

日本医科大学基礎科学紀要

第 42 号 2013 年 9 月

The Bulletin
of
Liberal Arts & Sciences
Nippon Medical School

No. 42, September 2013

目 次

| | | | |
|--|-----------------|-----|----|
| Uniform Resolvent Estimates for Schrödinger Equations in an Exterior Domain in \mathbb{R}^2 and Their Applications to Scattering Problems | Hideo NAKAZAWA | ... | 1 |
| コラージュによる孤独感の表現特徴 —— 「ドライ」と「ウェット」からの検討 | 鋤柄のぞみ | ... | 13 |
| Loneliness as Expressed through Collage: An Examination of the Concepts of “Wet” and “Dry” | Nozomi SUKIGARA | | |
| 汎用性ある分子振動のB行列作成方法と 力定数の座標変換方法に関する考察 | 菊地浩人 | ... | 37 |
| A Versatile Method for Making Wilson’s B-Matrix <i>in Silico</i> and a Study of Force Constant Transformation between Internal and Cartesian Coordinates | Hiroto KIKUCHI | | |

Article

Uniform Resolvent Estimates for Schrödinger Equations in an Exterior Domain in \mathbb{R}^2 and Their Applications to Scattering Problems

Hideo Nakazawa ¹

Abstract

Uniform resolvent estimates for stationary Schrödinger and dissipative wave equations in a two-dimensional exterior domain are reported. The smoothing estimate for the corresponding evolution equations and the principle of limiting amplitude for dissipative wave equations are also obtained.

1. Introduction and Results

Recently, Mochizuki proved the uniform resolvent estimate for stationary magnetic Schrödinger equations in \mathbb{R}^N or $\Omega \subseteq \mathbb{R}^N$ (the exterior domain of a star-shaped obstacle) with $N \geq 3$ ([15] and [16]). He also obtained smoothing estimates for the corresponding evolution equations. Mochizuki's proofs were based on Hardy-type inequalities related to the radiation conditions (= referred to as Mochizuki's inequality).

However, the corresponding result in a two-dimensional exterior domain was left as a problem for future study.

This paper generalizes Mochizuki's inequality and presents uniform resolvent estimates in the exterior domain in \mathbb{R}^2 . Details of the derivations and their proofs will be published elsewhere.

Assume that the number of dimensions $N \geq 2$. Let Ω be a whole space \mathbb{R}^N or an exterior domain of a star-shaped obstacle in \mathbb{R}^N satisfying $0 \notin \Omega$. Here, Ω is star-shaped if $(\frac{x}{r}, n) \leq 0$ for any $x \in \Omega$ and for any unit outer-normal n of $\partial\Omega$. Assume that the function u is a solution to a Schrödinger equation of the form

¹Department of Mathematics, Nippon Medical School

(2)

$$(-\Delta + V(x) - \kappa^2) u(x) = f(x), \quad x \in \Omega, \quad u(x) = 0, \quad x \in \partial\Omega, \quad (1)$$

where $V(x)$ is a real valued $C^1(\Omega)$ - function and $\kappa \in \mathbb{C}$ denotes a spectral parameter.

Let $r = |x|$ and define the operator D_r^\pm as

$$D_r^\pm u = u_r + \frac{N-1}{2r} u \mp i\kappa u \quad (\pm \Im \kappa \geq 0),$$

where $u_r = (\nabla u, \frac{x}{r})$ ((\cdot, \cdot) denotes the usual L^2 -norm).

These operators are introduced in Ikebe-Saito [3] and Mochizuki [12]. We define the weighted L^2 -norm and the weighted L^2 -space L_w^2 by

$$\|u\|_w^2 = \int_{\Omega} w(x) |u(x)|^2 dx, \quad L_w^2 = \{u \mid \|u\|_w < \infty\}$$

for some non-negative weight function $w(x)$

The weight function adopted in this paper must satisfy the following condition.

Condition 1.1. $\varphi = \varphi(r)$ is a non-negative L^1 function of r satisfying $\varphi_r \leq 0$.

Example 1.1. The two candidate functions are $(1+r)^{-1-\delta}$ ($\delta > 0$) and $(e+r)^{-1} \{\log(e+r)\}^{-1-\delta}$ ($\delta > 0$).

Assumption 1.1. We assume that $|V(x)| \leq Cr^{-2}$ and $(rV(x))_r \leq 0$ for some $C > 0$.

These considerations lead to the following theorem:

Theorem 1.1. Let u be a solution of (1) with radiation condition $\|D_r^\pm u\|_\varphi < \infty$. If the function $V(x)$ satisfies Assumption 1.1, and φ satisfies

$$\inf_{r \geq r_0} \left(-\frac{r\varphi_r}{\varphi} \right) \geq \frac{1}{2} \quad (r_0 = \text{dist}(x, \partial\Omega)),$$

then

$$|\kappa|^2 \|u\|_\varphi^2 + \|u\|_{-\frac{\varphi_r}{r}}^2 + \|D_r^\pm u\|_\varphi^2 \leq C \|f\|_{\frac{r^2}{\varphi}}^2. \quad (2)$$

holds for some constant $C > 0$ independent of κ .

(3)

Remark 1.1. (i) With regard to [15] and [16], this theorem is meaningful if and only if $N = 2$. If $N \geq 3$, Mochizuki's result is sharper than our result.

(ii) If the potential function $V(x)$ takes the form

$$V(x) = \frac{V_2}{r^2} + V_3(x)$$

for some constant $V_2 \geq \frac{1}{4}$ and for some function $V_3(x)$ satisfying Assumption 1.1, the usual resolvent estimate

$$|\kappa|^2 \|u\|_{(1+r)^{-1-\delta}}^2 \leq C \|f\|_{(1+r)^{1+\delta}}^2 \quad (\delta > 0) \quad (3)$$

is easily proved for $N = 2$.

(iii) Especially, the following inequality is obtained from (2):

$$\|u\|_{-\frac{\varphi}{r}}^2 \leq C \|f\|_{\frac{r^2}{\varphi}}^2.$$

The left-hand side of this inequality is independent of the spectral parameter κ . Therefore, we refer to this estimate as the uniform resolvent estimate. For the optimal result under $N \geq 3$, the reader is referred to [15] and [16].

(iv) Unlike (3), this inequality violates the dual relationship between the weight functions of both sides of (2), i.e., φ and $\frac{r^2}{\varphi}$.

(v) For example, taking $\varphi(r) = (1+r)^{-1-\delta}$ ($\delta > 0$), inequality (2) gives

$$|\kappa|^2 \|u\|_{(1+r)^{-1-\delta}}^2 + \|u\|_{(1+r)^{-3-\delta}}^2 + \|D_r^\pm u\|_{(1+r)^{-1-\delta}}^2 \leq C \|f\|_{(1+r)^{3+\delta}}^2.$$

Throughout the whole space $\Omega = \mathbb{R}^N$, the usual (local) resolvent estimate (3) with $C = C(\kappa) > 0$ has been established by Kuroda [7] and Agmon [1] for $V \equiv 0$. The global version of this estimate (in which the constant C is independent of κ) has been proven by Mochizuki [13]. The uniform resolvent estimate and its related smoothing estimate in \mathbb{R}^N have also been demonstrated by Yafaev [24] for the case $V \neq 0$.

To prove Theorem 1.1, we rely on Hardy-type inequalities related to radiation conditions:

(4)

Proposition 1.1. *Assume that $N \geq 1$, and let v be a function in $C_0^\infty(\Omega)$. Let a satisfy $a \in (0, 1]$ and $\phi = \phi(r) \in C^1(\Omega)$ be some weight function. Then the following two inequalities hold:*

$$(i) \quad \left\| v_r + \frac{N-1}{2r}v \right\|_\phi^2 \geq \|v\|_{h_a}^2, \quad (4)$$

$$(ii) \quad \|D_r^\pm v\|_\phi^2 \geq \pm \mathfrak{S}\kappa \|v\|_{\frac{2a\phi}{r}}^2 + \|v\|_{h_a}^2, \quad (5)$$

$$\text{where } h_a(r) = -\frac{a\phi_r(r)}{r} - \frac{a(a-1)\phi}{r^2}.$$

Remark 1.2. (i) *Mochizuki [15], [16] established the above inequality (5) for a specific weight function (see [15] Lemma 9).*

(ii) *Inequalities (4) and (5) also hold under the following change of operator*

$$\nabla v \rightarrow \nabla_m v \equiv \nabla v + im(x)v, \quad v_r \rightarrow \nabla_m v \cdot \frac{x}{r},$$

where $m(x) = (m_1(x), m_2(x), \dots, m_N(x))$ and each $m_j(x)$ ($j = 1, 2, \dots, N$) is a real-valued C^1 -function. The operator ∇_m appears in studies of the magnetic Schrödinger operator. In [15] and [16], inequality (5) is established for this operator when $N \geq 3$.

Here, we present a rationale for the proof of Theorem 1.1 rather than a rigorous analysis (for more precise discussion, see the forthcoming paper). The non-negative terms identified by the previous authors (see e.g., [3], [12], [13], [14], [15], [16], [18] and [20]) are not omitted in our arguments, but are estimated more precisely using the inequalities in Proposition 1.1. To estimate the term $\|u\|_{-\frac{\phi_r}{r}}^2$, we utilize (5) with $a = 1/2$. To estimate the term $\pm \mathfrak{S}\kappa \|u\|_{\frac{\phi}{r^2}}^2$ ($\pm \mathfrak{S}\kappa \geq 0$), we apply (4) with $a = 1$. Now, we can compensate the term

$$\frac{(N-1)(N-3)}{4r^2}$$

which remained negative, and therefore inestimable for $N = 2$ in previous analysis.

Once Theorem 1.1 is established, the smoothing estimates² for the corresponding evolution equations can be deduced from [5], [15] and [16].

Let $L = -\Delta + V(x)$ be the Schrödinger operator and consider the following equations:

$$iu_t - Lu = 0, \quad u(0) = f \in L^2(\Omega), \quad (6)$$

$$iu_t - \sqrt{L + m^2}u = 0, \quad u(0) = f \in L^2(\Omega), \quad (7)$$

$$u_{tt} + (L + m^2)u = 0, \quad u(0) = f_1 \in \dot{H}^1(\Omega), \quad u_t(0) = f_2 \in L^2(\Omega), \quad (8)$$

where $m \geq 0$ and \dot{H}^1 is the completion³ of C_0^∞ with respect to the norm $\|\nabla \cdot\|_{L^2}^2$.

Theorem 1.2. *Assume that $N \geq 2$, $V(x)$ satisfies Assumption 1.1 and $V \geq 0$. Let the weight function φ satisfy*

$$\frac{1}{2} \leq \frac{-r\varphi_r}{\varphi} \leq C$$

for some $C > 0$. Then for the function defined by

$$h(r) = \sqrt{\frac{-\varphi_r}{r}}$$

the following inequalities hold:

(i) *If u is a solution of (6) or (7), then*

$$\left| \int_0^{\pm\infty} \|hu(t)\|_{L^2}^2 dt \right| \leq C \|f\|_{L^2}^2.$$

(ii) *If u is a solution of (8), then*

$$\left| \int_0^{\pm\infty} \|hu_t(t)\|_{L^2}^2 dt \right| \leq C \|f\|_E^2,$$

where $E = \dot{H}^1 \times L^2$.

Remark 1.3. *Under the condition $V \geq 0$, the Schrödinger operator L has a self-adjoint extension (the Friedrichs extension; see [15] and [16] for details).*

²In general, if the solution becomes smoother than the initial data for some differential equation, we say that a smoothing effect occurs. The inequality which means this effect is called the smoothing estimate.

³The space so that the Cauchy sequence converges with respect to this norm.

(6)

Finally, consider the initial boundary value problem for the dissipative wave equation of the form

$$\begin{cases} w_{tt} - \Delta w + b(x)w_t = f(x)e^{-i\kappa t}, & (x, t) \in \Omega \times \mathbb{R}, \\ w|_{t=0} = w_t|_{t=0} = 0, & x \in \Omega, \\ w = 0, & (x, t) \in \partial\Omega \times \mathbb{R} \end{cases} \quad (9)$$

and its stationary equation

$$(-\Delta - i\kappa b(x) - \kappa^2) u(x) = f(x), \quad x \in \Omega, \quad u = 0, \quad x \in \partial\Omega, \quad (10)$$

where $f \in L^2_{\frac{r^2}{\varphi}}$ and the function $b(x)$ satisfies

$$(B) \quad |b(x)| \leq b_0 \varphi(r) r^{-1}$$

for some φ satisfying Condition 1.1 and for some $b_0 \in [0, 1/3)$.

The uniform resolvent estimate for (10) is proven identically to Theorem 1.1:

Theorem 1.3. *Assume $N \geq 2$ and inequality (B) above. Assume also that the function φ satisfies*

$$\inf_{r \geq r_0} \left(-\frac{r\varphi_r}{\varphi} \right) > \frac{1 + b_0}{2(1 - 3b_0)} \quad (r_0 = \text{dist}(x, \partial\Omega)).$$

Then if (10) is solved with radiation condition $\|D_r^\pm u\|_\varphi^2 < \infty$, the following inequality holds

$$|\kappa|^2 \|u\|_\varphi^2 + \|u\|_{-\frac{\varphi_r}{r}}^2 + \|D_r^\pm u\|_\varphi^2 + \int_{\partial\Omega} \{-(x, n)\} |u_n|^2 dS \leq C \|f\|_{\frac{r^2}{\varphi}}^2 \quad (11)$$

where n denotes the unit outer normal to the boundary $\partial\Omega$.

By using this theorem, the following theorem (on the principle of limiting amplitude for dissipative wave equations) is proved as an extension of Mizohata-Mochizuki's result [11].

Theorem 1.4. *Under the conditions of Theorem 1.3, and given solution w of (9) and u of (10), we have*

$$\|w(\cdot, t)e^{i\kappa t} - u(\cdot)\|_{\frac{\varphi}{r^2}}^2 \rightarrow 0 \quad (t \rightarrow +\infty).$$

Remark 1.4. (i) Mizohata-Mochizuki [11] treated the case $\Omega \equiv \mathbb{R}^3$ and non-negative $b(x)$ satisfying $b(x) \leq Cr^{-3}$ for $r \geq R > 0$ without imposing a smallness condition. In Theorem 1.4, the decay condition at infinity is relaxed in $\Omega \subseteq \mathbb{R}^N$ with $N \geq 2$ and $|b(x)| \leq b_0(1+r)^{-2-\delta}$ if we select $\varphi = (1+r)^{-1-\delta}$ ($\delta > 0$).

