $2\omega_{\varphi} \approx \omega_{\sigma}$ する場合、フェルミ共鳴相互作用を介して、振動モード σ の基本音状態 $|\{0\}_{\varphi}\{1\}_{\sigma}\rangle$ が混じり込むことで、 $|\Psi_+\rangle$ も赤外強度を持つようになる。

■ 図 3.4 には、式 (3.112) で表される振動波動関数 $|\Psi_+\rangle$ を示している。横軸は振動モード φ の基準座標 Q_{φ} 、縦軸は振動モード σ の基準座標 Q_{σ} を表している。倍音状態 $|\{2\}_{\varphi}\{0\}_{\sigma}\rangle$ の振動波動関数には、本来、横軸に対して正しく垂直な節面が 2 枚現れるはずである。しかし、フェルミ共鳴の結果、2 つの節面は大きく歪み、振動モード φ と σ の零次固有状態が混合した描像となることが分かる。

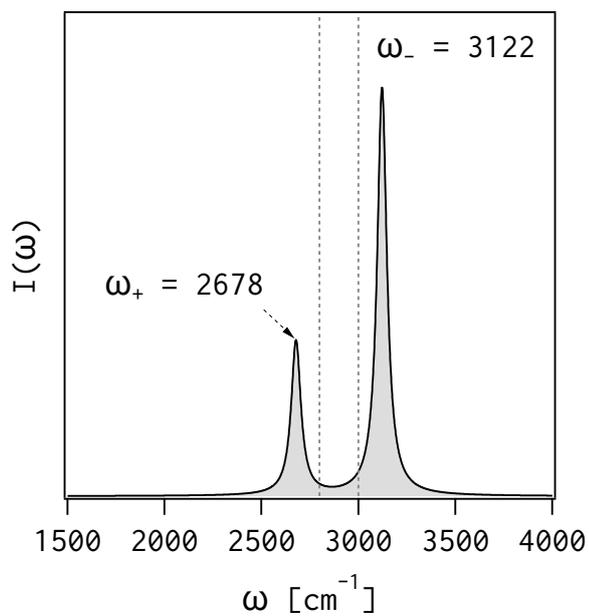


図 3.3 フェルミ共鳴相互作用に伴う赤外吸収スペクトルの分裂. 数値計算の条件は, $\omega_\phi = 1400 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_\sigma = 3000 \text{ cm}^{-1}$, $\lambda_{\text{FR}} = 0.1$ とした. 赤外吸収スペクトルは式 (3.120) で表し, 寿命幅は $\Gamma = 30 \text{ cm}^{-1}$. 2 本の点線は $2\omega_\phi = 2800 \text{ cm}^{-1}$ と $\omega_\sigma = 3000 \text{ cm}^{-1}$ の位置を示す.

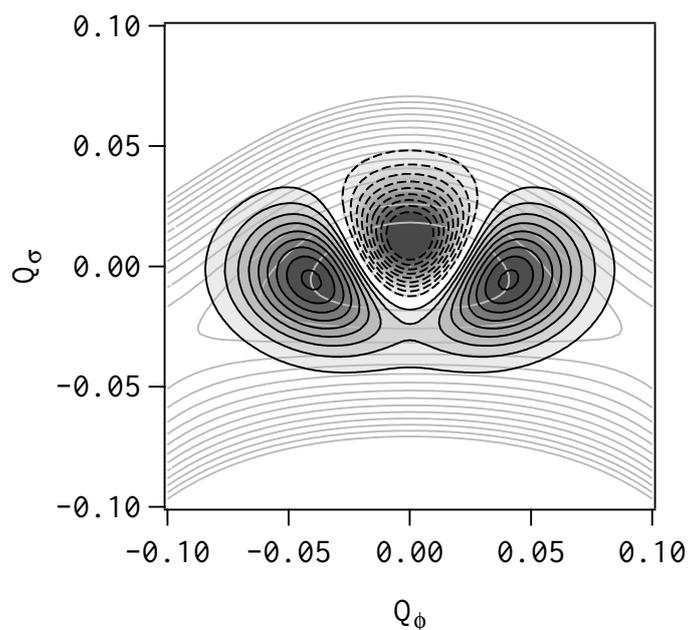


図 3.4 非調和性によって歪んだポテンシャルエネルギー曲面と, フェルミ共鳴に伴って強く混合した振動波動関数. 数値計算の条件は, 図 3.3 と同じ. 振動波動関数は $|\Psi_+\rangle$ 状態 (3.112) を表している. 実線と点線は, 位相の違いを示す. ポテンシャルエネルギーの等高線は, 1500 cm^{-1} 間隔.

第 4 章

水素結合系の振動スペクトル

水素結合系では、しばしば、振動スペクトルの形状が極端に幅広くブロードとなり観測される場合がある。このようなブロードニングは、水素結合形成に伴い、分子振動の非調和的振る舞いが顕著となり、複数の振動モード同士が強く非調和共鳴することによってもたらされる。本章では、水素結合系の挙動を近似する簡単なモデル系を導入して、水素結合系の振動スペクトルの特徴について調べてみよう。

4.1 振動スペクトル

水素結合などで連なる分子集合体では、分子内振動と比べて 1/10 程度の低い振動数を持つ遅い振動モードが現れる。このような分子間振動を持つ系では、分子間振動モードと分子内振動モードの間に強い非調和共鳴を生じることで、複雑な形状の振動スペクトルが観測されるようになる。本章では、水素結合系で観測される複雑な振動スペクトルについて、スペクトル形状の変化を分子振動の動力学的側面から解釈してみよう。

4.1.1 時間依存形式

双極子演算子の時間依存は、ハイゼンベルグ表示では

$$\boldsymbol{\mu}(t) = \exp\left(\frac{i}{\hbar}\mathbf{H}t\right) \boldsymbol{\mu}(0) \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\mathbf{H}t\right) \quad (4.1)$$

と書ける。上式 (4.1) を用いると、双極子演算子の自己相関関数は

$$\mathbf{G}(t) \propto \text{tr}\{\rho_{\text{B}} \boldsymbol{\mu}^*(0) \boldsymbol{\mu}(t)\} \quad (4.2)$$

となる。ここで $\text{tr}\{\mathbf{A}\}$ は、任意の演算子 \mathbf{A} のトレースを示し、離散状態については

$$\text{tr}\{\mathbf{A}\} = \sum_n \langle n|\mathbf{A}|n\rangle \quad (4.3)$$

の操作となる。また、 ρ_{B} はボルツマン演算子

$$\rho_{\text{B}} = \frac{1}{Z} e^{-\beta\mathbf{H}} \quad \text{with} \quad Z = \text{tr}\{e^{-\beta\mathbf{H}}\}, \quad \beta = \frac{1}{k_{\text{B}}T} \quad (4.4)$$

である。時間依存形式の振動スペクトルは、双極子自己相関 (4.2) のフーリエ変換

$$\mathbf{I}(\omega) \propto \int_{-\infty}^{\infty} \mathbf{G}(t) e^{-i\omega t} dt \quad (4.5)$$

となる。したがって振動スペクトルは、双極子自己相関の動的挙動によって決まる構造を持つことになる。

4.2 水素結合モデル

4.2.1 水素結合

典型的な水素結合錯体は $X-H\cdots Y$ 型の構造を持つ。ここで X と Y は、窒素 (N), 酸素 (O), 硫黄 (S) などの電気陰性原子である。この場合, 3000 cm^{-1} 程度の高い振動数を持つ分子内伸縮振動 $X-\vec{H}\cdots Y$ が, 100 cm^{-1} 程度の低い振動数を持つ $\vec{X}-H\cdots\vec{Y}$ 分子間振動と強く共鳴相互作用する場合がある。以下では, 基準振動数が $\omega_\rho \ll \omega_\sigma$ となる 2 つの振動モード $\vec{\rho}$ と $\vec{\sigma}$ を零次として, 水素結合系の挙動を近似する簡単なモデル系を導入する。ここで, $\vec{\rho}$ は分子間 $\vec{X}-H\cdots\vec{Y}$ モード, $\vec{\sigma}$ は分子内 $X-\vec{H}\cdots Y$ モードに対応する。

4.2.2 モデルハミルトニアン

振動モード $\vec{\rho}$ と $\vec{\sigma}$ を表すハミルトニアンを

$$\mathbf{H}_\rho = \frac{1}{2} (\mathbf{P}_\rho^2 + \omega_\rho^2 \mathbf{Q}_\rho^2) \quad \text{and} \quad \mathbf{H}_\sigma = \frac{1}{2} (\mathbf{P}_\sigma^2 + \Omega_\sigma^2 \mathbf{Q}_\sigma^2) \quad (4.6)$$

とする。ここで, 高振動モード $\vec{\sigma}$ の振動数は

$$\Omega_\sigma = \omega_\sigma + \Lambda_{\text{HB}} \mathbf{Q}_\rho \quad (4.7)$$

のように, 低振動モード $\vec{\rho}$ の座標に依存し変化すると仮定する。以上から, 水素結合モデルのハミルトニアン

$$\mathbf{H}_{\text{HB}} = \mathbf{H}_\rho + \mathbf{H}_\sigma \quad (4.8)$$

を考える。座標・運動量演算子は, 生成消滅演算子表示を用いて

$$\mathbf{Q}_\rho = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_\rho}} (\mathbf{a}_\rho^* + \mathbf{a}_\rho) \quad \text{and} \quad \mathbf{P}_\rho = i\sqrt{\frac{\hbar\omega_\rho}{2}} (\mathbf{a}_\rho^* - \mathbf{a}_\rho) \quad \text{with} \quad [\mathbf{a}_\rho, \mathbf{a}_\rho^*] = 1 \quad (4.9)$$

$$\mathbf{Q}_\sigma = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_\sigma}} (\mathbf{a}_\sigma^* + \mathbf{a}_\sigma) \quad \text{and} \quad \mathbf{P}_\sigma = i\sqrt{\frac{\hbar\omega_\sigma}{2}} (\mathbf{a}_\sigma^* - \mathbf{a}_\sigma) \quad \text{with} \quad [\mathbf{a}_\sigma, \mathbf{a}_\sigma^*] = 1 \quad (4.10)$$

と表す。

4.2.3 断熱近似

低振動モード $\vec{\rho}$ の時間変化が, 高振動モード $\vec{\sigma}$ に比べて極端に緩慢な場合 $\omega_\rho \ll \omega_\sigma$ を考える。この場合, 高振動モード $\vec{\sigma}$ の固有状態 $|\{k\}_\sigma\rangle$ は, \mathbf{Q}_σ には露わに依存するが, \mathbf{Q}_ρ にはパラメータ的にのみ依存すると仮定する。この近似を断熱近似と呼ぶ。断熱近似が成り立つ場合, 高振動モードのハミルトニアンについては

$$\mathbf{H}_\sigma |\{k\}_\sigma\rangle = (k + \frac{1}{2}) \hbar \Omega_\sigma |\{k\}_\sigma\rangle \quad (4.11)$$

として, 低振動モード $\vec{\rho}$ の振る舞いに対してあたかも独立であるかのように扱う。低振動モード $\vec{\rho}$ の影響は, Ω_σ の定義 (4.7) から, Ω_σ の変化として間接的に考慮される。この場合, モデルハミルトニアン (4.8) は

$$\mathbf{H}_{\text{HB}} = \sum_k \mathbf{H}_{\text{HB}}^{\{k\}} |\{k\}_\sigma\rangle \langle\{k\}_\sigma| \quad (4.12)$$

