

第5章 分子振動

5.1 解析力学による分子振動の解析

二酸化炭素の分子振動の解析を例に挙げる。酸素の質量を M 、炭素の質量 m 、炭素と酸素の結合の強さであるばね定数を k とする。酸素 1 の変位、炭素の変位、酸素 2 の変位をそれぞれ u_1, u_2, u_3 とすると、

$$\text{全運動エネルギーは } T = \frac{M}{2}\dot{u}_1^2 + \frac{m}{2}\dot{u}_2^2 + \frac{M}{2}\dot{u}_3^2 \quad (5.1)$$

$$\text{ポテンシャルエネルギー } U = \frac{1}{2}k(u_1 - u_2)^2 + \frac{1}{2}k(u_2 - u_3)^2 \quad (5.2)$$

$$\text{ラグランジェアン } L = T - U \quad (5.3)$$

$$\text{オイラー・ラグランジェの式} \quad \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} - \frac{\partial L}{\partial q_i} = 0 \quad (5.4)$$

$$M\ddot{u}_1 + k(u_1 - u_2) = 0 \quad (5.5)$$

$$m\ddot{u}_2 + k(u_2 - u_1) + k(u_2 - u_3) = 0 \quad (5.6)$$

$$M\ddot{u}_3 + k(u_3 - u_2) = 0 \quad (5.7)$$

$u_q = u_k \cos(\omega t + \phi)$ とおいて解くと、

基準振動数（固有値）

$$\omega_1 = 0, \omega_2 = \sqrt{\frac{k}{M}}, \omega_3 = \sqrt{\frac{k}{M} + \frac{2k}{m}}$$

$$\text{固有ベクトルは } \vec{u}_{\omega_1} = \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix}, \quad \vec{u}_{\omega_2} = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \end{bmatrix}, \quad \vec{u}_{\omega_3} = \begin{bmatrix} m \\ -2M \\ m \end{bmatrix}$$

固有ベクトル $\vec{u}_{\omega_2}$ から, $Q_{\omega_2} = u_1 - u_3$

$$M\dot{Q}_{\omega_2} + kQ_{\omega_2} = 0$$

Q_s を基準座標と呼ぶ。

5.1.1 分子振動での規約表現の役割

N 個の原子からなる分子の運動の自由度は $3N$ であり、並進運動が 3、回転運動が 3 であるので、分子振動の自由度は $3N - 3 - 3 = 3N - 6$ である。

k 番目の原子の変位を $u_{ki}, i = x, y, z$ とすると、基準座標は $Q_s = \sum_k \sum_i m_k c_{ki} u_{ki}$ 基準座標はそれ自身で閉じているので他の座標は「混ざらない。 Q_s が振動数 ω_s で振動するとき、 RQ_s も同じ ω_s で振動する。 ω_s に縮退がない場合には、 RQ_s は Q_s の定数倍であり、G の 1 次元に規約表現である。縮退のある場合、 $RQ_s = \sum_{s'} Q_{s'} D_{s's}(R)$ 同じ振動数 ω_s を持つ Q_s の 1 次結合となる。

5.1.2 正方分子の分子振動

分子の点群は、 D_{4h} 、運動の自由度は $12(=3 \times 4)$ である。分子振動を表す基底として、分子を構成している各原子の変位の (u_x, u_y, u_z) を基底とする。点群 D_{4h} には 16 個の対象要素があるので、表現は 16 次元の表現行列 12 個できている構成される。可約表現を簡約するためには、表現行列の指標を求める必要がある。変位は原子の移動に伴って移り変わるの、表現行列の対角成分である指標を求めるには対称要素による変換で、移動しない原子を見つけると便利である。対称操作による原子の移動と行列成分の例

$$\begin{pmatrix} E & 1 & 2 & 3 & 4 \\ 1 & \circ & & & \\ 2 & & \circ & & \\ 3 & & & \circ & \\ 4 & & & & \circ \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} C_4 & 1 & 2 & 3 & 4 \\ 1 & & \circ & & \\ 2 & & & \circ & \\ 3 & & & & \circ \\ 4 & \circ & & & \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} C_2 & 1 & 2 & 3 & 4 \\ 1 & & & \circ & \\ 2 & & & & \circ \\ 3 & \circ & & & \\ 4 & & \circ & & \end{pmatrix}, \quad (5.8)$$