(ii) Under the conditions of Theorem 1.3, the principle of limiting absorption for the operator pencil $L(\kappa) = -\Delta - i\kappa b(x) - \kappa^2$ follows; namely,

$$\lim_{\Im \kappa \rightarrow \pm 0} L(\kappa)^{-1} f \in L^2_\varphi$$

for any $f \in L^2_{r^2\varphi^{-1}}$ ([18]). Moreover, the scattering states also exists ([13], [19], [20]).

For the proof of Theorem 1.4, we can follow the argument by Roach-Zhang [22]. It states in more detail, some energy estimates for (10) are derived from inequality (11). These estimates are useful to prove Theorem 1.4. In the final stage of the proof, we adopt the argument in [11].

Other results about the dissipative wave equations (9) with $f \equiv 0$ are treated in references [17], [4] and [6].

The remainder of this section is devoted to relevant terms and their backgrounds.

Given a (possibly unbounded) operator L , if the operator $L - \xi$ has a bounded inverse for some $\xi \in \mathbb{C}$, the resolvent of L is defined by $(L - \xi)^{-1}$. For the eigenvalue problem $(L - \xi)u = f$, it is important to obtain the estimate $|\xi| \|u\|_{w_1} \leq C \|f\|_{w_2}$ for weight functions w_1 and w_2 in mathematical scattering theory. This problem is equivalent to estimating $|\xi| \|(L - \xi)^{-1} f\|_{w_1} \leq C \|f\|_{w_2}$, which we call the resolvent estimate. Widely used weight functions for the Helmholtz equation, where $L = -\Delta$, are $w_1 = (1+r)^{-1-\delta}$, $w_2 = w_1^{-1} = (1+r)^{1+\delta}$ for some $\delta > 0$. See [7], [14] or [24].

The radiation condition proposed by Sommerfeld [23] and Rellich [21] is a class of boundary conditions at infinity that guarantees the unique solutions to the Helmholtz equation (see also [14]).

If the operator depends on the spectral parameter $\xi \in \mathbb{C}$ as $A(\xi) = \sum_{j=0}^n \xi^j A_j$ for some operators A_j , $A(\xi)$ is called an operator pencil (see for example, ref-

(8)

erence [9]). An example is the quadratic operator pencil $L(\kappa)$ in Remark 1.4 (ii).

2. Proof of Proposition 1.1 and Related Inequalities

In this section, we prove Proposition 1.1 and the related inequalities derived by the same methods.

[Proof of Proposition 1.1.] (i) By direct calculation, we obtain

$$\begin{aligned} 0 &\leq \phi \left| v_r + \frac{N-1}{2r}v - a\frac{v}{r} \right|^2 \\ &= \phi \left| v_r + \frac{N-1}{2r}v \right|^2 - \nabla \cdot \left(\frac{a\phi}{r} |v|^2 \frac{x}{r} \right) + \frac{a\phi_r}{r} |v|^2 + \frac{a(a-1)\phi}{r^2} |v|^2. \end{aligned}$$

Integrating both sides of this inequality in Ω , we obtain the desired results (4).

(ii) By a similar procedure, we also obtain

$$\begin{aligned} 0 &\leq \phi \left| D_r^\pm v - a\frac{v}{r} \right|^2 \\ &= \phi |D_r^\pm v|^2 - \nabla \cdot \left(\frac{a\phi}{r} |v|^2 \frac{x}{r} \right) \mp \Im \kappa \frac{2a\phi}{r} |v|^2 + \frac{a\phi_r}{r} |v|^2 + \frac{a(a-1)\phi}{r^2} |v|^2. \end{aligned}$$

Integrating both sides in Ω yields the desired results (5). \square

Remark 2.1. (i) As mentioned in Remark 1.2(i), Mochizuki proved inequality (5) in [15] and [16] by an alternative method.

(ii) The above proofs generalize the direct proof of the usual Hardy inequality

$$\int_{\Omega} \frac{|v(x)|^2}{r^2} dx \leq \left(\frac{2}{N-2} \right)^2 \int_{\Omega} |v_r(x)|^2 dx, \quad (12)$$

provided in the footnote of the textbook by Mizohata [10].

We can generalize Mizohata's proof as follows.

Lemma 2.1. Assume $N \geq 1$ and $f = f(r)$, $g = g(r) \in C^1$. Then for any $v \in C_0^\infty$, it holds that

$$\|v\|_{\varphi}^2 \leq \|v_r\|_{f^2}^2,$$

where

$$\varphi = -\frac{N-1}{r}fg - (fg)_r - g^2.$$

[Proof.] Direct computations give

$$\begin{aligned} 0 &\leq |fv_r - gv|^2 = f^2v_r^2 - 2fgv_rv + g^2v^2 \\ &= f^2v_r^2 - \nabla \cdot \left(fgv^2 \frac{x}{r} \right) + \frac{N-1}{r} fgv^2 + (fg)_r v^2 + g^2v^2. \end{aligned}$$

Integrating both-sides of this equation by parts, we obtain the desired result. \square

[An elementary proof of (12).] Choosing $f = 1$ and $g = ar^{-1}$ for some a , we can easily verify that $\varphi = -a \{a - (N - 2)\} r^{-2}$. Thus, choosing $a = (N - 2)/2$, we retrieve the usual Hardy inequality (12). \square

As another application, consider the two-dimensional Hardy inequality:

Corollary 2.1. *Assume $N = 2$. Then for any $v \in C_0^\infty$, the following inequalities hold:*

$$\int_{\Omega} \frac{|v(x)|^2}{r^{2+\delta}} dx \leq \frac{4}{\delta^2 r_0^\delta} \int_{\Omega} |v_r(x)|^2 dx, \quad (13)$$

$$\int_{\Omega} \frac{|v(x)|^2}{r^2 \{\log(Rr)\}} dx \leq 4 \int_{\Omega} |v_r(x)|^2 dx, \quad (14)$$

where Ω denotes the exterior domain of \mathbb{R}^2 , $\delta > 0$ is some constant, $r_0 = \text{dist}(x, \partial\Omega)$, R is a number satisfying $Rr > 1$.

Remark 2.2. *Inequalities (13) and (14) are presented in Leis [8] and Dan-Shibata [2], respectively.*

Here, these proofs are simplified along with the proof of Lemma 2.2.

[Proof of Corollary 2.1.] Choosing $f(r) = r^{-\delta/2}$ and $g(r) = \frac{\delta}{2} r^{-1-\delta/2}$ with $\delta > 0$, we have $\varphi(r) = \frac{\delta^2}{4} r^{-2-\delta}$. Noting $r \geq r_0$, (13) follows.

Choosing as $f(r) = 1$ and $g(r) = \frac{1}{2r \log(Rr)}$, we find $\varphi(r) = \frac{1}{4r^2 \{\log(Rr)\}^2}$ which yields (14). \square

Acknowledgments. The author would like to thank the referees and editor for their useful advice.

(10)

References

- [1] S. Agmon, A representation theorem for solutions of the Helmholtz equation and resolvent estimates for the Laplacian, *Analysis, et cetera*, 39–76, Academic Press, Boston, MA (1990), xii+694 pp.
- [2] W. Dan and Y. Shibata, On a local energy decay of solutions of a dissipative wave equation, *Funkcial. Ekvac.*, 38, no. 3, 1995, 545–568.
- [3] T. Ikebe and Y. Saito, Limiting absorption method and absolute continuity for the Schrödinger operator, *J. Math. Kyoto Univ.*, 12, 1972, 513–542.
- [4] M. Kadowaki, H. Nakazawa and K. Watanabe, Exponential decay and spectral structure for wave equation with some dissipations, *Tokyo J. Math.*, 28, no. 2, 2005, 463–470.
- [5] T. Kato, Wave operators and similarity for some non-selfadjoint operators, *Math. Ann.*, 162, 1965/1966, 258–279.
- [6] M. Kawashita, H. Nakazawa and H. Soga, Non decay of the total energy for the wave equation with the dissipative term of spatial anisotropy, *Nagoya Math. J.*, 174, 2004, 115–126.
- [7] S. T. Kuroda, An introduction to scattering theory, *Lecture Notes Series*, 51. Aarhus Universitet, Matematisk Institut, Aarhus (1978), 200 pp.
- [8] R. Leis, Initial-boundary value problems in mathematical physics, B. G. Teubner, Stuttgart; John Wiley & Sons, Chichester (1986), viii+266 pp.
- [9] A.S. Markus, Introduction to the spectral theory of Polynomial operator pencils, *Translation of Mathematical Monographs*, Volume 71, AMS, Providence, Rhode Island (1988), iv+250 pp.
- [10] S. Mizohata, *Henbibun hoteishiki ron* (Japanese) [The theory of partial differential equations], *Contemporary Mathematics*, No. 9, Iwanami Shoten, Tokyo, (1965) viii+462 pp. (English translation = *The theory of partial differential equations*, Translated by Katsumi Miyahara, Cambridge University Press, New York, (1973) xii+490 pp.)

- [11] S. Mizohata and K. Mochizuki, On the principle of limiting amplitude for dissipative wave equations, *J. Math. Kyoto Univ.*, 6, 1966, 109–127.
- [12] K. Mochizuki, *Spectral and Scattering Theory for Second Order Elliptic Differential Operators in an Exterior Domain*, Lecture Notes Univ. Utah, Winter and Spring (1972).
- [13] K. Mochizuki, Scattering theory for wave equations with dissipative terms, *Publ. Res. Inst. Math. Sci.*, 12, no. 2, 1976/77, 383–390.
- [14] K. Mochizuki, *Hado hoteishiki no sanran riron (Japanese) [Scattering Theory for Wave Equations]*, Kinokuniya, Tokyo (1984), vi+183 pp.
- [15] K. Mochizuki, Resolvent estimates for magnetic Schrödinger operators and their applications to related evolution equations, *Rend. Istit. Mat. Univ. Trieste*, 42 Suppl., 2010, 143–164.
- [16] K. Mochizuki, Uniform resolvent estimates for magnetic Schrödinger operators and smoothing effects for related evolution equations, *Publ. Res. Inst. Math. Sci.*, 46, no. 4, 2010, 741–754.
- [17] K. Mochizuki and H. Nakazawa, Energy decay and asymptotic behavior of solutions to the wave equations with linear dissipation. *Publ. Res. Inst. Math. Sci.*, 32, no. 3, 1996, 401–414.
- [18] H. Nakazawa, The principle of limiting absorption for the non-selfadjoint Schrödinger operator with energy dependent potential, *Tokyo J. Math.*, 23, no. 2, 2000, 519–536.
- [19] H. Nakazawa, On wave equations with dissipations, *Proceedings of the 4th International conference “Analytical Methods of Analysis and Differential Equations” (AMADE-2006) (Minsk: Institute of Mathematics of NAS of Belarus)*, vol. 3, *Differential Equations*, 2006, pp. 102–110.
- [20] H. Nakazawa, On wave equations with dissipation II, *Rend. Istit. Mat. Univ. Trieste*, 42, 2010, suppl., 165–184.

(12)

- [21] F. Rellich, Über des asymptotische Verhalten der Lösungen von $\Delta u + \kappa^2 u = 0$ in unendlichen Gebieten, Jahresber. Deut. Math. Ver. 53, 1943, 57–65.
- [22] G. F. Roach and B. Zhang, The limiting-amplitude principle for the wave propagation problem with two unbounded media, Math. Proc. Cambridge Philos. Soc., 112, no. 1, 1992, 207–223.
- [23] A. Sommerfeld, Die Greensche Funktion der Schwingungsgleichung, Jahresber. Deut. Math. Ver. 21, 1912, 309–353.
- [24] D. R. Yafaev, Mathematical scattering theory, Analytic theory, Mathematical Surveys and Monographs, 158. American Mathematical Society, Providence, RI (2010), xiv+444 pp.