として, 断熱近似のもとでの有効ハミルトニアン $\mathbf{H}_{\text{HB}}^{\{k\}}$ の和として表すことにする。

4.2.4 有効ハミルトニアン

断熱近似 (4.12) のもとで、有効ハミルトニアンを

$$\mathbf{H}'_{\text{HB}}\{k\} = \frac{1}{2} (\mathbf{P}_\rho^2 + \omega_\rho^2 \mathbf{Q}_\rho^2) + (k + \frac{1}{2}) \hbar \Lambda_{\text{HB}} \mathbf{Q}_\rho + (k + \frac{1}{2}) \hbar \omega_\sigma \quad (4.13)$$

とする。生成消滅演算子表示では

$$\mathbf{H}'_{\text{HB}}\{k\} = \left\{ (\mathbf{a}_\rho^* \mathbf{a}_\rho + \frac{1}{2}) + (k + \frac{1}{2}) \lambda_{\text{HB}} (\mathbf{a}_\rho^* + \mathbf{a}_\rho) \right\} \hbar \omega_\rho + (k + \frac{1}{2}) \hbar \omega_\sigma \quad (4.14)$$

となる。この場合、非調和係数は

$$\lambda_{\text{HB}} = \frac{\Lambda_{\text{HB}}}{\omega_\rho} \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_\rho}} \quad (4.15)$$

である。式 (4.14) は、高振動モード σ が基底状態となる $k = 0$ の場合でも、振動状態間相互作用を誘発する非対角項 $\frac{1}{2} \lambda_{\text{HB}} (\mathbf{a}_\rho^* + \mathbf{a}_\rho)$ を含み、少々扱い難い。変換関数を $\mathbf{S}' = \frac{1}{2} \lambda_{\text{HB}} (\mathbf{a}_\rho^* - \mathbf{a}_\rho)$ として、ユニタリー変換

$$\tilde{\mathbf{H}}'_{\text{HB}}\{k\} = \exp(\mathbf{S}') \mathbf{H}'_{\text{HB}}\{k\} \exp(-\mathbf{S}') \approx \mathbf{H}'_{\text{HB}}\{k\} - [\mathbf{H}'_{\text{HB}}\{k\}, \mathbf{S}'] \quad (4.16)$$

を行う。ここで、交換関係は

$$[\mathbf{H}'_{\text{HB}}\{k\}, \mathbf{S}'] = \mathbf{H}'_{\text{HB}}\{k\} \mathbf{S}' - \mathbf{S}' \mathbf{H}'_{\text{HB}}\{k\} \quad (4.17)$$

$$\begin{aligned} &= \left\{ \frac{1}{2} \lambda_{\text{HB}} (\mathbf{a}_\rho^* \mathbf{a}_\rho \mathbf{a}_\rho^* - \mathbf{a}_\rho^* \mathbf{a}_\rho \mathbf{a}_\rho - \mathbf{a}_\rho^* \underbrace{\mathbf{a}_\rho^* \mathbf{a}_\rho}_{\mathbf{a}_\rho \mathbf{a}_\rho^* - 1} + \underbrace{\mathbf{a}_\rho \mathbf{a}_\rho^*}_{\mathbf{a}_\rho^* \mathbf{a}_\rho + 1} \mathbf{a}_\rho) \right. \\ &\quad \left. - (k + \frac{1}{2}) \lambda_{\text{HB}}^2 \underbrace{(\mathbf{a}_\rho \mathbf{a}_\rho^* - \mathbf{a}_\rho^* \mathbf{a}_\rho)}_1 \right\} \hbar \omega_\rho \quad (4.18) \end{aligned}$$

$$= \left\{ \frac{1}{2} \lambda_{\text{HB}} (\mathbf{a}_\rho^* + \mathbf{a}_\rho) + (k + \frac{1}{2}) \lambda_{\text{HB}}^2 \right\} \hbar \omega_\rho \quad (4.19)$$

となる。整理すると

$$\tilde{\mathbf{H}}'_{\text{HB}}\{k\} = \mathbf{H}'_{\text{HB}}\{k\} - \left\{ \frac{1}{2} \lambda_{\text{HB}} (\mathbf{a}_\rho^* + \mathbf{a}_\rho) + (k + \frac{1}{2}) \lambda_{\text{HB}}^2 \right\} \hbar \omega_\rho \quad (4.20)$$

$$= \left\{ (\mathbf{a}_\rho^* \mathbf{a}_\rho + \frac{1}{2}) + k \lambda_{\text{HB}} (\mathbf{a}_\rho^* + \mathbf{a}_\rho) - (k + \frac{1}{2}) \lambda_{\text{HB}}^2 + (k + \frac{1}{2}) \frac{\omega_\sigma}{\omega_\rho} \right\} \hbar \omega_\rho \quad (4.21)$$

となる。さらに、基準値を $-\frac{1}{2} \lambda_{\text{HB}}^2 \hbar \omega_\rho + \frac{1}{2} \hbar \omega_\sigma$ として差し引き、新しい有効ハミルトニアン

$$\mathbf{H}_{\text{HB}}\{k\} = \tilde{\mathbf{H}}'_{\text{HB}}\{k\} - (-\frac{1}{2} \lambda_{\text{HB}}^2 \hbar \omega_\rho + \frac{1}{2} \hbar \omega_\sigma) \quad (4.22)$$

$$= \left\{ (\mathbf{a}_\rho^* \mathbf{a}_\rho + \frac{1}{2}) + k \lambda_{\text{HB}} (\mathbf{a}_\rho^* + \mathbf{a}_\rho) - k \lambda_{\text{HB}}^2 + k \frac{\omega_\sigma}{\omega_\rho} \right\} \hbar \omega_\rho \quad (4.23)$$

を定義する。以上から、高振動モード σ の基底状態 $k = 0$ と励起状態 $k = 1$ の有効ハミルトニアンは

$$\mathbf{H}_{\text{HB}}\{0\} = (\mathbf{a}_\rho^* \mathbf{a}_\rho + \frac{1}{2}) \hbar \omega_\rho \quad (4.24)$$

$$\mathbf{H}_{\text{HB}}\{1\} = \left\{ (\mathbf{a}_\rho^* \mathbf{a}_\rho + \frac{1}{2}) + \lambda_{\text{HB}} (\mathbf{a}_\rho^* + \mathbf{a}_\rho) - \lambda_{\text{HB}}^2 + \frac{\omega_\sigma}{\omega_\rho} \right\} \hbar \omega_\rho \quad (4.25)$$

とする。 $\mathbf{H}_{\text{HB}}\{0\}$ が固有値 $(n + \frac{1}{2}) \hbar \omega_\rho$ を持つことはすぐに分かる。以下では、 $\mathbf{H}_{\text{HB}}\{1\}$ の解析を続けよう。

4.2.5 振動波動関数

有効ハミルトニアン (4.25) の量子力学的な振る舞いは、シュレディンガー方程式

$$\mathbf{H}_{\text{HB}}^{\{1\}} |\Psi_r^{\{1\}}\rangle = E_r^{\{1\}} |\Psi_r^{\{1\}}\rangle \quad (r = 1, \dots, \mathcal{N}) \quad (4.26)$$

で表される。この場合、振動波動関数は、低振動モード \vec{q} の固有関数を基底系として

$$|\Psi_r^{\{1\}}\rangle = \sum_{n=1}^{\mathcal{N}} C_{r,n}^{\{1\}} |\{n\}_\varrho\rangle \quad (4.27)$$

に展開する。ここで \mathcal{N} は、基底関数の個数を示す。このとき、振動波動関数は規格直交条件と閉包関係

$$\langle \Psi_r^{\{1\}} | \Psi_s^{\{1\}} \rangle = \delta_{rs} \quad \text{and} \quad \sum_{r=1}^{\mathcal{N}} |\Psi_r^{\{1\}}\rangle \langle \Psi_r^{\{1\}}| = 1 \quad (4.28)$$

を満たすものとする。

4.2.6 固有値問題

シュレディンガー方程式 (4.26) を変分的に解き、固有エネルギー $E_r^{\{1\}}$ と展開係数 $C_{r,n}^{\{1\}}$ を求めるには

$$\begin{pmatrix} \langle \mathbf{H}_{\text{HB}}^{\{1\}} \rangle_{0,0} & \cdots & \langle \mathbf{H}_{\text{HB}}^{\{1\}} \rangle_{0,n} & \cdots & \langle \mathbf{H}_{\text{HB}}^{\{1\}} \rangle_{0,\mathcal{N}} \\ \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \langle \mathbf{H}_{\text{HB}}^{\{1\}} \rangle_{m,0} & \cdots & \langle \mathbf{H}_{\text{HB}}^{\{1\}} \rangle_{m,n} & \cdots & \langle \mathbf{H}_{\text{HB}}^{\{1\}} \rangle_{m,\mathcal{N}} \\ \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \langle \mathbf{H}_{\text{HB}}^{\{1\}} \rangle_{\mathcal{N},0} & \cdots & \langle \mathbf{H}_{\text{HB}}^{\{1\}} \rangle_{\mathcal{N},n} & \cdots & \langle \mathbf{H}_{\text{HB}}^{\{1\}} \rangle_{\mathcal{N},\mathcal{N}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_{r,0}^{\{1\}} \\ \vdots \\ C_{r,n}^{\{1\}} \\ \vdots \\ C_{r,\mathcal{N}}^{\{1\}} \end{pmatrix} = E_r \begin{pmatrix} C_{r,0}^{\{1\}} \\ \vdots \\ C_{r,n}^{\{1\}} \\ \vdots \\ C_{r,\mathcal{N}}^{\{1\}} \end{pmatrix} \quad (4.29)$$

の \mathcal{N} 次元の固有値問題を解けばよい。 \mathcal{N} は、この問題の場合、 $\mathcal{N} < 50$ 程度。ハミルトニアンの行列要素は

$$\langle \mathbf{H}_{\text{HB}}^{\{1\}} \rangle_{m,n} = \langle \{m\}_\varrho | \mathbf{H}_{\text{HB}}^{\{1\}} | \{n\}_\varrho \rangle \quad (4.30)$$

$$= \left\{ \left(n + \frac{1}{2} \right) - \lambda_{\text{HB}}^2 + \frac{\omega_\sigma}{\omega_\varrho} \right\} \hbar \omega_\varrho \delta_{mn} + \lambda_{\text{HB}} (\sqrt{n} \delta_{m,n-1} + \sqrt{m} \delta_{m-1,n}) \hbar \omega_\varrho \quad (4.31)$$

となる。計算は前章でフェルミ共鳴の課題を解いた手順と同様だが、ここでは、比較的大きな $\mathcal{N} \times \mathcal{N}$ 行列を対角化する必要がある。対角化は、計算機を使って、ヤコビ法などを用いて行う。

4.2.7 双極子自己相関

次に、 σ モードを 1 量子励起 $|\{0\}_\sigma\rangle \rightarrow |\{1\}_\sigma\rangle$ した後の双極子自己相関 (4.2) の振る舞いを調べてみよう。双極子演算子の定義 (2.106) などを用いて整理すると

$$\mathbf{G}(t) \propto \text{tr}\{\rho_{\text{B}} \mu^*(0) \mu(t)\} \quad (4.32)$$

$$\propto \text{tr}\left\{ \underbrace{\exp(-\beta \mathbf{H}_{\text{HB}})}_{\rho_{\text{B}}} \underbrace{|\{0\}_\sigma\rangle \langle \{1\}_\sigma|}_{\mu^*(0)} \underbrace{\exp\left(\frac{i}{\hbar} \mathbf{H}_{\text{HB}} t\right) |\{1\}_\sigma\rangle \langle \{0\}_\sigma| \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \mathbf{H}_{\text{HB}} t\right)}_{\mu(t)} \right\} \quad (4.33)$$

$$\propto \text{tr}\{\exp(-\beta \mathbf{H}_{\text{HB}}^{\{0\}}) \exp\left(\frac{i}{\hbar} \mathbf{H}_{\text{HB}}^{\{1\}} t\right) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \mathbf{H}_{\text{HB}}^{\{0\}} t\right)\} \quad (4.34)$$

