

CH 基、CH₂ 基、CH₃ 基の CH 伸縮振動の SFG 感受率

目次

要点	1
1. 振動ダイポール、ラマンテンソル、SFG テンソル	4
振動双極子モーメント	6
ラマンテンソル	7
SFG テンソル	13
2. 振動座標の行列要素	14
3. 近似の検証-1: 振動数およびスペクトル強度	16
4. 近似の検証-2: ラマンスペクトルの強度と偏光解消度	18
付録 1: 調和振動子・行列要素	22
付録 2: 内部直交座標、内部座標、対称座標、基準座標	24
付録 3: GF 行列法	28
付録 4: CH ₃ 基の C _{3v} 対称が崩れた場合の取扱い	31

要点

CH 結合 (CH 軸を c 軸に取る) の伸縮振動について考える。CH 結合の双極子モーメントは c 軸成分 μ_c しか持たないが、分極率テンソル α は、c 軸成分 α_{cc} に加えて a 軸および b 軸成分 (CH 軸に垂直方向、 $\alpha_{aa} = \alpha_{bb}$) を持つ。 $\alpha_{aa} = r\alpha_{cc}$ と表せるものとして、 μ_c 、 α_{cc} および α_{aa} を CH 結合の伸縮振動座標 r_{CH} に関してテイラー展開し、その 1 次微分係数 $(\partial\mu_c/\partial r_{CH})_0$ と $(\partial\alpha/\partial r_{CH})_0$ の積を次のように定義する。

$$\beta_0 = (\partial\alpha_c/\partial r_{CH})_0(\partial\mu_c/\partial r_{CH})_0 \quad (0.1a)$$

$$r\beta_0 = (\partial\alpha_{aa}/\partial r_{CH})_0(\partial\mu_c/\partial r_{CH})_0 \quad (0.1b)$$

CH₂ 基や CH₃ 基は、CH 結合が 1 点でつながったものと見なし、(1) 基準振動としての CH 伸縮振動モードが HCH 変角振動など他の内部振動座標を含まない (すなわち、high-frequency isolation が良い近似で成り立っている) (2) 1 点でつながることによっても CH 結合まわりの電子雲に大きな歪みは生じない、とする。このときには、それぞれの基の CH 伸縮振動モードの SFG テンソルに対して下の関係が成り立つ。(本文には結合を作ることによって CH 結合のまわりの軸対称が崩れることを考慮するときにも適用することができる導出を記してある。)

なお、以下の表式は振動に関して演算子形式にしてある。

CH 基 (CH 軸を c 軸に取る)

$$\beta_{ccc} = G_{CH}\beta_0(Q_{CH}^2)_{v+1,v} \quad (0.2)$$

$$\beta_{aac} = \beta_{bbc} = G_{CH}r\beta_0(Q_{CH}^2)_{v+1,v}$$

$$G_{CH} = \frac{1}{m_C} + \frac{1}{m_H} = \frac{m_C + m_H}{m_C m_H}$$

$$(Q_{CH}^2)_{v+1,v} \equiv [\langle v+1 | Q_{CH} | v \rangle]^2 = \frac{h}{2\pi c \omega_{CH}} \frac{v+1}{2}$$

$$r = \alpha_{ad}/\alpha_{cc} \quad (\text{c.f., depolarization ratio : } \rho = \frac{3}{4} \frac{1}{1 + \frac{5}{4} \left(\frac{1+2r}{1-r} \right)^2})$$

vinyl-CH のように CH 基が分子軸に対して傾いている場合にはしかるべき変換が必要である。

CH₂ 基 (HCH 角の 2 等分線を C 原子から 2 個の H 原子の中間点に向けて c 軸を取り、HCH 面内に a 軸を取る。c 軸は HCH 面に垂直になる)

HCH 角を α とする。

(対称伸縮振動 : a₁ モード)

$$\begin{aligned} \beta_{ccc} &= 2G_{al} \left[\frac{(1+r) + (1-r) \cos \alpha}{2} \cos(\alpha/2) \right] \beta_0(Q_{al}^2)_{v+1,v} \\ \beta_{aac} &= 2G_{al} \left[\frac{(1+r) - (1-r) \cos \alpha}{2} \cos(\alpha/2) \right] \beta_0(Q_{al}^2)_{v+1,v} \\ \beta_{bbc} &= 2G_{al} [r \cos(\alpha/2)] \beta_0(Q_{al}^2)_{v+1,v} \end{aligned} \quad (0.3)$$

$$\begin{aligned} G_{al} &= \frac{1 + \cos \alpha}{m_C} + \frac{1}{m_H} = \frac{m_C + m_H(1 + \cos \alpha)}{m_C m_H} \\ &= (3m_C + 2m_H)/(3m_C m_H) = \frac{1}{m_H} + \frac{2}{3} \frac{1}{m_C} \quad \text{for methylene group } (\alpha = 109.5^\circ), \\ &= (2m_C + m_H)/(2m_C m_H) = \frac{1}{m_H} + \frac{1}{2} \frac{1}{m_C} \quad \text{for vinyl CH}_2 \quad (\alpha = 120^\circ). \end{aligned}$$

$$(Q_{al}^2)_{v+1,v} \equiv [\langle v+1 | Q_{al} | v \rangle]^2 = \frac{h}{2\pi c \omega_{al}} (v+1)$$

$$(\text{c.f., depolarization ratio : } \rho = \frac{3}{4} \frac{1}{1 + \frac{15}{2} \left(\frac{1+2r}{1-r} \right)^2})$$

(逆対称伸縮振動 : b₁ モード)

$$\begin{aligned} \beta_{caa} &= -2G_{bl} \left[\frac{1-r}{2} \sin \alpha \sin(\alpha/2) \right] \beta_0(Q_{bl}^2)_{v+1,v} \\ \beta_{aca} &= -2G_{bl} \left[\frac{1-r}{2} \sin \alpha \sin(\alpha/2) \right] \beta_0(Q_{bl}^2)_{v+1,v} \end{aligned} \quad (0.4)$$

$$\begin{aligned} G_{bl} &= \frac{1 - \cos \alpha}{m_C} + \frac{1}{m_H} = \frac{m_C + m_H(1 - \cos \alpha)}{m_C m_H} \\ &= (3m_C + 4m_H)/(3m_C m_H) = \frac{1}{m_H} + \frac{4}{3} \frac{1}{m_C} \quad \text{for methylene group } (\alpha = 109.5^\circ), \\ &= (2m_C + 3m_H)/(2m_C m_H) = \frac{1}{m_H} + \frac{3}{2} \frac{1}{m_C} \quad \text{for vinyl CH}_2 \quad (\alpha = 120^\circ). \end{aligned}$$

$$(Q_{bl}^2)_{v+1,v} \equiv [\langle v+1 | Q_{bl} | v \rangle]^2 = \frac{h}{2\pi c \omega_{bl}} (v+1)$$

IR スペクトルの強度比 :

$$(d\mu_{al}/dr_{CH})^2 / (d\mu_{bl}/dr_{CH})^2 \approx G_{al} \cos^2(\alpha/2) / G_{bl} \sin^2(\alpha/2) \approx 0.475$$

Raman スペクトルの強度比 :

$$I_{a1}/I_{b1} \approx G_{a1}[30(1+2r)^2 + 7(1-r)^2]/[14G_{b1}(1-r)^2] \approx 0.475 + 2.063(1+2r)^2/(1-r)^2$$

CH₃ 基 (C₃ 軸を C から H₃ へ向けて c 軸に取り、3 個ある HCX 面のうちのどれか 1 つの上に a 軸を取る。b 軸は、残る 2 つの HCX 面を 2 等分する面の上に乗る。)

HCX 角を τ とする。

(全対称伸縮振動：a₁ モード)

$$\beta_{ccc} = 3G_{\text{sym}} \left[\frac{r + (1-r)\cos^2\tau}{2} \cos\tau \right] \beta_0(Q_{a1}^2)_{v+1,v} \quad (0.5)$$

$$\beta_{aac} = \beta_{bbc} = 3G_{\text{sym}} \left[\frac{2r + (1-r)\sin^2\tau}{2} \cos\tau \right] \beta_0(Q_{a1}^2)_{v+1,v}$$

$$G_{\text{sym}} = \frac{1+2\cos\tau}{m_C} + \frac{1}{m_H} = \frac{m_C + m_H(1+2\cos\tau)}{m_C m_H} = \frac{1}{m_H} + \frac{1}{3} \frac{1}{m_C}$$

$$(Q_{\text{sym}}^2)_{v+1,v} \equiv [\langle v+1 | Q_{\text{sym}} | v \rangle]^2$$

$$= (Q_{\text{sym}}^2)_{v,v+1} \equiv [\langle v | Q_{\text{sym}} | v+1 \rangle]^2 = \frac{h}{2\pi c \omega_{\text{sym}}} (v+1)$$

$$\text{(c.f., depolarization ratio : } \rho = \frac{3}{4} \frac{1}{1 + \frac{45}{4} \left(\frac{1+2r}{1-r} \right)^2} \text{)}$$

(縮重伸縮振動：e モード)

$$\beta_{caa} = \beta_{cbb} = \beta_{aca} = \beta_{bcb} = -3G_{\text{deg}} \left[\frac{1-r}{2} \sin^2\tau \cos\tau \right] \beta_0(Q_{\text{deg}}^2)_{v+1,v} \quad (0.6)$$

$$\beta_{aaa} = -\beta_{bba} = -\beta_{abb} = -\beta_{bab} = \frac{3}{2} G_{\text{deg}} \left[\frac{1-r}{2} \sin^3\tau \right] \beta_0(Q_{\text{deg}}^2)_{v+1,v}$$

$$G_{\text{deg}} = \frac{1-\cos\tau}{m_C} + \frac{1}{m_H} = \frac{m_C + m_H(1-\cos\tau)}{m_C m_H} = \frac{1}{m_H} + \frac{4}{3} \frac{1}{m_C}$$

$$(Q_{\text{deg}}^2)_{v+1,v} \equiv [\langle v+1 | Q_{\text{deg}} | v \rangle]^2 = \frac{h}{2\pi c \omega_{\text{deg}}} (v+1)(v+2)$$

$$(Q_{\text{deg}}^2)_{v-1,v} \equiv [\langle v-1 | Q_{\text{deg}} | v \rangle]^2 = \frac{h}{2\pi c \omega_{\text{deg}}} v(v+1)$$

上では、始状態の *l* 型 2 重項分裂の数である $v+1$ が重みとして掛けてある。(2 重縮重モードの v 状態の基底関数は $v=1$ の基底を v 乗したものとなり、 $v+1$ 個の独立な基底関数を持つ。例えば、 $E^2 = A_1 + E$ ($v=2$), $E^3 = 2E$ ($v=3$)。)

IR スペクトルの強度比：

$$(d\mu_{\text{sym}}/dr_{\text{CH}})^2 / (d\mu_{\text{deg}}/dr_{\text{CH}})^2 \approx G_{\text{sym}} \cos^2\tau / G_{\text{deg}} \sin^2\tau \approx 0.913$$

Raman バンドの強度比：

$$I_{\text{sym}}/I_{\text{deg}} \approx G_{\text{sym}} [15(1+2r)^2 + (21/4)(1-r)^2(1-3\cos^2\tau)] / [(63/2)G_{\text{deg}}(1-r)^2 \sin^2\tau(1+3\cos^2\tau)] \\ \approx 0.119 + 0.762(1+2r)^2/(1-r)^2$$

アルキル鎖の基本音 ($v=1-0$) について、メチル基の全対称振動を基準にして $\eta_{\text{vib}} = \beta_0(Q_{\text{vib}}^2)_{1,0}$ を比較

すると、

$$\begin{aligned}\eta_{\text{sym}} &= \beta_0(Q_{\text{sym}}^2)_{1,0} \\ \eta_{\text{deg}} &= \beta_0(Q_{\text{deg}}^2)_{1,0} = 2\omega_{\text{sym}}/\omega_{\text{deg}} \approx 1.95 \eta_{\text{sym}} \\ \eta_{a1} &= \beta_0(Q_{a1}^2)_{1,0} = 2\omega_{\text{sym}}/\omega_{a1} \approx 1.01 \eta_{\text{sym}} \\ \eta_{b1} &= \beta_0(Q_{b1}^2)_{1,0} = 2\omega_{\text{sym}}/\omega_{b1} \approx 0.98 \eta_{\text{sym}} \quad .\end{aligned}$$

これを用いると、メチル基とメチレン基の SFG テンソルの成分の関係が下のようになれる。(メチル基の β_{aac} を規準にとってこれを β_{aac}^* と表し、それぞれの基に固定した局所座標で表す。)

CH_3	CH_2
$\beta_{\text{aac}} = \beta_{\text{aac}}^*$	$\beta_{\text{aac}} = -1.80 \beta_{\text{aac}}^*$
$\beta_{\text{ccc}} = 0.25 \beta_{\text{aac}}^*$	$\beta_{\text{ccc}} = -0.90 \beta_{\text{aac}}^*$
$\beta_{\text{aaa}} = 1.49 \beta_{\text{aac}}^*$	$\beta_{\text{aaa}} = -1.84 \beta_{\text{aac}}^*$
$\beta_{\text{caa}} = -1.05 \beta_{\text{aac}}^*$	$\beta_{\text{caa}} = -1.84 \beta_{\text{aac}}^*$

同様に、ビニル基の $=\text{CH}_2$ 基とアセチレン基の $\equiv\text{CH}$ 基について、 CH_2 基の β_{aac} (β_{aac}^+ と表す) を規準にして比較すると下を得る。(CH_2 基と CH 基の両方に対して $\text{C}=\text{C}$ 結合を c 軸、分子面内に a 軸を取る。)

$=\text{CH}_2$	$\equiv\text{CH}$
$\beta_{\text{aac}} = \beta_{\text{aac}}^+$	$\beta_{\text{aac}} = -0.51 \beta_{\text{aac}}^+$
$\beta_{\text{ccc}} = 0.33 \beta_{\text{aac}}^+$	$\beta_{\text{acc}} = \beta_{\text{cac}} = \beta_{\text{cca}} = -0.30 \beta_{\text{aac}}^+$
$\beta_{\text{aaa}} = \beta_{\text{caa}} = 1.04 \beta_{\text{aac}}^+$	$\beta_{\text{ccc}} = -0.17 \beta_{\text{aac}}^+$
	$\beta_{\text{aaa}} = -0.89 \beta_{\text{aac}}^+$
	$\beta_{\text{aca}} = \beta_{\text{caa}} = -0.51 \beta_{\text{aac}}^+$

1. 振動ダイポール、ラマンテンソル、SFG テンソル

CH 結合の伸縮振動に伴う双極子モーメント及び光散乱テンソルの変化を、 $(d\mu/dr)_0\Delta r = \mu_{\text{CH}}\Delta r$ と $(d\alpha/dr)_0\Delta r = a_0\Delta r$ と表そう (r は CH 結合の伸縮を表す)。メチル基、メチレン基、メチン基を統一的に見るためには、付録 2c で示すように質量調整 (mass adjusted) 座標を使うと便利である。また、変角振動等とのカップリングが無いとしよう。(原理的には調和振動子近似の範囲でもカップリングは存在する。とりわけ HCH 変角振動、HCC 変角振動、CC 伸縮振動、CO 伸縮振動などの振動数が近いモードは互いに強くまじりあうので、論文等に記されている帰属はその振動モードへの寄与が最大のもの — potential energy distribution = PES を計算して見積もる — を記しているに過ぎないことに注意しよう。) 仮定した近似により、CH 結合の伸縮振動は他の振動と別個の基準座標を構成するので、 CH_3 基、 CH_2 基、 CH 基の局所対称座標が基準座標と一致する。そうすると、 CH 基は 2 原子分子と同じ扱いになり、質量調整基準座標は下で与えられる。(古典力学により、調和振動子の集まりの全エネルギーが $\Sigma[(dQ/dt)^2 + \lambda Q^2]$ で表せることが示されている。)

$$Q_{\text{CH}} = \frac{1}{G_{\text{CH}}} \Delta r_{\text{CH}} \quad (1.1)$$

上で、 G_{CH} は下式で定義される量で、2 原子分子に対しては換算質量の逆数である。

$$G_{CH} = (m_C + m_H)/m_C m_H = 1/m_H + 1/m_C \quad (1.2)$$

なお、振動のポテンシャル V は、バネ定数を K として下式のようになる。

$$2V = K(\Delta r)^2 = K G_{CH} Q_{CH}^2 \quad (1.3)$$

$F_{CH} = K$ とおくと、 $\lambda_{CH} = F_{CH} G_{CH}$ は、 $[\nu \text{ (cm}^{-1}) = \sqrt{(\lambda_{CH})/2\pi c}]$ により固有振動数の 2 乗に比例する。

