

**(Tip-9) 分子軌道法の拡張**

**(a) 局在化分子軌道**

第5章で述べた Hartree-Fock-Roothaan の式より得られた分子軌道 (正準分子軌道) は、非局在化分子軌道であって、結合性軌道・孤立電子対軌道等が明確でない。

スレーター行列式波動関数  $\Psi$  は分子軌道間のユニタリー変換に対して不変、即ち変換された分子軌道の軌道エネルギーは正しくないが、分子全体の電子エネルギーは不変であることより、異なる軌道を占める電子の間の交換相互作用を最小とする軌道 (別の言い方をすると、各分子軌道の重心がお互い最も離れた軌道) を求めることで、結合性軌道・孤立電子対軌道を明らかにすることができる。

今、電子数  $2n$  の閉核分子系を考える。LCAO の係数は実数であるので、直交変換  $T$  を用い、

$$T = T(t_{ij})$$

とし、分子軌道  $\phi_i$  の2つの電子間のクーロン相互作用である  $J_{ii}$  の総和  $L$  を最大にする  $T$  を求めると、局在化分子軌道  $\phi_i$  は、被占有軌道  $\phi_i$  を与える行列を  $C_{occ} = (C_{ir}) (i=1 \sim n, r=1 \sim n_{kido})$  とすると、

$$\phi_i = \sum_j t_{ij} \phi_j = \sum_j t_{ij} (\sum_r C_{jr} \chi_r) = \sum_r (\sum_j t_{ij} C_{jr}) \chi_r$$

ここに

$$\begin{aligned} L &= \sum_i^n J_{ii} \\ &= \sum_i^n \int \phi_i(1) \phi_i(1) (1/r_{12}) \phi_i(2) \phi_i(2) dv_1 dv_2 \\ &= \sum_i^n \int \sum_j \sum_k \sum_l \sum_m t_{ij} t_{ik} t_{il} t_{im} \phi_j(1) \phi_k(1) (1/r_{12}) \phi_l(2) \phi_m(2) dv_1 dv_2 \\ &= \sum_i^n \sum_j \sum_k \sum_l \sum_m t_{ij} t_{ik} t_{il} t_{im} \int \phi_j(1) \phi_k(1) (1/r_{12}) \phi_l(2) \phi_m(2) dv_1 dv_2 \\ &= \sum_i^n \sum_j \sum_k \sum_l \sum_m t_{ij} t_{ik} t_{il} t_{im} \int \sum_r \sum_s \sum_t \sum_u C_{jr} C_{ks} C_{lt} C_{mu} \chi_r \chi_s (1/r_{12}) \chi_t \chi_u dv_1 dv_2 \\ &= \sum_i^n \sum_j \sum_k \sum_l \sum_m t_{ij} t_{ik} t_{il} t_{im} \sum_r \sum_s \sum_t \sum_u C_{jr} C_{ks} C_{lt} C_{mu} \int \chi_r \chi_s (1/r_{12}) \chi_t \chi_u dv_1 dv_2 \\ &= \sum_i^n \sum_j \sum_k \sum_l \sum_m t_{ij} t_{ik} t_{il} t_{im} \{ \sum_r \sum_s \sum_t \sum_u C_{jr} C_{ks} C_{lt} C_{mu} (rs | tu) \} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \partial L / \partial \theta_k &= \sum_i^n \sum_j \sum_k \sum_l \sum_m \{ \partial t_{ij} / \partial \theta_k t_{ik} t_{il} t_{im} + t_{ij} \partial t_{ik} / \partial \theta_k t_{il} t_{im} + t_{ij} t_{ik} \partial t_{il} / \partial \theta_k t_{im} + t_{ij} t_{ik} t_{il} \partial t_{im} / \partial \theta_k \} \\ &\quad \times \{ \sum_r \sum_s \sum_t \sum_u C_{jr} C_{ks} C_{lt} C_{mu} (rs | tu) \} \end{aligned}$$