(Received 11 June, 2013)

(Accepted 15 August, 2013)

〈論文〉

コラージュによる孤独感の表現特徴 ——「ドライ」と「ウェット」からの検討——

鋤柄のぞみ*

Loneliness as Expressed through Collage:
An Examination of the Concepts of “Wet” and “Dry”

Nozomi SUKIGARA*

I. はじめに —— 孤独と孤独感の定義

孤独や孤独感は、私たち人間にとって普遍的で共感しあえる感情だが、同時にとても個人的で主観的な情緒体験でもある(落合, 1999)。それに関連して根本(2008)は、Fromm-Reichmann(1959)の著作に基づき、孤独は科学的に捉えられるものではない主観的な問題であるため概念化は難しく、統一された定義もなされていないようだとしている。また、落合(1999)、根本(2008)、広沢(2011)はそれぞれ孤独感の定義や先行研究の概観を記述しているが、それらによると、社会学や社会心理学の視点、臨床心理学や精神医学の視点など立場による考え方の違いもあれば、同じ分野内でも研究者によって多少の差異があり、研究領域を超えて一致する定義の難しいことがよく分かる。

そこで、孤独・孤独感をテーマに制作されたコラージュの表現特徴を検証する本研究では、研究の前提としてまず、本論における孤独や孤独感の定義を述べておくことにする。すなわち本研究では、日本で長年にわたり孤独感の実証的研究を重ねてきた落合(1999)を参考に、孤独とは「ひとりであること」、孤独感とは「自分は孤独だと感じること。また、その経験から生じる感情や感覚」と規定したい。この定義には、孤独それ自体はひとつの状況であり人間の在り方であるが、それをどう感じるかは個々人の主観的体験であり、その感

*日本医科大学・学生相談室 Student Counseling Room, Nippon Medical School

情(孤独感)には喜怒哀楽いろいろある、という考えが含まれる。つまり、一般には負の体験とされる孤独と孤独感だが、充実感や安らぎなどの肯定的側面も含む広い事象(落合, 1999)と理解される。

なお落合(1999)によれば、孤独の概念は存在論の範疇に含まれるもので哲学の分野で研究されてきたが、孤独感は感情のため心理学で研究されると言う。すなわち、臨床心理学の研究にあたる本論で扱うのもまた、主として孤独感である。

II. 問題

孤独感は普遍的であると同時に個人的で主観的な情緒体験だと述べた。心理臨床の場における孤独感も、クライアント一人ひとりの人生や体験、生き方、人間関係、症状の奥底で脈打つ重要な感情であることが多い。根本(2008)も、「我々臨床心理士のもとを訪れるクライアントの多くは、人と人との関係の中で喪失や傷を抱えており、(中略)空虚さや絶望の中において、淋しく独りぼっちであると感じている人達である。」「孤独感は、彼らの心の内奥に通底する感情であろうと思われる。」と述べている。クライアント本人の口から語られる孤独感もあれば、声や表情、たたずまいといった、言外および意識外の要素に内包された孤独感もある。語られた言葉も語られない思いも、また、本人が意識していることも無意識のことも、臨床家は心を傾けてクライアントの全体像に迫っていく。クライアントの孤独感は、相手にありのままを理解され、受け入れてもらえたという実感が得られたときにいくぶんか和らぎ、クライアントが自分の苦悩に向き合うための力を得るように思う。孤独感だけが事例の主題になることはもちろんない。しかし、幼児から高齢者まで幅広い年代層に認められる感情(落合, 1999)であり、「心の病や不適應、病理等に大きく影響するものと考えられる。」(根本, 2008)ことから、心理臨床で孤独や孤独感は外せないテーマだと言えよう。

そのことを意識にとめながらクライアントの孤独感に迫ろうとするとき、数値では捉えきれない主観的体験に寄り添うことが心理臨床の専門性である一方で、数値で示される客観的な研究資料や知識もまた臨床家の一助となる。そこで先行研究に知見を求めれば、孤独感の内包的構造である物理的規定因と心理的規定因、後者を構成する対他的次元・対自的次元・時間的展望を見出した落合(1999)はじめ、多くの実証的研究や論考が内外に認められる。それらは、

記述的で探索的な方法や、質問紙調査による数量的研究によって明らかにされた孤独感の姿であり、基礎資料として貴重である。しかし、感情とは矛盾を含んだり揺れ動いたりするものであり、その全てを明晰に洞察できる人は少ない。言語化されないことや無意識、矛盾も含む孤独感を、より豊かに多層的に理解するための別のアプローチも必要だと言えよう。

例えば、箱庭療法やコラージュ療法、描画といった、イメージや象徴を含む非言語的表現が挙げられるように考えられる。これらは、表現療法(芸術療法)のひとつとして心理臨床の場に広く導入されており、制作者のパーソナリティや状態像、無意識の反映である作品はアセスメントにも役立つ。視覚表現として心に直接訴えてくるものがあり、クライアントの孤独感が自然と現れている事例も多い。例えば中川(1997)は、5つの例文と自由記述文を用いて青年期の孤独心性の研究をした際に、被験者が言葉で孤独感を表現することが困難な現場を目にして、その次の研究に箱庭療法を採用して効果をあげている。

本研究では、箱庭療法にも通じるコラージュ療法を採用することで、言語表現では示されない感情の表出を考察することとした。コラージュ療法とは、雑誌など印刷物から気になる写真等を切り抜き、台紙に自由に貼り付けて一枚の作品にするものである。臨床で効果を挙げている実践家は多く(服部ら, 1992; 山本, 2011; 森谷, 2012)、公式に発表されている研究をレビューにまとめた佐野(2007a/2007b)によれば、様々な視点からの事例研究や調査研究が数多く行われている。箱庭と異なり作品が残るため、後々でも生の作品に触れて検証できるという利点もあり、筆者もこれまで臨床実践や研究(鋤柄, 2005/2013)に取り組んできた。最新論文(鋤柄, 2013)では、孤独・孤独感を制作テーマにした作品の印象評定(SD法)によって孤独感を検証したが、本論では、作品の表現特徴の検証を通じて、コラージュという非言語的表現に現われる孤独感に迫ってみたいと考える。特に、作品という心的世界をありのまま感じとろうとする際に筆者が見出した視点、すなわち、作品から感じられるドライおよびウェットな印象や質感から検証を行っていく。

この視点は、前回の研究(鋤柄, 2013)を引き継ぐものであり、例えると、ドライは潤いが枯渇していて心が渴いているような感覚、ウェットは心が濡れているような感覚を指している。明るい暗い、かたい柔らかい、あたたかい冷たい等、人物像や作品の印象を述べる言葉は多くある。心理臨床の実践では、そういった第一印象が客観的分析に先立って大切にされ、クライアントともに

その感情を共有する時間をとる。つまり、クライアントの心的世界をありのまま感じとることから作品の理解を始めるのである。臨床家にとっては、様々な表現に対する知覚や感受性を日々研鑽すると同時に、自分なりの視点や感覚の基準、また、感じた印象を言い表す言葉を幅広く持つことが助けになる。ドライとウェットという言葉は、物質や大気の湿り気に始まって、人の性格や人間関係の言い回しにも使用される対語である。絵画など非言語的表現を両感覚との関連で論じたものは見当たらないが、それら水気・湿度感覚の質感、感触は、コラージュおよび孤独感を受けとめるための知覚や視点のひとつとして、十分な内容や意味を持つのではないか。筆者は臨床実践やこれまでの研究(鋤柄, 2005/2013)を通じてそう考えており、今回も、コラージュ作品を素材にドライな孤独感とウェットな孤独感の姿に迫ってみたいと考える。

なお最新論文は、コラージュ作品32枚を、①印象評定(SD法)と因子分析によって作品印象を構成する5因子を抽出し、②(本研究Ⅳ.にも記した方法で分類した)ドライな作品群、ウェットな作品群、あるいは両者の中間にあたる混在群という各グループの特徴を5因子に関して検証した。ドライとウェットな作品印象および質感の内容については、表1-1の因子分析の結果と、それに基づいて作成した表1-2を参照されたい。

表1-1：印象評定(SD法)における各群・各因子の平均値(標準偏差)と分散分析結果

| 因子名 | ドライ 5枚 | 混在 6枚 | ウェット 5枚 | 主効果 F値 | 多重比較 |
|--------------|---------------|---------------|---------------|-----------|-------------|
| 活動性・エネルギーの充実 | -0.429(0.319) | -0.454(0.990) | -0.371(0.900) | 38.191*** | ウェット>混在,ドライ |
| 緊張-弛緩 | -0.345(1.427) | 0.371(0.568) | -0.757(0.733) | | |
| 希薄-濃密 | -1.028(0.485) | -0.339(0.663) | 1.691(0.270) | | |
| 調和と安定感 | 0.264(1.488) | 0.004(0.945) | 0.455(0.819) | | |
| 抽象性 | -0.137(0.414) | 0.259(0.547) | 0.837(0.551) | | |

因子分析：最尤法 Kaiserの正規化を併用プロマックス回転

*<.05, **<.01, ***<.001

分散分析：Tukey法による一元配置分散分析と多重比較

表1-2：印象評定(SD法)に基づく各群の説明

*言葉は印象評定の項目を引用

| 因子名 | ドライ群 | 混在群 | ウェット群 |
|--------------|-------------------------------------|--|-----------------------------------|
| 活動性・エネルギーの充実 | 消極的、弱い、さびしい、空虚な、静的、貧弱な、つめたい (3群に共通) | | |
| 緊張-弛緩 | 攻撃的、かたい、憎い、緊張した、不愉快な、男性的 | (どちらかといえば) 穏やか、柔らかい、いとおいしい、くつろいだ、愉快的、女性的 | ドライ群に同じ |
| 希薄-濃密 | 淡泊な、乾いた、軽い、冷静な、明るい、拡散している、浅い、透明感がある | ドライ群とウェット群の中庸、比較的ドライ群に近い | 濃厚な、濡れた、重い、感情的な、暗い、凝縮している、深い、不透明な |
| 調和と安定感 | 調和した、成熟した、安定した、まとまった、のびのびした、ノーマルな | 調和と安定感が、あるともないともいえない | ドライ群に同じ |
| 抽象性 | (どちらかといえば、少し) 現世的、具体的 | ドライとウェットの中庸、抽象性があるともないともいえない | 超越した、抽象的 |

Ⅲ. 目的

孤独・孤独感を制作テーマにしたコラージュの表現特徴について、作品から感じられる「ドライ」「ウェット」という印象および質感の視点を中心に検証し、コラージュという非言語的表現法における孤独感に接近する。

Ⅳ. 方法

本研究とは主題を別にする研究(鋤柄, 2005)を通じて得た作品を対象に、作品の質感や印象をドライとウェットという観点から評定してドライ群、混在群、ウェット群へ分類した後、先行研究を参考に設定した項目に関して統計分析を実施し、3つの作品群それぞれの孤独感の表現特徴について考察を進める。

1. 作品の収集

被験者： 大学生、大学院生32名(男性3名、女性29名、平均年齢25.8歳、SD：4.61)

コラージュ作成用具： 八つ切り画用紙、ハサミ、スティック糊、統制された素材(下記)

素材の統制： 全被験者に共通の素材を提供した。筆者が、雑誌などから各種写真を切り抜いてA3用紙に貼りつけた原本(計48枚)を作成し、それを人数分カラー印刷した。素材の選択にあたっては、イラストと文字は除き、箱庭療法に使用されるミニチュアやロールシャッハテストの内容分析の項目、宇宙や深海などコラージュ独特とされる表現(服部ら, 1992)を参考にした。人間、動物、植物、自然風景、宇宙、水中・深海、大地・地面、建造物、室内、火、乗り物、飲食物、物質の13種類である。なお、人間や動物の動作や表情、向き、風景の四季や朝夕など、できるだけ幅広く用意した。

手続き： 2001年7月～8月実施。関東にある大学院の教室や相談室にて、筆者との1対1で行った。孤独・孤独感をテーマに制作してほしいと伝え、制作前に1、2分ほど、それらを想起する時間を設けた。制作時間は自由とした。制作後、作品の内容とタイトル、被験者の孤独・孤独感イメージや孤独感についてインタビューした。

2. 作品の分類——各作品のドライ、混在、ウェットの判定

前回の研究(鋤柄, 2013)の一部に該当する。収集された作品32枚をドラ

イとウェットという印象および質感の視点から判断して各グループに分類した。その判定法は評定者6名による多数決を採用したが、可能な限り客観性を求め、個人の独断で判定結果に偏りが生じないように統制を行った。

評定者： 心理臨床および研究において必要な主観の訓練を受けている者とした。筆者を含む臨床心理士3名、無資格だが臨床心理学の専門訓練を受けてコラージュ療法の実践と研究歴のある者など、計6名(男性1名、女性5名。平均年齢49.3才、*SD*：13.4。実施時の心理臨床歴の平均7.4年、*SD*：3.77)であった。

作品判定の基準： 作品の質感をドライとウェットの視点で判断する基準として、各種辞典(林, 1986；Flexner, 1987；小学館ランダムハウス英和大辞典第二版編集委員会, 1993；松村, 1998；竹林, 2002；小野, 2007)から「ドライ」「dry」「ウェット」「wet」の解説、形容詞などの列記を用意した。字義上の理解を評定者全員が共有するためである。その内容は、言葉本来の水気・湿気に関することとその感覚の表現に限定し、性格や味覚に関連する表現は除いた。例えば、ドライは「乾いた、乾燥した。十分な水気や湿り気の無いこと。水などに浸かっている。日照りの。(液体が)空っぽの。涸れた。かさかさ。」等、ウェットは「濡れた、湿った、潤った。水気のあること、湿気を帯びていること。(水分が)染みわたっている。雨降りの。しっとり。」等である。

手続き： 2011年10月～11月実施。32枚のうち2枚は、被験者本人に作品を返却済みのため、作品を撮影した写真をB5サイズに印刷して用意した。評定作業は各自一人で実施し、筆者以外の評定者には、制作テーマと作品タイトルは伏せられた。

(1) 各評定者に32枚のコラージュ作品を一枚ずつ提示し、作品判定の基準にのっとり、「ドライな特性を強く感じる」「ウェットな特性を強く感じる」「両方が同程度に存在している(混在)」「両方ともあてはまらない」という4つのカテゴリーのうち、その作品が該当するものは何か判断を求めた。ドライかウェットいずれか一方に判断した作品は、さらに、その程度を「非常にそうである(2点)」「そうである(1点)」と得点化させた。評定者は6名なので、最小1点、最大12点になる計算である。以後、ドライの得点はD点、ウェットの得点はW点と表記する。なお、作品を見る順序で評定が影響される順序効果を考慮し、評定者ごとに作品の提示順を変えてバランスをとった。

(2) 評定者6名のうち3名以上が同意したカテゴリーに各作品を分類した。いずれも3名に至らなかった作品4枚は、本研究での検討に沿わないと考え、この後の統計処理には含まないこととした。そのため、この時点ではドライ群5枚、混在群10枚、ウェット群13枚になった。

(3) 各群の性質をより顕著に持つ作品として、ドライ群は全作品の5枚、混在群は評定者6名のうち4名以上が混在と判断した6枚、ウェット群はW点が8～10点と高得点の5枚を分析対象に定めることとした。これら計16枚を対象にした印象評定(SD法)の分析結果が表1-1と1-2である(鋤柄, 2013)。

本研究でも同じ16枚について検証することとした。すなわち、表1-1と1-2に示した印象評定の内容は、本研究のドライ群、混在群、ウェット群の各作品群にそのまま該当する。

3. データの処理

各作品の表現特徴について、山本(2011)と佐野(2007)を参考に設定した形式的要素に関する20項目と使用された素材の内容について変数を確認し、3つの作品群ごとに集計を行った。形式的要素とは、主に、制作時間、切片数、台紙の向き、重ね貼り、はみ出し、余白、色彩、切り方、空間構成(切片の配置場所)、中心性、統合性、意図的空白などである。また、素材の内容とは、用意された素材写真13種類のうち「何が」「どれだけ」使用されたかについてである。紙面の都合上、全項目の詳細な記述は難しいため、形式的要素については、データ処理後の分析を通じて有意な結果が得られた項目とその関連項目を中心に取り上げることとする。なお*印の項目は、筆者を含む5名が各自個別に作品を判断し、その結果3名以上の同意を得た判断を各作品の変数と定めた。