CH₂ 基の基準座標 は、2 個の CH 結合の伸縮変位座標を Δr_1 と Δr_2 として、対称伸縮モード Q_{a1} と逆対称伸縮モード Q_{b1} が下式のように表される。

$$Q_{a1} = \frac{\Delta r_1 + \Delta r_2}{\sqrt{2}} \frac{1}{\sqrt{G_{a1}}} \quad (1.4a)$$

$$Q_{b1} = \frac{\Delta r_1 - \Delta r_2}{\sqrt{2}} \frac{1}{\sqrt{G_{b1}}} \quad (1.4b)$$

G_{a1} 、 G_{b1} は HCH 結合角を α として下で与えられる。

$$G_{a1} = [m_C + m_H(1 + \cos\alpha)]/m_C m_H = 1/m_H + (1 + \cos\alpha)/m_C \quad (1.5a)$$

$$G_{b1} = [m_C + m_H(1 - \cos\alpha)]/m_C m_H = 1/m_H + (1 - \cos\alpha)/m_C \quad (1.5b)$$

なお、振動のポテンシャル V は次のようになる。(正四面体 (T_d) 角では $\cos\alpha = -1/3$ であることを使っている。)

$$2V = K[(\Delta r_1)^2 + (\Delta r_2)^2] + 2K'\Delta r_1\Delta r_2 = (K + K' + 4F/3)G_{a1}Q_{a1}^2 + (K - K' - 0.2F/3)G_{b1}Q_{b1}^2 \quad (1.6)$$

上式で、係数 F はいわゆる Shimanouti field で導入された H...H repulsion term の力の定数 F で、 $F'' = -0.1F$ とし、 T_d 角を使っている。この系では、

$$\lambda_{a1} = (K + K' + 4F/3)G_{a1},$$

$$\lambda_{b1} = (K - K' - 0.2F/3)G_{b1}$$

となる。

CH₃ 基の基準座標 は、3 個の CH 結合の伸縮変位座標を Δr_1 、 Δr_2 、 Δr_3 として、全対称伸縮モード Q_{sym} と縮重伸縮モード $Q_{deg,a}$ 、 $Q_{deg,b}$ は下式のように表される。(ac 面が原子 H_1 を含むように選んである)

$$Q_{sym} = \frac{\Delta r_1 + \Delta r_2 + \Delta r_3}{\sqrt{3}} \frac{1}{\sqrt{G_{sym}}} \quad (1.7a)$$

$$Q_{deg,a} = \frac{2\Delta r_1 - \Delta r_2 - \Delta r_3}{\sqrt{6}} \frac{1}{\sqrt{G_{deg}}} \quad (1.7b)$$

$$Q_{deg,b} = \frac{\Delta r_2 - \Delta r_3}{\sqrt{2}} \frac{1}{\sqrt{G_{deg}}} \quad (1.7c)$$

$$G_{sym} = [m_C + m_H(1 + 2\cos\tau)]/m_C m_H = 1/m_H + (1 + 2\cos\tau)/m_C \quad (1.8a)$$

$$G_{deg} = [m_C + m_H(1 - \cos\tau)]/m_C m_H = 1/m_H + (1 - \cos\tau)/m_C \quad (1.8b)$$

上式で、 τ は HCH 結合角である(従って、 T_d 角では $\cos\tau = -1/3$ である)。

振動のポテンシャル V は次のようになる。

$$\begin{aligned} 2V &= K[(\Delta r_1)^2 + (\Delta r_2)^2 + (\Delta r_3)^2] + 2K'[\Delta r_1\Delta r_2 + \Delta r_2\Delta r_3 + \Delta r_1\Delta r_3] \\ &= (K + 2K' + 2.03F)G_{\text{sym}}Q_{\text{sym}}^2 + (K - K' - 0.07F)G_{\text{deg}}Q_{\text{deg}}^2 \end{aligned} \quad (1.9)$$

この系では、 $\lambda_{\text{sym}} = (K + 2K' + 2.03F)G_{\text{sym}}$ 、 $\lambda_{\text{deg}} = (K - K' - 0.07F)G_{\text{deg}}$ となる。

振動双極子モーメント

ここでは、 CH_2 基や CH_3 基のように同じ炭素原子から複数の CH 結合が出ている場合でも、 CH 結合が伸縮するときに誘起される双極子モーメントは個々の CH 結合に沿った成分から構成され、他の CH 基が存在することで大きさや向きが変わることは無い、と近似的に考える。その上で、 CH 結合の間の結合角を考慮して、基準振動の方向に沿っている成分を計算する。その際、結合基の間の比較を容易にするために $[h/(4\pi^2c\omega)]^{1/2}$ の次元を持つ Q 座標を使う。

$$\mu_{\text{vib}} = (d\mu_{\text{CH}}/dr)_0(\Delta r) = (d\mu_{\text{CH}}/dr)_0\sqrt{G_{\text{CH}}}Q_{\text{CH}} \quad (1.10)$$

CH_2 基では、ベクトル Δr_1 、 Δr_2 を直交座標系の成分で表すと、それぞれ

$$[\Delta r_1\sin(\alpha/2), 0, \Delta r_1\cos(\alpha/2)], [-\Delta r_2\sin(\alpha/2), 0, \Delta r_2\cos(\alpha/2)]$$

である。 Q_{a1} 、 Q_{b1} はそれぞれ c 軸方向、 a 軸方向の振動であることを考慮すると、 e_a および e_c を a 軸方向と c 方向の単位ベクトルとして、

$$\begin{aligned} \mu_{\text{vib}} &= (d\mu_{\text{CH}}/dr)_0(\Delta r_1 + \Delta r_2) \\ &= (d\mu_{\text{CH}}/dr)_0[e_a(\Delta r_1 - \Delta r_2)\sin(\alpha/2) + e_c(\Delta r_1 + \Delta r_2)\cos(\alpha/2)] \\ &= (d\mu_{\text{CH}}/dr)_0[\sqrt{2G_{a1}}\cos(\alpha/2)Q_{a1} + \sqrt{2G_{b1}}\sin(\alpha/2)Q_{b1}] \end{aligned} \quad (1.11)$$

を得る。即ち、

$$\begin{aligned} \partial\mu/\partial Q_{a1} &= (d\mu_{\text{CH}}/dr)_0\sqrt{2G_{a1}}\cos(\alpha/2) \\ \partial\mu/\partial Q_{b1} &= (d\mu_{\text{CH}}/dr)_0\sqrt{2G_{b1}}\sin(\alpha/2) \\ [\cos(\alpha/2) &= \sqrt{1/3}, \sin(\alpha/2) = \sqrt{2/3} \text{ for methylene}] \text{ and} \\ [\cos(\alpha/2) &= -1/2, \sin(\alpha/2) = \sqrt{3}/2 \text{ for vinyl CH}_2] \end{aligned} \quad (1.12)$$

となる。

同様な手続きで CH_3 基については下式が得られる。

$$\begin{aligned} \mu_{\text{vib}} &= (d\mu_{\text{CH}}/dr)_0(\Delta r_1 + \Delta r_2 + \Delta r_3) \\ &= (d\mu_{\text{CH}}/dr)_0[e_a(2\Delta r_1 - \Delta r_2 - \Delta r_3)\sin\tau + e_b(\Delta r_2 - \Delta r_3)\sin\tau + e_c(\Delta r_1 + \Delta r_2 + \Delta r_3)\cos\tau] \\ &= (d\mu_{\text{CH}}/dr)_0[\sqrt{3G_{\text{sym}}}\cos\tau Q_{\text{sym}} + \sqrt{6G_{\text{edeg}}}/2\sin\tau\{Q_{\text{dega}} + Q_{\text{deg,b}}\}] \end{aligned} \quad (1.13)$$

$$\begin{aligned} \partial\mu/\partial Q_{\text{sym}} &= (d\mu_{\text{CH}}/dr)_0 \sqrt{3G_{\text{sym}}} \cos\tau \\ \partial\mu/\partial Q_{\text{deg}} &= (d\mu_{\text{CH}}/dr)_0 \sqrt{6G_{\text{edeg}}} / 2 \sin\tau \\ (\cos\tau &= -1/3, \sin\tau = \sqrt{8}/3) \end{aligned} \quad (1.14)$$

ラマンテンソル

CH 結合 (c 軸) の方向及びそれに垂直な方向のラマンテンソルを、光散乱テンソルの結合距離の変化に関する微分係数と関連付ける。CH 結合に対して、C から H に向かう結合軸を ζ 軸とし、それに垂直な方向に ξ 軸と η 軸を取り、上で与えた $(d\alpha/dr)_0\Delta r = \alpha_0\Delta r$ において、結合に平行な成分と垂直な成分を区別して次のように置こう。

$$\begin{aligned} (d\alpha_{\zeta\zeta}/dr)_0\Delta r &= \alpha_0\Delta r \\ (d\alpha_{\xi\xi}/dr)_0\Delta r &= (d\alpha_{\eta\eta}/dr)_0\Delta r = r\alpha_0\Delta r \end{aligned} \quad (1.15)$$

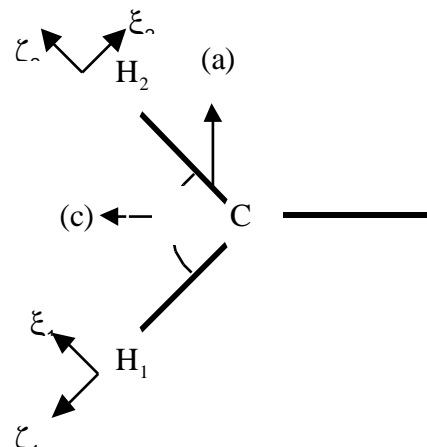
さて、光散乱テンソルの成分を直交座標で表したときに、異なる座標系のテンソル成分は、別ファイルに示した座標変換行列を使って関連付けられる。しかし、ラマンテンソルそれ自身が振動座標を含んでいて、その内部座標を使って定義する振動座標は必ずしも直交座標と等価になっていない。そこで、光の電場を受けて分子が分極し、その分極のうちで周波数が分子振動の周波数分だけ入射光からずれたものがラマンテンソルを使って表されるという視点に立って、ここでは二つの方法を示そう。いずれにおいても、入射光の電場と生成する分極ベクトルの関係を CH 結合に固定した (ξ, η, ζ) 座標系で表したものと、同じ関係を分子に固定した (a, b, c) 座標系で表したものがあるという点がポイントである。第 1 の方法は、(1) 電場の分子固定系での成分 (E_a, E_b, E_c) の各成分について結合軸に平行・垂直成分 (E_ξ, E_η, E_ζ) で表し、(2) その電場による分極 (P_ξ, P_η, P_ζ) を結合軸に関して求め、(3) これを分子軸方向に逆射影して (P_a, P_b, P_c) に戻して、まず P_a を E_a で表した表式を得る、という手続きを取り、さらに、(4) ここまでの作業では係数として残して置いた振動変数 Δr_i を局所対称座標ひいては基準座標に書き換えて、振動モードごとのラマンテンソル α_{ia} にする、という段取りを踏む。第 2 の方法は、上の操作を行列演算を使って整理するというものである。まず、第 1 の方法を説明しよう。

CH 基： C から H に向かう結合軸を c 軸とし、それに垂直方向に a, b 軸を取ると、(a, b, c) 軸は (ξ, η, ζ) 軸と重なる。CH 結合に平行な電場 E_c と垂直な電場 E_a, E_b によって誘起されるラマン分極 (入射光の振動数から CH 振動の分だけずれた振動数を持つ) は下のように表される。

$$\begin{aligned} P_c &= (d\alpha_{zz}/dr)_0\Delta r E_c = a_0 E_c \Delta r = a_0 \sqrt{G_{\text{CH}}} Q_{\text{CH}} E_c \\ P_a &= (d\alpha_{xx}/dr)_0\Delta r E_a = r a_0 E_a \Delta r = r a_0 \sqrt{G_{\text{CH}}} Q_{\text{CH}} E_a \\ P_b &= (d\alpha_{hh}/dr)_0\Delta r E_b = r a_0 E_b \Delta r = r a_0 \sqrt{G_{\text{CH}}} Q_{\text{CH}} E_b \\ a_0 &= (d\alpha_{zz}/dr)_0 \end{aligned}$$

上では、(1.1) 式の関係 $Q_{\text{CH}} = (1/\sqrt{G_{\text{CH}}})\Delta r$ を使った。ラマンスペクトルの解析に用いるラマンテンソルは内部対称座標ひいては基準座標の係数であるから、下の表式を得る。

CH 伸縮振動の感受率-1



$$\begin{aligned}\alpha_{cc} &= a_0 \sqrt{G_{CH}} Q_{CH} \\ \alpha_{aa} = \alpha_{bb} &= ra_0 \sqrt{G_{CH}} Q_{CH}\end{aligned}\quad (1.16)$$

CH₂基 : CH 固定系として HCH 面を $\xi\zeta$ 面に取り、 η 軸を 2 個の CH 結合について同じ方向にする。分子固定系は、HCH (角度 α) の 2 等分線上、C 原子から H₂ に向けて c 軸を取り、HCH 面内に H₁ から H₂ に向けて a 軸を取る。(図参照)

E_a 、 E_b 、 E_c のそれぞれについて、2 個の CH 固定座標系での ξ 成分、 η 成分、 ζ 成分を出すと下ようになる。

$$\begin{aligned}E_\xi(1) &= E_a \cos\alpha/2 + E_c \sin\alpha/2 \\ E_\eta(1) &= E_b \\ E_\zeta(1) &= -E_a \sin\alpha/2 + E_c \cos\alpha/2 \\ E_\xi(2) &= E_a \cos\alpha/2 - E_c \sin\alpha/2 \\ E_\eta(2) &= E_b \\ E_\zeta(2) &= E_a \sin\alpha/2 + E_c \cos\alpha/2\end{aligned}\quad (1.17)$$

一方、CH(1) 結合と CH(2) 結合に生じるラマン分極は下式で与えられる。

$$\begin{aligned}P_\xi(1) &= (d\alpha_{\xi\xi}/dr)_0 \Delta r_1 E_\xi(1) = ra_0 \Delta r_1 E_\xi(1), \quad P_\eta(1) = (d\alpha_{\eta\eta}/dr)_0 \Delta r_1 E_\eta(1) = ra_0 \Delta r_1 E_\eta(1), \\ P_\zeta(1) &= (d\alpha_{\zeta\zeta}/dr)_0 \Delta r_1 E_\zeta(1) = a_0 \Delta r_1 E_\zeta(1), \\ P_\xi(2) &= (d\alpha_{\xi\xi}/dr)_0 \Delta r_2 E_\xi(2) = ra_0 \Delta r_2 E_\xi(2), \quad P_\eta(2) = (d\alpha_{\eta\eta}/dr)_0 \Delta r_2 E_\eta(2) = ra_0 \Delta r_2 E_\eta(2), \\ P_\zeta(2) &= (d\alpha_{\zeta\zeta}/dr)_0 \Delta r_2 E_\zeta(2) = a_0 \Delta r_2 E_\zeta(2)\end{aligned}\quad (1.18)$$

CH(1) 結合および CH(2) 結合に固定した (ξ, η, ζ) 系を (a, b, c) 系に重ねるには η 軸まわりに $\alpha/2$ の回転を時計回り及び反時計まわりに行えばよい。よって、CH(1) 結合と CH(2) 結合に誘起される分極のベクトル和を (a, b, c) 成分で表すと、次のようになる。

$$\begin{aligned}P_a &= P_\xi(1) \cos\alpha/2 + P_\xi(2) \cos\alpha/2 - P_\zeta(1) \sin\alpha/2 + P_\zeta(2) \sin\alpha/2 \\ P_b &= P_\eta(1) + P_\eta(2) \\ P_c &= P_\xi(1) \sin\alpha/2 - P_\xi(2) \sin\alpha/2 + P_\zeta(1) \cos\alpha/2 + P_\zeta(2) \cos\alpha/2\end{aligned}\quad (1.9)$$

(1.17) 式と (1.18) 式を代入して整理すると、下式が得られる。

$$\begin{aligned}P_a &= a_0 \{ [(1 - \cos\alpha) + r(1 + \cos\alpha)](\Delta r_1 + \Delta r_2)/2 \times E_a - [(1 - r)\sin\alpha](\Delta r_1 - \Delta r_2)/2 \times E_c \} \\ P_b &= ra_0(\Delta r_1 + \Delta r_2)E_b \\ P_c &= a_0 \{ [(1 + \cos\alpha) + r(1 - \cos\alpha)](\Delta r_1 + \Delta r_2)/2 E_c - [(1 - r)\sin\alpha](\Delta r_1 - \Delta r_2)/2 \times E_a \}\end{aligned}\quad (1.20)$$