となる．基底系の固有ブラ・ケットを用いてトレースを取ると

$$\mathbf{G}(t) \propto \sum_n \langle \{n\}_\rho | \exp(-\beta \mathbf{H}_{\text{HB}}^{\{0\}}) \exp(\frac{i}{\hbar} \mathbf{H}_{\text{HB}}^{\{1\}} t) \exp(-\frac{i}{\hbar} \mathbf{H}_{\text{HB}}^{\{0\}} t) | \{n\}_\rho \rangle \quad (4.35)$$

$$\propto \sum_n \langle \{n\}_\rho | \exp(-\beta (\mathbf{a}_\rho^* \mathbf{a}_\rho + \frac{1}{2}) \hbar \omega_\rho) \exp(\frac{i}{\hbar} \mathbf{H}_{\text{HB}}^{\{1\}} t) \exp(-i (\mathbf{a}_\rho^* \mathbf{a}_\rho + \frac{1}{2}) \omega_\rho t) | \{n\}_\rho \rangle \quad (4.36)$$

$$\propto \sum_n \exp(-\beta (n + \frac{1}{2}) \hbar \omega_\rho) \langle \{n\}_\rho | \exp(\frac{i}{\hbar} \mathbf{H}_{\text{HB}}^{\{1\}} t) | \{n\}_\rho \rangle \exp(-i (n + \frac{1}{2}) \omega_\rho t) \quad (4.37)$$

を得る．閉包関係 (4.28) を用いて振動波動関数 $|\Psi_r^{\{1\}}\rangle$ を挟み込み，固有値問題が既に解けているものとしてシュレディンガー方程式 (4.26) の結果を用いると

$$\mathbf{G}(t) \propto \sum_{r,n} \exp(-\beta (n + \frac{1}{2}) \hbar \omega_\rho) \langle \{n\}_\rho | \Psi_r^{\{1\}} \rangle \exp(i \omega_r^{\{1\}} t) \langle \Psi_r^{\{1\}} | \{n\}_\rho \rangle \exp(-i (n + \frac{1}{2}) \omega_\rho t) \quad (4.38)$$

となる．ここで $\omega_r = \frac{E_r}{\hbar}$ は固有振動数である．以上から，双極子自己相関は

$$\mathbf{G}(t) \propto \sum_{r,n} \left| C_{r,n}^{\{1\}} \right|^2 \exp(-\beta (n + \frac{1}{2}) \hbar \omega_\rho) \exp\left(i \left\{ \omega_r^{\{1\}} - (n + \frac{1}{2}) \omega_\rho \right\} t\right) \quad (4.39)$$

となる．具体的な数値解は，固有値問題 (4.29) を解き，固有振動数 $\omega_r^{\{1\}}$ と展開係数 $C_{r,n}^{\{1\}}$ が決まれば求まる．

4.2.8 振動スペクトル

振動スペクトルは，定義 (4.5) から，双極子自己相関 (4.39) のフーリエ変換

$$\mathbf{I}(\omega) \propto \int_{-\infty}^{\infty} \mathbf{G}(t) e^{-i\omega t} dt \quad (4.40)$$

$$\propto \sum_{r,n} \left| C_{r,n}^{\{1\}} \right|^2 \exp(-\beta (n + \frac{1}{2}) \hbar \omega_\rho) \delta \left\{ \omega_r^{\{1\}} - (n + \frac{1}{2}) \omega_\rho \right\} \quad (4.41)$$

として求めるとデルタ関数的になる．しかし，実在分子を対象として測定される実際の振動スペクトルには，モデルとして考慮した $\bar{\rho}$ や σ 以外の様々な振動モードへのエネルギー緩和に対応する寿命幅や，短観測時間に対応する不確定性幅など，各振動バンドはある程度の幅を持ち現れる．ここでは，各振動準位が様々な由来により寿命幅 2Γ を持ち現れるものとして，双極子自己相関に減衰項 $\exp(-\Gamma|t|)$ を掛けることで

$$\mathbf{I}(\omega) \propto \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\Gamma|t|} \mathbf{G}(t) e^{-i\omega t} dt \quad (4.42)$$

として表す．双極子自己相関 (4.39) を具体的に代入すると，スペクトルはローレンツ型となる．

$$\mathbf{I}(\omega) \propto \sum_{r,n} \left| C_{r,n}^{\{1\}} \right|^2 \exp(-\beta (n + \frac{1}{2}) \hbar \omega_\rho) \frac{\Gamma}{\Gamma^2 + \left\{ \omega - \omega_r^{\{1\}} + (n + \frac{1}{2}) \omega_\rho \right\}^2} \quad (4.43)$$

4.2.9 数値計算

以上で導出した関係を用いて，数値計算を行った．計算条件は

ω_ρ	ω_σ	λ_{HB}	T	Γ	\mathcal{N}
150 cm ⁻¹	3000 cm ⁻¹	0.5 or 1.0	300 r	30 cm ⁻¹	40

(4.44)

とした．図 4.1 と 4.2 には，式 (4.43) を用いた振動スペクトルのシミュレーション結果を示す．スペクトルには，幅広い領域に渡り，共鳴相互作用に由来する多数のプログレーションが現れている．

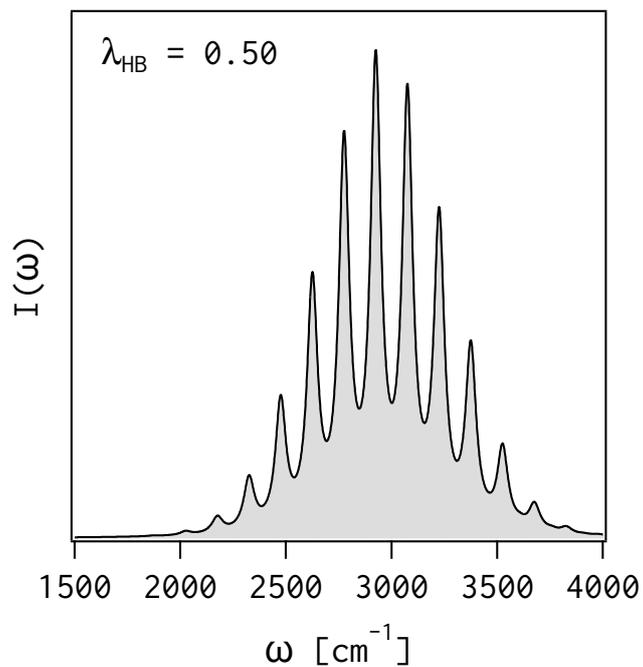


図 4.1 水素結合モデルの振動スペクトル. 2925 cm^{-1} 付近の強いバンドを中心として, 2000 cm^{-1} から 3500 cm^{-1} の広い振動数領域に渡り, 複数のプログレッションが対称的な分布で現れる.

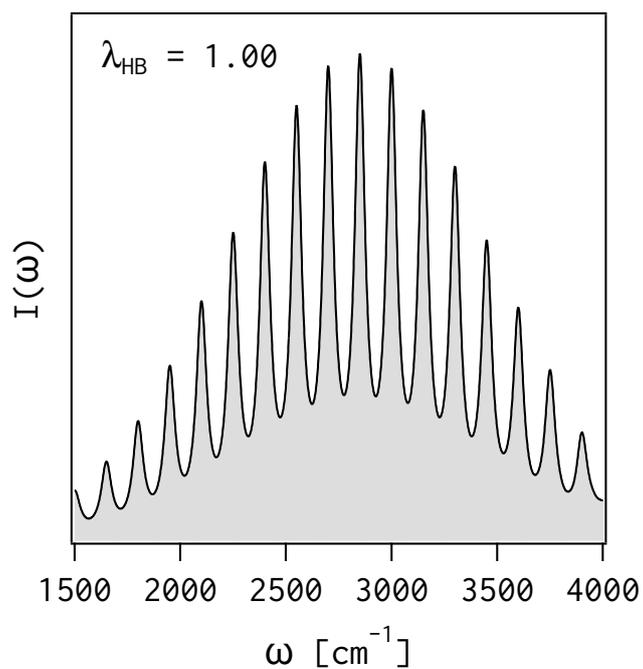


図 4.2 水素結合モデルの振動スペクトル. 上図 4.1 に比べて非調和係数 λ_{HB} を 2 倍に大きくした場合, より幅広い領域に渡ってプログレッションがほぼ等間隔に規則的な強度分布で現れる.

4.3 ドアウェイ状態モデル

前節の水素結合モデルでは、分子内伸縮振動 $X - \vec{H} \cdots Y$ に対応する高振動数モード σ が、分子間振動 $\bar{X} - H \cdots \bar{Y}$ に対応する ϱ モードと直接相互作用する描像

$$\{1\}_\sigma \xleftrightarrow{\Lambda_{\text{HB}}} \{m\}_\varrho \quad (4.45)$$

を考えた。しかし、幾つかの実験結果では、振動励起後に起こる実際の振る舞いとして

$$\{\{1\}_\sigma \xleftrightarrow{\Lambda_{\text{FR}}} \{2\}_\varphi\} \xleftrightarrow{\Lambda_{\text{HB}}} \{m\}_\varrho \quad (4.46)$$

のように、最初の振動励起状態 $\{1\}_\sigma$ が、フェルミ共鳴を介して、エネルギー移動の窓口となる倍音状態 $\{2\}_\varphi$ と強く相互作用した後、分子間振動状態 $\{m\}_\varrho$ と相互作用する描像が強く示唆されている。

4.3.1 モデルハミルトニアン

次に、水素結合系の振る舞いをより適切に記述するモデルとして、ドアウェイ状態モデル (4.46) について調べてみよう。3つの振動モード ϱ , φ , σ のハミルトニアンを

$$\mathbf{H}_\varrho = \frac{1}{2} (\mathbf{P}_\varrho^2 + \omega_\varrho^2 \mathbf{Q}_\varrho^2) \quad \text{and} \quad \mathbf{H}_\varphi = \frac{1}{2} (\mathbf{P}_\varphi^2 + \omega_\varphi^2 \mathbf{Q}_\varphi^2) \quad (4.47)$$

$$\mathbf{H}_\sigma = \frac{1}{2} (\mathbf{P}_\sigma^2 + \Omega_\sigma^2 \mathbf{Q}_\sigma^2) \quad \text{with} \quad \Omega_\sigma = \omega_\sigma + \Lambda_{\text{HB}} \mathbf{Q}_\varrho \quad (4.48)$$

とする。フェルミ共鳴を引き起こす摂動項を

$$\mathbf{H}_{\varphi\sigma} = \Lambda_{\text{FR}} \mathbf{Q}_\varphi^2 \mathbf{Q}_\sigma \quad (4.49)$$

とする。これらを組み合わせたものを、ドアウェイ状態モデルのハミルトニアンとする。

$$\mathbf{H}_{\text{DS}} = \mathbf{H}_\varrho + \mathbf{H}_\varphi + \mathbf{H}_\sigma + \mathbf{H}_{\varphi\sigma} \quad (4.50)$$

4.3.2 有効ハミルトニアン

前節で用いた断熱近似に基づき、有効ハミルトニアンを

$$\mathbf{H}_{\text{DS}} = \sum_k \mathbf{H}_{\text{DS}}^{\{k\}} |\{k\}_\sigma\rangle \langle\{k\}_\sigma| \quad (4.51)$$

とする。高振動モード σ の基底状態 $k=0$ と励起状態 $k=1$ に対応する有効ハミルトニアンを、それぞれ

$$\mathbf{H}_{\text{DS}}^{\{0\}} = \left(\mathbf{a}_\varrho^* \mathbf{a}_\varrho + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_\varrho \quad \text{and} \quad \mathbf{H}_{\text{DS}}^{\{1\}} = \begin{pmatrix} \mathbf{H}_{\text{DS}}^{\{1\}}[1,1] & \mathbf{H}_{\text{DS}}^{\{1\}}[1,2] \\ \mathbf{H}_{\text{DS}}^{\{1\}}[2,1] & \mathbf{H}_{\text{DS}}^{\{1\}}[2,2] \end{pmatrix} \quad (4.52)$$