A. 形式的要素

a. 重ね貼り

- ・有無： 素材写真の切り抜き(以下、切片)同士が重なった箇所があるか。
- ・量： 各切片が他の切片と重なっている個所の総数。

b. 余白

- ・有無： 切片の貼られていない領域があるかどうか。台紙全体が切片で埋まっている場合のみ、余白無し、とした。
- ・量： 台紙上に占める余白の割合。方眼用紙に作品を転写して算出した。

c. 意図的な空白(*)

切片を台紙に貼り付けていった結果生じた余りの領域(余白)ではなく、何らかの意味づけや演出として設けられたことが読み取れる空白の領域を、本研究では意図的な空白と定義した。

- ・有無： 上記が認められるかどうか。認められた場合は有り。

d. 色彩

マンセル色相環(松岡, 1995)や日本の虹の7色(林, 1986)などを参考に、赤、桃、橙、黄、水色、青、藍、紫、赤紫、緑、黄緑、ベージュ、黄土、茶、白、黒、灰の17色を取り上げることとした。

- ・使用された色彩(*)： 上記17色の色見本を用意して作品と照合し、少しでも認められれば、その色の使用有りとした。
- ・主な色彩(*)： 色見本と照合のうえ、目分量と印象の強さで、主なものを1色と、それに次ぐ2色までを選択した。
- ・明度(HSBモデルで0~100%)： 値が低いほど暗くなり、黒は0%、白は100%とされる(松岡, 1995)。判定には画像ソフト『Photoshop』を使用した。画像データ化した作品中の全ての切片を、1枚につき2ヶ所の明度を測定し、全切片の測定値の平均を算出した。
- ・彩度(同上)： 値が低いほど灰色がかかってくすみ、純色は100%にあたる(松岡, 1995)。明度と同様の手続きで算出した。

B. 使用された素材の内容

IV. 方法1. 作品の収集で述べたコラージュ制作用の素材13種類(人間、動物、植物、自然風景、乗り物、物質など)それぞれについて、以下の2点を集計した。

a. 使用の有無

該当の種類(人間、動物など)が使用されているかどうか。例えば、人間の写真が作品中1枚でも使用されていれば、人間の使用有り、となる。2種類が1枚におさまった写真、例えば人物と動物が写った写真一枚の場合は、人間の使用有り、動物の使用有り、と各々にカウントした。

b. 使用された枚数(量)

該当の種類(人間、動物など)が作品中に使用されている総数。切片数ではなく素材写真の枚数で考えることとした。例えば、人物ふたりを写した写真が

分断されてひとりずつ別々の切片になっても、人間の写真が2枚とは数えず、素材写真本来の1枚で集計した。

V. 結果

1. 形式的要素

a. 重ね貼り

ドライ、混在、ウェット各群について、有無に関しては各群の相対度数(%)をカイ2乗検定にかけ、量に関しては各群の平均値をTukey法による一元配置分散分析と多重比較にかけた。その結果、前者には有意な結果が得られず(表2-1)、重ね貼りの有無と3群の違いに関連のないことがわかった。一方、後者では3つの作品群の間に有意差が認められた($F(2,13)=7.609$, $p<.01$) (表2-2)。すなわち、ウェットな作品群($M=22.6$)が、ドライ群($M=4$)と混在群($M=7.7$)よりも有意に重ね貼り量の多いことがわかった。例えばウェット群では切片1枚が他の切片3~5枚に重なるが、他2群では重ね貼りが全くない作品も存在し、重なっても1~2枚であった。

b. 余白

a.と同じ手続きで検定にかけた。その結果、3つの作品群の間に有無に関する有意な結果は得られなかったが(表2-1)、量については3群間に有意差が認められた($F(2,13)=31.027$, $p<.001$) (表2-2)。つまり、各作品群と余白の有無の関連はないが、その量では、ドライな作品群($M=41.9\%$)が混在群($M=28.5\%$)とウェット群($M=4.5\%$)よりも有意に多かった。

c. 意図的な空白

3つの作品群について相対度数(%)をカイ2乗検定にかけたところ、意図的な空白の有無と各群の間に有意な関連が認められた($\chi^2(2)=6.654$, $p<.05$) (表2-1)。意識して空白を設けたと思われる作品枚数は、ドライ群で5枚中4枚と明らかに最も多く、混在群では6枚中3枚、ウェット群では全く見られなかった。

d. 色彩

使用された色彩と主な色彩については、3つの作品群の相対度数(%)をカイ2乗検定にかけ、明度と彩度については、各群の平均値をTukey法による一元配置分散分析と多重比較にかけた。結果、明度のみ有意差が認められた($F(2,13)=4.539$, $p<.05$) (表2-2)。混在群($M=67.3\%$)がウェット群($M=$

54.4%)よりも有意に明度が高く、ドライ群($M = 60.8\%$)は両者の中間だった。つまり、混在群の色彩が比較的明るく、ドライ群、ウェット群の順に暗さが増すことが見出された。参考までに、作品16枚中で使用された色彩の多かったものと、そのうち主な色彩と判断されたものについて順位を表2-3に示す

表2-1: 形式分析 有無の人数(%)による分析

| 分析項目 | | ドライ | 混在 | ウェット | カイ2乗値 |
|--------|----|--------|--------|--------|--------|
| | | N=5 | N=6 | N=5 | |
| 重ね貼り | 有り | 4(80) | 5(83) | 5(100) | 1.607 |
| | 無し | 1(20) | 1(17) | 0(0) | |
| 余白 | 有り | 5(100) | 6(100) | 3(60) | 5.029 |
| | 無し | 0(0) | 0(0) | 2(40) | |
| 意図的な空白 | 有り | 4(80) | 3(50) | 0(0) | 6.654* |
| | 無し | 1(20) | 3(50) | 5(100) | |

* < .05, ** < .01, *** < .001

表2-2: 形式分析 平均値(標準偏差)と分散分析結果

| 分析項目 | ドライ N=5 | 混在 N=6 | ウェット N=5 | 主効果 F値 | 多重比較 |
|-----------|--------------------------|--------------------------|---------------------------|-----------|-----------------|
| 重ね貼り量(箇所) | 4(4.528) 最小0/最大11 | 7.67(6.022) 最小0/最大18 | 22.6(12.012) 最小11/最大35 | 7.609** | ドライ < 混在 < ウェット |
| 余白の分量(%) | 41.9(8.918) 最小32/最大52 | 28.5(3.411) 最小20/最大42 | 4.5(2.070) 最小0/最大9 | 31.027** | ドライ > 混在 > ウェット |
| 明度(%) | 60.8(4.764) | 67.3(8.824) | 54.4(6.618) | 4.539* | 混在 > ウェット |
| 彩度(%) | 35.8(6.380) | 39.17(7.082) | 37(8.746) | 0.292 | |

Tukey法による一元配置分散分析と多重比較

* < .05, ** < .01, *** < .001

表2-3: 使用された色彩と主な色彩 順位

| 順位 | 使用された色彩 | | 主な色彩 | |
|-----------------------------------|---------|----------|-----------------------------|-----------|
| | N(%) | 色 | N(%) | 色 |
| 1位 | 15(94) | 黒・青 | 8(50) | 藍 |
| 2位 | 12(75) | 水色・藍・白・灰 | 7(44) | 黒・青 |
| 3位 | 11(69) | 黄・茶 | 5(31) | 白 |
| 4位 | 10(63) | 黄土 | 4(25) | 灰 |
| 5位 | 9(56) | ページュ | 3(19) | 水色・緑・橙・黄土 |
| 以下、橙:8名、赤:7名、緑・桃:6名、紫:5名、黄緑/赤紫:4名 | | | 以下、茶:2名、黄/黄緑/赤:1名 その他:0名 | |

2. 使用された素材の内容

a. 使用の有無

素材の13種類それぞれについて、3つの作品群の相対度数(%)をカイ2乗検定にかけた結果、全種類において有意な結果は得られなかった。

b. 使用された枚数

素材の13種類それぞれについて、各群の平均値をTukey法による一元配置

分散分析にかけたが、やはり全種類で3群間に有意差は認められなかった。

すなわち素材の種類については、有無と枚数ともに、ドライ群、混在群、ウェット群の間に違いはなかった。参考までに、13種それぞれの使用率(人数(%))を含む細目と、素材の具体的な内容を表3-1に示す。記載されている3つの数字(例：1・2・3)は、左から順に、ドライ、混在、ウェット各群の使用人数を表す(例：ドライ群3名・混在群2名・ウェット群3名)。また、作品16枚の全体集計で使用枚数の多かった種類を表3-2に示す。

Ⅵ. 考察

結果に基づき、1. 重ね貼りと余白、2. 意図的な空白、3. 色彩、4. 使用された素材の内容という4点に注目して考察を進める。なお、制作者のパーソナリティ要因を軽視すべきではないが、本研究では、あくまで孤独感の心象風景および表現特徴としての作品について検証したい。以下、被験者の言葉を『』で引用し、本論に掲載の作品写真を【】で示す。

1. 重ね貼りと余白について

重ね貼りと余白ともに、有無ではなく、その分量によって差が認められた。ドライとウェットの関係に焦点を据えるなら、重ね貼り量ではウェット群がドライ群よりも約5倍となり、逆に余白の量ではドライ群がウェット群の約8倍である。また、統計上有意ではないが、ウェット群5枚のうち余白無しが2枚あることは、他2群に比べて目立つ。そして混在群は、両項目とも、比較的ドライ群に近い値を示しつつドライとウェットの中間に位置する結果であった。なお、切片数に3群間の有意差がなかったため、切片が多いため重ね貼りが必要で余白が少なくなった、という解釈は採用できない。同じ孤独感をテーマにしながら、重ね貼りと余白は逆の方向性をもつ表現形態であり、筆者が着目したドライとウェットというふたつの方向性の違いがここに確かめられたと言える。この結果はまた、前回の研究(鋤柄, 2013)で抽出された作品印象を構成する5因子のうち、ドライとウェットの印象内容について、その特徴を最も明確にする「希薄 - 濃密」因子に関連が深いと推察される(表1-2、1-2参照)。

すなわち、統計上も明白な重ね貼りの多さと余白の少なさは、ウェット群(【W-2、W-5】参照)の質感、印象の形成に大いに寄与していると思われる。もともとは無関係だった複数の切片、すなわち複数の素材とそのイメージが、重

表3-1: 内容分析 使用された素材の種類と内容一覧

| 種類 | 細目 | 内訳 | 具体的な内容 |
|------------------------------|--------------------|-------------------------------|--------------------------|
| 【人間】 計13名(81%) 3・5・5 | ひとり 3・4・5 | 乳幼児～子ども | ・赤ん坊の顔(白黒) 0・1・2 |
| | | 1・1・3 | ・ぬいぐるみを持って座る少女(白黒) 1・1・1 |
| | | 成人女性 1・2・5 | ・踊るバレリーナ 0・0・3 |
| | | 成人男性 1・0・1 | |
| | 類型外 0・2・2 | 例)壁にうつった影、★海中のダイバー 全身白・黒装束 | |
| ペア ～グループ | 2・1・0 | | |
| 群集 | 1・2・0 | 例)駅ホームの雑踏、通りを歩く人々 | |
| 【動物】 計8名(50%) 1・5・2 | 野生 1-5-2 | 哺乳類 | ・狼(3種) 0・2・1 |
| | | 1・5・2 | ★砂漠にいるラクダ(2種) 0・3・0 |
| | | 鳥 0・2・2 | ★満月を背にした鳥のシルエット 0・2・2 |
| 【自然風景】 計12名(75%) 2・6・4 | 砂漠 | 2・4・0・ | ★砂漠にいるラクダ(2種) 0・3・0 |
| | 山林 計9名 1-4-4 | 山 | ★霧のかかった夜の山並み/森 0・2・4 |
| | | 1・2・4 | ・青い山とアジサイ群生 0・1・3 |
| | | 森林 | ・霧の森林 0・0・4 |
| 1・2・4 | ・雪林/樹氷(3種) 0・1・2 | | |
| 【植物】 計8名(50%) 2・3・3 | 花 | 1・3・1 | |
| | 木々 | 1・0・3 | 例)境内の杉(白黒) |
| 【宇宙】 計10名(63%) 3・3・4 | 地球 | 1・1・1 | ・地球(大) 1・1・1 |
| | 月 | 0・3・2 | ★満月を背にした鳥のシルエット 0・2・2 |
| | 空 | 2・0・3 | ・夕焼け(2種) 2・0・3 |
| 【大地・地面】 | 計5名(31%) | 2・2・1 | |
| 【水中・深海】 | 計3名(19%) | 0・1・2 | 例)★海中のダイバー |
| 【火】 | 計1名(6%) | 0・0・1 | |
| 【建造物】 計8名(50%) 2・3・3 | 灯台(2種) | 2・2・2 | ・日暮れ/夜明けの岬に建つ灯台 2・1・0 |
| | | | 例)★砂漠に建つ建物 |
| 【室内】 | 計2名(25%) | 2・0・0 | |
| 【乗り物】 | 計3名(19%) | 1・2・0 | |
| 【飲食物】 | 計4名(25%) | 2・2・0 | |
| 【物質】 計12名(75%) 5・4・3 | インテリア | 1・2・0 | |
| | 電化製品 | 2・1・0 | |
| | 食器 | 2・2・0 | ・ガラス製(4種):3名 2・1・0 |
| | 服飾品 | 1・1・1 | |
| | 飾り物・置物 | 2・1・0 | 例)乾燥トウモロコシ、青いカバ |
| | 嗜好品 | 1・1・1 | |
| 宗教関連 | 0・2・3 | 例)キリストとマリアの彫像 | |