さらに、(1.4) 式を代入して下式が導かれる。

$$\begin{aligned}
P_a &= a_o \{ [(1 - \cos\alpha) + r(1 + \cos\alpha)] \sqrt{2G_{a1}} Q_{a1} E_a - [(1 - r)\sin\alpha] \sqrt{2G_{b1}} Q_{b1} E_c \} \\
P_b &= r a_o \sqrt{(2G_{a1})} Q_{a1} E_b \\
P_c &= a_o \{ [(1 + \cos\alpha) + r(1 - \cos\alpha)] \sqrt{2G_{a1}} Q_{a1} E_c - [(1 - r)\sin\alpha] \sqrt{2G_{b1}} Q_{b1} E_a \}
\end{aligned} \tag{1.21}$$

よって、2つの振動モードに対するラマンテンソルは下のようになる。

(a_1 振動)

$$\begin{aligned}
\alpha_{aa} &= a_o [(1 - \cos\alpha) + r(1 + \cos\alpha)] \sqrt{2G_{a1}} Q_{a1} \\
\alpha_{bb} &= r a_o \sqrt{(2G_{a1})} Q_{a1} \\
\alpha_{cc} &= a_o [(1 + \cos\alpha) + r(1 - \cos\alpha)] \sqrt{2G_{a1}} Q_{a1}
\end{aligned} \tag{1.22}$$

(b_1 振動)

$$\begin{aligned}
\alpha_{ac} &= -a_o [(1 - r)\sin\alpha] \sqrt{2G_{b1}} Q_{b1} \\
\alpha_{ca} &= -a_o [(1 - r)\sin\alpha] \sqrt{2G_{b1}} Q_{b1}
\end{aligned} \tag{1.23}$$

次に、第2の方法を説明しよう。CH(1)結合とCH(2)結合の(ξ, η, ζ)座標軸に(a,b,c)座標軸を重ねる操作は、それぞれb軸まわりの $-\alpha/2$ と $+\alpha/2$ の回転である。(これを「b軸まわりに ϕ 、c'軸まわりに θ 、最後にb''軸まわりに χ の回転で、(a,b,c)軸を(a'',b'',c'')軸に重ねる」作業として定義されるオイラー角(χ, θ, ϕ)で表すと、それぞれ、(0, $-\alpha/2$, 0)と(0, $+\alpha/2$, 0)であり、逆に2個の(ξ, η, ζ)座標軸を(a,b,c)座標軸に重ねる操作は(0, $+\alpha/2$, 0)と(0, $-\alpha/2$, 0)である。)従って、任意のベクトルVの座標成分(V_a, V_b, V_c)と(V_ξ, V_η, V_ζ)の間の変換式を行列形式で表すと、下のようになる。

$$\begin{array}{cc}
\text{[CH(1)]} & \text{[CH(2)]} \\
\begin{pmatrix} V_\xi \\ V_\eta \\ V_\zeta \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} \cos(\alpha/2) & 0 & \sin(\alpha/2) \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin(\alpha/2) & 0 & \cos(\alpha/2) \end{bmatrix} \begin{pmatrix} V_a \\ V_b \\ V_c \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} V_\xi \\ V_\eta \\ V_\zeta \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} \cos(\alpha/2) & 0 & -\sin(\alpha/2) \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin(\alpha/2) & 0 & \cos(\alpha/2) \end{bmatrix} \begin{pmatrix} V_a \\ V_b \\ V_c \end{pmatrix}
\end{array} \tag{1.24a}$$

$$\begin{pmatrix} V_a \\ V_b \\ V_c \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} \cos(\alpha/2) & 0 & -\sin(\alpha/2) \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin(\alpha/2) & 0 & \cos(\alpha/2) \end{bmatrix} \begin{pmatrix} V_\xi \\ V_\eta \\ V_\zeta \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} V_a \\ V_b \\ V_c \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} \cos(\alpha/2) & 0 & \sin(\alpha/2) \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin(\alpha/2) & 0 & \cos(\alpha/2) \end{bmatrix} \begin{pmatrix} V_\xi \\ V_\eta \\ V_\zeta \end{pmatrix} \tag{1.24b}$$

(1.24a) 式および (1.24b) 式を形式的に次のように表そう。

$$V_\xi(1) = U(-\alpha/2)V_a, \quad V_\xi(2) = U(+\alpha/2)V_a \tag{1.25a}$$

$$V_a = U(+\alpha/2)V_\xi(1), \quad V_a = U(-\alpha/2)V_\xi(2) \tag{1.25b}$$

この表示法を用いて、(1.17)~(1.21)式を書き変えてみよう。まず、(1.17)式は次のように表せる。

$$E_\xi(1) = U(-\alpha/2)E_a, \quad E_\xi(2) = U(+\alpha/2)E_a \tag{1.26}$$

次に、(1.18)式に対応する分極は次のようになる(簡単のために $(d\alpha_{\xi\xi}/dr)_0 \Delta r_1$ 、 $(d\alpha_{\xi\xi}/dr)_0 \Delta r_2$ をともに $\alpha_{\xi\xi}$ と置くという略記法を用いて議論を進める)。

$$P_{\xi}(1,2) = \begin{pmatrix} P_{\xi}(1,2) \\ P_{\eta}(1,2) \\ P_{\zeta}(1,2) \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{\xi\xi} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{\eta\eta} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{\zeta\zeta} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} E_{\xi}(1,2) \\ E_{\eta}(1,2) \\ E_{\zeta}(1,2) \end{pmatrix} = \alpha_{\xi} E_{\xi}(1,2) \quad (1.27)$$

2 個の CH 基の分極ベクトルを共通の (a, b, c) 軸の成分で表すと、(1.19) 式のもとになる下式が得られる。

$$P_a(1,2) = U(\pm\alpha/2)P_{\xi}(1,2) = U(\pm\alpha/2) \alpha_{\xi} E_{\xi}(1,2)$$

これに (1.26) 式を代入すると、

$$\begin{aligned} P_a(1) &= U(+\alpha/2)\alpha_{\xi}U(-\alpha/2)E_a(1) \\ P_a(2) &= U(-\alpha/2)\alpha_{\xi}U(+\alpha/2)E_a(2) \end{aligned} \quad (1.28)$$

となる。 $U(+\alpha/2)\alpha_{\xi}U(-\alpha/2)$ と $U(-\alpha/2)\alpha_{\xi}U(+\alpha/2)$ は、それぞれ CH(1) と CH(2) のラマンテンソル α_{ξ} を α_a に座標変換したものである。これに (1.24a) 式と (1.24b) 式で示した変換行列の要素を代入すると、下式が得られる。

$$\begin{aligned} \alpha_{aa}(1,2) &= [(5\cos\alpha + 7)/12]\alpha_{\xi\xi} + [(\cos\alpha - 1)/12]\alpha_{\eta\eta} - [(\cos\alpha - 1)/2]\alpha_{\zeta\zeta} \\ \alpha_{bb}(1,2) &= [(-\cos\alpha + 1)/12]\alpha_{\xi\xi} + [(\cos\alpha + 11)/12]\alpha_{\eta\eta} \\ \alpha_{cc}(1,2) &= -[(\cos\alpha - 1)/3]\alpha_{\xi\xi} - [(\cos\alpha - 1)/6]\alpha_{\eta\eta} + [(\cos\alpha + 1)/2]\alpha_{\zeta\zeta} \\ \alpha_{ca}(1) &= \alpha_{ac}(1) = -\alpha_{ca}(2) = -\alpha_{ac}(2) = (\sin\alpha/2)(\alpha_{\zeta\zeta} - \alpha_{\xi\xi}) \end{aligned}$$

$P_a(1)$ と $P_a(2)$ のベクトル和から CH_2 基としてのラマンテンソルを出す作業は、上のラマンテンソル成分の組に Δr_1 と Δr_2 を掛けて加えることに帰着する。これを (1.15) 式の定義に戻して行い、テンソル成分を書き下すと下式を得る。

$$\begin{aligned} \alpha_{aa} &= \{ [(5\cos\alpha + 7)/12]\alpha_{\xi\xi} + [(\cos\alpha - 1)/12]\alpha_{\eta\eta} - [(\cos\alpha - 1)/2]\alpha_{\zeta\zeta} \} [\Delta r_1 + \Delta r_2] \\ &= a_0[r(\cos\alpha + 1)/2 - (\cos\alpha - 1)/2][\Delta r_1 + \Delta r_2] \\ \alpha_{bb} &= \{ [(-\cos\alpha + 1)/12]\alpha_{\xi\xi} + [(\cos\alpha + 11)/12]\alpha_{\eta\eta} \} [\Delta r_1 + \Delta r_2] \\ &= a_0r[\Delta r_1 + \Delta r_2] \\ \alpha_{cc} &= \{ -[(\cos\alpha - 1)/3]\alpha_{\xi\xi} - [(\cos\alpha - 1)/6]\alpha_{\eta\eta} + [(\cos\alpha + 1)/2]\alpha_{\zeta\zeta} \} [\Delta r_1 + \Delta r_2] \\ &= a_0[-r(\cos\alpha - 1)/2 + (\cos\alpha + 1)/2][\Delta r_1 + \Delta r_2] \\ \alpha_{ca} &= \alpha_{ac} = (\sin\alpha/2)(\alpha_{\zeta\zeta} - \alpha_{\xi\xi})[\Delta r_1 - \Delta r_2] \\ &= a_0[(1 - r)\sin\alpha/2][\Delta r_1 - \Delta r_2] \end{aligned}$$

この結果を基準座標で書き換えたものは (1.22) 式と一致する。

CH₃ 基 : C₃ 対称軸と CH(1) 結合が作る面を $\xi\zeta$ 面に取り、CH 結合に関して外向き (傘が開く向き) に ξ 軸を取る。(3 個の CH 結合の η 軸は 120° ずつの回転で順次重なる。) c 軸を C₃ 軸に沿って C 原子から H₃ に向けて取り、a 軸を XCH(1) 面内で C₃ 軸から H₁ に向けて取る。C 原子から見て

H(1)、H(2)、H(3) が順に時計回りに配置されるようにすると、CH(1)、CH(2)、CH(3) 結合の (ξ, η, ζ) 座標軸に (a, b, c) 座標軸を重ねる操作に対するオイラー角は、それぞれ $(0, \pi + \tau, 0)$ 、 $(0, \pi + \tau, 2\pi/3)$ 、 $(0, \pi + \tau, -2\pi/3)$ であり、逆に、3個の (ξ, η, ζ) 座標軸を (a, b, c) 座標軸を重ねる操作に対するオイラー角は、 $(0, \pi - \tau, 0)$ 、 $(-2\pi/3, \pi - \tau, 0)$ 、 $(2\pi/3, \pi - \tau, 0)$ である。よって、これらの操作に対する変換行列は次のようになる。

(CH(1))

$(\xi, \eta, \zeta) \leftarrow (a, b, c)$:

$$U(0, \pi + \tau, 0) = \begin{bmatrix} -\cos\tau & 0 & \sin\tau \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin\tau & 0 & -\cos\tau \end{bmatrix} \quad (1.29a)$$

$(\xi, \eta, \zeta) \rightarrow (a, b, c)$:

$$U^{-1}(0, \pi + \tau, 0) = U(0, \pi - \tau, 0) = \begin{bmatrix} -\cos\tau & 0 & -\sin\tau \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin\tau & 0 & -\cos\tau \end{bmatrix} \quad (1.30a)$$

(CH(2))

$(\xi, \eta, \zeta) \leftarrow (a, b, c)$:

$$\begin{aligned} U(0, \pi + \tau, -2\pi/3) &= \begin{bmatrix} -\cos\tau & 0 & \sin\tau \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin\tau & 0 & -\cos\tau \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \\ &= \begin{bmatrix} 1/2\cos\tau & \sqrt{3}/2\cos\tau & \sin\tau \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 1/2\sin\tau & \sqrt{3}/2\sin\tau & -\cos\tau \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (1.29b)$$

$(\xi, \eta, \zeta) \rightarrow (a, b, c)$:

$$\begin{aligned} U^{-1}(0, \pi + \tau, -2\pi/3) &= U(2\pi/3, \pi - \tau, 0) = \begin{bmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 & 0 \\ -\sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -\cos\tau & 0 & -\sin\tau \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin\tau & 0 & -\cos\tau \end{bmatrix} \\ &= \begin{bmatrix} 1/2\cos\tau & \sqrt{3}/2 & 1/2\sin\tau \\ \sqrt{3}/2\cos\tau & -1/2 & \sqrt{3}/2\sin\tau \\ \sin\tau & 0 & -\cos\tau \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (1.30b)$$

(CH(3))

$(\xi, \eta, \zeta) \leftarrow (a, b, c)$:

$$\begin{aligned}
U(0, \pi + \tau, 2\pi/3) &= \begin{bmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 & 0 \\ -\sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -\cos\tau & 0 & \sin\tau \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin\tau & 0 & -\cos\tau \end{bmatrix} \\
&= \begin{bmatrix} 1/2\cos\tau & -\sqrt{3}/2 & -1/2\sin\tau \\ \sqrt{3}/2\sin\tau & -1/2 & -\sqrt{3}/2\sin\tau \\ -\sin\tau & 0 & -\cos\tau \end{bmatrix}
\end{aligned} \tag{1.29c}$$

(ξ, η, ζ) \rightarrow (a,b,c) :

$$\begin{aligned}
U^{-1}(0, \pi + \tau, 2\pi/3) &= U(-2\pi/3, \pi - \tau, 0) = \begin{bmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -\cos\tau & 0 & -\sin\tau \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin\tau & 0 & -\cos\tau \end{bmatrix} \\
&= \begin{bmatrix} 1/2\cos\tau & -\sqrt{3}/2 & 1/2\sin\tau \\ -\sqrt{3}/2\cos\tau & -1/2 & -\sqrt{3}/2\sin\tau \\ \sin\tau & 0 & -\cos\tau \end{bmatrix}
\end{aligned} \tag{1.30c}$$

$\alpha_a = U^{-1}\alpha_\xi U$ を計算すると、下式のようになる。

(CH(1))

$$\alpha_a(1) = \begin{bmatrix} \alpha_{\xi\xi} \cos^2 \tau + \alpha_{\zeta\zeta} \sin^2 \tau & 0 & (-\alpha_{\xi\xi} + \alpha_{\zeta\zeta}) \sin\tau \cos\tau \\ 0 & \alpha_{\eta\eta} & 0 \\ (-\alpha_{\xi\xi} + \alpha_{\zeta\zeta}) \sin\tau \cos\tau & 0 & \alpha_{\xi\xi} \sin^2 \tau + \alpha_{\zeta\zeta} \cos^2 \tau \end{bmatrix} \tag{1.31a}$$

(CH(2))

$$\begin{aligned}
\alpha_a(2) &= \\
&\frac{1}{4} \begin{bmatrix} \alpha_{\xi\xi} \cos^2 \tau + 3\alpha_{\eta\eta} + \alpha_{\zeta\zeta} \sin^2 \tau & \sqrt{3}(\alpha_{\xi\xi} \cos^2 \tau - \alpha_{\eta\eta} + \alpha_{\zeta\zeta} \sin^2 \tau) & 2(\alpha_{\xi\xi} - \alpha_{\zeta\zeta}) \sin\tau \cos\tau \\ \sqrt{3}(\alpha_{\xi\xi} \cos^2 \tau - \alpha_{\eta\eta} + \alpha_{\zeta\zeta} \sin^2 \tau) & 3\alpha_{\xi\xi} \cos^2 \tau + \alpha_{\eta\eta} + 3\alpha_{\zeta\zeta} \sin^2 \tau & 2\sqrt{3}(\alpha_{\xi\xi} - \alpha_{\zeta\zeta}) \sin\tau \cos\tau \\ 2(\alpha_{\xi\xi} - \alpha_{\zeta\zeta}) \sin\tau \cos\tau & 2\sqrt{3}(\alpha_{\xi\xi} - \alpha_{\zeta\zeta}) \sin\tau \cos\tau & \alpha_{\xi\xi} \sin^2 \tau + \alpha_{\zeta\zeta} \cos^2 \tau \end{bmatrix}
\end{aligned} \tag{1.31b}$$