とする。ここで、励起状態の有効ハミルトニアン $\mathbf{H}_{\text{DS}}^{\{1\}}$ は、 $|\{2\}_\varphi\{0\}_\sigma\rangle$ と $|\{0\}_\varphi\{1\}_\sigma\rangle$ のフェルミ共鳴状態に対応して、式 (3.67) と同様、 2×2 次元の行列として表される。この行列の成分は、フェルミ共鳴モデルで計算した行列要素 (3.93) ~ (3.95) と水素結合モデル (4.24) と (4.25) の組み合わせとなる。

$$\mathbf{H}_{\text{DS}}^{\{1\}}[1,1] = \left(\mathbf{a}_\varrho^* \mathbf{a}_\varrho + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_\varrho + \langle \mathbf{H}_{\text{FR}} \rangle_{11} - \frac{1}{2} \hbar \omega_\varphi - \frac{1}{2} \hbar \omega_\sigma \quad (4.53)$$

$$\mathbf{H}_{\text{DS}}^{\{1\}}[2, 2] = \left\{ (\mathbf{a}_\varrho^* \mathbf{a}_\varrho + \frac{1}{2}) + \lambda_{\text{HB}} (\mathbf{a}_\varrho^* + \mathbf{a}_\varrho) - \lambda_{\text{HB}}^2 \right\} \hbar \omega_\varrho + \langle \mathbf{H}_{\text{FR}} \rangle_{22} - \frac{1}{2} \hbar \omega_\varphi - \frac{1}{2} \hbar \omega_\sigma \quad (4.54)$$

$$\mathbf{H}_{\text{DS}}^{\{1\}}[1, 2] = \mathbf{H}_{\text{DS}}^{\{1\}}[2, 1] = \langle \mathbf{H}_{\text{FR}} \rangle_{12} \quad (4.55)$$

ただし、対角項 [1,1] と [2,2] では、振動モード φ と σ の零点振動エネルギーの相当分を差し引くことで少し簡単化している。

4.3.3 固有値問題

有効ハミルトニアン $\mathbf{H}_{\text{DS}}^{\{1\}}$ の振る舞いは、前節と同様、シュレディンガー方程式

$$\mathbf{H}_{\text{DS}}^{\{1\}} |\Psi_r^{\{1\}}\rangle = E_r^{\{1\}} |\Psi_r^{\{1\}}\rangle \quad (r = 1, \dots, 2N) \quad (4.56)$$

$$|\Psi_r^{\{1\}}\rangle = \sum_{n=1}^N C_{r,2n}^{\{1\}} |\{n\}_\varrho\rangle + C_{r,2n+1}^{\{1\}} |\{n\}_\sigma\rangle \quad (4.57)$$

を用いて調べる。固有エネルギー $E_r^{\{1\}}$ と展開係数 $C_{r,2n}^{\{1\}}$ および $C_{r,2n+1}^{\{1\}}$ を定めるには

$$\mathbf{H} \mathbf{C}_r = E_r^{\{1\}} \mathbf{C}_r \quad (4.58)$$

を解く。ハミルトニアンの行列要素は、式 (4.52) で表される 2×2 の部分行列を含み、少々複雑となる。

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} \langle \mathbf{H}_{\text{DS}}^{\{1\}}[1, 1] \rangle_{0,0} & \langle \mathbf{H}_{\text{DS}}^{\{1\}}[1, 2] \rangle_{0,0} & \cdots & \langle \mathbf{H}_{\text{DS}}^{\{1\}}[1, 1] \rangle_{0,N} & \langle \mathbf{H}_{\text{DS}}^{\{1\}}[1, 2] \rangle_{0,N} \\ \langle \mathbf{H}_{\text{DS}}^{\{1\}}[2, 1] \rangle_{0,0} & \langle \mathbf{H}_{\text{DS}}^{\{1\}}[2, 2] \rangle_{0,0} & \cdots & \langle \mathbf{H}_{\text{DS}}^{\{1\}}[2, 1] \rangle_{0,N} & \langle \mathbf{H}_{\text{DS}}^{\{1\}}[2, 2] \rangle_{0,N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ \langle \mathbf{H}_{\text{DS}}^{\{1\}}[1, 1] \rangle_{m,0} & \langle \mathbf{H}_{\text{DS}}^{\{1\}}[1, 2] \rangle_{m,0} & \cdots & \langle \mathbf{H}_{\text{DS}}^{\{1\}}[1, 1] \rangle_{m,N} & \langle \mathbf{H}_{\text{DS}}^{\{1\}}[1, 2] \rangle_{m,N} \\ \langle \mathbf{H}_{\text{DS}}^{\{1\}}[2, 1] \rangle_{m,0} & \langle \mathbf{H}_{\text{DS}}^{\{1\}}[2, 2] \rangle_{m,0} & \cdots & \langle \mathbf{H}_{\text{DS}}^{\{1\}}[2, 1] \rangle_{m,N} & \langle \mathbf{H}_{\text{DS}}^{\{1\}}[2, 2] \rangle_{m,N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ \langle \mathbf{H}_{\text{DS}}^{\{1\}}[1, 1] \rangle_{N,0} & \langle \mathbf{H}_{\text{DS}}^{\{1\}}[1, 2] \rangle_{N,0} & \cdots & \langle \mathbf{H}_{\text{DS}}^{\{1\}}[1, 1] \rangle_{N,N} & \langle \mathbf{H}_{\text{DS}}^{\{1\}}[1, 2] \rangle_{N,N} \\ \langle \mathbf{H}_{\text{DS}}^{\{1\}}[2, 1] \rangle_{N,0} & \langle \mathbf{H}_{\text{DS}}^{\{1\}}[2, 2] \rangle_{N,0} & \cdots & \langle \mathbf{H}_{\text{DS}}^{\{1\}}[2, 1] \rangle_{N,N} & \langle \mathbf{H}_{\text{DS}}^{\{1\}}[2, 2] \rangle_{N,N} \end{pmatrix} \quad (4.59)$$

展開係数 \mathbf{C}_r は、長さ $2N$ のベクトルとなる。横ベクトルで表すと

$${}^t \mathbf{C}_r = \left(C_{r,0}^{\{1\}} \quad C_{r,1}^{\{1\}} \quad \cdots \quad C_{r,2n}^{\{1\}} \quad C_{r,2n+1}^{\{1\}} \quad \cdots \quad C_{r,2N-1}^{\{1\}} \quad C_{r,2N}^{\{1\}} \right) \quad (4.60)$$

である。ハミルトニアンの行列要素は、部分行列に注意して生成消滅演算すると

$$\langle \mathbf{H}_{\text{DS}}^{\{1\}}[1, 1] \rangle_{m,n} = \langle \{m\}_\varrho | \mathbf{H}_{\text{DS}}^{\{1\}}[1, 1] | \{n\}_\varrho \rangle \quad (4.61)$$

$$= \left\{ \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_\varrho + 2 \hbar \omega_\varphi \right\} \delta_{mn} \quad (4.62)$$

$$\langle \mathbf{H}_{\text{DS}}^{\{1\}}[2, 2] \rangle_{m,n} = \langle \{m\}_\sigma | \mathbf{H}_{\text{DS}}^{\{1\}}[2, 2] | \{n\}_\sigma \rangle \quad (4.63)$$

$$= \left\{ \left(n + \frac{1}{2} \right) - \lambda_{\text{HB}}^2 + \omega_\sigma / \omega_\varrho \right\} \hbar \omega_\varrho \delta_{mn} + \lambda_{\text{HB}} \left(\sqrt{n} \delta_{m,n-1} + \sqrt{m} \delta_{m-1,n} \right) \hbar \omega_\varrho \quad (4.64)$$

$$\langle \mathbf{H}_{\text{DS}}^{\{1\}}[1, 2] \rangle_{m,n} = \langle \{m\}_\varrho | \mathbf{H}_{\text{DS}}^{\{1\}}[1, 2] | \{n\}_\sigma \rangle \quad (4.65)$$

$$= \sqrt{2} \lambda_{\text{FR}} \hbar \omega_\varphi \delta_{mn} \quad (4.66)$$

$$\langle \mathbf{H}_{\text{DS}}^{\{1\}}[2, 1] \rangle_{m,n} = \langle \mathbf{H}_{\text{DS}}^{\{1\}}[1, 2] \rangle_{m,n} \quad (4.67)$$

となる。前節の固有値問題に比べると少々複雑になるが、行列要素さえ求めれば、残るは高々 $2N \times 2N$ 次元程度の対角化だけである。

4.3.4 振動スペクトル

前節と同様の手続きで、双極子自己相関は

$$\mathbf{G}(t) \propto \text{tr} \left\{ \exp \left(-\beta \mathbf{H}_{\text{DS}}^{\{0\}} \right) \exp \left(\frac{i}{\hbar} \mathbf{H}_{\text{DS}}^{\{1\}} t \right) \exp \left(-\frac{i}{\hbar} \mathbf{H}_{\text{DS}}^{\{0\}} t \right) \right\} \quad (4.68)$$

$$\propto \sum_{r,n} \left| C_{r,2n}^{\{1\}} + C_{r,2n+1}^{\{1\}} \right|^2 \exp \left(-\beta \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_\rho \right) \exp \left(i \left\{ \omega_r^{\{1\}} - \left(n + \frac{1}{2} \right) \omega_\rho \right\} t \right) \quad (4.69)$$

となる。減衰項 $e^{-\Gamma|t|}$ を掛けた $\mathbf{G}(t)$ のフーリエ変換から、ローレンツ型の振動スペクトルを得る。

$$\mathbf{I}(\omega) \propto \sum_{r,n} \left| C_{r,2n}^{\{1\}} + C_{r,2n+1}^{\{1\}} \right|^2 \exp \left(-\beta \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_\rho \right) \frac{\Gamma}{\Gamma^2 + \left\{ \omega - \omega_r^{\{1\}} + \left(n + \frac{1}{2} \right) \omega_\rho \right\}^2} \quad (4.70)$$

4.3.5 数値計算

導出した関係式を用いて、ドアウェイ状態モデルの振る舞いを調べる数値計算を行った。計算条件は

ω_ρ	ω_φ	ω_σ	λ_{HB}	λ_{FR}	T	Γ	\mathcal{N}
150 cm ⁻¹	1500 cm ⁻¹	3000 cm ⁻¹	0.5	0.05	300 r	30 cm ⁻¹	40

(4.71)

とした。

■ 図 4.3 には、式 (4.69) を用いた双極子自己相関 $\mathbf{G}(t)$ の時間変化を示す。10 fs 程度で周期的に振動する速い時間成分と、非周期的にゆっくりと変動する遅い時間成分が共存する振る舞いが現れる。共鳴相互作用の結果、複数の振動状態が互いにエネルギーを授受しながら複雑に干渉する描像が伺える。

■ 図 4.4 には、式 (4.70) を用いた振動スペクトル $\mathbf{I}(\omega)$ のシミュレーション結果を示す。2965 cm⁻¹ 付近を中心として、その前後の 2500 cm⁻¹ から 3500 cm⁻¹ の幅広い振動数領域に渡り、強い赤外吸収成分を持つ振動バンドの密な集団が現れている。この場合は、図 4.1 や 4.2 とは異なり、赤外強度分布は非対称であり、鋭いプログレッションは潰れてなだらかな形状となっている。