*掲載基準…被験者16名中3名以上の使用を条件とする。

*使用人数の表記…種類については対象者全員による合計(%)と「ドライ群・混在群・ウェット群」ごとの使用人数を記載。細目以下については後者のみ記す。

*1つの素材に複数のパターンがあり、ひとつずつの使用人数は少ないが、合計すると3名以上に至ったものを含む。それについては(種)として付記した。

★…他と重複するもの。例)砂漠とラクダ⇒【風景】【生き物】両者に集計している。

表3-2: 各種類の使用枚数 順位

| 順位 | 種類 | 枚数(%) |
|----|------|---------|
| 1位 | 人間 | 47(22%) |
| 2位 | 物質 | 46(21%) |
| 3位 | 風景 | 33(15%) |
| 4位 | 生き物 | 25(12%) |
| 5位 | 空・天体 | 16(7%) |
| | 植物 | 15(7%) |

*%…全切片218枚における割合
小数点以下四捨五入

ね貼りによって接合し関係を持つ。1枚よりは2枚、3枚と、素材の重なりからイメージが拡充していくようである。そして、台紙のほとんどが切片で覆われていて余白がわずかか、余白が無いためであろうか、ウェットな作品群には共通して、紙面を切片で埋めようとする意識的・無意識的な志向が感じられる。それは、制作テーマに突き動

かされた感情や行動だったかもしれない。杉浦(2000)は「空間の使い方は“画面という環境に自分の内面を映し出すとき、その環境をどう処理すると気持ち落ち着くか、すなわち自分の内面がどのようなものであるか、ありたいか?”である」と述べている。孤独・孤独感を想起した時、真っ白な台紙は何もなくてさみしい空間に映ったのかもしれない、『空白を作りたくない』思いから、何かの存在で心的空間を満たそうとしたのかもしれない。それだけが理由ではないだろうが、切片が密着しあいながら台紙全体を埋め尽くす表現によって、ウェットな作品群は自然と密度が濃く、重く、一つに凝縮したような印象(表1-1、1-2参照)になったと考えられる。

例えば、余白が全くない【W-2】と微量の【W-5】では、切片全てが他の切片と密着し、重なっている。色調の近い写真が選択されたため統一感もあり、全ての切片が集まって一つの情景を構成している。重々しくて濃密な孤独感が伝わってくるようである。

一方、重ね貼りが全く無いか少ないドライ群(【D-3、D-4】参照)では、切片同士、すなわち素材の結びつきやイメージの繋がり是比较的弱い。作品中の切片は、一つの作品を構成するものとして共通性もあるが、切片それぞれ、個(弧)の存在感が前面に出ているように見える。風景写真や人物写真は、各々の世界を独立して保ちつつ、その上で少しだけ他の切片と繋がっている印象である。切片の接合によるイメージの連鎖や拡充は、ウェット群に比べるとあっさりしており、ウェット群のような切片の集合体には見えない。そして、ドライ群5枚に必ずある余白、その量の多さが、他からドライ群を区別している点は統計上も明らかである。例えば、人物ひとりを写した写真と群集を写したそれとの間に存在する余白は、両者を分かち溝や距離になる。また、余白を背景にして切片の縁は際立ち、素材の写真ひとつずつの境界線が強調される。個々

の切片は白い台紙空間に分散している印象がある。また、大きな余白は『ポツカリした心の穴』にもなる。密度の希薄さ、すっきりとした軽さ、淡さなど、ドライな作品群に特徴的な質感や印象(表1-1、1-2参照)は以上に関連すると思われる。なお、余白の白色は活動性と力量性に乏しいため(松岡, 1995)、多量の白色は作品中で目立ち、作品印象の心的エネルギーの低さや軽さといった印象を強めたようにも思われる。

例えば【D-3】は、一部に重ね貼りがあるものの、全体としては切片と切片の間に距離があり、切片同士の関係性が薄く、切片が分散していると言える。余白の白色も目立ち、心の隙間があらわになっているような孤独感である。

なお混在群の6枚は、平均値はドライ群に近いが、各作品の値と内容にはばらつきがあった。例えば、重ね貼りの全くないドライ群のような作品【混在-2】もあれば、ウェット群の特徴(台紙の中央部分だけに重ね貼りが集中)とドライ群の特徴(中央部分を除けば重ね貼りが無くて大きな空白)の両方を併せ持つ作品もあった。

2. 意図的な空白について

結果に明らかなように、孤独感を制作テーマにしたとき、何らかの意味をもって空白が残されたように理解できる作品が、ドライ群と混在群で存在した。なお、“意図的な”と今回は呼ぶが、空白を設ける理由や計画を被験者が自ら明かした場合もあれば、そこまで作為はなく、心の状態として無意識に出現した場合もある。どちらにせよ、本研究では、切片を貼付した後に余った領域(余白)以上の意味やメッセージを見る者に感じさせた点に注目したい。特に孤独感をテーマにした本作品群では、心的世界の投影である台紙の空白はただの素地ではなく、何も存在しない空間として意味を持っているように思える。つまり、ウェットな作品群では埋めるべき対象になり、ドライ群と混在群では、後述するように、空白の存在を明白に示す意義があったのであろう。IV.1.で述べたように、切片が貼られていない領域はドライ群の印象形成に寄与したと思われるが、それは量だけでなく、現れ方においても特徴があったと言える。

ドライ群と混在群をあわせて考えると、その特徴のひとつは、作品世界の一部ポツカリと空いた大きな領域である(【D-3、D-4】参照)。また、台紙の右下だけに台紙の四分の一近い面積を空白で残した作品や、中央を除いて全て空白にした作品も作成された(作品不掲載)。それらは被験者の言う『心の穴』『虚

空』の反映であり、台紙空間をそのまま被験者の心的空間と考えると、心のなかに何も無い部分が存在することを明示している。そうした意味で空白には十分存在感がある。

ふたつめは、切片と切片の間に設けられた空白であり、重ね貼りの回避と関連する。例えば人物像2枚の間に空白があるとき、それは被験者が『つながらない』『離れている』『遠い』と感じている孤独イメージとして、人物ふたりの間の埋められない溝や距離になる。また、『余白をはさむことで、写真ひとつずつ、個別にしたかった【混在-2】』表現として、空白は各素材の個(孤)を強調する境界にもなっていた。つまり、写真全てが重ならず独立している【混在-2】では、『それぞれ個別の世界を持つ』人物や情景の孤独が明らかである。また、『大勢の人々』を意図するビル群や駅の雑踏を台紙左側に、『孤独な気持ちの時の私』である赤ん坊を右上に配置した作品では、両者の間には大きな空白が残され、人々と赤ん坊を分かつ大きな隔たりになっていた。また、同時に、その空白は被験者の心の穴を現していたとも言える。

3. 色彩

まず、全ての作品群で明度と彩度の値が50%を下回ったことは、孤独や孤独感という制作テーマの影響と考えられる。色彩の選択はパーソナリティや好みも働くが、本研究では、孤独感を想起した被験者の気持ちを映す色、心に共鳴した色、孤独感のイメージにじっくりした色とも理解できる。そう考えたとき、明度の低い色が被験者16名に共通して選択されたことは、被験者の語る『真っ暗な森』『濃くて暗い青』『薄暗い』孤独のイメージおよび孤独感に一致したためと理解される。無彩色を代表とする彩度の低い色、つまり、灰色味を帯びた色彩の選択についてもまた同様である。3つの作品群の間に彩度の有意差が認められないことから、作品のドライな質感やウェットな質感とは関係なく、孤独感を反映する色とは活動性が低く地味な色彩(松岡, 1995)であることが分かった。活力の乏しさが全被験者に共通する心性だったと推察できる。

しかし明度については、色彩に関する分析項目のなかで唯一、3つの作品群の間に有意差が認められる結果となった。上述のとおり全作品の明度が低いなかであって、ドライとウェットをともに内包する混在群は比較的明るい色が多く、ウェット群は最も暗い色が多かったのである。松岡(1995)によれば、明度の高低は色彩の重量感に影響し、明度の高い白や黄は軽い感じを、低い黒や

青は重い感じを見る人に与えるという。すなわち、色彩の効果から、明度の一番低いウェット群(【W-2、W-5】参照)には重々しい印象が強く、比較的明度の高い混在群(【混在-2】参照)はやや軽い印象を与える結果になったと言える。

使用された色彩と主な色彩の順位(表2-3)に関しても、ひとつの作品群だけに突出した順位の違いは認められなかったが、全作品16枚の集計結果に制作テーマの反映がうかがわれた。すなわち、使用された色彩と主な色彩ともに、青、藍、水色、白といった寒色と、無彩色が上位に目立っている。寒色が現わす冷えた感覚、寒さ、涼感、活動性の低さ(松岡, 1995)が、被験者16名の孤独感に共通の心性だったことがうかがえる。白色の所在が主に雪景色の写真だったことは無関係ではないかもしれない。『雪の風景』『寒くて冷たい感覚』など被験者の冷えた孤独感と、作品に現れた寒色、そして16枚の作品全体に共通する静かで冷たい印象(表1-2)は一致する。

個々の色について言えば、色の象徴や色と感情の関係について記述した松岡(1995)に従えば、以下のことが理解される。すなわち、青は落ち着きがあって心を鎮める色として知られており、虚無や悲哀、寂しさを象徴する。藍色も青と同じに考えられよう。水色は沈静や静寂を象徴して清々しいイメージである。そして、青系の色彩は海や空をイメージさせる色であり、水を表現する色でもある。重量感のある黒は、沈黙や静寂、悲哀や不安、抑うつを象徴し、白は純粹や清々しさと同時に空虚や無を連想させる色だとされる。灰は落ち着きのある色だが、曇天の色でもあり、不安や抑うつの色でもあると言う。

つまり、これらの色彩から推察される被験者16名の孤独感とは、各色が象徴する心の静寂や悲哀、沈んだ感情であり、色彩によっては清々しさもあった。例えば、『濃くて暗い青』に自身の孤独感を例えた【W-2】は、台紙全体に黒、青、藍が広がった背景のなかに灰色写真の赤ん坊が貼られ、哀しくて感傷的で、静かで落ち着いた雰囲気になっている。また、水をイメージさせる青が作品にウェットな印象を添えたかもしれない。

4. 素材の内容

使用の有無と枚数ともに、ドライ群、混在群、ウェット群の間に有意な差異はなく、数量の点では作品群それぞれの特徴は見出せなかった。つまり、各群から感じられる水気・湿度感覚は、使用される素材の種類には関係のないことがわかった。なお被験者全体の集計では、人間が16名中14名(81%)と一番多

く、物質と自然風景が12名(75%)と続く結果であった(表3-1、3-2)。

制作テーマである孤独・孤独感を想起した状態で選択された素材とは、被験者の孤独感が投影された心象風景や孤独イメージ、また、それらを表現するための材料だが、例えば、分類上は同じ人物写真でも表情や動作等々で印象や意味は異なってくる。作品に表出された被験者の孤独感により迫るには、種類別の枚数だけではなく、素材写真の具体的な内容を見ていくことも大切と考える。そこで以下は、全作品16枚の集計で上位となった人間、物質、自然風景の3種について、やや探索的ではあるが具体的内容について考察を進めたい。内容一覧(表3-1)と被験者の語り(これまでと同様に『』で表記)を参考にする。なお、内容一覧に基づき、使用頻度の高かったものは‘ ’で個別の名称を示す。

まず人間の素材写真のうち、人物ひとりだけを写したのを見ると、孤独な自己像や感情の投影か、‘バレリーナ’を除くほとんどが静止した姿勢で全身の動きに乏しいものであった。いずれも活気に乏しく、静かで落ち着いた印象がある。また、被験者自身と同年代にあたる成人女性の写真は、後姿やシルエットなど顔の見えない姿か、見えても抑制のきいた無表情や横顔であった。【混在-2】に登場する黒髪の女性(正面向き)や【D-4】の横向きに座る女性などは、孤独感や内的世界を心に秘めた凜とした印象がある。孤独にまつわる自己像や理想像のひとつがそこにあるのかもしれない。例えば、顔が暗闇に隠れている‘バレリーナ’(【W-2、W-5】参照)は、『孤独だけどそれを見せずに我慢して頑張っている』自己像にした被験者もいれば、自分だけの人生を踊る『孤独だけど力強くてすごい』『理想』を見た被験者もいた。

なお、表情が隠れているか抑制的な成人の女性像とは対照的に、顔をはっきり見せていたり、その表情が明らかに感傷的であったりするものが、‘赤ん坊の顔(灰色写真)【W-5】’を含む幼い子ども達の写真である。赤ん坊の姿が『孤独な時の私の気持ち』だと話す被験者もおり、さびしがりな幼い自我の一部や、保護を必要とする子どもの頃の体験が想起されたようである。

このように、ひとりきりの人物像の多くは被験者自身の孤独感や『孤独な人』イメージの投影であるが、なかには『ふりむいてもらえない』相手として登場した写真もある。ただ、孤独感を感じる対象や条件としてより多く使用されたのは、どちらかといえば、家族像やグループ、駅の雑踏など集団の素材写真であった。例えば、群集の写真が自己像と遠く離れて配置された作品には、被験者が人々に対して感じた違和感や仲間に入れぬ疎外感が表現されていた。

次に、被験者16名中12名に使用された物質については、インテリアから飾り物など幅広く(表3-1)、多くが『物が沢山あっても孤独』という表現に使われたようである。また、それら身近な物品の一方で、‘キリストとマリアの彫像’や仏像、地蔵といった宗教的な象徴物が16名中5名の作品に登場した。孤独を体現し象徴する存在として、あるいはまた、被験者の希求する救いや守護、導者のイメージが推察される。【W-5】は、月や灯台の写真とともに、明王像が登場している。月と灯台も、夜空や岬にひとつきりで孤独を象徴する存在だが、同時に、暗い夜道や海上を行く人間を照らして見守る道標でもある。それらに囲まれた明王像にも同様の意味が込められているようである。

最後に自然風景だが、海や川、田園、高原なども制作時に用意されていたが、本研究では砂漠と山林が比較的多く選択された(表3-1)。その具体的内容や被験者の語りからは、被験者が癒しを求めて自然風景を選んだというよりも、孤独・孤独感という制作テーマに想起された心の情景として選択したと理解される。広大な自然のなかで感じられる孤独感として、『山のなかにポツンと一人』『光のない深い森』『誰もいない砂漠を歩く』など、使用の有無に関係なく砂漠か森、山林を孤独なイメージとして挙げた被験者も多い。