(CH(3))

$$\begin{aligned}
\alpha_a(3) &= \\
&\frac{1}{4} \begin{bmatrix} \alpha_{\xi\xi} \cos^2 \tau + 3\alpha_{\eta\eta} + \alpha_{\zeta\zeta} \sin^2 \tau & \sqrt{3}(\alpha_{\xi\xi} \cos^2 \tau - \alpha_{\eta\eta} + \alpha_{\zeta\zeta} \sin^2 \tau) & 2(\alpha_{\xi\xi} - \alpha_{\zeta\zeta}) \sin\tau \cos\tau \\ \sqrt{3}(\alpha_{\xi\xi} \cos^2 \tau - \alpha_{\eta\eta} + \alpha_{\zeta\zeta} \sin^2 \tau) & 3\alpha_{\xi\xi} \cos^2 \tau + \alpha_{\eta\eta} + 3\alpha_{\zeta\zeta} \sin^2 \tau & 2\sqrt{3}(\alpha_{\xi\xi} - \alpha_{\zeta\zeta}) \sin\tau \cos\tau \\ 2(\alpha_{\xi\xi} - \alpha_{\zeta\zeta}) \sin\tau \cos\tau & 2\sqrt{3}(\alpha_{\xi\xi} - \alpha_{\zeta\zeta}) \sin\tau \cos\tau & \alpha_{\xi\xi} \sin^2 \tau + \alpha_{\zeta\zeta} \cos^2 \tau \end{bmatrix}
\end{aligned} \tag{1.31c}$$

CH₂ 基で行ったように和を取ると、下式が得られる。

$$\alpha_{aa} = (1/2)[\alpha_{\xi\xi} \cos^2 \tau + \alpha_{\eta\eta} + \alpha_{\zeta\zeta} \sin^2 \tau][\Delta r_1 + \Delta r_2 + \Delta r_3] + (1/4)(\alpha_{\xi\xi} \cos^2 \tau - \alpha_{\eta\eta} + \alpha_{\zeta\zeta} \sin^2 \tau)[2\Delta r_1 - \Delta r_2 - \Delta r_3]$$

$$\begin{aligned}
\alpha_{bb} &= (1/2)[\alpha_{\xi\xi}\cos^2\tau + \alpha_{\eta\eta} + \alpha_{\zeta\zeta}\sin^2\tau][\Delta r_1 + \Delta r_2 + \Delta r_3] - (1/4)(\alpha_{\xi\xi}\cos^2\tau - \alpha_{\eta\eta} + \alpha_{\zeta\zeta}\sin^2\tau)[2\Delta r_1 - \Delta r_2 - \Delta r_3] \\
\alpha_{cc} &= [\alpha_{\xi\xi}\sin^2\tau + \alpha_{\zeta\zeta}\cos^2\tau][\Delta r_1 + \Delta r_2 + \Delta r_3] \\
\alpha_{ab} = \alpha_{ba} &= (\sqrt{3}/4)(\alpha_{\xi\xi}\cos^2\tau - \alpha_{\eta\eta} + \alpha_{\zeta\zeta}\sin^2\tau)[\Delta r_2 - \Delta r_3] \\
\alpha_{bc} = \alpha_{cb} &= (\sqrt{3}/2)(\alpha_{\xi\xi} - \alpha_{\zeta\zeta})\sin\tau\cos\tau[\Delta r_2 - \Delta r_3] \\
\alpha_{ac} = \alpha_{ca} &= (-1/2)(\alpha_{\xi\xi} - \alpha_{\zeta\zeta})\sin\tau\cos\tau[2\Delta r_1 - \Delta r_2 - \Delta r_3]
\end{aligned} \tag{1.32}$$

(1.7) 式を参照すると、

$$\begin{aligned}
\alpha_{aa} &= (\sqrt{3}/2)[\alpha_{\xi\xi}\cos^2\tau + \alpha_{\eta\eta} + \alpha_{\zeta\zeta}\sin^2\tau]\sqrt{G_{\text{sym}}}\mathcal{Q}_{\text{sym}} + (\sqrt{6}/4)(\alpha_{\xi\xi}\cos^2\tau - \alpha_{\eta\eta} + \alpha_{\zeta\zeta}\sin^2\tau)\sqrt{G_{\text{deb}}}\mathcal{Q}_{\text{deg},a} \\
\alpha_{bb} &= (\sqrt{3}/2)[\alpha_{\xi\xi}\cos^2\tau + \alpha_{\eta\eta} + \alpha_{\zeta\zeta}\sin^2\tau]\sqrt{G_{\text{sym}}}\mathcal{Q}_{\text{sym}} - (\sqrt{6}/4)(\alpha_{\xi\xi}\cos^2\tau - \alpha_{\eta\eta} + \alpha_{\zeta\zeta}\sin^2\tau)\sqrt{G_{\text{deb}}}\mathcal{Q}_{\text{deg},a} \\
\alpha_{cc} &= \sqrt{3}[\alpha_{\xi\xi}\sin^2\tau + \alpha_{\zeta\zeta}\cos^2\tau]\sqrt{G_{\text{sym}}}\mathcal{Q}_{\text{sym}} \\
\alpha_{ab} = \alpha_{ba} &= (\sqrt{6}/4)(\alpha_{\xi\xi}\cos^2\tau - \alpha_{\eta\eta} + \alpha_{\zeta\zeta}\sin^2\tau)\sqrt{G_{\text{deb}}}\mathcal{Q}_{\text{deg},b} \\
\alpha_{bc} = \alpha_{cb} &= (\sqrt{6}/2)(\alpha_{\xi\xi} - \alpha_{\zeta\zeta})\sin\tau\cos\tau\sqrt{G_{\text{deb}}}\mathcal{Q}_{\text{deg},b} \\
\alpha_{ac} = \alpha_{ca} &= (-\sqrt{6}/2)(\alpha_{\xi\xi} - \alpha_{\zeta\zeta})\sin\tau\cos\tau\sqrt{G_{\text{deb}}}\mathcal{Q}_{\text{deg},a}
\end{aligned} \tag{1.33}$$

となる。CH 結合が軸対称を保つとすると $\alpha_{\xi\xi} = \alpha_{\eta\eta} = r\alpha_{\zeta\zeta}$ である。 $(d\alpha_{\zeta\zeta}/dr)_0 = a_0$ として上の式は次のように簡略化される。

$$\begin{aligned}
\alpha_{aa} &= a_0\{(\sqrt{3}/2)[(1 - \cos^2\tau) + r(1 + \cos^2\tau)]\sqrt{G_{\text{sym}}}\mathcal{Q}_{\text{sym}} + (\sqrt{6}/4)(1 - \cos^2\tau)(1 - r)\sqrt{G_{\text{deb}}}\mathcal{Q}_{\text{deg},a}\} \\
\alpha_{bb} &= a_0\{(\sqrt{3}/2)[(1 - \cos^2\tau) + r(1 + \cos^2\tau)]\sqrt{G_{\text{sym}}}\mathcal{Q}_{\text{sym}} - (\sqrt{6}/4)(1 - \cos^2\tau)(1 - r)\sqrt{G_{\text{deb}}}\mathcal{Q}_{\text{deg},a}\} \\
\alpha_{cc} &= a_0\{\sqrt{3}[\cos^2\tau + r(1 - \cos^2\tau)]\sqrt{G_{\text{sym}}}\mathcal{Q}_{\text{sym}}\} \\
\alpha_{ab} = \alpha_{ba} &= a_0\{(\sqrt{6}/4)(1 - \cos^2\tau)(1 - r)\sqrt{G_{\text{deb}}}\mathcal{Q}_{\text{deg},b}\} \\
\alpha_{bc} = \alpha_{cb} &= a_0\{(-\sqrt{6}/2)(1 - r)\sin\tau\cos\tau\sqrt{G_{\text{deb}}}\mathcal{Q}_{\text{deg},b}\} \\
\alpha_{ac} = \alpha_{ca} &= a_0\{(\sqrt{6}/2)(1 - r)\sin\tau\cos\tau\sqrt{G_{\text{deb}}}\mathcal{Q}_{\text{deg},a}\}
\end{aligned} \tag{1.34}$$

SFG テンソル

振動共鳴を与える SFG テンソルは、振動双極子モーメント及びラマンテンソルと下の関係にある。

$$\beta_{ijk} = \alpha_{ij}\mu_k \tag{1.35}$$

上で得た結果をこれに代入し、 $b_0 = (d\alpha_{\zeta\zeta}/dr)_0(d\mu_{\text{CH}}/dr)_0$ と表すと、次の表式が得られる。

CH 基

$$\beta_{aac} = \beta_{bbc} = rb_0G_{\text{CH}}\mathcal{Q}_{\text{CH}}^2 \tag{1.36a}$$

$$\beta_{ccc} = b_0G_{\text{CH}}\mathcal{Q}_{\text{CH}}^2 \tag{1.36b}$$

CH₂ 基

(1.11) 式の 2 行目と 3 行目の比較からわかるとおり、対称伸縮振動 \mathcal{Q}_{a1} は c 軸方向の振動である。よって、 a_1 振動に対する (1-35) 式の下付き k は c に限られる。同様に、逆対称伸縮振動 \mathcal{Q}_{b1} は

a 軸方向の振動であるから b_1 振動に対する (1.35) 式の下付き k は a に限られる。従って下式が得られる。

(a_1 振動)

$$\beta_{aac} = b_0[(1 - \cos\alpha) + r(1 + \cos\alpha)]\cos\alpha/2 \times G_{a1}Q_{a1}^2 \quad (1.37a)$$

$$\beta_{bbc} = rb_0\cos\alpha/2 \times G_{a1}Q_{a1}^2 \quad (1.37b)$$

$$\beta_{ccc} = b_0[(1 + \cos\alpha) + r(1 - \cos\alpha)]\cos\alpha/2 \times G_{a1}Q_{a1}^2 \quad (1.37c)$$

(b_1 振動)

$$\beta_{aca} = \beta_{caa} = -b_0(1 - r)\sin\alpha/2\sin\alpha \times G_{b1}Q_{b1}^2 \quad (1.38)$$

CH₃ 基

(1.13) 式の 2 行目と 3 行目の比較から、全対称伸縮振動 Q_{sym} は c 軸方向、縮重伸縮振動 $Q_{\text{deg},a}$ と $Q_{\text{deg},b}$ はそれぞれ a 軸方向と b 軸方向の振動である。これにより下式を得る。

(a_1 振動)

$$\beta_{aac} = \beta_{bbc} = b_0(3/2)[(1 - \cos^2\tau) + r(1 + \cos^2\tau)]\cos\tau G_{\text{sym}}Q_{\text{sym}}^2 \quad (1.39a)$$

$$\beta_{ccc} = b_0(3)[\cos^2\tau + r(1 - \cos^2\tau)]\cos\tau G_{\text{sym}}Q_{\text{sym}}^2 \quad (1.39b)$$

(e 振動)

$$\beta_{aaa} = -\beta_{bba} = b_0(3/4)(1 - \cos^2\tau)\sin\tau(1 - r)G_{\text{deg},a}Q_{\text{deg},a}^2 \quad (1.40a)$$

$$\beta_{caa} = \beta_{aca} = -b_0(3/2)(1 - r)\sin^2\tau\cos\tau G_{\text{deg},a}Q_{\text{deg},a}^2 \quad (1.40b)$$

$$\beta_{abb} = \beta_{bab} = -b_0(3/4)(1 - \cos^2\tau)\sin\tau(1 - r)G_{\text{deg},b}Q_{\text{deg},b}^2 \quad (1.40c)$$

$$\beta_{ccb} = \beta_{cbb} = -b_0(3/2)(1 - r)\sin^2\tau\cos\tau G_{\text{deg},b}Q_{\text{deg},b}^2 \quad (1.40d)$$

以上が CH 結合の分極率がそのままメチル基およびメチレン基の分極を与えるとしたときの SFG テンソルである。結合を作ることによって軸対称が崩れることを考慮しようとするときには $\alpha_{\xi\xi}$ と $\alpha_{\eta\eta}$ を独立に取ることになるので、上の導出ではこのようなケースも扱えるようにしておいた。

2. 振動座標の行列要素

別ファイル「振動共鳴・フェルミ共鳴」に記すように、基準座標演算子の行列要素は下のようになる。但し、無次元の振動座標 q と基準座標 Q は下の関係で結ばれていることを使って書き変えた。

$$q = (\lambda/h^2)^{1/4}Q, \quad q^2 = (2\pi c\omega/h)Q^2$$

(非縮重振動)

$$\begin{aligned} (Q_{\text{sym}}^2)_{v+1,v} &\equiv [\langle v+1 | Q_{\text{sym}} | v \rangle]^2 \\ &= (Q_{\text{sym}}^2)_{v,v+1} \equiv [\langle v | Q_{\text{sym}} | v+1 \rangle]^2 = \frac{h}{4\pi c\omega_{\text{sym}}} (v+1) \end{aligned} \quad (2.1)$$

(2重縮重振動)

$$\begin{aligned}
(Q_{\text{deg}}^2)_{v+1,v} &\equiv [\langle v+1 | Q_{\text{deg}} | v \rangle]^2 = \frac{\hbar}{8\pi c \omega_{\text{deg}}} (v+1)(v+2) \\
(Q_{\text{deg}}^2)_{v-1,v} &\equiv [\langle v-1 | Q_{\text{deg}} | v \rangle]^2 = \frac{\hbar}{8\pi c \omega_{\text{deg}}} (v+1)v
\end{aligned}
\tag{2.2}$$

(1.42) 式には、次に挙げる事項が考慮してある（誤っているかも知れない）。

(1) 個々の l (エル) 値 ($l = v, v-2, v-4, \dots, 1$ or $0, \dots, -(v-2), -v$) について、次の式により $q_{\text{deg},a}$ と $q_{\text{deg},b}$ のそれぞれについて行列要素を求めている。

$$\begin{aligned}
\langle v+1, l-1 | q_{\text{deg},a} | v, l \rangle &= \langle v, l | q_{\text{deg},a} | v+1, l-1 \rangle = (1/2)\sqrt{[(v-l+2)/2]} \\
\langle v+1, l-1 | q_{\text{deg},b} | v, l \rangle &= -\langle v, l | q_{\text{deg},b} | v+1, l-1 \rangle = (i/2)\sqrt{[(v-l+2)/2]} \\
\langle v+1, l+1 | q_{\text{deg},a} | v, l \rangle &= \langle v, l | q_{\text{deg},a} | v+1, l+1 \rangle = (-1/2)\sqrt{[(v+l+2)/2]} \\
\langle v+1, l+1 | q_{\text{deg},b} | v, l \rangle &= -\langle v, l | q_{\text{deg},b} | v+1, l+1 \rangle = (i/2)\sqrt{[(v+l+2)/2]}
\end{aligned}$$

与えられた v に対して l は $v+1$ 個の値を取り得るが、 l の値ごとに下の 2 式が成立する。

$$\begin{aligned}
\langle v+1 | q_{\text{deg},a} | v \rangle \langle v | q_{\text{deg},a} | v+1 \rangle &= \langle v+1 | q_{\text{deg},b} | v \rangle \langle v | q_{\text{deg},b} | v+1 \rangle \\
&= (1/4)[(v-l+2)/2 + (v+l+2)/2] = (v+2)/4
\end{aligned}$$

同様にして、

$$\begin{aligned}
\langle v-1 | q_{\text{deg},a} | v \rangle \langle v | q_{\text{deg},a} | v-1 \rangle &= \langle v-1 | q_{\text{deg},b} | v \rangle \langle v | q_{\text{deg},b} | v-1 \rangle \\
&= (1/4)[(v-l)/2 + (v+l)/2] = v/4
\end{aligned}$$

(2.2) 式には、 l が取りうる数 $v+1$ で重み付けしたものが示されている。吸収スペクトルやラマンスペクトルの強度では、2 つの自由度が重なるので 2 倍しなければならない。ところが、SFG テンソルの行列要素では $q_{\text{deg},a}^2$ と $q_{\text{deg},b}^2$ は別のテンソル成分に含まれるので、この 2 倍を取ってはならないことに注意しよう。

(2) さらに、 l 値の違いによるエネルギー項の分裂幅はたかだか 0.001 cm^{-1} 程度であるから、通常の凝縮系では均一幅より小さく、スペクトルには重なってしまう。 l 値は $v+1$ 個の値を持つので、この分の重みを付けると (1-42) 式になる。

ここまで示した式は次のような近似に基づいている。

- (1) いわゆる "high-frequency isolation" によって、CH 伸縮振動（厳密には、分子対称座標で表した振動形）は他の振動から殆ど独立しており、基準座標は CH 結合の伸縮座標だけで作られる。
- (2) CH 結合のまわりの対称性は、分子面内と垂直方向で変わることは無く、軸対称を保っている。また、振動双極子の方向とラマンテンソルの主軸の方向も CH 方向から外れることはない。
- (3) 2 個ないし 3 個の CH 結合が 1 個の C 原子から出ているときでも、CH 結合距離の変化にとまなう（1 個の CH 当たりの）双極子モーメント及び光散乱テンソルの変化は同じである。