■ このように、実験的に観測される水素結合系の振動スペクトルの一般的な特徴については、簡単なモデルを用いながらも、比較的良く再現することができる。講義では、このモデルを教材に用いながら、時間領域と振動数領域の相補関係や、振動スペクトルの解釈の諸問題について、もう少し詳しく議論する予定である。

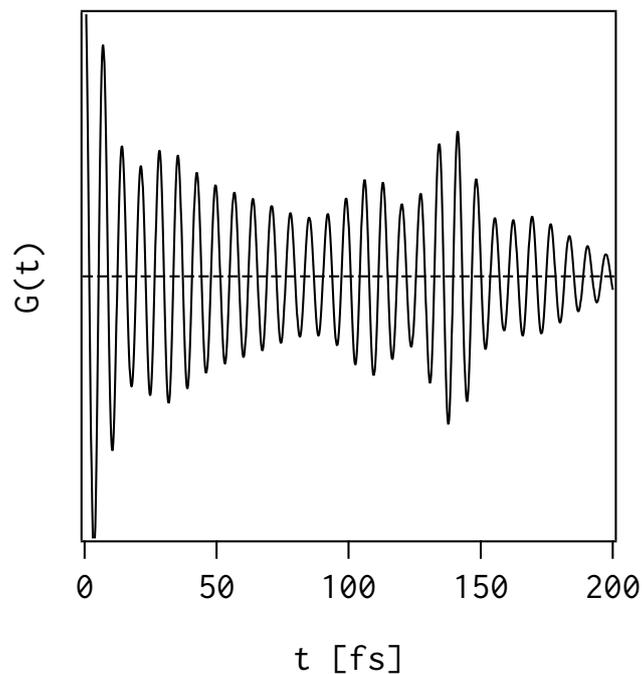


図 4.3 ドアウェイ状態モデルの双極子自己相関 $G(t)$ の時間変化. この場合, 減衰項成分 $e^{-\Gamma t}$ は含めていない. 速い周期で振動しながら, 全体の振幅がゆっくりと変動する複雑な振る舞いをみせる.

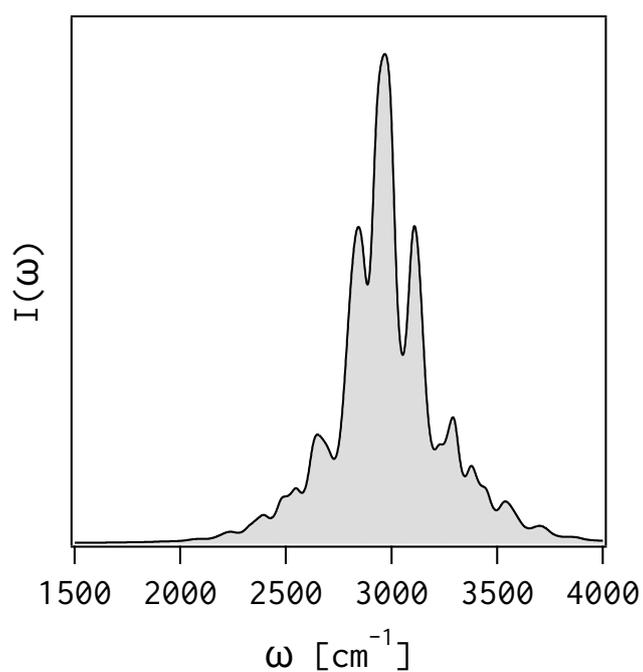


図 4.4 ドアウェイ状態モデルの振動スペクトル $I(\omega)$ の分布. 2965 cm^{-1} 付近にある比較的シャープなバンドを頂点として, 2500 cm^{-1} から 3500 cm^{-1} の幅広い領域に渡り, ブロードな吸収成分を持つ.

第 5 章

非調和性を考慮した振動解析

前章では、水素結合の簡単なモデルを導入することで、分子振動の非調和な振る舞いについて調べてみた。実際に興味のある実在分子について、非調和性を考慮した振動解析を行うためには、非調和係数を定量的精度で求める必要がある。幸い、最近の GAUSSIAN では、非調和係数を比較的手軽に計算できるように整備されている。本章では、非調和性を考慮した振動解析の実際の側面について、ごくごく簡単に紹介する。

5.1 摂動法

ポテンシャルエネルギーを、平衡位置のまわりで基準座標について 4 次まで展開すると

$$V = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^{3N-D} \omega_{\alpha}^2 Q_{\alpha}^2 + \frac{1}{6} \sum_{\alpha,\beta,\gamma=1}^{3N-D} f_{\alpha\beta\gamma} Q_{\alpha} Q_{\beta} Q_{\gamma} + \frac{1}{24} \sum_{\alpha,\beta,\gamma,\theta=1}^{3N-D} f_{\alpha\beta\gamma\theta} Q_{\alpha} Q_{\beta} Q_{\gamma} Q_{\theta} \quad (5.1)$$

となる。ここで \mathcal{D} は、回転・並進の自由度数であり、直線分子の場合は 5、非直線分子の場合は 6 となる。展開の 2 次以上に非調和項が現れる。3 次および 4 次の非調和係数は、一般的には

$$f_{\alpha\beta\gamma} = \frac{\partial^3 V}{\partial Q_{\alpha} \partial Q_{\beta} \partial Q_{\gamma}} \quad \text{and} \quad f_{\alpha\beta\gamma\theta} = \frac{\partial^4 V}{\partial Q_{\alpha} \partial Q_{\beta} \partial Q_{\gamma} \partial Q_{\theta}} \quad (5.2)$$

となる。調和項に比べて、非調和項の寄与が十分に小さい場合、摂動法を用いることで、振動状態を近似的に解くことができる。結果のみを示すと、振動エネルギー準位として

$$E(n_1, \dots, n_{\alpha}, \dots, n_{3N-D}) = \sum_{\alpha=1}^{3N-D} \hbar \omega_{\alpha} \left(n_{\alpha} + \frac{1}{2} \right) + \sum_{\alpha=1}^{3N-D} \sum_{\beta=\alpha}^{3N-D} \chi_{\alpha\beta} \left(n_{\alpha} + \frac{1}{2} \right) \left(n_{\beta} + \frac{1}{2} \right) \quad (5.3)$$

を得る。第 2 項が、摂動によるエネルギー補正となる。補正項の係数は

$$\chi_{\alpha\alpha} = \frac{1}{16} \left\{ f_{\alpha\alpha\alpha\alpha} - \underbrace{\sum_{\gamma=1}^{3N-D} \frac{f_{\alpha\alpha\gamma}^2 (8\omega_{\alpha}^2 - 3\omega_{\gamma}^2)}{\omega_{\gamma} (4\omega_{\alpha}^2 - \omega_{\gamma}^2)}}_{\clubsuit} \right\} \quad (5.4)$$

$$\chi_{\alpha\beta} = \frac{1}{4} \left\{ f_{\alpha\alpha\beta\beta} - \sum_{\gamma=1}^{3N-D} \frac{f_{\alpha\alpha\gamma} f_{\beta\beta\gamma}}{\omega_{\gamma}} + 2 \sum_{\gamma=1}^{3N-D} \underbrace{\frac{f_{\alpha\beta\gamma}^2 \omega_{\gamma} (\omega_{\alpha}^2 + \omega_{\beta}^2 - \omega_{\gamma}^2)}{((\omega_{\alpha} + \omega_{\beta})^2 - \omega_{\gamma}^2)((\omega_{\alpha} - \omega_{\beta})^2 - \omega_{\gamma}^2)}}_{\clubsuit} \right\} + \left(\frac{\omega_{\alpha}}{\omega_{\beta}} + \frac{\omega_{\beta}}{\omega_{\alpha}} \right) \sum_a B_a (c_{\alpha\beta}^a)^2 \quad (5.5)$$

となる。ここで B_α は回転定数、 $\zeta_{\alpha\beta}^a$ は振動・回転相互作用の程度を示すコリオリ結合定数である。 ω_α は、調和近似のもとで計算した基準振動数である。式 (5.3) の結果を用いることで、4 次までの非調和項の寄与を考慮して、基本音 ($n_\alpha = 1$)、倍音 ($n_\alpha = 2$)、結合音 ($n_\alpha = 1, n_\beta = 1$) の振動エネルギー準位は

$$\omega'_\alpha = \omega_\alpha + 2\chi_{\alpha\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\beta \neq \alpha}^{3N-D} \chi_{\alpha\beta} \quad (5.6)$$

$$(2\omega_\alpha)' = 2\omega_\alpha + 6\chi_{\alpha\alpha} + \sum_{\beta \neq \alpha}^{3N-D} \chi_{\alpha\beta} \quad (5.7)$$

$$= 2\omega'_\alpha + 2\chi_{\alpha\alpha} \quad (5.8)$$

$$(\omega_\alpha + \omega_\beta)' = \omega_\alpha + \omega_\beta + 2\chi_{\alpha\alpha} + 2\chi_{\beta\beta} + 2\chi_{\alpha\beta} + \frac{1}{2} \sum_{\gamma \neq \alpha, \beta}^{3N-D} (\chi_{\alpha\gamma} + \chi_{\beta\gamma}) \quad (5.9)$$

$$= \omega'_\alpha + \omega'_\beta + \chi_{\alpha\beta} \quad (5.10)$$

となる。3 次および 4 次の非調和係数を定量的精度で求めることができれば、以上の方法を用いて、非調和性を考慮した振動解析ができる。

5.2 非調和係数

質量加重座標 (1.2) を用いて、任意の位置 \mathbf{q} におけるポテンシャルエネルギーの 2 次微分を

$$F_{jk}(\mathbf{q}) = \frac{1}{\sqrt{m_j m_k}} \frac{\partial^2 V(\mathbf{q})}{\partial q_j \partial q_k} \quad (5.11)$$

と表す。平衡位置 $\mathbf{q} = 0$ では、基準振動解析で用いる表式 (1.6) に等しく

$$F_{jk}(0) = c_{jk} \quad (5.12)$$

となる。第 1 章で学んだように、 c_{jk} を要素とする行列 \mathbf{C} を定義 (1.19) して、式 (1.55) ~ (1.57) の関係を用いると、基準振動解析の固有ベクトル $\mathbf{L}^{(\alpha)}$ を介して

$${}^t \mathbf{L}^{(\alpha)} \mathbf{C} \mathbf{L}^{(\alpha)} = \omega_\alpha^2 \quad (5.13)$$

を得る。ここで基準振動数の 2 乗 ω_α^2 は、式 (5.1) から分かるように、基準座標 Q_α についてのポテンシャルエネルギーの 2 次微分の対角成分を表している。この場合、 $\mathbf{L}^{(\alpha)}$ は質量加重座標表示を基準座標表示に変換する役割を果たす。そこで、行列 $\mathbf{F}(\mathbf{q}) = \{F_{jk}(\mathbf{q})\}$ を定義して、式 (5.11) に関しても

$$f_{\alpha\beta}(\mathbf{q}) = {}^t \mathbf{L}^{(\alpha)} \mathbf{F}(\mathbf{q}) \mathbf{L}^{(\beta)} \quad (5.14)$$

として、基準座標表示に変換しよう。 $f_{\alpha\beta}(\mathbf{q})$ は、基準座標 Q_α と Q_β についてのポテンシャルエネルギーの 2 次微分を表し、一般的には

$$f_{\alpha\beta}(\mathbf{q}) = \frac{\partial^2 V(\mathbf{q})}{\partial Q_\alpha \partial Q_\beta} \quad (5.15)$$