実際的に最大の  $L$  をもとめるには、占有軌道数  $n$ 、即ち直交軌道 (ベクトル) 数  $n$  に対して、独立な  $n(n-1)/2$  ケの、各2つのベクトル間の回転直交変換 ( $\theta_i$ ) を用いて、 $T$  を以下の如く表せば便利である。

$$T = \prod_i K_i \quad (\text{ex}) \quad K = \begin{bmatrix} \cos \theta & \sin \theta & 0 \\ -\sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

こうすると、行列  $T$  の各要素の微分  $\partial t_{ij} / \partial \theta_k$  を要素とする行列を  $\partial T / \partial \theta_k$  と表すと、

$$\partial T / \partial \theta_k = K_1 K_2 \cdots \partial K_k / \partial \theta_k \cdots K_{n(n-1)/2} \quad (\text{ex}) \quad \partial K / \partial \theta = \begin{bmatrix} -\sin \theta & \cos \theta & 0 \\ \cos \theta & -\sin \theta & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

一次微分  $\partial L / \partial \theta_k$  のみを用いて山登り法で解く (但し、一度収斂後、その点を始点として、 $L$  が最大になるまで、何回か繰り返す必要がある) か、収斂を早くするために二次微分  $\partial^2 L / \partial \theta_i \partial \theta_j$  を用いて  $\delta_k$  を求めて解くかすればよい。

各軌道の電子密度分布  $\rho_{\phi_i}(\mathbf{r})$  は、 $\rho_{\phi_i}(\mathbf{r}) = \phi_i^2$  で、全電子密度分布  $\rho_{\phi}(\mathbf{r})$  は、 $\rho_{\phi}(\mathbf{r}) = \sum_i^{OCC} \phi_i^2$  で与えられる。今、被占有軌道を  $\phi_{occ}$ 、 $\mathbf{\phi}_{occ}$  とすると、 $\phi_{occ} = T \mathbf{\phi}_{occ} = T (C_{occ} \chi) = (T C_{occ}) \chi$  故、

$$\begin{aligned} \rho_{\phi}(\mathbf{r}) &= \sum_i^{OCC} \phi_i^2 = {}^t \phi_{occ} \phi_{occ} = {}^t (T \mathbf{\phi}_{occ}) (T \mathbf{\phi}_{occ}) = {}^t (T C_{occ} \chi) (T C_{occ} \chi) = {}^t \chi {}^t (T C_{occ}) (T C_{occ}) \chi \\ &= {}^t \chi {}^t C_{occ} ({}^t T T) C_{occ} \chi = {}^t \chi {}^t C_{occ} C_{occ} \chi = {}^t (C_{occ} \chi) (C_{occ} \chi) = {}^t \mathbf{\phi}_{occ} \mathbf{\phi}_{occ} = \sum_i^{OCC} \phi_i^2 = \rho_{\phi}(\mathbf{r}) \end{aligned}$$

従い、上記変換を行っても、全電子密度分布は不変 (すなわち分子の電子雲の形は同じ) である。

## (b) 分子構造解析

分子の安定構造、振動の力の定数と基準振動、反応の遷移状態の構造などを理論的にもとめるには、原子核に働く力を計算しなければならない。

分子の全エネルギーは、(5.2.25)で与えられる。(5.2.13)(5.2.14)(5.2.17)(5.2.24) (5.2.23)を用いて、

$$\begin{aligned} E &= E_e + \sum_{A>B} (Z_A Z_B / r_{AB}) \\ &= 1/2 \sum_r \sum_s P_{rs} (H_{rs} + F_{rs}) + \Omega \\ &= \sum_i \sum_r \sum_s C_{ir} (H_{rs} + F_{rs}) C_{is} + \Omega \end{aligned}$$