以下では、これらの近似の限界を検証する方法について考察する。

まず G 行列の値を示しておく。（括弧内の数字及びカギ括弧内の数字は、それぞれ D 化物と ^{13}C 同位体における値である。）

Avogadro constant: 6.0220×10^{23} ,

$$m_H = 1.0078 \times 10^{-3} \text{ kg/mol} = 1.673 \times 10^{-27} \text{ kg}, \quad 1/m_H = 5.977 \times 10^{26} \text{ kg}^{-1}$$

$$m_D = 2.0141 \times 10^{-3} \text{ kg/mol} = 3.345 \times 10^{-27} \text{ kg}, \quad 1/m_D = 2.990 \times 10^{26} \text{ kg}^{-1}$$

$$m_C = 12.000 \times 10^{-3} \text{ kg/mol} = 19.927 \times 10^{-27} \text{ kg}, \quad 1/m_C = 0.502 \times 10^{26} \text{ kg}^{-1}$$

$$m_{13C} = 13.0034 \times 10^{-3} \text{ kg/mol} = 21.593 \times 10^{-27} \text{ kg}, \quad 1/m_H = 0.463 \times 10^{26} \text{ kg}^{-1}$$

を用いて、

CH₃ 基

$$\begin{aligned} G_{\text{sym}} &= \frac{m_C + m_H(1 + 2\cos\tau)}{m_C m_H} = \frac{1}{m_H} + \frac{1}{3m_C} \\ &= 6.145 (3.157) [6.132, (3.144)] \times 10^{26} \text{ kg}^{-1} \\ G_{\text{deg}} &= \frac{m_C + m_H(1 - \cos\tau)}{m_C m_H} = \frac{1}{m_H} + \frac{4}{3m_C} \\ &= 6.646 (3.659) [6.595, (3.607)] \times 10^{26} \text{ kg}^{-1} \end{aligned} \quad (2.3)$$

CH₂(アルキル)基

$$\begin{aligned} G_{\text{al}} &= \frac{m_C + m_H(1 + \cos\tau)}{m_C m_H} = \frac{1}{m_H} + \frac{2}{3m_C} \\ &= 6.312 (3.324) [6.286, (3.298)] \times 10^{26} \text{ kg}^{-1} \\ G_{\text{bl}} &= \frac{m_C + m_H(1 - \cos\tau)}{m_C m_H} = \frac{1}{m_H} + \frac{4}{3m_C} \\ &= 6.646 (3.659) [6.595, (3.607)] \times 10^{26} \text{ kg}^{-1} \end{aligned} \quad (2.4)$$

CH₂(ビニル)基

$$\begin{aligned} G_{\text{al}} &= \frac{m_C + m_H(1 + \cos\alpha)}{m_C m_H} = \frac{1}{m_H} + \frac{1}{2m_C} \\ &= 6.228 (3.241) [6.209, (3.221)] \times 10^{26} \text{ kg}^{-1} \\ G_{\text{bl}} &= \frac{m_C + m_H(1 - \cos\alpha)}{m_C m_H} = \frac{1}{m_H} + \frac{3}{2m_C} \\ &= 6.730 (3.743) [6.672, (3.684)] \times 10^{26} \text{ kg}^{-1} \end{aligned} \quad (2.5)$$

CH 基

$$\begin{aligned} G_{\text{CH}} &= \frac{m_C + m_H}{m_C m_H} = \frac{1}{m_H} + \frac{1}{m_C} \\ &= 6.479 (3.492) [6.440, (3.453)] \times 10^{26} \text{ kg}^{-1} \end{aligned} \quad (2.6)$$

3. 近似の検証-1: 振動数およびスペクトル強度

(1) 力の定数を同じ値にすることに関する検証

(振動バンドのピークを帰属するときの問題)

F 行列の対角要素は次のように求められる。

CH₃ 基

$$\begin{aligned}F_{\text{sym}} &= K_{\text{CH}} + 2k + 2F - F/3 \\F_{\text{deg}} &= K_{\text{CH}} - k + 2F/3\end{aligned}\quad (3.1)$$

CH₂ (alkyl) 基

$$\begin{aligned}F_{\text{a1}} &= K_{\text{CH}} + k + 4F/3 \\F_{\text{b1}} &= K_{\text{CH}} - k + 2F/3\end{aligned}\quad (3.2)$$

CH₂ (vinyl) 基

$$\begin{aligned}F_{\text{a1}} &= K_{\text{CH}} + k + 3F/2 \\F_{\text{b1}} &= K_{\text{CH}} - k + F/2\end{aligned}\quad (3.3)$$

CH 基

$$F_{\text{CH}} = K_{\text{CH}}\quad (3.4)$$

水島・島内著「赤外線吸収とラマン効果」の付録 2 に代表的なグループ振動数が記されている。付録 3 には代表的な力の定数がリストされている。CH 伸縮振動の波数は -CH₃ が ~ 2960, 2870 (メチレン鎖では 2926, 2853 cm⁻¹ とある), -CH₂- が ~ 2930 と ~ 2850 cm⁻¹, -CH< が ~ 2890 cm⁻¹, -CH= が 3040 ~ 3010 cm⁻¹, CH₂= が 3095 ~ 3075 cm⁻¹ と 2985 ~ 2965 cm⁻¹, ≡CH が 3300 cm⁻¹, -CHO が 2900 ~ 2700 cm⁻¹ (通常 2 本), CH(aromatic) が ~ 3030 cm⁻¹ である。

力の定数 ((md/Å = 10² N/m)は: $K_{\text{CH}} = 4.2$, $F_{\text{H...H}} = 0.244$ (in (-CH₂-CH₂)_n), $K_{\text{CH}} = 4.42$, $F_{\text{H...H}} = 0.1$ (CH₄), $K_{\text{CH}} = 3.46$ (in HC₂O₂), $K_{\text{CH}} = 4.564$, $F_{\text{H...H}} = 0.032$ (in CH₃CO₂) である。また、少なくとも歴史的に広く用いられた Urey-Bradley-Shimanouti 力場には、経験的な結果として $k = 0$, $F = -0.1F$ と置く。また、R. G. Snyder, *J. Chem. Phys.* 47, 1316 (1967) では、一連の *n*-パラフィンとポリエチレンの振動スペクトルを解析し、valence force field も計算してある。それによると、メチル基の振動は $\nu_{\text{sym}} = 2870$ cm⁻¹, $\nu_{\text{deg}} = 2950$ cm⁻¹, メチレン基の振動は $\nu_{\text{a1}} = 2845$ cm⁻¹, $\nu_{\text{b1}} = 2915$ cm⁻¹ である。力の定数は、メチル基に対して $K_{\text{CH}} = 4.699 \pm 0.003$, $F_{\text{H...H}} = 0.032 \pm 0.002$, メチレン基に対して $K_{\text{CH}} = 4.538 \pm 0.003$, $F_{\text{H...H}} = 0.019 \pm 0.003$ と得られている。CH 結合だけで孤立しているとして同じ振動数から力の定数を求めてやると、CH₃: $K_{\text{CH}} = 4.656$, $F_{\text{H...H}} = 0.061$, CH₂: $K_{\text{CH}} = 4.544$, $F_{\text{H...H}} = 0.009$ となる。

1 例として、 $K_{\text{CH}} = 4.6$, $F_{\text{H...H}} = 0.03$ md/Å と置いて振動数を求めてみると、下の値が得られる。

$$\begin{aligned}(\text{CH}_3) : & \quad \nu_{\text{sym}} = 2839 \text{ cm}^{-1}, \quad \nu_{\text{deg}} = 2933 \text{ cm}^{-1} \\(\text{CH}_2)_{\text{alkyl}} : & \quad \nu_{\text{a1}} = 2871 \text{ cm}^{-1}, \quad \nu_{\text{b1}} = 2933 \text{ cm}^{-1} \\(\text{CH})_{\text{vinyl}} : & \quad \nu_{\text{a1}} = 2853 \text{ cm}^{-1}, \quad \nu_{\text{deg}} = 2952 \text{ cm}^{-1} \\(\text{CH}) : & \quad \nu_{\text{CH}} = 2960 \text{ cm}^{-1}\end{aligned}$$

上の値は、全体的には実測値とかなり良い一致を示している一方で、(a) メチル基の縮重振動がメチレン基の逆対称振動と同じ振動数になること、(b) メチル基の全対称伸縮振動とメチレン基の対称伸縮振動の大小関係が逆になっていること、など細部には同一の力の定数を使う近似の限界が出ている。

(2) CH 結合に $(d\mu/dr_{\text{CH}})_0$ を割り振ることおよび CH, CH₂ と CH₃ にも同じ値を使うことの妥当性

溶液や粉末のような分子が当方的に配向している試料では、赤外吸収スペクトル線の強度が $|\langle v+1, l-1 | q_{\text{deg}a} | v, l \rangle|^2$ に比例する。(1.10) ~ (1.14)、(1.41)、(1.42) 式により、 $v = 1 - 0$ 遷移の強度は共通因子を除くと下のよう求められる。

(CH 基)

$$I_{\text{CH}} = (1/2)G_{\text{CH}}/\omega_{\text{CH}} \quad (3.5)$$

(CH₂ 基)

$$\begin{aligned} I_{a1} &= G_{a1}/\omega_{a1}\cos^2\alpha/2 = (1/3)G_{a1}/\omega_{a1} \\ I_{b1} &= G_{b1}/\omega_{b1}\sin^2\alpha/2 = (2/3)G_{b1}/\omega_{b1} \\ I_{a1}/I_{b1} &\sim 0.475 \end{aligned} \quad (3.6)$$

(CH₃ 基)

$$\begin{aligned} I_{\text{sym}} &= (3/2)G_{\text{sym}}/\omega_{\text{sym}}\cos^2\tau = (1/6)G_{\text{sym}}/\omega_{\text{sym}} \\ I_{\text{deg}} &= 2 \times (3/4)G_{\text{deg}}/\omega_{\text{deg}}\sin^2\tau = (4/3)G_{\text{deg}}/\omega_{\text{deg}} \\ I_{\text{sym}}/I_{\text{deg}} &\sim 0.116 \end{aligned} \quad (3.7)$$

ちなみに、

(CH₂=CH 基)

$$I_{\text{CH}}/I_{b1}/I_{a1} \sim 2G_{\text{CH}}/3G_{b1}/G_{a1} \sim 1.0/1.56/0.48$$

赤外スペクトルのデータブックを見ると、上記の相対強度が当てはまるケースが少ないことに気がつくであろう。その主要な理由は、上記の相対強度があてはまる分子は、それぞれの基が単独で存在する場合に限られるからである。2 つ以上の基が共存する場合には、対称座標が混じりあって基準座標を作るので、スペクトル強度もまた混じりあってしまう。

4. 近似の検証-2: ラマンスペクトルの強度と偏光解消度

ラマンテンソルに対する近似は、ラマンスペクトルの相対強度と偏光解消度によって検証することができる。これらの量を求める上で、まず下式で定義される 2 つの量が通常用いられる。

$$\begin{aligned} a &= (1/3)(\alpha_{aa} + \alpha_{bb} + \alpha_{cc}) \\ \gamma^2 &= (1/4)[(2\alpha_{aa} - \alpha_{bb} - \alpha_{cc})^2 + 3(\alpha_{aa} - \alpha_{bb})^2 + 3(\alpha_{ab} + \alpha_{ba})^2 + 3(\alpha_{bc} + \alpha_{cb})^2 + 3(\alpha_{ca} + \alpha_{ac})^2] \end{aligned} \quad (4.1)$$

直線偏光の励起光を使い、入射方向から 90° 方向への散乱光を観測するときに、偏光方向が入射光と同じ散乱光の強度と直交する偏光の散乱光強度は、それぞれ次のように表される。

$$\begin{aligned} I_{\text{par } a} &= (45a^2 + 4\gamma^2)/45 \\ I_{\text{perp}} &= \gamma^2/15 \end{aligned} \quad (4.2)$$

従って、全散乱強度は $45a^2 + 7\gamma^2$ に比例する。二つの偏光成分の比 $I_{\text{perp}}/I_{\text{para}}$ を偏光解消度と呼び、 ρ で表す。

$$\rho = I_{\text{perp}}/I_{\text{para}} = 3\gamma^2/(45a^2 + 4\gamma^2) \quad (4.3)$$

全対称モードの偏光解消度は 0 から 1/3 の間の値を取るが、非全対称モードでは $a = 0$ であるからその偏光解消度は 3/4 と一定である。多くの分子で、全対称モードのラマンテンソルは対角成分しか持たない。その場合には下式が成り立つ。

$$45a^2 = 5[\alpha_{cc}^2 + 2\alpha_{cc}(\alpha_{aa} + \alpha_{bb}) + (\alpha_{aa} + \alpha_{bb})^2]$$

$$\gamma^2 = \alpha_{cc}^2 - \alpha_{cc}(\alpha_{aa} + \alpha_{bb}) + (1/4)(\alpha_{aa} + \alpha_{bb})^2 + (3/4)(\alpha_{aa} - \alpha_{bb})^2 \quad (4.4)$$

$$45a^2 + 7\gamma^2 = 12\alpha_{cc}^2 + 3\alpha_{cc}(\alpha_{aa} + \alpha_{bb}) + (27/4)(\alpha_{aa} + \alpha_{bb})^2 + (21/4)(\alpha_{aa} - \alpha_{bb})^2 \quad (4.5a)$$

$$\rho = \frac{\alpha_{cc}^2 - \alpha_{cc}(\alpha_{aa} + \alpha_{bb}) + (\alpha_{aa}^2 + \alpha_{bb}^2) - \alpha_{aa}\alpha_{bb}}{\alpha_{cc}^2 + (2/3)\alpha_{cc}(\alpha_{aa} + \alpha_{bb}) + (\alpha_{aa}^2 + \alpha_{bb}^2) + (2/3)\alpha_{aa}\alpha_{bb}} \quad (4.5b)$$

(4.5a) 式から振動バンドの相対強度が、(4.5b) 式から偏光解消度が求められる。

(CH 基)

$$a^2 = (1/9)a_0^2(1 + 2r)^2 G_{CH} Q_{CH}^2$$

$$\gamma^2 = a_0^2(1 - r)^2 G_{CH} Q_{CH}^2 \quad (4.6)$$

$$I_{CH}^{Raman} = (3/45)a_0^2(4 + 2r + 9r^2)G_{CH} Q_{CH}^2$$

$$\rho_{CH} = \left(\frac{1}{3}\right) \frac{1}{1 + \frac{5r(2+r)}{3(1-r)^2}} \quad (4.7)$$

(CH₂ 基)

a₁ mode

$$a^2 = (2/9)a_0^2(1 + 2r)^2 G_{a1} Q_{a1}^2$$

$$\gamma^2 = (1/4)a_0^2(1 - r)^2(1 + 3\cos^2\alpha)G_{a1} Q_{a1}^2 \quad (4.8)$$

$$I_{a1}^{Raman} = (1/6)a_0^2[60(1 + 2r)^2 + 14(1 - r)^2]G_{a1} Q_{a1}^2$$

$$\rho_{a1} = \left(\frac{1}{10}\right) \frac{(1 - r)^2}{30(1 + 2r)^2 + 4(1 - r)^2} \quad (4.9)$$

b₁ mode

$$a^2 = 0$$

$$\gamma^2 = (3/4)a_0^2(1 - r)^2 \sin^2\alpha G_{b1} Q_{b1}^2 \quad (4.10)$$

$$I_{b1}^{Raman} = (14/3)a_0^2(1 - r)^2 G_{b1} Q_{b1}^2$$

$$\rho_{b1} = 3/4 \quad (4.11)$$

$$\frac{I_{a1}^{Raman}}{I_{b1}^{Raman}} = \left(\frac{G_{a1}}{G_{b1}}\right) \left[\frac{1}{2} + \frac{15(1 + 2r)^2}{7(1 - r)^2} \right] \quad (4.12)$$