表 5.1: 正方分子 (D_{4h}) の指標の求め方

D_{4h}	E	$2C_4$	C_4^2	$2C_2'$	$2C_2''$	I	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
R によって位置を変えない原子の数	4	0	0	2	0	0	0	4	2	0
原子に付属した x, y, z に関する指標 χ'	3	1	-1	-1	-1	-3	-1	1	1	1
表現行列の指標 $\chi(R) = N_R \chi(R)$	12	0	0	-2	0	0	0	4	2	0

表 5.2: D_{4h} の指標表

D_{4h}	E	$2C_4$	C_2	$2C'$	$2C''$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A_{2g}	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	R_z	
B_{1g}	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1		$x^2 - y^2$
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1		xy
E_g	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0	(R_x, R_y)	(zx, yz)
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1		
A_{2u}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	z	
B_{1u}	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1		
B_{2u}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1		
E_u	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0	(x, y)	

表??、表??の結果と直交定理を用いると

$$\begin{aligned}
 q_{A_{1g}} &= \frac{1}{16}(12 - 2 \times 2 + 4 \times 1 + 2 \times 2 \times 1) = 1 & q_{A_{1u}} &= 0 \\
 q_{A_{2g}} &= \frac{1}{16}(12 + 4 \times 1 + 1 \times 4 - 4) = 1 & q_{A_{2u}} &= 1 \\
 q_{B_{1g}} &= \frac{1}{16}(12 - 4 + 4 + 4) = 1 & q_{B_{1u}} &= 0 \\
 q_{B_{2g}} &= \frac{1}{16}(12 + 4 + 4 - 4) = 1 & q_{B_{2u}} &= 1 \\
 q_{E_{2g}} &= \frac{1}{16}(12 + 4 + 4 - 4) = 1 & q_{E_{2u}} &= 2
 \end{aligned} \tag{5.9}$$

直交定理を用いて簡約すると $A_{1g} + A_{2g} + A_{2u} + B_{1g} + B_{2g} + B_{2u} + E_g + 2E_u$

並進運動 A_{2u}, E_u と回転運動 A_{2g}, E_g を除くと、分子振動は

$A_{1g} + B_{1g} + B_{2g} + B_{2u} + E_u$ と求まる。

D_{4h} の規約表現 E_g と E_u の表現行列

$E_g(x, y)$

E	C_4^1	C_4^3	C_4^2	C_{2x}	C_{2y}	$C_{2d'}$	$C_{2d''}$
$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$
i	S_4^1	S_4^2	σ_h	σ_{vx}	σ_{vy}	σ_d	σ_d'
$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$

$E_u(zx, yz)$

E	C_4^1	C_4^3	C_4^2	C_{2x}	C_{2y}	$C_{2d'}$	$C_{2d''}$
$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$
i	S_4^1	S_4^2	σ_h	σ_{vx}	σ_{vy}	σ_d	σ_d'
$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$

5.1.3 射影演算子を用いた正方分子の基準振動

正方分子 D_{4h} の射影演算子

A_{1g} はすべての対称操作に対して不変で（相似形）あるから、射影演算子を用いなくても振動変位を直感的に求めることができる。例えば、呼吸をしているように見える変位である。 $Q(A_{1g}) = u_{1x} + u_{2y} - u_{3x} - u_{4y}$ しかし、それ以外の対称性を持つ基準振動の変位は複雑になることを予想することは難しくない。