ここに

$$\begin{aligned} \Omega &= \sum_{A>B} (Z_A Z_B / r_{AB}) \\ \varphi_i &= \sum_r^n C_{ir} \chi_r \\ H_{rs} &= \int \chi_r(\mu) (1/2 \nabla^2 + \sum_A (Z_A / r_{A\mu})) \chi_s(\mu) dV_\mu \\ F_{rs} &= H_{rs} + \sum_t \sum_u P_{tu} \{ (rs | tu) - 0.5 (rt | su) \} \\ &= H_{rs} + G_{rs} \\ G_{rs} &= \sum_t \sum_u P_{tu} \{ (rs | tu) - 0.5 (rt | su) \} \\ &= \sum_t \sum_u C_{jr} C_{jr} \{ 2(rs | tu) - (rt | su) \} \\ \varepsilon_i &= H_i + \sum_j OCC(2J_{ij} - K_{ij}) \end{aligned}$$

一方、HF 式および直交条件より

$$\begin{aligned} \sum_s F_{rs} C_{is} &= \sum_s S_{rs} C_{is} \varepsilon_i \quad (*) \\ \sum_r \sum_s C_{ir} S_{rs} C_{js} &= \delta_{ij} \quad (**) \end{aligned}$$

原子核座標  $\mathbf{R} = \mathbf{R}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_n) = \mathbf{R}(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots, x_n, y_n, z_n)$  に関する微分は、

$$\partial E / \partial \mathbf{R}_1 = \sum_i \sum_r \sum_s (\partial C_{ir} / \partial \mathbf{R}_1 \cdot 2 H_{rs} C_{is} + \text{c.c.} + C_{ir} \cdot 2 \partial H_{rs} / \partial \mathbf{R}_1 C_{is}) + (G \text{ の部分}) + \partial \Omega / \partial \mathbf{R}_1$$

ここに

$$\begin{aligned} (G \text{ の部分}) &= \partial / \partial \mathbf{R}_1 \{ \sum_i \sum_j \sum_r \sum_s \sum_t \sum_u C_{ir} C_{is} C_{jt} C_{ju} [2(rs | tu) - (ru | ts)] \} \\ &= \sum_i \sum_r \sum_s \{ 2 \partial C_{ir} / \partial \mathbf{R}_1 C_{is} G_{rs} + \text{c.c.} + C_{ir} C_{is} G'_{rs} \} \\ G'_{rs} &= \sum_j \sum_t \sum_u C_{jt} C_{ju} [2 \partial / \partial \mathbf{R}_1 (rs | tu) - \partial / \partial \mathbf{R}_1 (ru | ts)] \\ &= \sum_{tu} \{ (2 \sum_j C_{jt} C_{ju}) [\partial / \partial \mathbf{R}_1 (rs | tu) - 0.5 \partial / \partial \mathbf{R}_1 (ru | ts)] \} \end{aligned} \quad (6.2.1)$$

従い、

$$\partial E / \partial \mathbf{R}_1 = \sum_i \sum_r \sum_s 2 \partial C_{ir} / \partial \mathbf{R}_1 (2 H_{rs} + 2 G_{rs}) C_{is} + \text{c.c.} + \sum_i \sum_r \sum_s C_{ir} (2 \partial H_{rs} / \partial \mathbf{R}_1 + 2 G'_{rs}) C_{is} + \partial \Omega / \partial \mathbf{R}_1$$

(\*)式より、(第1項) =  $\sum_i \sum_r \sum_s \partial C_{ir} / \partial \mathbf{R}_1 2 S_{rs} C_{is} \varepsilon_i + \text{c.c.}$

(\*\*)式を微分して、 $\sum_r \partial C_{ir} / \partial \mathbf{R}_1 S_{rs} C_{is} + \text{c.c.} + \sum_r \partial S_{rs} / \partial \mathbf{R}_1 C_{is} = 0$