日差しが強く、風が吹き抜ける広大な砂漠の光景は、人間を含む生命の潤いが枯渇した環境であり、大地はサラサラ崩れ、生きることの厳しさが想像される。視野が開けていて『どこまでも何もない』『ポツカリ』した孤独が目に見らる。また、砂漠は渴きの直接的イメージであり、カラカラに渴いた身体と心の映しとして、ドライな質感に満ちた情景とも言えるだろう。ウェット群では全く使用されていない(表3-1)。しかし興味深いことに、ドライ群での使用は5名中2名(【D-4】)にとどまり、混在群で4名と多く見られた。ドライな作品群のドライな質感や印象には、直接的で具体的な砂漠写真の影響は比較的少なく、むしろ混在群におけるドライな要素になったと推察される。

なお、砂漠写真が使用された混在群の作品4枚は、次にあげる‘霧のかかった夜の山並み’や‘霧の森林’、水景も同時に使用している。晴れた砂漠(ドライ)と夜の霧(ウェット)を並存させた作品は、他の2群には見られず、まさにドライとウェットのいずれか一方に偏らない混在群を形成したようである。

次に、砂漠と並んで、孤独のイメージとして挙がることの多かった山林や森については、黒と藍色から成る‘霧のかかった夜の山並’と‘霧の森林’が比較的使用されることが多かった(表3-1)。空気に水が染みわたった霧の自然風

景は、まさにウェットな質感に満ちた情景であり、ウェット群で5名中4名が使用しているのに対してドライ群では0名であった。また、同じくドライ群に全く使用されていない‘青い山とアジサイ群生’も、水表現する色彩の青色(松岡, 1995)が写真全体を染めており、ウェット群に特徴的な自然風景かもしれない。例えば、上記3枚全てが使用された【W-2】は、しっとりとした空気が全体にゆきわたった情景に仕上がっている。川や海といった潤いの水景ではなく、空気に充満した湿り気がウェット群の印象や質感につながった可能性がうかがえる。視界をさえぎる霧に囲まれて『出口の見えない暗闇』『そのなかで途方に暮れる』孤独の厳しさ、心に充満する憂うつと重たい感覚が、霧を写した夜の山並みと森から伝わってくるようである。

5. 結論 —— ドライ群、混在群、ウェット群の要約

以上、16枚のコラージュ作品について4つの観点から考察を行った。ドライ群とウェット群の間で認められた明らかな違いは、重ね貼り量と余白の量、意図的な空白の有無に関してであった。これらの表現形式は、本年に発表した論文(鋤柄, 2013)で明らかにしたドライ、混在、ウェット各群の印象(表1-1、1-2参照)を形成する大きな要因と考えられ、台紙の空白をめぐる被験者が表明するふたつの志向を示唆するものであった。また、色彩の明度で混在群とウェット群の間に有意差が認められ、明度の低い色彩の多さがウェット群の印象形成に影響したことが推察される。一方、切り方や空間構成、使用された素材の有無や量など、他の分析項目では有意な結果は得られなかった。それらは3つの作品群の間に印象の違いを生む要素ではなかったと言える。ただし、色彩の彩度や、使用された色彩と主な色彩、素材の具体的内容には、全作品16枚の集計結果として孤独・孤独感の反映がうかがえた。

各群の要約を作品例とともに以下に述べる。なお、各作品の表現や内容の記述は、被験者の語りを参照し、その主旨を変えない程度に省略してごく簡単にまとめたものであり、作品タイトルは被験者自身が記したそのままを転記したものである。また、考察のなかで適時述べてきた各作品の特徴(重ね貼り等)は割愛する。

* ドライな作品群

重ね貼り量が少なく余白の量は多い。余白のほとんどは空白としての存在感がある。それは心的世界の何も無い空間であり、素材写真を他と分かち、切

片の個別性(孤)を強調する表現のようである。密度の希薄さ、軽さといったドライ群の質感や印象につながる表現が見られた。

***作品：D-3 「ヒト」 女性 (写真1)**

家族を始めとする他者との関係で感じる孤独感と、地球上での人間という種族の孤独、というふたつが表現された。

***作品：D-4 「その次」 女性 (写真2)**

『気負わず素のまま歩いていこう』という気持ちが、素の自己像と、夜明けと道のイメージの写真数枚で表現された。



写真1：D-3 「ヒト」



写真2：D-4 「その次」

***両方が混在している作品群**

重ね貼りと余白の量はともに、ドライとウェットの中間にあって、ドライ群に近い値を示した。3つの作品群のなかでは比較的明るい色合いである。余白の存在と意図的な空白の表現はドライ群と共通するものであった。

***作品：混在-2 Solitude in the sky 女性 (写真3)**

寂しさと自由、『それぞれ独りずつ』といった前向きな思いで作られた。砂漠(乾き)と水辺や花(潤い)という両者が画面全体に等しく存在する。



写真3：混在-2 Solitude in the sky

* ウェットな作品群

重ね貼り量が多くて余白の量は少ない。余白が全く無い作品もある。最も暗い色調であり、台紙全体を覆うような濃密な黒と藍色の存在、その2色のみで成立する素材写真の‘靄のかかった夜の山並’が目立つ。心的世界に満ちる濃密さや重みなど、ウェットな印象および質感に通じる表現が見られた。

* 作品：W-2 青の時代 女性 (写真4)

『濃くて暗い色彩。黒、藍、青、濃いピンク。そのなかに私は隠れている』という孤独イメージが表現された。

* 作品：W-5 静 女性 (写真5)

寂しさと厳しさ、同時にあたたかい気持ちや、人間の個別性を意識して作られた。『みんな、自分だけの視点から、自分にしか見えない世界を見ている』。



写真4：W-2 青の時代



写真5：W-5 静

VII. 最後に

本研究において、制作テーマである孤独・孤独感に想起された被験者の心的世界と情緒体験は、確かにコラージュ作品に映し出されていたと考える。被験者は、孤独感を想起した状態で心惹かれた素材を選び、心の赴くまま切る、構成する、貼るといった作業のなかで自分の心的世界と体験を形にしていた。目に見えない被験者の心が具現化した作品には、本人が語る孤独感の内容やイメージが表現されていたと同時に、感じてはいるが言葉にならない感情や無意識が表出されており、語りを補足し、時には拡充していたと考える。すなわち、『さみしい』という言葉だけよりも、例えば、真っ暗な森の写真に小さな赤ん坊を重ね貼りしたコラージュによって、その人の孤独感の実像により近づくことが出来たと思われる。また、大量に余白を残したのか全く残さないのか、晴

れた砂漠か夜の森か、明るい色彩か暗い色彩かといった表現特徴の違いや印象の違いから、同じ孤独感でも人それぞれに違うイメージや心の状態を知ることにも可能になったであろう。

そして、ドライとウェットという水気・湿度感覚の質感から作品の理解を試みた本研究は、前回の研究(鋤柄, 2013)とあわせ、クライアントの孤独感をコラージュという手法を通して感じとっていく際の指針のひとつになったと考える。問題でも述べたが、心理臨床の実際で論理的な分析より先に大事にされるのは、クライアントの心の表現をありのまま感受することと、その際に感じとった印象や感触を適切に認識することである。ドライな質感、ウェットな質感という水気・湿度感覚からの理解は、孤独感を制作テーマにしたコラージュについて語るための指標のひとつになったように思う。

森谷(2012)は、「さて、アセスメントをするとき、ともかく判断するための基礎となる軸(物差し)を設定することが必要である。」と延べ、コラージュ作品のアセスメントに関して多くの判断軸を例示している。例えば、母親的 - 父親的、冷たい - 暖かい、暗い - 明るい、受動的 - 能動的、無秩序 - 秩序などである(森谷, 2012)。検証の積み重ねを必要とするが、水気・湿度感覚であるドライとウェットの質感も判断軸のひとつとして有用と考えられ、コラージュの実践とアセスメントに資するものだと言えるだろう。ひとつの指標に縛られて他の可能性を見落とすことは避けなければならない、また筆者独自の視点のため慎重でありたいが、本研究で得た知見を今後の臨床と研究に活かしたい考えである。

なお、本研究の限界として、被験者自身が自分の孤独感や作品をドライとするかウェットとするかについては不明である点を確認しておきたい。被験者自身の感覚、作品、評定、という3つの要素間の関係についての検証も今後の課題である。

文献

- Flexner, S.B., ed. (1987): *The Random House Dictionary of English Language*, 2nd ed., New York: Random House.
- 服部令子・入江茂・近喰ふじ子・森谷寛之・杉浦京子(共著対談)(1992): 体験コラージュ療法. 山王出版.
- 林大監修(1986): 言泉. 小学館.
- 広沢俊宗(2011): 孤独感に関する心理学的研究(1) —— 課題と展望. 関西国際大学研究

- 紀要, 12, 145-152.
- 松村明監修(1998):大辞泉. 小学館.
- 松岡武(1995):決定版色彩とパーソナリティ. 金子書房.
- 森谷寛之(2012):コラージュ療法の実践——その起源からアセスメントまで. 金剛出版.
- 中川淳子(1997):青年における孤独心性③——非言語的表現法である箱庭を利用した検討. 箱庭療法学研究, 10(1), 15-26.
- 根本真弓(2008):無意識から生成される空想にみる孤独感に関する一考察——心理臨床実践の素材から. 京都大学大学院教育学研究科紀要, 54, 491-503.
- 落合良行(1999):孤独な心——淋しい孤独から明るい孤独へ. サイエンス社.
- 小野正弘編集(2007):日本語オノマトペ辞典. 小学館.
- 佐野友泰(2007a):コラージュ療法研究の展望と課題Ⅰ——基礎研究の動向. 日本芸術療法学会誌, 38(2), 6-16.
- 佐野友泰(2007b):コラージュ療法研究の展望と課題Ⅱ——事例研究の動向. 日本芸術療法学会誌, 38(2), 17-29.
- 杉浦京子(2000):わせだ心理臨床研修会 Intensive Workshop 2000「コラージュ療法集中ワークショップ」資料.
- 鋤柄のぞみ(2005):コラージュ・アクティビティに伴う内的体験の変化——孤独感を制作テーマにして. 心理臨床学研究, 23(4), 492-497.
- 鋤柄のぞみ(2013):コラージュに表現された孤独感についての「ドライ」「ウェット」からの検討——印象評定(SD法)を用いて. 臨床心理学研究(東京国際大学臨床心理学研究科紀要), 11, 161-173.
- 小学館ランダムハウス英和大辞典第二版編集委員会編集(1993):ランダムハウス英和大辞典. 第2版. 小学館.
- 竹林滋(2002):研究社新英和大辞典. 第6版. 研究社.
- 山本映子(2011):コラージュを聴く——対人援助としてのコラージュ療法. すぴか書房.

(受付日 2013年6月6日)

(受理日 2013年7月31日)

〈研究ノート〉

汎用性ある分子振動の B 行列作成方法と 力定数の座標変換方法に関する考察

菊地 浩人 *

A Versatile Method for Making Wilson's B-Matrix *in Silico* and
a Study of Force Constant Transformation
between Internal and Cartesian Coordinates

Hiroto KIKUCHI *

1. はじめに

原子や分子或いはその集合体は基本的に原子核と電子から構成されているが、原子核を構成している陽子の静止質量は、電子の静止質量に比べて 2 桁の精度で 1800 倍以上と非常に大きい。そのために、電子は原子核の運動に短時間で追従することが可能であるが、原子核は電子の運動にほとんどの場合追従することができない。このような特徴から、分子の化学的な反応を理論的に記述する際に、多くの場合断熱近似が利用される。一口に断熱近似といっても様々な近似方法があるが [1]、これは電子の運動を記述するときに原子核の位置をパラメータとして取り扱い、原子核の運動と電子の運動を分離して取り扱う方法を意味している。このような取り扱い方が妥当である系の場合、原子核の運動に対して分子振動という概念が現れる [2]。

原子核の運動と電子の運動が分離されて考えられるといってもそれらの間には相互作用があり、複雑な関係性があるため、ただ単純に分子振動のみに着目すれば済む訳ではない。また、振動状態のエネルギーが少し高くなれば、ポテンシャルエネルギーを表現する際に非調和項も考慮して非調和型の振動状態を考

* 日本医科大学・物理学教室 Department of Physics, Nippon Medical School

える必要がある。特に、学問的に興味を持たれている現象に関しては、分子の状態を非常に複雑な関数として考えていかなければならないことが多い。

しかしそうは言っても、そのような興味深く且つ重要な現象を断熱近似の範囲で解明していく際には、最も単純な分子振動の記述を基本にして組み立て、それらを利用して理論を発展させていくという順序で研究が進められるのが一般的であり、単純な分子振動だからといってそれを無視して研究を進める訳にはいかない。

ところで筆者は、これまでに、一般的な多原子分子の異なる電子状態間に属する異なる振動状態間の遷移に関連する様々な問題を研究する際に重要な物理量となる Franck-Condon 因子 [3, 4] や Line-shape function [5, 6] を計算する方法を発表している [7, 8]。それらの方法は、対象とする分子における分子振動の \mathbf{B} 行列と \mathbf{F} 行列を入力情報とする形態となっている。

分子振動の \mathbf{B} 行列の作成は特別新しい問題ではなく、様々なソフトウェアに組み込まれているものであるが、 \mathbf{B} 行列は分子が決まれば一意的に決まるものではなく、分子内座標の取り方や分子の配置によって全く異なる内容の行列になるため、この後説明される筆者の開発した作成方法を用意し、将来的に自分の手で自由に計算ができるような状態にしておいた方が望ましい。また、分子振動の \mathbf{F} 行列は分子内座標によって表現される力定数から成る行列であり、カーテシアン座標によって表現される力定数（所謂ヘシアン行列）は Gaussian09 [9] などの市販の分子軌道法のソフトウェアで出力されるので、このヘシアン行列から \mathbf{F} 行列を作成する方法も、筆者の手元で用意しておきたいと考えた。そして何よりも、着目する分子の \mathbf{B} 行列と \mathbf{F} 行列を汎用的に作るようになることができれば、その分子の Franck-Condon 因子や Line-shape function が自ら開発した計算方法によって求めることが可能となる。