(CH₃ 基)

symmetric mode

$$a^2 = (1/3)a_0^2(1 + 2r)^2 G_{sym} Q_{sym}^2$$

$$\gamma^2 = (3/4)a_0^2(1 - r)^2(1 - 3\cos^2\tau)G_{sym} Q_{sym}^2 \quad (4.13)$$

$$I_{sym}^{Raman} = a_0^2[15(1 + 2r)^2 + (21/4)(1 - r)^2(1 - 3\cos^2\tau)]G_{sym} Q_{sym}^2$$

$$\rho_{sym} = \left(\frac{3}{45}\right) \frac{(1 - r)^2}{45(1 + 2r)^2 + 4(1 - r)^2} \quad (4.14)$$

degenerate mode

$$a^2 = 0$$

$$\gamma^2 = (9/4)a_0^2(1-r)^2 \sin^2 \tau (1 + 3\cos^2 \tau) G_{\text{deg}} Q_{\text{deg}}^2 \quad (4.15)$$

$$I_{\text{deg}}^{\text{Raman}} = (63/4)a_0^2(1-r)^2 \sin^2 \tau (1 + 3\cos^2 \tau) G_{\text{deg}} Q_{\text{deg}}^2$$

$$\rho_{\text{deg}} = 3/4 \quad (4.16)$$

$$\frac{I_{\text{sym}}^{\text{Raman}}}{I_{\text{deg}}^{\text{Raman}}} = \left(\frac{2}{63} \right) \left(\frac{G_{\text{sym}}}{G_{\text{deg}}} \right) \left[\frac{15(1+2r)^2 + (21/4)(1-r)^2(1-3\cos^2 \tau)^2}{(1-r)^2(1+3\cos^2 \tau) \sin^2 \tau} \right] \quad (4.17)$$

以上が、ここで仮定している近似のもとでのラマンバンドの相対強度と偏光解消度の表式である。次に、パラメーター r によるこれらの値の変化を計算して、実測されているものと比べてみよう。

CH 基

パラメーター r と(1-61) 式から求められる偏光解消度の関係は下表のようになる。

$r = -1.0$ $\rho = 0.57$	$r = -0.5$ $\rho = 0.75$	$r = 0.0$ $\rho = 0.33$	$r = 0.5$ $\rho = 0.04$
$r = -0.9$ $\rho = 0.61$	$r = -0.4$ $\rho = 0.73$	$r = 0.1$ $\rho = 0.23$	$r = 0.6$ $\rho = 0.02$
$r = -0.8$ $\rho = 0.66$	$r = -0.3$ $\rho = 0.66$	$r = 0.2$ $\rho = 0.16$	$r = 0.7$ $\rho = 0.01$
$r = -0.7$ $\rho = 0.68$	$r = -0.2$ $\rho = 0.57$	$r = 0.3$ $\rho = 0.10$	$r = 0.8$ $\rho = 0.004$
$r = -0.6$ $\rho = 0.74$	$r = -0.1$ $\rho = 0.38$	$r = 0.4$ $\rho = 0.06$	$r = 0.9$ $\rho = 0.001$

maximum at $r = -0.5$, gradual decrease converging to $\rho = 0.125$ ($\rho = 0.25$ at $r = -3.0$).

minimum ($\rho = 0.00$) at $r = 1.0$, converging to $r = 0.125$ at infinite r ($\rho = 0.05$ at $r = 3.0$).

実験データを見てみよう。

安齋君が測定した $\text{HCOONa}(aq)$ のラマンスペクトルでは、

$\rho = 0.23 \pm 0.04$ である。よって、

$r = 0.10 \pm 0.05$ となる。

また、データブックによると

CHCl_3 、 CHBr_3 、 CHF_3 、 CHBrCl_2 で $\rho \sim 0.2$ 、 HCCl_2Cl_3 他では

$\rho \sim 0.3$ である。よって、

$r = 0.05 \sim 0.15$ の範囲にあると言えそうである。

CH₂ 基 (メチレン)

IR バンドの強度比 : $I_{a1}/I_{b1} = 0.49$

r	I_{a1}/I_{b1}	ρ_{a1}	r	I_{a1}/I_{b1}	ρ_{a1}	r	I_{a1}/I_{b1}	ρ_{a1}
$r = -0.40$	0.52	0.65	$r = -0.05$	1.97	0.12	$r = 0.20$	6.71	0.03
$r = -0.35$	0.58	0.55	$r = 0.00$	2.51	0.09	$r = 0.225$	7.60	0.03
$r = -0.30$	0.67	0.44	$r = 0.05$	3.21	0.07	$r = 0.25$	8.62	0.02
$r = -0.25$	0.80	0.34	$r = 0.10$	4.10	0.05	$r = 0.275$	9.78	0.02
$r = -0.20$	0.98	0.26	$r = 0.125$	4.63	0.05	$r = 0.30$	11.1	0.02
$r = -0.15$	1.23	0.20	$r = 0.15$	5.24	0.04			
$r = -0.10$	1.55	0.15	$r = 0.175$	5.93	0.04			

データ

分子	(cm ⁻¹)	IR int	Raman int	ρ	r from ρ_{a1}
CH ₂ Cl ₂	2984	~ 45	~ 41	~ 0.1	~ 0
	3058	~ 65	~ 3	~ 0.8	
CH ₂ Br ₂	2987	~ 15	~ 22	< 0.1	~ 0.15
	3065	~85	~ 4	~ 0.8	
CH ₂ I ₂	2967	~50	~ 14	~ 0.2	~ -0.15
	3048	~90	~ 0.5	~ 0.9	
CH ₂ BrCl	2987	w	~ 70	~ 0.05	~ 0.1
	3060	w	~ 5	~ 0.35	
CH ₂ ClCCN	2987	vs	~ 24	< 0.1	~ 0.2
	3060	vs	~ 35	~ 0.6	

CH₃ 基

IR バンドの強度比 : $I_{\text{sym}}/I_{\text{deg}} = 0.12$

r	$I_{\text{sym}}/I_{\text{deg}}$	ρ_{sym}	r	$I_{\text{sym}}/I_{\text{deg}}$	ρ_{sym}	r	$I_{\text{sym}}/I_{\text{deg}}$	ρ_{sym}
$r = -0.50$	0.24	0.75	$r = -0.15$	0.80	0.15	$r = 0.15$	3.81	0.03
$r = -0.45$	0.25	0.71	$r = -0.10$	1.05	0.11	$r = 0.175$	4.44	0.02
$r = -0.40$	0.27	0.61	$r = -0.05$	1.36	0.08	$r = 0.20$	4.92	0.02
$r = -0.35$	0.31	0.48	$r = 0.00$	1.76	0.06	$r = 0.225$	5.58	0.02
$r = -0.30$	0.38	0.36	$r = 0.05$	2.28	0.05	$r = 0.25$	6.35	0.02
$r = -0.25$	0.48	0.27	$r = 0.10$	2.95	0.04	$r = 0.275$	7.22	0.01
$r = -0.20$	0.62	0.12	$r = 0.125$	3.35	0.03	$r = 0.30$	8.21	0.01

次ページのデータが示すように、もっともらしい r を推定することは困難である。ラマンバンドの相対強度から強いて見積もると、 $r = \sim 0.1 \sim 0.2$ となるが、これには SFG バンドの相対強度が対応していない。

データ

分子	(cm ⁻¹)	IR int	Raman int	ρ	r from ρ_{a1}
CH ₃ CH ₂ Br	2866	M	~ 6	< 0.1	~ 0.2
	2923	S	~ 21	~ 0.1	
	2961		~ 13	~ 0.3	
	2979	S	~ 11	~ 0.3	
CH ₃ CHCl ₂	2870	~ 25		P	~ 0.16
	2932	~ 55		< 0.05	
	2939		~ 22		
	2986	~ 75			
	2990		~ 10	~ 0.7	
	3020			P	
CH ₃ CHBr ₂	2840		~ 0.5	P	
	2927		~ 9	~ 0.05	
	2970		~ 2	dP	
	3000		~ 1.5	P	
CH ₃ F	2863	s			
	2865		~ 26	~ 0.1	
	2964	s			
	2967		~ 41	~ 0.1	
CH ₃ Cl	2879	m	~ 7	~ 0.2	
	2968		~ 9.5	~ 0.1	
	2985	s			
	3052		~ 3.5	~ 0.8	
CH ₃ I	2946	95	~ 44	< 0.1	
	3042	10	~ 2	~ 0.9	

	3051	s		
CH ₃ OH	2835		~ 80	~ 0.05
	2944		~ 55	~ 0.1
CH ₃ COCl	2938			~ 0.05
CH ₃ COBr	2932	w	~ 80	< 0.1
	3012	w	~ 55	~0.75
CH ₃ CN	2946		~ 44	< 0.05
	3042		~ 3	~ 0.8
CH ₃ COCCL ₃	2934		~ 15	< 0.1
	2990		~ 3	
	3025		~ 3	

CH₂ 基 (ビニル)

IR バンドの強度比: $I_{\text{CH}}/I_{\text{a1}}/I_{\text{b1}} = 0.24/0.32/1.0$

r	$I_{\text{CH}}/I_{\text{b1}}$	$I_{\text{a1}}/I_{\text{b1}}$	r_{CH}	ρ_{a1}	r	$I_{\text{CH}}/I_{\text{b1}}$	$I_{\text{a1}}/I_{\text{b1}}$	r_{CH}	ρ_{a1}
$r = -0.50$	1.71	0.72	0.75	0.75	$r = 0.00$	2.94	3.07	0.33	0.11
$r = -0.45$	1.72	0.73	0.75	0.73	$r = 0.05$	3.35	3.87	0.28	0.09
$r = -0.40$	1.74	0.77	0.73	0.67	$r = 0.10$	3.89	4.91	0.23	0.07
$r = -0.35$	1.77	0.84	0.71	0.59	$r = 0.125$	4.21	5.52	0.21	0.06
$r = -0.30$	1.83	0.94	0.67	0.49	$r = 0.15$	4.57	6.22	0.19	0.05
$r = -0.25$	1.91	1.10	0.63	0.39	$r = 0.175$	4.99	7.02	0.17	0.05
$r = -0.20$	2.02	1.31	0.57	0.31	$r = 0.20$	5.46	7.92	0.16	0.04
$r = -0.15$	2.17	1.59	0.51	0.24	$r = 0.225$	5.99	8.95	0.14	0.04
$r = -0.10$	2.36	1.96	0.45	0.19	$r = 0.25$	6.60	10.1	0.13	0.03
$r = -0.05$	2.61	2.45	0.39	0.14	$r = 0.275$	7.30	11.5	0.11	0.03
$r = 0.00$	2.94	3.07	0.33	0.11	$r = 0.30$	8.10	13.0	0.10	0.02

データ

分子	(cm ⁻¹)	IR int	Raman int	ρ	r from ρ_{a1}
H ₂ C=CCl ₂	3036	~ 41	~ 37	< 0.1	~ 0.1
	3130	~ 32	~ 48	...	
H ₂ C=CHCN	2995		~ 3.5	P	~ 0.15 ~ -0.15 (as CH)
	3035		~ 19	~ 0.1	
	3070	s	~ 3	~ 0.4	
	3115		~ 4	dP	
	3210		~ 1	P	

付録 1: 調和振動子・行列要素

分子の振動スペクトルを解釈するとき、ゼロ次近似では分子が調和振動子の集まりであるとみなす。即ち、分子の構造を決めている結合距離、結合角、2 面角等が平衡配置における値からずれるのを引き戻す力は、そのずれの大きさに比例すると考えることから出発する。より一般的な表現をすると、振動のポテンシャル関数が変位座標の 2 次形式で表される、と見なすのである。この近似によれば実測がかなり良く説明されるので、この線に沿った定式を知ることは有用である。

(参考書: 水島三一郎、島内武彦著「赤外線吸収とラマン効果」共立全書、中川一朗著:「振動分光学」(日本分光学会測定法シリーズ)学会出版センター)

2 原子分子の振動自由度は 1 である。平衡原子間距離からのずれを Δr とするとき、運動エネルギー

ギー T とポテンシャルエネルギー V は下のように表される。

$$\begin{aligned} T &= (1/2)\mu [d(\Delta r)/dt]^2 \\ V &= (1/2)K_{rr}(\Delta r)^2 \end{aligned} \quad (\text{A.1})$$

$\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$: 換算質量

K_{rr} ; 力の定数、バネ定数

Δr は長さの次元を持つが、多原子分子にならって質量調整座標 (mass-adjusted coordinate) $Q = \sqrt{\mu} \Delta r$ に書き換えると、(A.1) 式は下ようになる。

$$\begin{aligned} T &= (1/2)[dQ/dt]^2 \\ V &= (1/2)\lambda Q^2 \\ \lambda &= K_{rr}/\mu \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

T を運動量で表してから演算子表示にするというスタンダードな量子力学の手続きにより、エネルギー固有値が下式のように求められる。

$$\begin{aligned} E_v &= h\nu(v + 1/2), \quad v = 0, 1, 2, \dots \\ \nu(\text{s}^{-1}) &= (1/2\pi)\sqrt{K_{rr}/\mu} \quad \text{を得る。} \end{aligned}$$

振動座標をさらに無次元になるように書き換えて

$$q = (4\pi^2\lambda/h^2)^{1/4} Q = (4\pi^2\lambda/h^2)^{1/4} \sqrt{\mu} \Delta r \quad (\text{A.3})$$

と表したとき、無次元演算子 q の行列要素は下ようになる。

$$\langle v | q | v - 1 \rangle = \langle v - 1 | q | v \rangle = [v/2]^{1/2} \quad (\text{A.4})$$

これより、スペクトル強度、エネルギー固有値、あるいはフェルミ共鳴の行列要素を計算するときに必要な項が下のように得られる。下式は、縮重のない振動モードに対して一般的に当てはまる。

$$\begin{aligned} \langle v = 1 | q | v = 0 \rangle &= [1/2]^{1/2}, \quad \langle v = 2 | q | v = 1 \rangle = [2/2]^{1/2} \\ \langle v | q^2 | v \rangle &= \langle v | q | v - 1 \rangle \langle v - 1 | q | v \rangle + \langle v | q | v + 1 \rangle \langle v + 1 | q | v \rangle = v + 1/2 \\ \langle v + 2 | q^2 | v \rangle &= \langle v + 2 | q | v + 1 \rangle \langle v + 1 | q | v \rangle = [(v + 2)(v + 1)/2]^{1/2} \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

縮重振動に対する行列要素は別ファイル「振動共鳴とフェルミ共鳴」を参照されたい。

振動双極子モーメント及びラマンテンソルは、分子の双極子モーメント μ と光散乱テンソル α を振動座標でテイラー展開して次のように表される (中川一朗教科書、2.4, 2.5 節)

$$\mu = \mu_e + (d\mu/d\Delta r)_0 \Delta r = \mu_e + (d\mu/dq)_0 q + \dots \quad (\text{A.6})$$

$$\alpha = \alpha_0 + (d\alpha/d\Delta r)_0 \Delta r = \alpha_0 + (d\alpha/dq)_0 q + \dots \quad (\text{A.7})$$

ここで、 μ_e は永久双極子モーメントを表し、 α_0 はレーリー散乱の散乱テンソルを表す。(A.5) 式の第 1 式を参照すると、基本音及びホットバンドに対する行列要素が求められる。

振動の非調和性は、座標に関して 3 次以上の項をポテンシャルエネルギー関数に加えることによって表される。そして、振動座標 (変異座標) の座標原点は平衡構造であるから、ポテンシャルが全ての変位に関して極小である。よって、ポテンシャル関数には、座標に関して 1 次の項は無い。

$$H = K_{rr}(\Delta r)^3 + K_{rrr}(\Delta r)^4 + \dots$$

3 次の非調和項 K_{nr} に対する行列要素は v 準位と $v \pm 1, v \pm 3$ 準位の間が存在し、4 次の非調和項 K_{nr} に対する行列要素は v 準位と v (diagonal)、 $v \pm 2, v \pm 4$ 準位の間が存在する。ハミルトニアンの方角要素は摂動論によって処理されるが、 K_{nr} による項が有意な値を持つときには、隣り合う振動準位が混じりあうことになる。

多原子分子の分子振動には、結合の伸縮の他に、結合角の変化や 2 面角の変化、さらには結合軸のまわりのねじれなど多様なものがある。よって、ハミルトニアンの表式には付録 2 に記すような変形と工夫が必要である。

付録 2：内部直交座標、内部座標、対称座標、基準座標

A: 実験室固定座標系(1) X 系：実験結果を解析するための定式は、第 1 義的には実験室に固定した座標系で表されたものでなければならない。分子の回転や振動、ひいては電子の運動について、出発点では実験室座標系で運動エネルギーを書き下す。同時に、「結合距離がゼロや無限大になることはない」という条件をポテンシャルエネルギーとして表す。(分子内電子の場合は、核からの引力と電子間の反発がポテンシャルになる。)ここで言う実験室固定座標系とは、座標軸の方向と原点の両方が実験室に対して定められたものである。そして、直交座標系を取るのが一般的である。以後電子は考えないことにすると、分子の運動エネルギー $T(X)$ は下式のように表される。

$$T(X) = (1/2)\sum m_i[(dX_i/dt)^2 + (dY_i/dt)^2 + (dZ_i/dt)^2] \quad (\text{B.1})$$

m_i ：原子 i の質量 (原子 1 個当り、amu)