故に、(第1項) =  $-2 \sum_i \sum_r \sum_s C_{ir} \partial S_{rs} / \partial \mathbf{R}_1 C_{is}$  となるので、

$$\begin{aligned} \partial E / \partial \mathbf{R}_1 &= \sum_i \sum_r \sum_s C_{ir} (2 \partial H_{rs} / \partial \mathbf{R}_1 - 2 \varepsilon_i \partial S_{rs} / \partial \mathbf{R}_1 + G'_{rs}) C_{is} + \partial \Omega / \partial \mathbf{R}_1 \\ &= \sum_r \{ (2 \sum_i C_{ir} C_{is}) \partial H_{rs} / \partial \mathbf{R}_1 - (2 \sum_i \varepsilon_i C_{ir} C_{is}) \partial S_{rs} / \partial \mathbf{R}_1 + (\sum_i C_{ir} C_{is}) G'_{rs} \} + \partial \Omega / \partial \mathbf{R}_1 \end{aligned} \quad (6.2.2)$$

こうして得られた  $\partial E / \partial \mathbf{R}_i$  ( $i=1 \sim n_{\text{atom}} \times 3$ ) を用いて山登り法で、最適分子構造が得られる。

### (1) 固有反応座標 (IRC) 経路による最適分子構造

質量荷重座標  $\mathbf{R}^M = \sqrt{\mathbf{M} \mathbf{a}} \cdot \mathbf{R}_a$  を用いると、無限小時間 or 無限小  $ds^2 = \sum (d\mathbf{R}^M)^2$  に対し、IRC は、  
 $d\mathbf{R}^M / ds = (\partial E / \partial \mathbf{R}^M) / (\partial E / \partial s)$  ここに  $\partial E / \partial s = - [\sum (\partial E / \partial \mathbf{R}^M)^2]^{1/2}$  ( $a=1 \sim 3 n_{\text{atom}}$ )

### (2) Newton-Raphson 法による最適分子構造・遷移状態

勿論、2次微分を用いる方が、収斂は早いですが、2次微分を求めるのが面倒かつ多大の時間を要する。

2次微分(簡易的には、解析的に得た1次微分を用いて数値微分で代表することも可)が、得られる場合には、

$$\sum_j (\partial^2 E / \partial \mathbf{R}_i \partial \mathbf{R}_j) \delta \mathbf{R}_j = -\partial E / \partial \mathbf{R}_i \quad (i, j = 1 \sim 3 n_{\text{atom}})$$

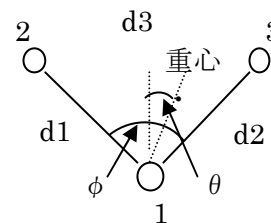
ここで、 $\sum_j F_{xj} = \sum_j (-\partial E / \partial x_j) \equiv 0$ 、 $\sum_j F_{yj} = \sum_j (-\partial E / \partial y_j) \equiv 0$ 、 $\sum_j F_{zj} = \sum_j (-\partial E / \partial z_j) \equiv 0$  であるから、上式のうち  $3 n_{\text{atom}} - 3$  ケのみが独立である。そこで、どれか1つの原子(例えばn番目の原子)の  $x, y, z$  の変化を除いて解く。除外した変化を0とすべく、nケの原子の図心の変化すなわち得られた  $3 n_{\text{atom}} - 3$  ケの  $\delta \mathbf{R}_j$  をnで平均化したものを、当該  $\delta \mathbf{R}_j$  から差し引いて次の計算の座標を求め、収斂するまで解くと、最適分子構造が正確に得られる。

(c) 基準振動解析

(1) 分子内座標での解析

分子中の各原子の直交座標を  $(x_i, y_i, z_i)$ 、分子内座標  $(r_i)$  を、結合軸長さ、結合軸間角度、重心位置、重心の結合軸周りの回転角度（または平面分子でのその面に垂直な軸に対する重心の回転角度）等にとると、例えば3原子分子では、結合軸長さを  $d_1, d_2, d_3$  ( $d_1 = \sqrt{(x_1-x_2)^2+(y_1-y_2)^2}$ )、代表長さを  $r_0$  (例えば平衡状態の結合軸間距離)、原子質量  $m = \sum m_i$  として

$$\begin{aligned} r_1 &= d_1 \\ r_2 &= d_2 \\ r_3 &= r_0 \cdot \phi = r_0 \cdot \cos^{-1}((r_1^2+r_2^2-r_3^2)/(2 r_1 r_2)) \\ r_4 &= x_G = \sum (m_i / m) \cdot x_i \\ r_5 &= y_G = \sum (m_i / m) \cdot y_i \\ r_6 &= r_0 \cdot \theta = r_0 \cdot \tan^{-1}((x_G-x_1)/(y_G-y_1)) \end{aligned}$$