それぞれの射影演算子 (projection operator) は以下になる。

$$\begin{aligned}
 P_{A_{1g}} &= \frac{1}{16}(E + C_4^1 + C_4^3 + C_4^2 + C_{2x} + C_{2y} + C_{2d'} + C_{2d''} + i \\
 &\quad + S_4^1 + S_4^3 + \sigma_h + \sigma_v^y + \sigma_v^x + \sigma_d' + \sigma_d'') \\
 &= \frac{1}{16}(E + i)(E + C_4^1 + C_4^3 + C_4^2)(E + C_{2x}) \\
 P_{A_{2g}} &= \frac{1}{16}(E + i)(E + C_4^1 + C_4^3 + C_4^2)(E - C_{2x}) \\
 P_{B_{1g}} &= \frac{1}{16}(E + i)(E - C_4^1 - C_4^3 + C_4^2)(E + C_{2x}) \\
 P_{B_{2g}} &= \frac{1}{16}(E + i)(E - C_4^1 - C_4^3 + C_4^2)(E - C_{2x}) \\
 P_{E_{2g}}^1 &= E - C_4^2 - C_{2x} + C_{2y} + i - \sigma_h + \sigma_v^y - \sigma_v^x \\
 &= \frac{1}{16}(E + i)(E - C_4^2)(E - C_{2x}) \\
 P_{E_{2g}}^2 &= \frac{1}{16}(E + i)(E - C_4^2)(E + C_{2x}) \\
 P_{A_{1u}} &= \frac{1}{16}(E - i)(E + C_4^1 + C_4^3 + C_4^2)(E + C_{2x}) \\
 P_{A_{2u}} &= \frac{1}{16}(E - i)(E + C_4^1 + C_4^3 + C_4^2)(E - C_{2x}) \\
 P_{B_{1u}} &= \frac{1}{16}(E - i)(E - C_4^1 - C_4^3 + C_4^2)(E + C_{2x}) \\
 P_{B_{2u}} &= \frac{1}{16}(E - i)(E - C_4^1 - C_4^3 + C_4^2)(E - C_{2x}) \\
 P_{E_{2u}}^1 &= \frac{1}{16}(E - i)(E - C_4^2)(E + C_{2x}) \\
 P_{E_{2u}}^2 &= \frac{1}{16}(E - i)(E - C_4^2)(E - C_{2x})
 \end{aligned} \tag{5.10}$$

A_{1g} の基準振動の変位

種関数を選ぶ必要があるが、振動による各原子の変位 (図??) が対称操作によりどのように移り変わっていくかを考えて選ぶと効率の良い作業ができる。前述したように、 A_{1g} は全対称である、つまりすべての対称操作に対して、その変位が対称である。つまり分子振動の変位パターンが相似形であるから、平面内の振動であることが分かる。そこで、種関数として xy 平面の成分を持つ各原子の変位、 $f = c_1 u_{1x} + c_2 u_{1y} + c_3 u_{2x} + c_4 u_{2y} + c_5 u_{3x} + c_6 u_{3y} + c_7 u_{4x} + c_8 u_{4y}$ と選んでも良い。しかし、ここでは、 $P_{A_{1g}}$ の種関数として、 $c_1 u_{1x}$ を選ぶことで効率よく作業を行えることをしめす。ただし、このやり方では、見落としもあるので、経験が必要である。

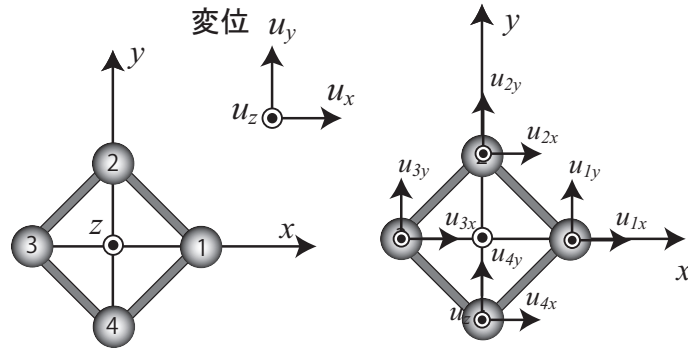


図 5.1: 正方分子の形状と座標

$$\begin{aligned}
 16 \times P_{A_{1g}} c_1 u_{1x} &= (E + i)(E + C_4^1 + C_4^3 + C_4^2)(E + C_{2x}) c_1 u_{1x} \\
 &= (E + i)(E + C_4^1 + C_4^3 + C_4^2)(c_1 u_{1x} + c_1 u_{1x}) \\
 &= 2c_1(E + i)(u_{1x} + u_{2y} - u_{4y} - u_{3x}) = 4c_1(u_{1x} + u_{2y} - u_{3x} - u_{4y}) \\
 \therefore \frac{c_1}{4}(u_{1x} + u_{2y} - u_{3x} - u_{4y})
 \end{aligned}$$