となる。ポテンシャルエネルギーの2次の座標微分までは、電子状態理論に基づいて解析的に求める枠組みがあり、2次微分係数 $f_{\alpha\beta}$ までは効率良く計算できる。一方、式 (5.2) のような3次および4次の微分係数は、解析的には計算できない。しかし、2次微分係数 $f_{\alpha\beta}$ を上手く用いると、例えば、摂動計算 (5.4) と (5.5) で必要な3次および4次の非調和係数については

$$f_{\alpha\beta\gamma} = \frac{1}{3} \left(\frac{f_{\beta\gamma}(\delta Q_\alpha) - f_{\beta\gamma}(-\delta Q_\alpha)}{2\delta Q_\alpha} + \frac{f_{\alpha\gamma}(\delta Q_\beta) - f_{\alpha\gamma}(-\delta Q_\beta)}{2\delta Q_\beta} + \frac{f_{\alpha\beta}(\delta Q_\gamma) - f_{\alpha\beta}(-\delta Q_\gamma)}{2\delta Q_\gamma} \right) \quad (5.16)$$

$$f_{\alpha\alpha\alpha} = \frac{f_{\alpha\alpha}(\delta Q_\alpha) + f_{\alpha\alpha}(-\delta Q_\alpha) - 2f_{\alpha\alpha}(0)}{2\delta Q_\alpha^2} \quad (5.17)$$

$$f_{\alpha\alpha\beta\beta} = \frac{1}{2} \left(\frac{f_{\alpha\alpha}(\delta Q_\alpha) + f_{\alpha\alpha}(-\delta Q_\alpha) - 2f_{\alpha\alpha}(0)}{2\delta Q_\alpha^2} + \frac{f_{\beta\beta}(\delta Q_\beta) + f_{\beta\beta}(-\delta Q_\beta) - 2f_{\beta\beta}(0)}{2\delta Q_\beta^2} \right) \quad (5.18)$$

として数値的に見積もることができる。ここで δQ_α は、振動モード α の基準座標方向への微小変位を表す。この方法で求めた非調和係数を式 (5.4) と (5.4) に代入することで、非調和エネルギー補正 (5.3) を行う。

5.3 フェルミ共鳴の場合

フェルミ共鳴に代表されるような、特定の振動準位が偶然に近接する場合、摂動計算は破綻してしまう。

5.3.1 摂動計算の破綻

式 (5.4) と (5.5) で ♣ 印を付けた箇所を部分分数に分解すると

$$\frac{f_{\alpha\alpha\gamma}^2(8\omega_\alpha^2 - 3\omega_\gamma^2)}{\omega_\gamma(4\omega_\alpha^2 - \omega_\gamma^2)} = \frac{f_{\alpha\alpha\gamma}^2}{2} \left(\frac{4}{\omega_\gamma} + \frac{1}{2\omega_\alpha + \omega_\gamma} - \underbrace{\frac{1}{2\omega_\alpha - \omega_\gamma}}_{\clubsuit} \right) \quad (5.19)$$

$$\frac{f_{\alpha\beta\gamma}^2 \omega_\gamma (\omega_\alpha^2 + \omega_\beta^2 - \omega_\gamma^2)}{((\omega_\alpha + \omega_\beta)^2 - \omega_\gamma^2)((\omega_\alpha - \omega_\beta)^2 - \omega_\gamma^2)} = -\frac{f_{\alpha\beta\gamma}^2}{4} \left(\frac{1}{\omega_\alpha + \omega_\beta + \omega_\gamma} - \underbrace{\frac{1}{\omega_\alpha + \omega_\beta - \omega_\gamma}}_{\clubsuit} + \frac{1}{\omega_\alpha - \omega_\beta + \omega_\gamma} - \frac{1}{\omega_\alpha - \omega_\beta - \omega_\gamma} \right) \quad (5.20)$$

となる。上式で ♠ 印を付けた部分は、3次の非調和係数 $f_{\alpha\alpha\gamma}$ や $f_{\alpha\beta\gamma}$ が適度に大きく、 $2\omega_\alpha \approx \omega_\gamma$ および $\omega_\alpha + \omega_\beta \approx \omega_\gamma$ のように、基本音 ω_γ が倍音 $2\omega_\alpha$ や結合音 $\omega_\alpha + \omega_\beta$ と近接する場合、摂動項の寄与が異常に大きくなるので、式 (5.4) と (5.5) の摂動計算が使えなくなってしまう。

5.3.2 共鳴部分を除外

上記の問題を回避するには、予め、摂動計算の異常を引き起こす ♠ 印の共鳴部分を取り除いておけば良い。式 (5.4) と (5.5) の中で ♠ 印の部分を取り除き、非共鳴状態の摂動係数 $\tilde{\chi}_{\alpha\alpha}$ および $\tilde{\chi}_{\alpha\beta}$ を計算する。この摂動係数を用いて補正した振動数を ω''_α , $(2\omega_\alpha)''$, $(\omega_\alpha + \omega_\beta)''$ とする。

5.3.3 対角化

フェルミ共鳴に伴うエネルギーシフトは、第3章で紹介したように、対角化の方法を用いて見積もる。

■ 例えば、 $2\omega_\alpha \approx \omega_\gamma$ の場合、共鳴後の振動数を ω_\pm とすると、行列式

$$\det \begin{pmatrix} (2\omega_\alpha)'' - \omega_\pm & \frac{1}{4} f_{\alpha\alpha\gamma} \\ \frac{1}{4} f_{\alpha\alpha\gamma} & \omega_\gamma'' - \omega_\pm \end{pmatrix} \quad (5.21)$$

を解くことで次式を得る。

$$\omega_\pm = \frac{1}{2} \left\{ ((2\omega_\alpha)'' + \omega_\gamma'') \pm ((2\omega_\alpha)'' - \omega_\gamma'') \sqrt{1 + \frac{1}{4} \frac{f_{\alpha\alpha\gamma}^2}{((2\omega_\alpha)'' - \omega_\gamma'')^2}} \right\} \quad (5.22)$$

■ また、 $\omega_\alpha + \omega_\beta \approx \omega_\gamma$ の場合も、同様に、行列式

$$\det \begin{pmatrix} (\omega_\alpha + \omega_\beta)'' - \omega_\pm & \frac{1}{\sqrt{8}} f_{\alpha\beta\gamma} \\ \frac{1}{\sqrt{8}} f_{\alpha\beta\gamma} & \omega_\gamma'' - \omega_\pm \end{pmatrix} \quad (5.23)$$

を解くことで次式を得る。

$$\omega_\pm = \frac{1}{2} \left\{ ((\omega_\alpha + \omega_\beta)'' + \omega_\gamma'') \pm ((\omega_\alpha + \omega_\beta)'' - \omega_\gamma'') \sqrt{1 + \frac{1}{2} \frac{f_{\alpha\beta\gamma}^2}{((\omega_\alpha + \omega_\beta)'' - \omega_\gamma'')^2}} \right\} \quad (5.24)$$

5.4 数値計算

例として、GAUSSIAN 09 を用いて、CO₂ の振動解析を行った。電子状態計算は、方法論として MP2 法、基底関数として cc-pVQZ を用いた。振動解析は、Freq = Anharmonic 計算を GAUSSIAN で実行し、非調和係数などのパラメータを本章で導出した関係式に代入することで、非調和性を考慮した振動数を得た*1。

■ CO₂ は、対称伸縮モード ν_1 、変角モード ν_2 、逆対称伸縮モード ν_3 を持つ。このうち、 ν_1 の基本音と ν_2 の倍音は、互いの振動準位が近接するので、フェルミ共鳴現象が実験的に観測されている。したがって、この2つの振動状態について、調和解析および非調和解析で得た振動数 (cm⁻¹) を比較した。

	調和解析	非調和解析		実験値	
	基準振動	対角化前	対角化後		
$2\nu_2$	1328 (+43)	1323 (+38)	1288 (+3)	1285	(5.25)
ν_1	1335 (-53)	1327 (-61)	1362 (-22)	1388	

非調和性を考慮することで、計算結果を顕著に改善できることが分かる。このように、分子振動を定量的精度で解析する場合、非調和性を考慮した振動解析が有用である。特に、共鳴相互作用など、非調和的な振る舞いが著しい分子系では、非調和解析が不可欠となる。

*1 GAUSSIAN では、Freq = Anharmonic を使うと、フェルミ共鳴相互作用の見積もりも含めて、必要な非調和解析を自動的に行う。ただし、CO₂ のような直線分子では非調和係数の計算が自動的にはできないので、ちょっとした手間が必要。

参考図書

- 山内薫, 岩波講座・現代化学への入門・分子構造の決定, 岩波書店 (2001)
- Olivier Henri-Rousseau and Paul Blaise, Quantum Oscillators, Wiley (2011)
- 平尾公彦監修・武次徹也編, すぐできる量子化学ビギナーズマニュアル, 講談社 (2006)

付録 A

GF 行列法：内部座標による基準振動解析

A.1 内部座標

第 1 章では、直交座標を用いた振動解析を紹介した。しかし直交座標表示は、多原子分子の振動を記述するのにあまり見通しが良いとは言えない。直交座標では、振動運動に伴う位置エネルギーの変化を書き表すのが面倒である。そこで、位置エネルギー変化を素直に表す座標系として、内部座標 \mathbf{s} を導入する。

$$\mathbf{s} = \{s_1, \dots, s_\alpha, \dots, s_{3N}\} \quad (\text{A.1})$$

A.1.1 結合長

2 つの原子 i と j で定義される 3 次元ベクトルを

$$\mathbf{r}_{ij} = (x_j - x_i, y_j - y_i, z_j - z_i) \quad (\text{A.2})$$

とする。また、対応する単位ベクトルを

$$\mathbf{e}_{ij} = \frac{\mathbf{r}_{ij}}{|\mathbf{r}_{ij}|} \quad (\text{A.3})$$

とおく。2 つの原子 i と j 間の結合長は、次のように定義する。

$$r_{ij} = |\mathbf{r}_{ij}| = \sqrt{\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{r}_{ij}} \quad (\text{A.4})$$

A.1.2 結合角

3 つの原子 i, j, k の間で、 k を頂点とする結合角を次のように定義する。

$$\theta_{k,ij} = \cos^{-1}(\mathbf{e}_{ki} \cdot \mathbf{e}_{kj}) \quad (\text{A.5})$$

A.1.3 二面角

4 つの原子 i, j, k, l で定義される二面角を次のように定義する。

$$\phi_{ijkl} = \cos^{-1} \left(\frac{(\mathbf{e}_{ij} \times \mathbf{e}_{jk}) \cdot (\mathbf{e}_{jk} \times \mathbf{e}_{kl})}{\sin \theta_{j,ik} \sin \theta_{k,jl}} \right) \quad (\text{A.6})$$

A.2 座標変換

直交座標 \mathbf{q} と内部座標 \mathbf{s} を互いに変換する行列 \mathbf{B} を考える。

$$\mathbf{s} = \mathbf{B}\mathbf{q} \quad \longleftrightarrow \quad \mathbf{q} = \mathbf{B}^{-1}\mathbf{s} \quad (\text{A.7})$$

変換行列 \mathbf{B} の要素は、一般的には、内部座標 s_α のカルテシアン座標 $\mathbf{x}_i = \{x_i, y_i, z_i\}$ による微分

$$B_{\alpha,i} = \frac{1}{\sqrt{m_i}} \frac{ds_\alpha}{dx_i} \quad (\text{A.8})$$

で表される。結合長、結合角、二面角について、変換行列の具体的な表式は次のようになる。

A.2.1 結合長の場合

$$B_{\alpha,i} = \frac{1}{\sqrt{m_i}} \frac{dr_{ij}}{dx_i} = \frac{\mathbf{e}_{ij}}{\sqrt{m_i}} \quad (\text{A.9})$$

$$B_{\alpha,j} = \frac{1}{\sqrt{m_j}} \frac{dr_{ij}}{dx_j} = -\frac{1}{\sqrt{m_j}} \frac{dr_{ij}}{dx_i} = -\frac{\mathbf{e}_{ij}}{\sqrt{m_j}} \quad (\text{A.10})$$