このようにして定めた分子内座標の平衡状態からの微小変化量  $\Delta r_i$  を  $R_i$ 、同じく直交座標の平衡状態からの微小変化量  $\Delta x_i$  を  $X_i$  として、 $\mathbf{R} = (R_1, R_2, \dots, R_N)^t$ 、 $\mathbf{U} = (X_1, Y_1, Z_1, X_2, Y_2, Z_2, \dots, X_n, Y_n, Z_n)^t$ 、また行列  $\mathbf{B} = (\partial r_i / \partial U_j |_{\text{equi}})$  と表す ( $N=3n, i=1 \sim N, j=1 \sim N, k=1 \sim n$ ) と、

$$\mathbf{R} = \mathbf{B} \mathbf{U}$$

さて運動エネルギー  $T$  は、質量の対角行列  $\mathbf{M} = (m_j)$  を使い、各座標の時間微分を  $\dot{\mathbf{U}}, \dot{\mathbf{R}}, \dot{X}, \dot{Y}, \dot{Z}$  として、

$$\begin{aligned} T &= \sum \{ (1/2)m_k \dot{X}_k^2 + (1/2)m_k \dot{Y}_k^2 + (1/2)m_k \dot{Z}_k^2 \} = \sum (1/2) m_j \dot{U}_j^2 \\ &= (1/2) \dot{\mathbf{U}}^t \mathbf{M} \dot{\mathbf{U}} = (1/2) (\mathbf{B}^{-1} \dot{\mathbf{R}})^t \mathbf{M} (\mathbf{B}^{-1} \dot{\mathbf{R}}) = (1/2) \dot{\mathbf{R}}^t (\mathbf{B}^{-1})^t \mathbf{M} (\mathbf{B}^{-1} \dot{\mathbf{R}}) \\ &= (1/2) \dot{\mathbf{R}}^t ((\mathbf{B}^{-1})^t \mathbf{M} \mathbf{B}^{-1}) \dot{\mathbf{R}} = (1/2) \dot{\mathbf{R}}^t ((\mathbf{B}^t)^{-1} \mathbf{M} \mathbf{B}^{-1}) \dot{\mathbf{R}} = (1/2) \dot{\mathbf{R}}^t (\mathbf{B} \mathbf{M}^{-1} \mathbf{B}^t)^{-1} \dot{\mathbf{R}} \\ &= (1/2) \dot{\mathbf{R}}^t \mathbf{G}^{-1} \dot{\mathbf{R}} \end{aligned}$$

$$\text{ここに、} \mathbf{G} = \mathbf{B} \mathbf{M}^{-1} \mathbf{B}^t \quad \langle (\mathbf{B}^{-1})^t = (\mathbf{B}^t)^{-1} \rangle$$

一方、位置エネルギー  $E$  は、微小変化量  $U_i$  で展開しその2次微分までとると、 $\partial E / \partial U_i |_{\text{equi}} = 0$  を考慮して、

$$E = \sum \{ (\partial E / \partial U_i) U_i + (1/2)(\partial^2 E / \partial U_i \partial U_j) U_i U_j \} = 1/2 \sum (\partial^2 E / \partial U_i \partial U_j |_{\text{equi}}) U_i U_j$$