なお、最近では、分子振動を取り扱う際、カーテシアン座標で一貫して取り扱われることが多いが、例えば分子の 2 面角だけの振動の影響を考慮して議論する、或いは伸縮振動だけの振動の影響を考慮して議論するような場合に、特定の分子内座標での取り扱いができるようにしておくことも重要であろう。 \mathbf{B} 行列を利用することで、このような特定の分子内座標だけを考慮する取り扱い方が可能となる。

現時点では、分子振動の \mathbf{B} 行列に関しては未だ作成途中であり、結合距離の変位に関する部分と結合角の変位に関する部分までが完成している。また、

Gaussian09 で出力されるヘシアン行列から分子振動の \mathbf{F} 行列へ変換する近似的な方法を思いついたが、まだその考えが具体的な分子振動を表現する際に適用することが可能か否かの確認ができていない。以上のようなことから、本研究ノートは、1) 今後自らの研究を遂行するにあたり分子振動の計算に関する基本を押さえて常に傍らにおいて参照できるようにしておくこと、2) 2 面角の変位に関する \mathbf{B} 行列の部分を完成させるために筆者自身の頭を整理するのに利用すること、3) Gaussian09 で出力されるヘシアン行列から分子振動の \mathbf{F} 行列を作成する方法論が妥当であることを確認することなどが目的である。

本研究ノートの構成は次の通りである。まず、第 2 節において、調和近似の範囲で分子振動を記述する規準振動解析の取り扱い方が、力定数がカーテシアン座標によって表現されている場合と、分子内座標によって表現されている場合に分けて示される。第 3 節において、これまでに完成している分子振動の \mathbf{B} 行列の作成方法が示される。一般的には、Wilson の S ベクトルを利用する方法 [10, 11] が知られているが、それを敢えて説明する必要があるとは思えないので、それに触れることはせず、分子の幾何学的な関係とその分子を構成している原子の変位ベクトルだけで説明をしていく。第 4 節においては、カーテシアン座標によって表現された力定数からなる行列（ヘシアン行列）から分子内座標によって表現された力定数からなる行列（分子振動の \mathbf{F} 行列）を作成する近似的な方法論が示される。第 5 節においては、第 2 節から第 4 節までに示された方法論に従って、具体的に水分子の \mathbf{B} 行列と \mathbf{F} 行列に関して、市販の Gaussian09 の計算結果を基にして求める手続きとその結果が示され、更に、作成した \mathbf{B} 行列のプログラミング及び第 4 節で示された近似方法の妥当性が確認される。

2. 分子振動の規準座標

真空中に置かれた N 個の原子から構成される 1 分子を想定し、各原子に 1 から N まで番号付けを行う。また、 i 番目の原子のカーテシアン座標は、一般に、 (x_i, y_i, z_i) などと記述されるが、 x 成分、 y 成分、 z 成分を通し番号で表し、とりあえずそれらを、 $(X_{3i-2}, X_{3i-1}, X_{3i})$ ($i = 1, \dots, N$) と表現することにし、分子内の原子核の平衡位置の座標を、 $(X_{3i-2}^{(0)}, X_{3i-1}^{(0)}, X_{3i}^{(0)})$ ($i = 1, \dots, N$) と記述する。すると、平衡位置からの原子核の変位（カーテシアン変位座標） ΔX_i は、

$$\Delta X_i = X_i - X_i^{(0)} \quad (1)$$

(40)

と記述されるので、次のように、平衡位置からのカーテシアン変位座標における速度の表現は、原子のカーテシアン座標における速度の表現と等しくなる：

$$\frac{d}{dt}(\Delta X_i) = \dot{X}_i. \quad (2)$$

従って、分子内の各原子間のポテンシャルに関して、原子核の平衡位置からの変位の2次まで考慮する近似を採用すると、分子振動のハミルトニアン H は、次のように、原子核の運動エネルギー部分に関しても、平衡位置からのカーテシアン変位座標によって記述できることがわかる：

$$\begin{aligned} H &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} m_i \dot{X}_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} V_{ij} (\Delta X_i)(\Delta X_j) \\ &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} m_i \left\{ \frac{d}{dt}(\Delta X_i) \right\}^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} V_{ij} (\Delta X_i)(\Delta X_j). \end{aligned} \quad (3)$$

ここに、 m_i は、 i 番目に対応している原子の質量を表し、 V_{ij} は所謂ヘシアン行列の ij 成分を表している。

ここで、記述を簡略化するために、以下、 i 番目の原子核の平衡位置からのカーテシアン変位座標を、 $(\Delta X_{3i-2}, \Delta X_{3i-1}, \Delta X_{3i})$ と記述する代わりに、新たに次のように記述することにする：

$$\begin{aligned} (\Delta X_{3i-2}, \Delta X_{3i-1}, \Delta X_{3i}) &= (\mathbf{X})_i \\ &= (X_i, Y_i, Z_i). \end{aligned} \quad (4)$$

従って、分子振動のハミルトニアンである (3) は、ベクトルと行列を用いた表現で次のように記述されることになる：

$$H = \frac{1}{2} \dot{\mathbf{X}}^T \mathbf{M} \dot{\mathbf{X}} + \frac{1}{2} \mathbf{X}^T \mathbf{V} \mathbf{X}. \quad (5)$$

ここに、 \mathbf{M} はその i 行 i 列が m_i である $(3N \times 3N)$ の対角行列を、 \mathbf{V} はその i 行 j 列が V_{ij} である対称行列を、 \mathbf{X} や $\dot{\mathbf{X}}$ は列ベクトルを、 $\dot{\mathbf{X}}^T$ などの右肩の T は $\dot{\mathbf{X}}$ の転置 (即ち行ベクトル) を意味している。

次に、分子振動のハミルトニアンである式 (5) を規準座標で表現することを考えてみる。そのためには、第1の変数変換として、 i 番目の対角成分が $m_i^{-1/2}$ である対角行列 $\mathbf{M}^{-1/2}$ を利用して、カーテシアン変位座標のスケールを変換する

ことを行う。具体的には、次のような変換を行う：

$$\mathbf{X} = \mathbf{M}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{X}'. \quad (\mathbf{X}' = \mathbf{M}^{\frac{1}{2}} \mathbf{X}.) \quad (6)$$

すると、式(5)は、次のようになる：

$$H = \frac{1}{2} \dot{\mathbf{X}}'^T \dot{\mathbf{X}}' + \frac{1}{2} \mathbf{X}'^T \mathbf{M}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{V} \mathbf{M}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{X}'. \quad (7)$$

ここで、右辺第2項の行列 $\mathbf{M}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{V} \mathbf{M}^{-\frac{1}{2}}$ が対称行列であることを確認しておく：

$$\begin{aligned} (\mathbf{M}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{V} \mathbf{M}^{-\frac{1}{2}})_{ij} &= \sum_{k=1}^{3N} \sum_{l=1}^{3N} (\mathbf{M}^{-\frac{1}{2}})_{ik} \delta_{ik} (\mathbf{V})_{kl} (\mathbf{M}^{-\frac{1}{2}})_{lj} \delta_{lj} \\ &= (\mathbf{M}^{-\frac{1}{2}})_{ii} (\mathbf{V})_{ij} (\mathbf{M}^{-\frac{1}{2}})_{jj} \\ &= (\mathbf{M}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{V} \mathbf{M}^{-\frac{1}{2}})_{ji}. \end{aligned} \quad (8)$$

ここに、2行目から3行目へは、行列 \mathbf{V} がヘシアン行列であり、対称行列であることを利用した。

第2の変数変換として、式(7)の $\mathbf{M}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{V} \mathbf{M}^{-\frac{1}{2}}$ が対称行列であることを踏まえ、この行列を対角化するような1次変換を行う。具体的には、 $\mathbf{M}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{V} \mathbf{M}^{-\frac{1}{2}}$ が対称行列であることを勘案すれば、

$$\mathbf{\Lambda} = \mathbf{U}^T \mathbf{M}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{V} \mathbf{M}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{U} \quad (9)$$

という関係式を満足する直交行列 \mathbf{U} と対角行列 $\mathbf{\Lambda}$ が存在するので、この \mathbf{U} と $\mathbf{\Lambda}$ を求めるのである。この結果、式(7)の分子振動のハミルトニアンは、

$$\mathbf{X}' = \mathbf{U} \mathbf{Q} \quad (10)$$

という1次変換によって次のように表される：

$$H = \frac{1}{2} \dot{\mathbf{Q}}^T \dot{\mathbf{Q}} + \frac{1}{2} \mathbf{Q}^T \mathbf{\Lambda} \mathbf{Q}. \quad (11)$$

式(11)の $\mathbf{\Lambda}$ の ii 成分を λ_i として、式(11)を \mathbf{Q} の成分表示で記述すると次のようになる：

$$H = T + V, \quad (12)$$

$$T = \sum_{i=1}^{3N} \frac{1}{2} \dot{Q}_i^2, \quad (13)$$

$$V = \sum_{i=1}^{3n} \frac{1}{2} \lambda_i Q_i^2. \quad (14)$$

(42)

式(11)～(14)の特徴は、分子振動のハミルトニアン H の運動エネルギー T とポテンシャルエネルギー V を表現する変数(座標)に交差項がなくなっている点である。この座標の組 $\{Q_i\}$ のことを、一般に規準座標(normal coordinate)と呼んでいる。

ここで、規準座標で表現した、式(12)～(14)に関して、もう少々考察を加えておく。ラグランジュアン $L(=T-V)$ から運動方程式

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{Q}_i} \right) - \frac{\partial L}{\partial Q_i} = 0, \quad (i = 1, 2, \dots, 3N) \quad (15)$$

を作ると、

$$\ddot{Q}_i + \lambda_i Q_i = 0, \quad (i = 1, 2, \dots, 3N) \quad (16)$$

となる。この式は、明らかに調和振動子の運動方程式であることがわかる。即ち、式(12)～(14)は、 $3N$ 個の独立な調和振動子の集まりとして表現された分子振動のハミルトニアンなのである。従って、 λ_i は調和振動子の角振動数 ω_i^2 であることもわかる。この ω_i は、規準振動数(normal frequency)と呼ばれる。なお、波数表示(波長の逆数の表示)で規準振動(normal vibration)の振動数を表現する場合には、光速を c として、 $\omega_i/(2\pi c)$ となる。

2.1. ポテンシャルエネルギーがカーテシアン座標で与えられる場合

分子振動のハミルトニアン中のポテンシャルエネルギーを記述する際、カーテシアン変位座標で記述できれば、前節で示したような方法で規準振動数と規準座標が求められる。多くの場合は、規準振動解析をしようとしている対象分子に対し、分子軌道法などによって、分子内の原子核の平衡位置の電子状態を計算し、次に各原子核をカーテシアン座標の座標軸に沿ってわずかに動かし、ポテンシャルエネルギーがどのように変化するかを調べることによって、 V_{ij} は求められる。また、市販されている Gaussian のような電子状態を計算するソフトウェアの場合には、ヘシアン行列が安定構造の電子状態の計算と共に出力される。この場合も、前節の方法によって、規準振動解析を行うことが出来る。即ち、ポテンシャルエネルギーがカーテシアン座標で与えられる場合には、基本的に前節で記述した方法で規準振動と規準座標を求めることが出来る。そこで本項では、ポテンシャルエネルギーがカーテシアン座標で与えられる場合の注意点だけを記述しておく。

分子振動のハミルトニアンは、式(5)及び(11)より、

$$T = \frac{1}{2} \dot{\mathbf{X}}^T \mathbf{M} \dot{\mathbf{X}} = \frac{1}{2} \dot{\mathbf{Q}}^T \dot{\mathbf{Q}}, \quad (17)$$

$$V = \frac{1}{2} \mathbf{X}^T \mathbf{V} \mathbf{X} = \frac{1}{2} \mathbf{Q}^T \mathbf{\Lambda} \mathbf{Q} \quad (18)$$

であるので、

$$\mathbf{X} = \mathbf{L} \mathbf{Q} \quad (19)$$

という変換行列 \mathbf{L} で、カーテシアン変位座標と規準座標が結ばれていることになる。この式(19)を、式(17)及び(18)に代入すると、次の関係式が成立していることがわかる：

$$\mathbf{L}^T \mathbf{M} \mathbf{L} = \mathbf{E}, \quad \mathbf{L}^T \mathbf{V} \mathbf{L} = \mathbf{\Lambda}. \quad (20)$$

ここに、 \mathbf{E} は、単位行列である。この第1式から、

$$\mathbf{L}^{-1} \mathbf{M}^{-1} (\mathbf{L}^T)^{-1} = \mathbf{E} \quad (21)$$

であることがわかるので、これを式(20)の第2式の左側から作用させると次のような式が成立することがわかる：

$$\mathbf{L}^{-1} \mathbf{M}^{-1} \mathbf{V} \mathbf{L} = \mathbf{\Lambda}. \quad (22)$$

この式から、行列 $\mathbf{M}^{-1} \mathbf{V}$ を対角化することによって、 $\mathbf{\Lambda}$ と \mathbf{L} が求まる。即ち規準振動数と規準座標が与えられることがわかる。

但し、ここで注意しておかなければならないことは、行列 $\mathbf{M}^{-1} \mathbf{V}$ が対称行列ではないことである。計算機上のライブラリには、行列を対角化するプログラムが多数用意されているが、対称行列のみを対角化するサブルーチンをこの計算に使用してはいけない。

前節、式(6)及び(10)より、

$$\mathbf{X} = \mathbf{M}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{U}^{-1} \mathbf{Q}, \quad \mathbf{Q} = \mathbf{U} \mathbf{M}^{\frac{1}{2}} \mathbf{X}. \quad (23)$$

が成立するので、式(19)と比較すると、

$$\mathbf{L} = \mathbf{M}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{U}^{-1} \quad (24)$$

(44)

という関係であることがわかる。従って、 $\mathbf{M}^{-1}\mathbf{V}$ を対角化して規準振動と規準座標を求める際には、式 (24) は、正しい計算を行っているか否かの確認に使えることを指摘しておく。

以上から、ポテンシャルエネルギーがカーテシアン座標で与えられる場合の計算手順をまとめると、次のようになる。

[方法 1]