A.2.2 結合角の場合

$$B_{\alpha,i} = \frac{1}{\sqrt{m_i}} \frac{d\theta_{k,ij}}{dx_i} = \frac{1}{\sqrt{m_i}} \frac{\cos\theta_{k,ij} \mathbf{e}_{ki} - \mathbf{e}_{kj}}{r_{ki} \sin\theta_{k,ij}} \quad (\text{A.11})$$

$$B_{\alpha,j} = \frac{1}{\sqrt{m_j}} \frac{d\theta_{k,ij}}{dx_j} = \frac{1}{\sqrt{m_j}} \frac{\cos\theta_{k,ij} \mathbf{e}_{kj} - \mathbf{e}_{ki}}{r_{kj} \sin\theta_{k,ij}} \quad (\text{A.12})$$

$$B_{\alpha,k} = \frac{1}{\sqrt{m_k}} \frac{d\theta_{k,ij}}{dx_k} = -\frac{1}{\sqrt{m_k}} \left(\frac{d\theta_{k,ij}}{dx_i} + \frac{d\theta_{k,ij}}{dx_j} \right) \quad (\text{A.13})$$

$$= \frac{1}{\sqrt{m_k}} \frac{(r_{ki} - r_{kj} \cos\theta_{k,ij}) \mathbf{e}_{ki} + (r_{kj} - r_{ki} \cos\theta_{k,ij}) \mathbf{e}_{kj}}{r_{ki} r_{kj} \sin\theta_{k,ij}} \quad (\text{A.14})$$

A.2.3 二面角の場合

$$B_{\alpha,i} = -\frac{1}{\sqrt{m_i}} \frac{\mathbf{e}_{ij} \times \mathbf{e}_{jk}}{r_{ij} \sin^2\theta_{j,ik}} \quad (\text{A.15})$$

$$B_{\alpha,j} = \frac{1}{\sqrt{m_j}} \left(\frac{r_{jk} - r_{ij} \cos\theta_{j,ik}}{r_{ij} r_{jk} \sin^2\theta_{j,ik}} \mathbf{e}_{ij} \times \mathbf{e}_{jk} + \frac{\cos\theta_{k,jl}}{r_{jk} \sin^2\theta_{k,jl}} \mathbf{e}_{lk} \times \mathbf{e}_{kj} \right) \quad (\text{A.16})$$

$$B_{\alpha,k} = \frac{1}{\sqrt{m_k}} \left(\frac{r_{jk} - r_{kl} \cos \theta_{k,jl}}{r_{jk} r_{kl} \sin^2 \theta_{k,jl}} \mathbf{e}_{lk} \times \mathbf{e}_{kj} + \frac{\cos \theta_{j,ik}}{r_{jk} \sin^2 \theta_{j,ik}} \mathbf{e}_{ij} \times \mathbf{e}_{jk} \right) \quad (\text{A.17})$$

$$B_{\alpha,l} = -\frac{1}{\sqrt{m_l}} \frac{\mathbf{e}_{lk} \times \mathbf{e}_{kj}}{r_{kl} \sin^2 \theta_{k,jl}} \quad (\text{A.18})$$

A.3 運動エネルギーとポテンシャルエネルギー

座標変換の関係式を用いると、運動エネルギーは

$$T = \frac{1}{2} {}^t \dot{\mathbf{q}} \dot{\mathbf{q}} \quad (\text{A.19})$$

$$= \frac{1}{2} {}^t (\mathbf{B}^{-1} \dot{\mathbf{s}}) (\mathbf{B}^{-1} \dot{\mathbf{s}}) \quad (\text{A.20})$$

$$= \frac{1}{2} {}^t \dot{\mathbf{s}} (\mathbf{B}^t \mathbf{B})^{-1} \dot{\mathbf{s}} \quad (\text{A.21})$$

$$= \frac{1}{2} {}^t \dot{\mathbf{s}} \mathbf{G}^{-1} \dot{\mathbf{s}} \quad (\text{A.22})$$

と表すことができる。ここで、途中

$$\mathbf{G} = \mathbf{B}^t \mathbf{B} \quad (\text{A.23})$$

と定義した。ポテンシャルエネルギーは、直交座標の場合とは異なり、内部座標の 2 次形式

$$V = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^{3N-D} \sum_{\beta=1}^{3N-D} F_{\alpha\beta} s_{\alpha} s_{\beta} \quad (\text{A.24})$$

で表す。ここで力の定数は

$$F_{\alpha\beta} = \frac{\partial^2 V}{\partial s_{\alpha} \partial s_{\beta}} \quad (\text{A.25})$$

である。力の定数を要素とする行列 $\mathbf{F} = \{F_{\alpha\beta}\}$ を導入すると、ポテンシャルエネルギーは

$$V = \frac{1}{2} {}^t \mathbf{s} \mathbf{F} \mathbf{s} \quad (\text{A.26})$$

と書ける。一方、直交座標で表したポテンシャルエネルギーは、座標変換の関係式から

$$V = \frac{1}{2} {}^t \mathbf{q} \mathbf{C} \mathbf{q} \quad (\text{A.27})$$

$$= \frac{1}{2} {}^t (\mathbf{B}^{-1} \mathbf{s}) \mathbf{C} (\mathbf{B}^{-1} \mathbf{s}) \quad (\text{A.28})$$

$$= \frac{1}{2} {}^t \mathbf{s} {}^t (\mathbf{B}^{-1}) \mathbf{C} \mathbf{B}^{-1} \mathbf{s} \quad (\text{A.29})$$

となる。2 つの関係式 (A.26) と (A.29) を比較すると

$$\mathbf{F} = {}^t (\mathbf{B}^{-1}) \mathbf{C} \mathbf{B}^{-1} \quad (\text{A.30})$$

であることが分かる。以上のことから

$$\mathbf{C} = {}^t (\mathbf{B}) \mathbf{F} \mathbf{B} \quad (\text{A.31})$$

の関係式を得る。

A.4 固有値問題

固有ベクトルのセット \mathbf{L} についても, 行列 \mathbf{B} を用いて

$$\mathbf{R} = \mathbf{BL} \quad (\text{A.32})$$

と変換する. この場合, 固有値問題は

$$\mathbf{CL} = \mathbf{LA} \quad (\text{A.33})$$

$$\mathbf{CB}^{-1}\mathbf{R} = \mathbf{B}^{-1}\mathbf{RA} \quad (\text{A.34})$$

$${}^t\mathbf{BF}(\mathbf{BB}^{-1})\mathbf{R} = \mathbf{B}^{-1}\mathbf{RA} \quad (\text{A.35})$$

$$(\mathbf{B}^t\mathbf{B})\mathbf{FR} = (\mathbf{BB}^{-1})\mathbf{RA} \quad (\text{A.36})$$

$$\mathbf{GFR} = \mathbf{RA} \quad (\text{A.37})$$

と書き直すことができる. また, 同時に, 行列式として表すこともできる.

$$\det(\mathbf{GF} - \omega^2\mathbf{E}) = 0 \quad \text{where} \quad \mathbf{E} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{A.38})$$

つまり, 内部座標によって表された \mathbf{G} 行列と \mathbf{F} 行列があれば, 行列の積 \mathbf{GF} を対角化することによって, 固有ベクトル \mathbf{R} と固有値 ω^2 と基準振動数 ω が定まる. このように, 行列 \mathbf{GF} を用いて多原子分子の基準振動を解析する方法を GF 行列法と呼ぶ.

A.5 基準座標

行列 \mathbf{GF} の固有ベクトル \mathbf{R} は, 基準座標と内部座標を変換する行列となる. つまり, 行列 \mathbf{R} の各成分は, 基準振動における内部座標の振幅の比を与える. したがって, 内部座標から基準座標への変換は

$$\mathbf{s} = \mathbf{RQ} \quad (\text{A.39})$$

$$\mathbf{Q} = \mathbf{R}^{-1}\mathbf{s} \quad (\text{A.40})$$

となる.

A.6 補足: B 行列の逆行列

\mathbf{B} 行列は一般に $(3N - \mathcal{D}) \times 3N$ の非対称行列なので逆行列 \mathbf{B}^{-1} が求めにくい. そこで, \mathbf{G} 行列の逆行列

$$\mathbf{G}^{-1} = (\mathbf{B}^t\mathbf{B})^{-1} \quad (\text{A.41})$$

$$= {}^t\mathbf{B}^{-1}\mathbf{B}^{-1} \quad (\text{A.42})$$

を用いて簡単に求めることができる.

$$\mathbf{B}^{-1} = {}^t\mathbf{B}\mathbf{G}^{-1} \quad (\text{A.43})$$

付録 B

直線 3 原子分子の基準振動解析

B.1 直線 3 原子分子

振動解析の例として、1次元上に制限された直線 3 原子分子の基準振動解析を考える。この場合、内部座標を用いると、3 原子の配位は、2 つの結合長の変位

$$\mathbf{s} = \begin{pmatrix} s_1 \\ s_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r_{12} - r_{12}^e \\ r_{23} - r_{23}^e \end{pmatrix} \quad (\text{B.1})$$

のみで表せる。つまり、ここでは結合角 $\theta_{2,13}$ を無視する。

B.2 B 行列と G 行列

2 自由度の内部座標に関して、B 行列は

$$\mathbf{B} = \begin{pmatrix} \frac{e_{21}^x}{\sqrt{m_1}} & \frac{e_{21}^y}{\sqrt{m_1}} & \frac{e_{21}^z}{\sqrt{m_1}} & -\frac{e_{21}^x}{\sqrt{m_2}} & -\frac{e_{21}^y}{\sqrt{m_2}} & -\frac{e_{21}^z}{\sqrt{m_2}} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{e_{32}^x}{\sqrt{m_2}} & \frac{e_{32}^y}{\sqrt{m_2}} & \frac{e_{32}^z}{\sqrt{m_2}} & -\frac{e_{32}^x}{\sqrt{m_3}} & -\frac{e_{32}^y}{\sqrt{m_3}} & -\frac{e_{32}^z}{\sqrt{m_3}} \end{pmatrix} \quad (\text{B.2})$$

となる。ただし

$$e_{ij}^x = \frac{x_i - x_j}{r_{ij}} \quad e_{ij}^y = \frac{y_i - y_j}{r_{ij}} \quad e_{ij}^z = \frac{z_i - z_j}{r_{ij}} \quad (\text{B.3})$$

である。G 行列は

$$\mathbf{G} = \mathbf{B}^t \mathbf{B} = \begin{pmatrix} G_{11} & G_{12} \\ G_{12} & G_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} & -\frac{e_{21}^x e_{32}^x + e_{21}^y e_{32}^y + e_{21}^z e_{32}^z}{m_2} \\ -\frac{e_{21}^x e_{32}^x + e_{21}^y e_{32}^y + e_{21}^z e_{32}^z}{m_2} & \frac{m_2 + m_3}{m_2 m_3} \end{pmatrix} \quad (\text{B.4})$$

となる。ここで、途中、以下の手順で計算した。

$$G_{11} = \frac{(e_{21}^x)^2 + (e_{21}^y)^2 + (e_{21}^z)^2}{m_1} + \frac{(e_{21}^x)^2 + (e_{21}^y)^2 + (e_{21}^z)^2}{m_2} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \quad (\text{B.5})$$

$$G_{22} = \frac{(e_{32}^x)^2 + (e_{32}^y)^2 + (e_{32}^z)^2}{m_2} + \frac{(e_{32}^x)^2 + (e_{32}^y)^2 + (e_{32}^z)^2}{m_3} = \frac{1}{m_2} + \frac{1}{m_3} \quad (\text{B.6})$$

B.3 F 行列と GF 行列

2つの内部座標に関して、**F** 行列を

$$\mathbf{F} = \begin{pmatrix} f_{11} & f_{12} \\ f_{21} & f_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} k_{12} & 0 \\ 0 & k_{23} \end{pmatrix} \quad (\text{B.7})$$