ここで、行列  $\mathbf{F}_u = (\partial^2 E / \partial U_i \partial U_j |_{\text{equi}})$  を定義すると、

$$\begin{aligned} E &= (1/2) \mathbf{U}^t \mathbf{F}_u \mathbf{U} = (1/2) (\mathbf{B}^{-1} \mathbf{R})^t \mathbf{F}_u (\mathbf{B}^{-1} \mathbf{R}) = (1/2) (\mathbf{B}^{-1} \mathbf{R})^t \mathbf{F}_u (\mathbf{B}^{-1} \mathbf{R}) \\ &= (1/2) \mathbf{R}^t ((\mathbf{B}^{-1})^t \mathbf{F}_u \mathbf{B}^{-1}) \mathbf{R} = (1/2) \mathbf{R}^t ((\mathbf{B}^t)^{-1} \mathbf{F}_u \mathbf{B}^{-1}) \mathbf{R} = (1/2) \mathbf{R}^t ((\mathbf{B}^{-1})^t \mathbf{F}_u \mathbf{B}^{-1}) \mathbf{R} \\ &= (1/2) \mathbf{R}^t \mathbf{F} \mathbf{R} \end{aligned}$$

$$\text{ここに、} \mathbf{F} = (\mathbf{B}^{-1})^t \mathbf{F}_u \mathbf{B}^{-1} \quad \langle \mathbf{F}_u = \mathbf{B}^t \mathbf{F} \mathbf{B} \text{、} (\mathbf{B}^{-1})^t = (\mathbf{B}^t)^{-1} \rangle$$

運動エネルギーとポテンシャルエネルギーが得られたので、これを用いてラグランジュの運動方程式

$$d/dt(\partial T / \partial \dot{R}_i) + \partial E / \partial R_i = 0 \quad (i=1 \sim N)$$

を解く。今、適当な直交行列  $\mathbf{L}$  により次式で表される  $\mathbf{Q}$  なる変数により、 $T = \sum a_i \dot{Q}_i^2$ 、 $E = \sum b_i Q_i^2$  となるようにする。

$$\mathbf{R} = \mathbf{L} \mathbf{Q}$$

すなわち、 $T = (1/2) \dot{\mathbf{R}}^t \mathbf{G}^{-1} \dot{\mathbf{R}}$ 、 $E = (1/2) \mathbf{R}^t \mathbf{F} \mathbf{R}$  に  $\mathbf{R} = \mathbf{L} \mathbf{Q}$  を代入して変形すると

$$\begin{aligned} T &= (1/2) \dot{\mathbf{Q}}^t (\mathbf{L}^t \mathbf{G}^{-1} \mathbf{L}) \dot{\mathbf{Q}} \\ E &= (1/2) \mathbf{Q}^t (\mathbf{L}^t \mathbf{F} \mathbf{L}) \mathbf{Q} \end{aligned}$$

これをラグランジュの運動方程式に代入し、

$$\begin{aligned} \ddot{\mathbf{Q}} \{ (\mathbf{L}^t \mathbf{G}^{-1} \mathbf{L}) \ddot{\mathbf{Q}} + (\mathbf{L}^t \mathbf{F} \mathbf{L}) \mathbf{Q} \} &= 0 \\ (\mathbf{L}^t \mathbf{G}^{-1} \mathbf{L}) \ddot{\mathbf{Q}} + (\mathbf{L}^t \mathbf{F} \mathbf{L}) \mathbf{Q} &= 0 \\ \ddot{\mathbf{Q}} + (\mathbf{L}^t \mathbf{G}^{-1} \mathbf{L})^{-1} (\mathbf{L}^t \mathbf{F} \mathbf{L}) \mathbf{Q} &= 0 \\ \ddot{\mathbf{Q}} + \mathbf{L}^{-1} (\mathbf{G} \mathbf{F}) \mathbf{L} \mathbf{Q} &= 0 \quad \langle \ddot{\mathbf{Q}} + \boldsymbol{\Lambda} \mathbf{Q} = 0 \text{、} (\mathbf{G} \mathbf{F}) \mathbf{L} = \boldsymbol{\Lambda} \mathbf{L} \rangle \end{aligned}$$