・ B_{1g} のモードパターン

B_{1g} の基底関数は $x^2 - y^2$ であるので、 $x - y$ 平面内に変位を持つ。それ故、種関数を A_{1g} と同様に $c_1 u_x$ としよう。

$$\begin{aligned}
 16 \times P_{B_{1g}} c_1 u_{1x} &= (E + i)(E - C_4^1 - C_4^3 + C_4^2)(E + C_{2x})u_{1x} \\
 &= (E + i)(E + C_4^1 + C_4^3 + C_4^2)2c_1 u_{1x} \\
 &= 2c_1(E + i)(u_{1x} + u_{4y} - u_{2y} - u_{3x}) = 4c_1(u_{1x} - u_{2y} - u_{3x} + u_{4y}) \\
 \therefore \frac{c_1}{4}(u_{1x} - u_{2y} - u_{3x} + u_{4y})
 \end{aligned}$$

・ B_{2g} のモードパターン

B_{1g} と同様に、 B_{2g} の基底関数は xy であるので、 xy 平面内に変位を持つので、種関数を A_{1g} と同様に $c_1 u_{1x}$ としよう。

$$\begin{aligned}
 16 \times P_{B_{2g}} c_1 u_{1x} &= (E + i)(E - C_4^1 - C_4^3 + C_4^2)(E - C_{2x})u_{1x} \\
 &= (E + i)(E + C_4^1 + C_4^3 + C_4^2) \quad 0 = \quad 0
 \end{aligned}$$

u_{1x} では変位パターンが生成されないことが分かる。もう一つの成分である $c_1 u_{1y}$ を種関数とする。

$$\begin{aligned}
 16 \times P_{B_{2g}} c_1 u_{1y} &= (E + i)(E - C_4^1 - C_4^3 + C_4^2)(E - C_{2x})u_{1y} \\
 &= (E + i)(E + C_4^1 + C_4^3 + C_4^2)2c_1 u_{1y} \\
 &= 4c_1(u_{1y} + u_{2x} - u_{3y} - u_{4x}) \\
 \therefore \frac{c_1}{4}(u_{1y} + u_{2x} - u_{3y} - u_{4x})
 \end{aligned}$$

・ B_{2g} のモードパターン B_{2g} の場合、1 次、2 次の基底関数が無く、 $c u_{1x}$ と $c u_{1y}$ を試行してみたが変位は現れなかった。そこで、面に垂直な変位 $c u_{1z}$ を試行した。

$$\begin{aligned}
 16 \times P_{B_{2u}} c_1 u_{1z} &= (E - i)(E - C_4^1 - C_4^3 + C_4^2)(E - C_{2x})u_{1z} \\
 &= (E - i)(E - C_4^1 - C_4^3 + C_4^2)2c_1 u_{1z} \\
 &= 4c_1(u_{1z} - u_{2z} + u_{3z} - u_{4z}) \\
 \therefore \frac{c_1}{4}(u_{1z} - u_{2z} + u_{3z} - u_{4z})
 \end{aligned}$$

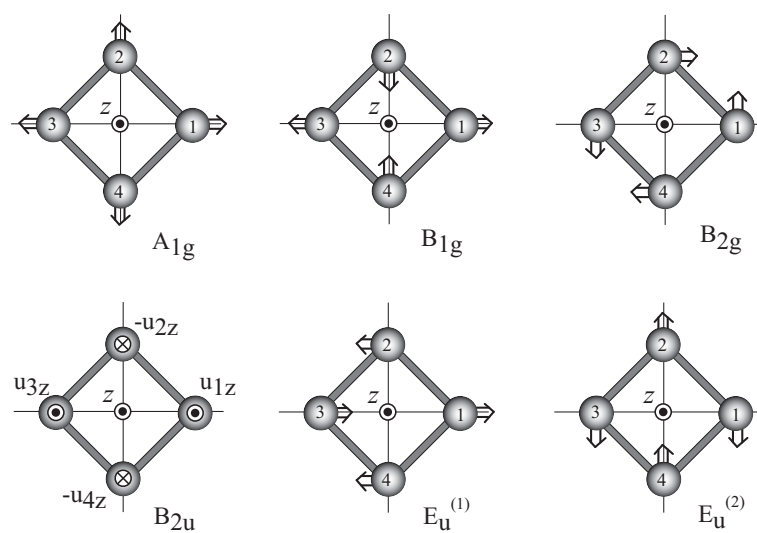


図 5.2: 正方分子の基準振動のモードパターン