と定義する。ここで k_{ij} は、原子 i と j の間に働く力の定数を表す。**GF** 行列は

$$\mathbf{GF} = \begin{pmatrix} k_{12} \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} & -k_{23} \frac{e_{21}^x e_{32}^x + e_{21}^y e_{32}^y + e_{21}^z e_{32}^z}{m_2} \\ -k_{12} \frac{e_{21}^x e_{32}^x + e_{21}^y e_{32}^y + e_{21}^z e_{32}^z}{m_2} & k_{23} \frac{m_2 + m_3}{m_2 m_3} \end{pmatrix} \quad (\text{B.8})$$

となる。この **GF** 行列を対角化することで、基準振動が得られる。

B.4 固有値問題

ここでは、簡単化するため、 CO_2 や CS_2 のような X-Y-X 型の対称直線分子を考えて

$$k_{12} = k_{23} = k \quad (\text{B.9})$$

$$e_{21}^x = e_{32}^x \quad e_{21}^y = e_{32}^y \quad e_{21}^z = e_{32}^z \quad (\text{B.10})$$

$$m_1 = m_3 = m \quad (\text{B.11})$$

$$m_2 = M \quad (\text{B.12})$$

という条件で問題を解こう。この場合、**GF** 行列は

$$\mathbf{GF} = \begin{pmatrix} \frac{k(m+M)}{mM} & -\frac{k}{M} \\ -\frac{k}{M} & \frac{k(m+M)}{mM} \end{pmatrix} \quad (\text{B.13})$$

となる。固有値問題として行列式

$$\begin{vmatrix} \frac{k(m+M)}{mM} - \omega^2 & -\frac{k}{M} \\ -\frac{k}{M} & \frac{k(m+M)}{mM} - \omega^2 \end{vmatrix} = 0 \quad (\text{B.14})$$

を解くことで

$$\{\omega^2\}^2 - 2 \frac{k(m+M)}{mM} \{\omega^2\} + \frac{k^2(2mM + M^2)}{m^2 M^2} = 0 \quad (\text{B.15})$$

$$\omega_{(\pm)}^2 = \frac{k(m+M)}{mM} \pm \sqrt{\frac{k^2(m+M)^2}{m^2 M^2} - \frac{k^2(2mM + M^2)}{m^2 M^2}} \quad (\text{B.16})$$

を得る。整理すると、2つの解はそれぞれ

$$\omega_{(-)}^2 = \frac{k}{m} \quad \text{and} \quad \omega_{(+)}^2 = \frac{k}{m} + \frac{2k}{M} \quad (\text{B.17})$$

となる。この場合、 $k > 0$ なので、 $\omega_{(-)}^2 < \omega_{(+)}^2$ の関係がある。

B.5 基準振動モード

GF 行列に関する固有値問題の表式

$$\underbrace{\begin{pmatrix} \frac{k(m+M)}{mM} & -\frac{k}{M} \\ -\frac{k}{M} & \frac{k(m+M)}{mM} \end{pmatrix}}_{\mathbf{GF}} \underbrace{\begin{pmatrix} R_1 \\ R_2 \end{pmatrix}}_{\mathbf{R}} = \omega_{(\pm)}^2 \underbrace{\begin{pmatrix} R_1 \\ R_2 \end{pmatrix}}_{\mathbf{R}} \quad (\text{B.18})$$

に固有値 $\omega_{(\pm)}^2$ を代入して、固有ベクトル \mathbf{R} を定め、基準振動モードの振る舞いを調べてみよう。

B.5.1 固有値が $\omega_{(-)}^2 = \frac{k}{m}$ の場合

式 (B.18) に代入すると、固有ベクトルの成分は

$$R_1^{(-)} = R_2^{(-)} \quad (\text{B.19})$$

であることが分かる。規格化条件

$$|\mathbf{R}^{(-)}| = \sqrt{(R_1^{(-)})^2 + (R_2^{(-)})^2} = 1 \quad (\text{B.20})$$

を満たす場合、対応する固有ベクトルは

$$\mathbf{R}^{(-)} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} \quad (\text{B.21})$$

となる。したがって、振動状態は、2つの結合長 r_{12} と r_{23} が対称に伸び縮みする対称伸縮振動モードである。

B.5.2 固有値が $\omega_{(+)}^2 = \frac{k}{m} + \frac{2k}{M}$ の場合

式 (B.18) に代入すると、固有ベクトルの成分は

$$R_1^{(+)} = -R_2^{(+)} \quad (\text{B.22})$$

であることが分かる。規格化した固有ベクトルは

$$\mathbf{R}^{(+)} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} \quad (\text{B.23})$$

となる。したがって、振動状態は、結合長 r_{12} が伸びた場合に r_{23} が縮むように逆対称に伸び縮みするような逆対称伸縮振動モードに対応する。

付録 C

Lorentz 型関数

C.1 緩和項を含む調和振動子のフーリエ変換

緩和項 $e^{-\Gamma|t|}$ を含む調和振動子（固有振動数 ω_0 ）のフーリエ変換は Lorentz 型関数となる.

$$f(t) = e^{-\Gamma|t|} e^{i\omega_0 t} \quad \longleftrightarrow \quad F(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t) e^{-i\omega t} dt = \frac{2\Gamma}{(\omega - \omega_0)^2 + \Gamma^2} \quad (\text{C.1})$$

C.2 証明

被積分関数が変数 t に関して対称であること、および、オイラーの公式を用いて

$$F(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\Gamma|t|} e^{i(\omega_0 - \omega)t} dt = 2 \int_0^{\infty} e^{-\Gamma|t|} \cos \Omega dt \quad \text{with} \quad \Omega = \omega_0 - \omega \quad (\text{C.2})$$

となる。右辺の積分は、途中で部分積分の公式を 2 回使って、整理すると

$$\int_0^{\infty} e^{-\Gamma|t|} \cos \Omega dt = \frac{1}{\Omega} \underbrace{\left[e^{-\Gamma|t|} \sin \Omega t \right]_0^{\infty}}_0 + \frac{\Gamma}{\Omega} \int_0^{\infty} e^{-\Gamma|t|} \sin \Omega dt \quad (\text{C.3})$$

$$= \frac{\Gamma}{\Omega} \left\{ -\frac{1}{\Omega} \underbrace{\left[e^{-\Gamma|t|} \cos \Omega t \right]_0^{\infty}}_{-1} - \frac{\Gamma}{\Omega} \int_0^{\infty} e^{-\Gamma|t|} \cos \Omega dt \right\} \quad (\text{C.4})$$

$$= \frac{\Gamma}{\Omega^2} - \frac{\Gamma^2}{\Omega^2} \int_0^{\infty} e^{-\Gamma|t|} \cos \Omega dt \quad (\text{C.5})$$

と変形できる。式 (C.5) の左辺と右辺を比較することで

$$\left(1 + \frac{\Gamma^2}{\Omega^2} \right) \int_0^{\infty} e^{-\Gamma|t|} \cos \Omega dt = \frac{\Gamma}{\Omega^2} \quad (\text{C.6})$$

$$\int_0^{\infty} e^{-\Gamma|t|} \cos \Omega dt = \frac{\Gamma}{\Omega^2 + \Gamma^2} \quad (\text{C.7})$$

となる。式 (C.2) と (C.7) から、Lorentz 型関数の表式 (C.1) となる。

付録 D

Vibrational SCF 法

D.1 基本方程式

基準座標を元に、非調和性を考慮した振動解析を考える。ここでは、基準座標を用いて分子振動を表すが、後述するポテンシャル関数は非調和性を含まずとなる。はじめに、振動に対応するシュレディンガー方程式について、基準座標を用いて

$$\left\{ -\frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \frac{\partial^2}{\partial Q_j^2} + V(Q_1, \dots, Q_N) \right\} \Psi_n(Q_1, \dots, Q_N) = E_n \Psi_n(Q_1, \dots, Q_N) \quad (\text{D.1})$$

と書く。ここで M は振動自由度の数である。全波動関数は、基準座標で記述される固有関数の積

$$\Psi_n(Q_1, \dots, Q_N) = \prod_{j=1}^N \Psi_j^{(n)}(Q_j) \quad (\text{D.2})$$

で表す。各固有関数は、固有値を ϵ とすると、シュレディンガー方程式

$$\left\{ -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial Q_j^2} + \tilde{V}_j^{(n)}(Q_j) \right\} \Psi_j^{(n)}(Q_j) = \epsilon_j^{(n)} \Psi_j^{(n)}(Q_j) \quad (\text{D.3})$$

を満たす。ここで $V(Q)$ は、基準座標 Q_α についての有効ポテンシャル

$$\tilde{V}_j^{(n)} = \left\langle \prod_{i \neq j}^N \Psi_i^{(n)}(Q_i) \middle| V(Q_1, \dots, Q_N) \middle| \prod_{i \neq j}^N \Psi_i^{(n)}(Q_i) \right\rangle \quad (\text{D.4})$$

である。この有効ポテンシャル $V(Q)$ は、振動波動関数 $\Psi_i^{(n)}(Q_i)$ を用いた期待値となっている。ところが、これから定めようとしているのは $\Psi_i^{(n)}(Q_i)$ 自身である。この場合、解くべき $\Psi_i^{(n)}(Q_i)$ を試行関数として、試行関数に対応する $V(Q)$ をアップデートしながら、自己無撞着的に解く必要がある。この繰り返し計算が収束すると、各振動状態に対応する振動エネルギーや固有振動数が得られる。

$$E_n = \sum_{j=1}^N \epsilon_j^{(n)} - (N-1) \left\langle \prod_{i \neq j}^N \Psi_i^{(n)}(Q_i) \middle| V(Q_1, \dots, Q_N) \middle| \prod_{i \neq j}^N \Psi_i^{(n)}(Q_i) \right\rangle \quad (\text{D.5})$$

このような振動状態の解法を、Vibrational SCF (VSCF) 法と呼ぶ。VSCF 法の拡張として、電子状態計算で使う 2 次の Moller-Plesset 法に類似した摂動論を用いてエネルギーを補正する CC-VSCF 法などがある。

付録 E

変更履歴

E.1 2011/08/18 版

■ 前版の 24 ページの下部で、『非調和定数を $\lambda_c > 0$ とした場合』など、 λ_c に関する記述となっていたが、これは間違い。 λ_q が正しい。

■ 前版の 37 ~ 38 ページ及び 41 ~ 42 ページでは、数式中で『 $\mathbf{H}_{\text{HB}}^{\{1\}} |\Psi_k^{\{1\}}\rangle = E_k^{\{1\}} |\Psi_k^{\{1\}}\rangle$ 』など、固有状態を区別する添字を k としていたが、振動モード σ の振動量子数も k として表しているのが紛らわしい。『 $\mathbf{H}_{\text{HB}}^{\{1\}} |\Psi_r^{\{1\}}\rangle = E_r^{\{1\}} |\Psi_r^{\{1\}}\rangle$ 』のように、対応する添字を全て r に変更した。

■ 前版の 41 ページの式 (4.56) は、波動関数の基底展開を『 $|\Psi_r^{\{1\}}\rangle = \sum_{\eta_n=1}^{2N} C_{r,\eta_n}^{\{1\}} |\{n\}_\sigma\rangle$ 』と表していたが、添字 η_n の規則が分かりづらい。新しい版では添字の命名規則を変えて、偶数 $2n$ と奇数 $2n+1$ で取ることにして、『 $|\Psi_r^{\{1\}}\rangle = \sum_{n=1}^N C_{r,2n}^{\{1\}} |\{n\}_\sigma\rangle + C_{r,2n+1}^{\{1\}} |\{n\}_\sigma\rangle$ 』とした。

■ 付録 A ~ E を追加した。