従い  $\mathbf{L}^{-1} (\mathbf{G} \mathbf{F}) \mathbf{L}$  が対角行列  $\mathbf{\Lambda}$  が  $\mathbf{G} \mathbf{F}$  の固有ベクトルになれば、基準振動波数  $\nu_i$  は固有値  $\lambda_i$  を使い、 $\nu_i = 1 / (2\pi c) \cdot \sqrt{\lambda_i}$  (但し、 $c$  : 光速 ( $3 \times 10^{10}$  cm/s))

$\mathbf{G} \mathbf{F}$  の固有値ベクトル  $\mathbf{L}$  を使い、 $\mathbf{R} = \mathbf{L}^{-1} \mathbf{Q}$  ( $= \mathbf{L}^t \mathbf{Q}$ ) を求めれば、基準振動モードが分かる。

ab-initio 法で得られる  $\mathbf{F}_u$  は原子単位故、MKS 系にするには  $\text{ao}^2$  で割る必要がある。すなわち、力の定数は、 $F_u \times 15.56$  (mdyne/Å or  $10^2$  N/m)。また質量は、質量単位数  $\times 0.16732 \times 10^{-26}$  (Kg)。

## (2) 直交座標での解析

(a)と同じ定義を用い、 $V_j = \sqrt{m_j} U_j$   $\langle \mathbf{V} = (\mathbf{M}^{1/2})^t \mathbf{U} = \mathbf{M}^{1/2} \mathbf{U}$ 、 $\mathbf{U} = (\mathbf{M}^{1/2})^{-1} \mathbf{V} = \mathbf{M}^{-1/2} \mathbf{V} \rangle$ とすると

$$T = \sum \{ (1/2)m_k \dot{X}_k^2 + (1/2)m_k \dot{Y}_k^2 + (1/2)m_k \dot{Z}_k^2 \} = \sum (1/2) m_j \dot{U}_j^2 = \sum (1/2) (\sqrt{m_j} \dot{U}_j)^2$$

$$= (1/2) \dot{\mathbf{V}}^t \dot{\mathbf{V}}$$

$$E = \sum \{ (\partial E / \partial U_i) U_i + (1/2)(\partial^2 E / \partial U_i \partial U_j) U_i U_j \} = 1/2 \sum (\partial^2 E / \partial U_i \partial U_j |_{\text{equi}}) U_i U_j$$

$$= (1/2) \mathbf{U}^t \mathbf{F}_u \mathbf{U} = (1/2) (\mathbf{M}^{-1/2} \mathbf{V})^t \mathbf{F}_u (\mathbf{M}^{-1/2} \mathbf{V})$$

$$= (1/2) \mathbf{V}^t ((\mathbf{M}^{-1/2})^t \mathbf{F}_u \mathbf{M}^{-1/2}) \mathbf{V} = (1/2) \mathbf{V}^t (\mathbf{M}^{-1/2} \mathbf{F}_u \mathbf{M}^{-1/2}) \mathbf{V}$$

$$= (1/2) \mathbf{V}^t \mathbf{F} \mathbf{V}$$

ここに

$$\mathbf{F} = \mathbf{M}^{-1/2} \mathbf{F}_u \mathbf{M}^{-1/2}$$

(a)と同様にして、

$$\ddot{\mathbf{V}} + \mathbf{F} \mathbf{V} = 0 \quad \langle \ddot{\mathbf{V}} + \mathbf{\Lambda} \mathbf{V} = 0, \mathbf{F} \mathbf{L} = \mathbf{L} \mathbf{\Lambda} \rangle$$

基準振動モードは、 $\mathbf{V} = \mathbf{L} \mathbf{Q}$ であるから、直交座標での変位  $\mathbf{U}$  は以下の通り。

$$\mathbf{U} = \mathbf{M}^{-1/2} \mathbf{V} = \mathbf{M}^{-1/2} \mathbf{L} \mathbf{Q}$$

### <注意>

精度良く解析的に分子エネルギー  $E$  (ポテンシャルエネルギー) の2次微分を求められるときには考慮する必要が無いが、数値微分を用いて2次微分を求める場合は、精度上、以下の検証が必要である。