X_i, Y_i, Z_i ：原子 i の位置を実験室固定座標系で表したもの (座標)

ポテンシャルエネルギーの表式は一般式 $U(R)$ としておこう。

B: 実験室固定座標系(2) X'系：分子には平衡構造があり、振動状態といえどもそれから大きく離れることはないという事実、また、分子内電子も分子から離れてしまうことはないという事実を考慮して、座標軸の方向は上と変わらないが原点を分子の重心に移した座標系を使って、必要な式を書き下すことが出来る。即ち、実験室固定座標系 (1) における分子の重心の座標を (X_0, Y_0, Z_0) とするとき、実験室固定座標系 (2) における原子 i の座標 (X'_i, Y'_i, Z'_i) は $(X_i - X_0, Y_i - Y_0, Z_i - Z_0)$ である。重心を決める式はあくまでも A で定義した座標系によることに注意しよう。(B.1) 式を書き変えると下式のようになる。

$$T = (1/2)\{M(dX_0/dt)^2 + (dY_0/dt)^2 + (dZ_0/dt)^2 + \sum m_i[(dX'_i/dt)^2 + (dY'_i/dt)^2 + (dZ'_i/dt)^2]\}$$

$$M = \sum m_i$$

$$\sum m_i X'_i = \sum m_i Y'_i = \sum m_i Z'_i = 0 \quad (\text{重心条件})$$

これより、分子の運動エネルギーが、分子の並進運動 (全質量が重心に集まった質点として空間を移動する) のエネルギーと、それ以外の運動 (分子内運動) のエネルギーに分けて表され、後者は実験室固定座標 (2) 即ち (X'_i, Y'_i, Z'_i) で表されていることがわかる。分子が置かれている空間には磁場や電場が無いなら、重力の効果は一般的に無視出来るので、孤立分子には外力が働かない。よって、分子の並進運動に対するポテンシャルは存在しないので、並進運動は、空間に対する運動エネルギーだけで表される。そして、ポテンシャルエネルギーは実験室固定座標系 (2) にまるごと移されることにな

る。並進運動を除いた残りの項は、ポテンシャルエネルギー $U(X')$ と下式の運動エネルギー $T(X')$ とで表されることになる。

$$T(X') = (1/2)\sum m_i[(dX_i'/dt)^2 + (dY_i'/dt)^2 + (dZ_i'/dt)^2] \quad (\text{B.2})$$

C: 分子固定直交座標系 $r(a, b, c)$ 系

外力が存在しないときの均一系では、すべての分子が空間に対してランダムな方向を向いているのが通例である。一方、分子の形は（少なくとも平均すれば）定まっているので、原子の位置を指定するためには座標軸の方向も分子に固定した座標系（ r 系と呼び、座標成分を (a, b, c) と表すことにする）を使った方が分かりやすい。例として水分子を考えると、分子面を ab 面に取り、2 回対称軸を 2 個の H 原子から O 原子に向けて b 軸とする分子固定座標系を定めれば、この座標系で O 原子の座標は b 成分だけを持ち、2 個の H 原子の座標は、符号が逆で絶対値が等しい a 成分と、互いに等しい b 成分を持つ。

ab initio 計算や DFT（密度汎関数法）計算でポテンシャルエネルギーを求め、それから分子振動を計算する際には、この座標系が広く用いられている（後の D, E で説明する座標系は、振動形や振動バンドの帰属を議論するときに便利な概念として使われるものである）。

さて、原点を共有する 2 つの直交座標系（デカルト座標系）の座標成分は、オイラー角 (χ, θ, ϕ) を通して互いに変換することができる（別ファイル参照）。即ち、あるベクトルを X' 系で表した X' と r 系で表した r の間の変換は、変換行列 $U(\chi, \theta, \phi)$ を使って次のように表される。

$$r = U(\chi, \theta, \phi)X' \quad (\text{B.3})$$

X' 系に対する r 系の配向を指定するオイラー角を (χ, θ, ϕ) とすると、この (χ, θ, ϕ) は分子の空間に対する配向を指定する。すなわち、空間に対する分子の回転を記述するパラメーターである。しかし、パラメーターの数は 3 個であることに注意しよう。分子内振動をしている分子の瞬間ごとの構造に対してそれぞれ座標軸を決めてしまうと、振動による分子のふるえがオイラー角に含まれてしまい、分子回転というイメージがあやしくなってしまう。そこで、オイラー角に分子全体の回転を反映させるための条件として「 r 系は分子の平衡構造に対して定義する」という Eckart 条件が使われる。（縮重振動の線形結合から角運動量が定義できる、といったように、振動によって生じる角運動量もあるので、厳密に言えば Eckart 条件の内容として上の説明だけでは不十分である。）但し、直線分子の配向を指定するには 2 つのオイラー角を指定すればよい。換言すれば、直線分子では分子軸に関して軸対称があるので、 a 軸と b 軸の定義に関して任意性が残る。

いずれにせよ、 X' の成分の間には重心条件によって 3 つの関係式があったが、 r の成分の間には Eckart 条件による 3 つの関係式が付け加わる。結局、 N 個の原子からなる分子の r の成分は $3N$ 個であるが、振動の自由度は $3N - 6$ （直線分子では $3N - 5$ ）である。

以上のことをふまえて運動エネルギー等を式で表してみよう。空間固定座標系 X' に対する分子固定直交座標系 r の回転の角速度ベクトルを ω とすると、次の関係式が導かれる。

$$\begin{aligned} dX'/dt &= \omega \times r + dr/dt \\ dr/dt \cdot (\omega \times r) &= \omega \cdot (r \times dr/dt) \\ 2T &= M(dX_0'/dt)^2 + (dY_0'/dt)^2 + (dZ_0'/dt)^2 + \sum_i m_i [(da_i/dt)^2 + (db_i/dt)^2 + (dc_i/dt)^2] \\ &\quad + (I_{aa}\omega_a^2 + I_{bb}\omega_b^2 + I_{cc}\omega_c^2) - (I_{ab}\omega_a\omega_b + I_{bc}\omega_b\omega_c + I_{ca}\omega_c\omega_a) + 2(\Omega_a\omega_a + \Omega_b\omega_b + \Omega_c\omega_c) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} I_{aa} &= \sum_i m_i [b_i^2 + c_i^2], \quad I_{bb} = \sum_i m_i [c_i^2 + a_i^2], \quad I_{cc} = \sum_i m_i [a_i^2 + b_i^2] \\ I_{ab} &= \sum_i m_i a_i b_i, \quad I_{bc} = \sum_i m_i b_i c_i, \quad I_{ca} = \sum_i m_i c_i a_i \end{aligned}$$

$$\Omega_a = -\sum_i m_i [(db_i/dt)c_i - b_i(dc_i/dt)], \quad \Omega_b = -\sum_i m_i [(dc_i/dt)a_i - c_i(da_i/dt)], \quad \Omega_c = -\sum_i m_i [(da_i/dt)b_i - a_i(db_i/dt)]$$

平衡構造における原子の座標ベクトルを r^0 、それからのずれを dr とすると、瞬間瞬間の座標ベクトル r は $r = r^0 + dr$ と表される。平衡位置の定義から見て $0 = \sum_i m_i da_i = \sum_i m_i db_i = \sum_i m_i dc_i$ が成り立つ。また、平衡構造で定義する座標系 x^0 の座標軸の方向を分子の慣性主軸と一致するように選んでやると、 $0 = \sum_i m_i x_i^0 y_i^0 = \sum_i m_i y_i^0 z_i^0 = \sum_i m_i z_i^0 x_i^0$ となる。分子内振動によって生じる角運動量がゼロ次近似ではゼロとなるようにすると (Eckart 条件) 振動の振幅が原子間の距離に比べて充分小さい限りでは、次の Eckart 条件は下式で表される。

$$0 = \sum_i m_i [a_i^0 d(db_i/dt) - b_i^0 d(da_i/dt)] = \sum_i m_i [b_i^0 d(dc_i/dt) - c_i^0 d(db_i/dt)] = \sum_i m_i [c_i^0 d(da_i/dt) - a_i^0 d(dc_i/dt)]$$

このようにして定義した分子固定直交座標を、下のように基準座標と結びつける。

$$(m_i)a_i = \sum_s J_{is}^{(a)} Q_s, \quad (m_i)b_i = \sum_s J_{is}^{(b)} Q_s, \quad (m_i)c_i = \sum_s J_{is}^{(c)} Q_s$$

$$\sum_i [(J_{is}^{(a)})^2 + (J_{is}^{(b)})^2 + (J_{is}^{(c)})^2] = 1,$$

$$0 = \sum_i J_{is}^{(a)} J_{is}^{(a)} = \sum_i J_{is}^{(b)} J_{is}^{(b)} = \sum_i J_{is}^{(c)} J_{is}^{(c)}$$

この時には、上で示した運動エネルギーの表式の右辺第 2 項が $\sum_s (dQ_s/dt)^2$ と表される。振動のポテンシャルを調和ポテンシャルで近似するゼロ次近似式 V_0 は、

$$V_0 = \sum_s (\lambda_s/2) Q_s^2, \quad \lambda_s = (2\pi c \omega_s)^2$$

である。また、

$$Q_s = [(h/2\pi)^2/\lambda_s]^{1/4} q_s$$

で定義される無次元の基準座標 q_s を使う場合もある。この時の振動ハミルトニアンは下式で与えられる。

$$H_{\text{vib}}^{(0)} = [(h/4\pi)\sum_s \lambda_s]^{1/2} [q_s^2 + (p_s 2\pi/h)^2]$$

但し、演算子 p_s は q_s に共役な運動量演算子である。

D: 内部座標 (分子内座標): R

CH 伸縮振動や HCH 変角振動などといった概念をそのまま反映するよう選ぶ座標系を内部座標系または分子内座標系と呼ぶ。本稿では、これを **R** 系と略称しよう。経験的な力の定数を使って振動モードや振動エネルギーを計算するときには、結合の長さや結合角の変化に対してバネ定数を与えるという手法が長く用いられている。結合の変化をそのまま座標に取ってしまうのである。一般には、次のようなものが分子内座標として採用される (詳細については、水島・島内教科書の 7.6 節を参照されたい)。

- (1) 結合の長さ X_i - X_j distance の変化 (伸縮振動): r_{ij}
- (2) 結合角 X_i - X_j - X_k angle の変化 (変角振動、bending, deformation, ...): ϕ_{ijk}
- (3) 分子面から垂直方向への変位 (面外変角振動): $\Delta\theta$
注目する結合と参照する平面との角を変数にする。
- (4) 内部回転角 dihedral angle between X_i - X_j - X_k and X_j - X_k - X_l planes の変化 (ねじれ振動): τ_{ijkl}
原子のグループが作る面を 2 つ考えその間の 2 面角を変数にする。

内部座標を使うと、振動のポテンシャル U_{vib} をわかりやすい形で表現することができる。しかし、運動エネルギー T_{vib} の表現ははっきりしなくなってしまう。内部座標を r_{ij} で代表させると、下式の表現が得られるのである。

$$T_{\text{vib}} = T(\mathbf{R})$$
$$U_{\text{vib}} = \sum K_{ij} r_{ij}^2 + \sum K_{ij} r_{ij} r_{jk}$$

ポテンシャルエネルギーの右辺第1項は個別のバネに対応し、第2項はバネの間のカップリングを表す。

固有振動数や振動モードに至る道筋は次の対称化座標の後で記すことにしよう。

C で定義した分子内直交座標系での各原子の位置座標 r は、ここで定義する分子内座標 R を使って表すことが出来る。しかし、角度変数とデカルト座標との間には三角関数が介在する。そこで、振動の振幅は充分小さいとして、平衡配置のまわりに（変化分に関して）テイラー展開すれば、デカルト座標 r と内部座標 R という2種類の変数を線形変換で結びつけることができる。

E: 対称座標 (対称化分子内座標): S

2個以上の等価な結合を持つ分子では、等価な結合がすべて同じ振幅と方向に振動している場合（全対称振動）とそうでないものとに区別される。これを一般的に扱うためには、群論の知識が必要である。ごく大雑把なところでは、次のことが言える。

2個の等価な結合があるとき：対称伸縮振動と逆対称伸縮振動に分かれる。

3個の等価な結合があるとき：この場合には3回対称が存在する。すべてが同じ変位をする時には変位ベクトルの和は対称軸の上に乗る。これが全対称振動である。残る2つの組合せでは、変位ベクトルの和が3回軸に垂直な方向を取り、しかも等価で区別できない（互いに直交する）。この組合せを縮重振動とよぶ。全対称振動と縮重振動の組み合わせは、伸縮振動に限らず変角振動でも存在する。

4個の等価な結合があるとき：この場合は、1個の全対称振動と1組の3重縮重振動になる場合（メタン型分子）、1個の全対称振動と1個の非全対称振動それに1組の2重縮重振動になる場合（平面正四角形分子やアレン型分子）、それに1個の全対称振動と3個の非全対称振動（それぞれ既約表現は異なる）になる場合（エチレン型分子）がある。

最初の2つのケースについては、本文で示した CH_2 基と CH_3 基が実例であり、対称座標の取り方は本文を参照すれば明らかであろう。

内部座標に採用する変数の数が振動の自由度の数を超えてしまう場合がしばしば生じる。このようなケースを redundancy (余剰) があるという。これは、分子が分子であり続けるための条件が束縛条件として存在するために起こる事態である。（平面図形で多角形の内角の和が一定であることや一点のまわりの角度の和は 360° であることに対応する。）例えばメタン型分子では6個の角度変化 ($\Delta(\text{H}_1\text{C}\text{H}_2)$) を変数に取るが、炭素原子に4個の結合が保持されるためにはこれらの角度の総和が一定でなければならないという束縛条件が成立する。このような束縛条件を表す線形結合は全対称種に属し、この対称座標を余剰座標 (redundant coordinate) という。また、平面正三角形分子では、変角振動の数が変数の数より少なくなる。（オゾンの変角振動を考えると、3個の結合角を持つのにに対して1組の2重縮重変角振動が存在する。また、 BF_3 分子では3個の面内角と3個の面外角に対して1個の面外変角振

動と1組の面内2重縮重振動がある。)

F: 基準座標 Q

複数の調和振動子が連結しており、隣り合う振動子にまたがって力が働き、その力も調和ポテンシャルで表される場合、即ち、 i 番目の振動子の変位を X_i とするときにポテンシャル関数が $2V = \sum_{i,j} f_{ij} X_i X_j$ で表わされると場合を考えて見よう。このときには、全ての変位 (X_1, X_2, \dots, X_n) の線形結合を取って作られる一般化座標のうち、下の関係を満たすもの (Q) が必ず存在することが、古典力学で示されている。

$$2T = \sum_i (dQ_i/dt)^2, \quad 2V = \sum_i \lambda_i Q_i^2$$

$(dQ_i/dt)^2 + \lambda_i Q_i^2 = 0$ という方程式は、変数が Q_i だけであるから、1次元調和振動子に対する運動方程式である。よって、上の式は「連結振動子の振動運動は独立な1次元振動子の集まりとして表すことができる」ということを意味する。

この問題の一般的な導出は、古典力学では「一般化座標」と「ラグランジュ方程式」を用い、更にハミルトンの式に至る手続きを経て行われる。おおよその説明は、Eyring & Kimball, "Quantum Chemistry" (Wiley & Sons) の 2d 節に記されている。

付録 3: GF 行列法

付録 2 の C ~ E で解説した座標系において、振動の運動エネルギーを運動量 P^R で表し、ポテンシャルエネルギーには座標 X^R ($R; x, R, S, Q$) を使うと、下の表式になる。

$$2T = \sum_{ij} P_i^R P_j^R G_{ij}^R$$

$$2U = \sum_{ij} X_i^R X_j^R F_{ij}^R$$

係数 G_{ij}^R を要素とする行列を G^R とし、係数 F_{ij}^R を要素とする行列を F^R とする。この二つの行列の積 $G^R F^R$ を対角化して得られる対角行列 (固有値行列) Λ の各行列要素 λ_i は、固有振動数の2乗に比例する ($\nu_i = (\lambda_i)^{1/2}/2\pi c$ 、余剰座標に対応する固有値はゼロになる)。即ち、行列 $G^R F^R$ に対して、変換行列 L^R を介して下の関係を満足する対角行列 Λ (座標系によらない) が必ず存在し、その行列要素が固有振動数と一定の関係を持つ、ということである。

$$(G^R F^R) L^R = L^R \Lambda$$

$$(L^R)^{-1} (G^R F^R) L^R = \Lambda$$

あるいは、下の永年方程式の解 λ_i は行列 Λ の対角要素になり、固有振動数 ν_i の2乗の定数倍である ($\nu_i = (\lambda_i)^{1/2}/2\pi c$) ということでもある。

$$|G^R F^R - E \lambda_i| = 0$$

古典力学における運動量の定義は、運動エネルギーを座標の時間微分で微分したものである。

$$P_i^R = \frac{\partial T}{\partial \dot{X}_i^R}$$

これにより、分子内直交座標で表した運動エネルギーは

$$2T = \sum_{i,atom} [(P_{i,a})^2 + (P_{i,b})^2 + (P_{i,c})^2] (1/m_i)$$

となるから、行列 G^x は次のように表される。

$$G^x = \begin{bmatrix} 1/m_1 & 0 & 0 & \dots & \dots & \dots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1/m_1 & 0 & \dots & \dots & \dots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1/m_1 & \dots & \dots & \dots & 0 & 0 & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & 1/m_N & 0 & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & 0 & 1/m_N & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & 0 & 0 & 1/m_N \end{bmatrix}$$

それぞれの座標系で運動エネルギーを運動量表示で表すために、座標の変換行列を用いる手続きが多くの教科書に記されている。特に、内部座標での表式はトリッキーなところがある。ここでは、その結果のうちで主なものを示しておこう。(詳細は水島・島内教科書の7章を参照されたい。)

(下で μ_i は原子 i の質量の逆数 $1/m_i$ を表し、 ρ_{ij} は原子 i と原子 j の間の平衡距離の逆数 $1/r_{ij}^0$ を表す。)

[対角要素]

結合長 r_{12} の伸縮振動に対して：

$$G(\Delta r_{12}, \Delta r_{12}) = \mu_1 + \mu_2$$

結合角 ϕ_{102} の変角振動に対して：

$$G(\Delta \phi_{102}, \Delta \phi_{102}) = \rho_{01}^2 m_1 + \rho_{02}^2 m_2 + \mu_0(\rho_{01}^2 + \rho_{02}^2 - 2\rho_{01}\rho_{02}\cos\phi_{102})$$

結合 0-2 と 0-3 によって作られる面からの結合 0-1 の面外変角振動に対して：

(原子 0 に原子 1, 2, 3 が結合した平面分子を想定する)

$$G(\Delta \theta_1 \sin \phi_{203}, \Delta \theta_1 \sin \phi_{203}) = \mu_1 \rho_{01}^2 \sin^2 \phi_{203} + \mu_2 \rho_{02}^2 \sin^2 \phi_{301} + \mu_3 \rho_{03}^2 \sin^2 \phi_{102} + \mu_0(\rho_{01} \sin \phi_{203} + \rho_{02} \sin \phi_{301} + \rho_{03} \sin \phi_{102})^2$$

[非対角要素]

結合 r_{01} の伸縮振動と r_{02} の伸縮振動の間の交差項：

$$G(\Delta r_{01}, \Delta r_{02}) = \mu_0 \cos \phi_{102}$$

結合 r_{01} の伸縮振動と結合角 ϕ_{102} の変角振動の間の交差項：

$$G(\Delta r_{01}, \Delta \phi_{102}) = -\mu_0 \rho_{02} \sin \phi_{102}$$

結合 r_{01} の伸縮振動と結合角 ϕ_{203} の変角振動の間の交差項：

$$G(\Delta r_{01}, \Delta \phi_{203}) = -\mu_0[(u_{302} - w_{203})\cos\phi_{102} + (u_{203} - w_{302})\cos\phi_{301}]$$

$$u_{ijk} = \rho_{ij}/\sin\phi_{ijk}, \quad w_{ijk} = \rho_{ij}\cos\phi_{ijk}/\sin\phi_{ijk}$$

F 行列については、内部座標で表したものが通常は用いられる。対角要素だけを考える近似を原子価力場 (valence force field) とよび、一部の非対角要素を取り入れたものを UB (Urey-Bradley) 力場、すべての非対角要素を考慮するものを一般力場 (general force field) と呼ぶ。(振動数の数よりパラメー

ターとして扱う力の定数の数の方が多くなってしまうことが多いので、パラメータの値を決めるために様々な近似が用いられる。UB 法と異なる尺度でゼロにしない要素を選ぶ方法も一般力場とよぶ場合もある。)そして、非対角要素のうちで無視されずに残されるのは、伸縮振動のカップリング、伸縮振動と変角振動のカップリングなど一部だけである。ただし、直接には結合していないが空間的には近接している原子について、その間に働くファンデルワールス反発が無視できない場合がある。特に水素原子間の反発力は振動ポテンシャルに有意な寄与をすることが知られている。UB 力場にこの項を取り入れたものを Urey-Bradley-Shimanouti field という。(水島・島内教科書 144 ページ参照)また、パラメータの数が測定されている振動数の数を超えていたり、最小 2 乗法という統計処理ではパラメーター間の相関が大きくて有意なパラメーター値が決められない場合に、「経験」と「めこの」という非科学的フィルターを使って強引に力の定数を決めてしまう方法が存在し(過去形かも知れない)これを「腕力法 (brute force field)」とよぶ。

GF 行列法は、計算機を使って固有振動数を計算するうえで極めて有用なものである。

付録 4 : CH₃ 基の C_{3v} 対称が崩れた場合の取扱い

CH 基のどれかが表面と相互作用をすると、1 個の CH 結合 (CH(1) 結合) と他の 2 個の CH 結合 (CH(2) 結合及び CH(3) 結合) とで環境あるいは結合の強さが違ってしまいうために、C_{3v} 対称が崩れて表面と垂直な面を鏡映面とする C_s 対称に変わってしまう。このときには、縮重振動の縮重が解けて、2 つの面内振動 (CH(1) 振動と CH(2)H(3) の対称振動が強く混じり合ったもの) と 1 つの面外振動 (CH(2)H(3) の逆対称振動) になり、混じり合った 2 つの面内振動は Q_{sym} と Q_{deg.a} に近い振動数とモードパターンを示す。

力の定数に大きな違いが生じない限り、分子固定の SFG テンソル成分は殆ど変わらないとみなして良い。しかし、メチル基の配向 (ねじれ角) が固定される結果、実験室固定系でのテンソル成分は自由回転のときとは違ったものになり、バンド間の相対強度はねじれ角によって大きく異なるであろう。(別ファイル「CH₃ の配向とテンソル成分」も参照)

メチル基の内部回転が凍結している場合には、Q_{deg.b} に対応する CH(2)H(3) 逆対称振動は表面に平行になってしまうので、Q_{sym} と Q_{deg.a} に対応する面内振動モードだけが IRAS 及び SFG に活性になる。

分子内対称座標を下のように定義する。

$$S = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{1/2} & \sqrt{1/2} \\ 0 & \sqrt{1/2} & -\sqrt{1/2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta r_{\text{CH1}} \\ \Delta r_{\text{CH2}} \\ \Delta r_{\text{CH3}} \end{bmatrix}$$

内部座標で表した G 行列と F 行列を下のようにとる。(水島・島内教科書、中川一朗教科書)

$$G_r = \begin{bmatrix} \mu_C + \mu_H & \mu_C \cos \tau & \mu_C \cos \tau \\ \mu_C \cos \tau & \mu_C + \mu_H & \mu_C \cos \tau \\ \mu_C \cos \tau & \mu_C \cos \tau & \mu_C + \mu_H \end{bmatrix}$$

$\mu_C = 1/m_C, \quad \mu_H = 1/m_H, \quad \tau : \text{HCH angle}$

$$F_t = \begin{bmatrix} K_1 + s^2F + t^2F' & s^2F - t^2F' & s^2F - t^2F' \\ s^2F - t^2F' & K_2 + s^2F + t^2F' & s^2F - t^2F' \\ s^2F - t^2F' & s^2F - t^2F' & K_2 + s^2F + t^2F' \end{bmatrix}$$

$$s = r_{CH}(1 - \cos\tau)/q_{HH}, \quad t = r_{CH}\sin\tau/q_{HH}, \quad q_{HH}^2 = 2r_{CH}^2(1 - \cos\tau), \quad F' = -0.1F$$

K : C-H stretching force constant (= 4.6 md/Å), F : H··H repulsion constant (< 0.3 md/Å)

これより、次の行列を得る。

$$G_s = \begin{bmatrix} \mu_C + \mu_H & \sqrt{2}\mu_C \cos\tau & 0 \\ \sqrt{2}\mu_C \cos\tau & \mu_C + \mu_H + \mu_C \cos\tau & 0 \\ 0 & 0 & \mu_C + \mu_H - \mu_C \cos\tau \end{bmatrix}$$

$$F_s = \begin{bmatrix} K_1 + s^2F + t^2F' & \sqrt{2}(s^2F - t^2F') & 0 \\ \sqrt{2}(s^2F - t^2F') & K_2 + 2s^2F & 0 \\ 0 & 0 & K_2 + 2t^2F' \end{bmatrix}$$

よって、

$$\begin{aligned} (G_s F_s)_{1,1} &= (\mu_C + \mu_H)(K_1 + s^2F + t^2F') + 2\mu_C \cos\tau (s^2F - t^2F') \\ (G_s F_s)_{2,1} &= \sqrt{2} [(\mu_C + \mu_H)(s^2F - t^2F') + \mu_C \cos\tau (K_1 + 2s^2F)] \\ (G_s F_s)_{1,2} &= \sqrt{2} [(\mu_C + \mu_H)(s^2F - t^2F') + \mu_C \cos\tau (K_2 + 2s^2F)] \\ (G_s F_s)_{2,2} &= (\mu_C + \mu_H)(K_2 + 2s^2F) + \mu_C \cos\tau (K_2 + 4s^2F - 2t^2F') \\ (G_s F_s)_{3,3} &= [(\mu_C + \mu_H) - \mu_C \cos\tau](K_2 + 2t^2F') \end{aligned}$$

2次元行列 $G_s F_s$ の固有値は、次のようになる。

$$\begin{aligned} \lambda_{1,2} &= (1/2)\{[(G_s F_s)_{1,1} + (G_s F_s)_{2,2}] \pm D\} \\ D^2 &= [(G_s F_s)_{1,1} - (G_s F_s)_{2,2}]^2 + 4(G_s F_s)_{1,2}(G_s F_s)_{2,1} \end{aligned}$$

$K_1 = K_2 + \Delta K$ と置いてやると、下式を得る。

$$\begin{aligned} D^2 &= 9[(\mu_C + \mu_H)(s^2F - t^2F') + \mu_C \cos\tau (K_2 + 2s^2F)]^2 \\ &\quad - 2[(\mu_C + \mu_H)(s^2F - t^2F') + \mu_C \cos\tau (K_2 + 2s^2F)][(\mu_C + \mu_H) - 4\mu_C \cos\tau] \Delta K \\ &\quad + (\mu_C + \mu_H)^2 \Delta K^2 \\ &\approx \{3[(\mu_C + \mu_H)(s^2F - t^2F') + \mu_C \cos\tau (K_2 + 2s^2F)] - (1/3)[(\mu_C + \mu_H) - 4\mu_C \cos\tau] \Delta K\}^2 \\ &\quad + (8/9)[(\mu_C + \mu_H)^2 + (\mu_C + \mu_H)\mu_C \cos\tau - 2(\mu_C \cos\tau)^2] \Delta K^2 \end{aligned}$$

よって、

$$\begin{aligned} D &\approx 3[(\mu_C + \mu_H)(s^2F - t^2F') + \mu_C \cos\tau (K_2 + 2s^2F)] - (1/3)[(\mu_C + \mu_H) - 4\mu_C \cos\tau] \Delta K \\ &\quad + (4/27)[(\mu_C + \mu_H)/\mu_C \cos\tau](\Delta K/K_2)(\mu_C + \mu_H) \Delta K \end{aligned}$$

となり、

$$\begin{aligned}\lambda_1(\text{CH}) &= (\mu_C + \mu_H + 2\mu_C \cos\tau)[K_2 + (1/3)\Delta K + 3s^2F - t^2F^*] \\ &\quad + (2/27)[(\mu_C + \mu_H)/\mu_C \cos\tau](\Delta K/K_2)(\mu_C + \mu_H)\Delta K \\ \lambda_2(\text{CH}_{2,s}) &= (\mu_C + \mu_H - \mu_C \cos\tau)[K_2 + (2/3)\Delta K + 2t^2F^*] \\ &\quad - (2/27)[(\mu_C + \mu_H)/\mu_C \cos\tau](\Delta K/K_2)(\mu_C + \mu_H)\Delta K \\ \lambda_3(\text{CH}_{2,a}) &= (\mu_C + \mu_H - \mu_C \cos\tau)[K_2 + 2t^2F^*]\end{aligned}$$

となる。縮重振動バンドの分裂幅は $\sim (1/3)(\Delta K/K_2)v_{\text{deg}}$ 、全対称バンドのシフトは $\sim (1/6)(\Delta K/K_2)v_{\text{sym}}$ である。

結合角を T_d 角にとると、 $\cos\tau = -1/3$ 、 $s = \sqrt{2/3}$ 、 $t = \sqrt{1/3}$ であるから、

$$\begin{aligned}\lambda_1(\text{CH}) &\approx (\mu_H + (1/3)\mu_C)[K_2 + (1/3)\Delta K + 2F] - (2/9)[(\mu_C + \mu_H)/\mu_C](\Delta K/K_2)(\mu_C + \mu_H)\Delta K \\ \lambda_2(\text{CH}_{2,s}) &\approx (\mu_H + (4/3)\mu_C)[K_2 + (2/3)\Delta K] + (2/9)[(\mu_C + \mu_H)/\mu_C](\Delta K/K_2)(\mu_C + \mu_H)\Delta K \\ \lambda_3(\text{CH}_{2,a}) &= (\mu_H + (4/3)\mu_C)K_2\end{aligned}$$

となる。

L 行列

基準座標 Q と対称座標 S を結びつける L 行列は、下のような性質を持つ。(水島・島内の教科書参照)

$$\begin{aligned}S &= LQ \\ GFL &= LA, \quad LL^t = G \quad (\text{上付きの } t \text{ は転置行列を表す})\end{aligned}$$

$GFL = LA$ より、 $E = GF$ と置いて下の関係式が得られる。

$$\begin{aligned}L_{12} &= \frac{(E_1 - E_2)/2 - \sqrt{(E_1 - E_2)^2/4 + E_{12}E_{21}}}{E_{21}} L_{22} \\ L_{21} &= \frac{-(E_1 - E_2)/2 + \sqrt{(E_1 - E_2)^2/4 + E_{12}E_{21}}}{E_{12}} L_{11}\end{aligned}$$

$LL^t = G$ から得られる下の関係式にこれを代入する。

$$\begin{aligned}L_{11}^2 + L_{12}^2 &= G_1, \quad L_{21}^2 + L_{22}^2 = G_2, \quad L_{11}L_{21} + L_{12}L_{22} = G_{12} \\ L_{11}^2 &= -(E_{12}E_{21})^2 \frac{\frac{G_1}{[(E_1 - E_2)/2 - \sqrt{(E_1 - E_2)^2/4 + E_{12}E_{21}}]^2} - \frac{G_2}{E_{21}^2}}{2(E_1 - E_2)\sqrt{(E_1 - E_2)^2/4 + E_{12}E_{21}}} \\ L_{22}^2 &= -(E_{12}E_{21})^2 \frac{-\frac{G_1}{E_{12}^2} + \frac{G_2}{[(E_1 - E_2)/2 - \sqrt{(E_1 - E_2)^2/4 + E_{12}E_{21}}]^2}}{2(E_1 - E_2)\sqrt{(E_1 - E_2)^2/4 + E_{12}E_{21}}}\end{aligned}$$

$K_1 = K_2 \gg F$ としてやると、 $L_{12} \approx -\sqrt{2} L_{22}$ 、 $L_{21} \approx \sqrt{2} L_{11}$ を得、さらに、 $L_{11}^2 \approx L_{22}^2 \approx 1/3$ が得られる。よって、 $L_{11} \approx 1/\sqrt{3}$ 、 $L_{22} \approx -1/\sqrt{3}$ となり、

$$Q_1 \approx (1/\sqrt{3})[\Delta r_1 + \Delta r_2 + \Delta r_3] = Q_{\text{sym}}$$

$$Q_2 \approx (1/\sqrt{6})[2\Delta r_1 - \Delta r_2 - \Delta r_3] = Q_{\text{dega}}$$

となる。

即ち、力の定数が大きく変わらない限り、振動モードも C_{3v} 対称を持つメチル基におけるものと殆ど変わらないということである。ただ、空間配向が固定されることにより、SFG テンソル成分には新たな項が入り込み、振動バンドの強度も違って来るであろう。（ファイル「CH₃ 基の配向とテンソル成分」参照。）