$\mathbf{F}_u = (F_{uij}) = (\partial^2 E / \partial u_i \partial u_j) = (-\partial F_i / \partial u_j)$ 、各原子に働く力  $\mathbf{F}_i = F_{x1}, F_{y1}, F_{z1}, F_{x2}, F_{y2}, \dots, F_{xn}, F_{yn}, F_{zn}$  とすると、外力が働いていないので、原子の位置に関係なく恒常的に

$$\sum F_{xk} \equiv 0, \sum F_{yk} \equiv 0, \sum F_{zk} \equiv 0 \quad \text{すなわち} \quad \sum F_i \equiv 0$$

従い、 $\mathbf{F}_u$  の成分は以下の式を満足していなければならない。

$$\sum_i (F_{uij}) \equiv 0 \quad \text{または} \quad \sum_j (F_{uij}) \equiv 0$$

この式を十分満足していないと、本来  $v = 0$  であるべきものが誤差を含んだ実数 or 虚数としてでてくるし、また振動モードの方向性も歪なものとなる。

精度良く基準振動数を求めれば、平衡点ではすべて実数、鞍部では1つのみ虚数となる。

## (d) 赤外線吸収強度 (直交座標での解析)

入射光の強度  $I_0$ 、透過光の強度  $I$  とすると、一般的に

$$\ln(I/I_0) = A$$

ここに、 $A$  は、モル吸光係数  $a$ 、光吸収物質の濃度  $c$ 、透過長さ  $l$  とすると

$$A = a c l$$

このモル吸光係数  $a$  は、赤外線吸収では、分子の双極子モーメント  $\mu$ 、基準振動変位  $Q$  とすると

$$a \propto (\partial \mu / \partial Q)^2$$

$$\langle a = N_{AV} \pi d / (3c^2) (\partial \mu / \partial Q)^2 \quad N_{AV} : \text{アボガドロ数}, d : \text{縮重度}, c : \text{光速} \rangle$$

すなわち、同一2原子分子では、基準振動は1つで、この変位  $Q$  に対して定常的に  $\mu = 0$  であるから、 $\partial \mu / \partial Q = 0$  となり、赤外線では吸収されない。

他の複雑な分子の赤外線吸収強度すなわち活性か否かは、 $(\partial \mu / \partial Q)^2$  を求めることで評価できる。

$$\mu = \mu_x \mathbf{i} + \mu_y \mathbf{j} + \mu_z \mathbf{k}$$

$$\partial \mu / \partial Q = \partial \mu_x / \partial Q \mathbf{i} + \partial \mu_y / \partial Q \mathbf{j} + \partial \mu_z / \partial Q \mathbf{k}$$

$$\partial \mu_x / \partial Q_i = \sum \partial \mu_x / \partial U_j \cdot \partial U_j / \partial Q_i$$

ここで、ベクトル  $\mu_{xU} = \{ \partial \mu_x / \partial U_1, \partial \mu_x / \partial U_2, \dots, \partial \mu_x / \partial U_N \}^t$ 、行列  $\mu_{u} = (\partial \mu_j / \partial U_i) \langle j=x,y,z \rangle$ 、行列  $\mu_{q} = (\partial \mu_j / \partial Q_i) \langle j=x,y,z \rangle$ 、行列  $\mathbf{U}_q = (\partial U_j / \partial Q_i) \langle j=1 \sim N \rangle$ 、とすると

$$\mu_{q} = \mathbf{U}_q \mu_{u} = (\mathbf{M}^{-1/2} \mathbf{L})^t \mu_{u}$$

この  $\mu_{q}$  を用いて、基準振動変位  $Q_i$  に対して  $(\partial \mu / \partial Q_i)^2$  が以下の如くに求められる。

$$(\partial \mu / \partial Q_i)^2 = (\partial \mu_x / \partial Q_i)^2 + (\partial \mu_y / \partial Q_i)^2 + (\partial \mu_z / \partial Q_i)^2$$