- 1) 着目する分子を構成する原子に通し番号を付け、 \mathbf{M} 行列を作成する。
- 2) \mathbf{M} 行列から $\mathbf{M}^{-\frac{1}{2}}$ 行列を作成する。
- 3) ヘシアン行列 \mathbf{V} を Gaussian などから取り出すか、又は、自分で分子軌道法などによってヘシアン行列 \mathbf{V} を作成する。
- 4) 行列 $\mathbf{M}^{-\frac{1}{2}}\mathbf{V}\mathbf{M}^{-\frac{1}{2}}$ を作成し、対角化する。
- 5) 対角化によって求められた $\mathbf{\Lambda}$ の対角成分の平方根をとって規準振動数 $\{\omega_i\}$ を求める。波数表示は $\omega_i/(2\pi c)$ で求める。
- 6) 対角化によって求められた固有ベクトルからなる行列 \mathbf{U} と行列 $\mathbf{M}^{\frac{1}{2}}$ を取り出して、 $\mathbf{Q} = \mathbf{U}\mathbf{M}^{\frac{1}{2}}\mathbf{X}$ の関係から規準座標を求める。

[方法 2]

- 1) 着目する分子を構成する原子に通し番号を付け、 \mathbf{M} 行列を作成する。
- 2) \mathbf{M} 行列から \mathbf{M}^{-1} 行列を作成する。
- 3) ヘシアン行列 \mathbf{V} を Gaussian などから取り出すか、又は、自分で分子軌道法などによってヘシアン行列 \mathbf{V} を作成する。
- 4) 行列 $\mathbf{M}^{-1}\mathbf{V}$ を作成し、対角化する。但し、対角化の際に、行列 $\mathbf{M}^{-1}\mathbf{V}$ が対称行列ではないことに注意をすること。
- 5) 対角化によって求められた $\mathbf{\Lambda}$ の対角成分の平方根をとって規準振動数 $\{\omega_i\}$ を求める。波数表示は $\omega_i/(2\pi c)$ で求める。
- 6) 対角化によって求められた \mathbf{L} 行列から、その逆行列 \mathbf{L}^{-1} を作り、 $\mathbf{Q} = \mathbf{L}^{-1}\mathbf{X}$ の関係から規準座標を求める。

この項の最後に、分子振動の自由度と規準振動の数に関する問題に触れておきたい。一般に、 N 個の原子から構成される分子に外力が働いていない場合、運動量保存則と角運動量の保存則の条件が加わるため、分子の振動の自由度は $3N - 6$ 個である。但し、直線型の分子の場合は、 $3N - 5$ 個となる。自由度の数が、 $3N$ 個よりも 6 個少なくなるのは、分子全体の並進の自由度 3 個と分子の重心周りの回転の自由度 3 個が消去されるためである。直線型の分子の場合は、回転の自由度は 2 個となる。

しかし、この項で記述した方法で規準振動数を求めた場合、規準振動の数は $3N$ 個出てくるので、振動の自由度より多くの振動数が求められてしまう。但し、多くの場合、最も小さい振動数から数えて、一般の分子の場合 6 個、直線型の分子の場合 5 個の規準振動数は、他の振動数に比べて著しく小さい値が計算結果として得られる。これらの部分は、分子全体の並進運動と分子全体の回転運動の若干の影響が、規準振動の振動数の数値として表れていると解釈することができる。本来は、これらの振動数はゼロとなることが理想であるが、上記の計算で分子の振動を考慮する際に、分子の重心座標の運動量と重心周りの回転の角運動量が、厳密に保存されるような手続きをとっていないことから生じていると考えられる。従って、これらの振動数の大きさが無視することのできない程の大きさを持っている場合、分子の運動量と角運動量の保存を考慮した規準振動解析の方法論を用いる必要がある。逆に言えば、上記の方法によって求めた規準振動は、運動量保存と角運動量保存を厳密に考慮していない分子振動を求めているので、そのための誤差が常にあることを意識しておく必要がある。尤も、分子の大きさが大きくなれば、重心の座標の変化は少なくなると考えられるので、よほど小さい分子を細かく解析するようなことでもない限り、問題とならないと考えられる。更に言えば、規準振動解析自身、ポテンシャルエネルギーに関する非調和項を無視していることから、そもそも精密な分子振動を求めているのではない、ということも意識しておきたい。

2.2. 分子内変位座標による分子振動のハミルトニアン of 記述

小さな分子に関する分子振動は、分子を構成している原子間を共有結合で結び、結合距離や結合角、2 面角を変数として分子振動を捉える方が、そのイメージを抱くことが容易である。このような理由からであろうか、歴史的には、多くの経験的な分子内のポテンシャルエネルギーは、結合距離や結合角の分子内座標を用いて与えられる場合が多かった。

(46)

計算機が発達し、大きな分子の振動解析が比較的容易に行われるようになり、カーテシアン座標でポテンシャルエネルギーが記述され、それを利用することが多くなったが、求められた規準振動モードの中に、ある分子内座標の振動の寄与がどの程度含まれているかなどを見積もりたい場合は往々にしてある。また、歴史的な事情から、これまで使用してきた解析プログラムを利用する際など、カーテシアン座標を利用する場合とのデータの変換をスムーズにしておくためにも、分子内座標での規準振動の取り扱いを示しておくことが必要となる。

ポテンシャルエネルギーが分子内座標で与えられる場合、分子振動のハミルトニアンは、次のように記述される：

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} m_i \dot{X}_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N-6} \sum_{j=1}^{3N-6} F_{ij} R_i R_j. \quad (25)$$

ここに、 F_{ij} はポテンシャルエネルギーを 2 つの分子内座標で 1 回ずつ微分したもので、前項でのヘシアン行列 \mathbf{V} の成分に対応するものである。また、 R_i は i 番目の分子内変位座標（原子核の平衡位置からの変位を分子内座標の変位として表現したもの）である。ここで、注意しなければならないことは、分子内変位座標の成分の数、即ち R_i の数が、 $3N$ ではなく $3N-6$ という点である。直線型分子の場合は、この値が $3N-5$ になるが、本研究ノートでは全て $3N-6$ で統一することにする。このことで、特に直線型の分子に対応できなくなることはなく、直線型の分子の場合は、この値を $3N-5$ に変更するだけで、特に取り扱い上変更する点はない。また、 F_{ij} から成る行列 \mathbf{F} の行及び列の数も、 $3N-6$ ということになる。行列とベクトルでの表現も、ここに併記しておく：

$$H = \frac{1}{2} \dot{\mathbf{X}}^T \mathbf{M} \dot{\mathbf{X}} + \frac{1}{2} \mathbf{R}^T \mathbf{F} \mathbf{R}. \quad (26)$$

式 (25) や (26) から規準振動数と規準座標を求める際には、分子全体の並進運動や分子の重心周りの回転運動の自由度を消去して、分子振動の自由度の数からなるハミルトニアンに修正してからそれらを求める。具体的には、まず、式 (25) や (26) の右辺第 1 項におけるカーテシアン変位座標での表現から、分子全体の並進運動と分子の重心周りの回転運動の自由度を消去して、分子内座標での表現にすることをを行う。

分子を構成している原子核の平衡位置が決まると、それらはカーテシアン座標で記述することが可能であり、カーテシアン座標内で分子を固定すれば、分子

を構成している全ての原子核のカーテシアン座標が一意的に決定される。一方、分子内座標は様々に選ぶことが可能であるが、今、ある分子内座標が一つ選ばれたとする（分子内座標の成分数は、 N 個の原子から成る分子では $3N - 6$ 個である）。すると、カーテシアンで表現される変位座標から、分子内変位座標を決定する事が出来るが、その関係を次のように記述する：

$$\mathbf{R} = \mathbf{B}\mathbf{X}. \quad (27)$$

ここに、 \mathbf{B} は、 $(3N - 6)$ 行 $3N$ 列の行列であり、一般に分子振動の \mathbf{B} 行列と呼ばれる。この \mathbf{B} 行列の具体的な作成方法は、本研究ノートを作成する目的の一つでもある部分なので、後に一つの節を用意して示されるが、とりあえずは、 \mathbf{B} 行列が与えられたとして、話しを進めていく。

第 1 番目として、式 (25) や (26) の運動エネルギーを記述した右辺第 1 項を、分子内変位座標 \mathbf{R} で表現する方法を述べていく。まず、カーテシアン変位座標 \mathbf{X} に共役な運動量を \mathbf{p} と記述し、分子内変位座標 \mathbf{R} に共役な運動量を \mathbf{P} と記述することにする。これらの成分は、運動量の定義から、

$$p_i = \frac{\partial T}{\partial \dot{X}_i}, \quad (28)$$

$$P_i = \frac{\partial T}{\partial \dot{R}_i} \quad (29)$$

である。すると、式 (25) や (26) の運動エネルギー T は、次のように表現することができる：

$$T = \frac{1}{2} \mathbf{p}^T \mathbf{M}^{-1} \mathbf{p}. \quad (30)$$

ここで、式 (28)、(29) 及び \mathbf{B} 行列の定義式 (27) より、 p_i は次のように記述することができる：

$$\begin{aligned} p_i &= \sum_{k=1}^{3N-6} \frac{\partial T}{\partial \dot{R}_k} \frac{\partial R_k}{\partial X_i} + \sum_{k=1}^6 \frac{\partial T}{\partial \dot{R}_k^0} \frac{\partial R_k^0}{\partial X_i} \\ &= \sum_{k=1}^{3N-6} P_k B_{ki} + \sum_{k=1}^6 P_k^0 \frac{\partial R_k^0}{\partial X_i}. \end{aligned} \quad (31)$$

ここに、 R_k^0 は分子全体としての並進運動と分子の重心周りの回転運動を表現する座標を意味し、 P_k^0 はそれに共役な運動量を意味している。今、分子全体の並進運動や回転運動の自由度は考えないので、 P_k^0 はゼロと考える。即ち、この P_k^0

(48)

の項をゼロとすることで、分子全体の並進運動や分子の重心周りの回転運動の自由度を消去する。従って、

$$p_i = \sum_{k=1}^{3N-6} P_k B_{ki}, \quad (32)$$

が成立し、これをベクトルで表現すると

$$\mathbf{p} = \mathbf{B}^T \mathbf{P} \quad (33)$$

となる。この式を、式 (30) に代入すると、

$$T = \frac{1}{2} \mathbf{P}^T \mathbf{B} \mathbf{M}^{-1} \mathbf{B}^T \mathbf{P} \quad (34)$$

となる。ここで、この式の $\mathbf{B} \mathbf{M}^{-1} \mathbf{B}^T$ を次のように一つの行列として定義して、この行列のことを分子振動の \mathbf{G} 行列と呼ぶ：

$$\mathbf{G} = \mathbf{B} \mathbf{M}^{-1} \mathbf{B}^T. \quad (35)$$

ここで、分子全体の並進運動と回転運動の自由度を除いたハミルトニアンを記述しておく：

$$H = \frac{1}{2} \mathbf{P}^T \mathbf{G} \mathbf{P} + \frac{1}{2} \mathbf{R}^T \mathbf{F} \mathbf{R}. \quad (36)$$

次に、この右辺第 1 項を、運動量表示から分子内変位座標表示へと変換する手続きを示していく。

今、式 (36) の右辺第 1 項に関して、

$$T = \frac{1}{2} \dot{\mathbf{R}}^T \mathbf{Z} \dot{\mathbf{R}} \quad (37)$$

となるような対称行列 \mathbf{Z} が存在すると仮定する。すると、この式は成分表示で、次のように記述される：

$$T = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-6} \sum_{l=1}^{3N-6} Z_{kl} \dot{R}_k \dot{R}_l. \quad (38)$$

ここで、式 (36) の \mathbf{P} の成分 P_i は、 T を \dot{R}_i で偏微分したものであるから、それを実行する。このとき、式 (38) の右辺を微分する際に、 $k \neq i$ の場合、 $k = i$ 且つ $l \neq i$ の場合、及び $k = i$ 且つ $l = i$ の 3 つの場合に分けて考えると、演算が容易に行える。即ち、 $k \neq i$ の場合には、 \dot{R}_l に関して l の和を行う中で、 $l = i$ の項

(49)

以外は $Z_{kl} \dot{R}_k \dot{R}_l$ は \dot{R}_i を含まないのでゼロになるから、 $Z_{ki} \dot{R}_k \dot{R}_i$ を \dot{R}_i で微分して $Z_{ki} \dot{R}_k$ となる。また、 $k=i$ 且つ $l \neq i$ の場合、 \dot{R}_l に関して l の和を行う中で、 $Z_{kl} \dot{R}_l$ は、 \dot{R}_i を含まないので、 $Z_{il} \dot{R}_i \dot{R}_l$ を \dot{R}_i で微分して $Z_{il} \dot{R}_l$ となる。残りは、 $k=i$ 且つ $l=i$ なので、 $Z_{ii} \dot{R}_i^2$ を \dot{R}_i で微分すればよい。従って、次のような演算が成立する：

$$\begin{aligned}
(\mathbf{P})_i &= \frac{\partial T}{\partial \dot{R}_i} \\
&= \frac{1}{2} \sum_{k \neq i}^{3N-6} Z_{ki} \dot{R}_k + \frac{1}{2} \sum_{l \neq i}^{3N-6} Z_{il} \dot{R}_l + Z_{ii} \dot{R}_i \\
&= \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-6} Z_{ki} \dot{R}_k + \frac{1}{2} \sum_{l=1}^{3N-6} Z_{il} \dot{R}_l.
\end{aligned} \tag{39}$$

ここで、 \mathbf{Z} が対称行列であることを考慮すれば、

$$\begin{aligned}
(\mathbf{P})_i &= \frac{\partial T}{\partial \dot{R}_i} = \sum_{k=1}^{3N-6} Z_{ik} \dot{R}_k \\
&= (\mathbf{Z} \dot{\mathbf{R}})_i
\end{aligned} \tag{40}$$

であることがわかるので、行列の形式で記述すれば、

$$\mathbf{P} = \mathbf{Z} \dot{\mathbf{R}}, \quad \mathbf{P}^T = \dot{\mathbf{R}}^T \mathbf{Z} \tag{41}$$

となる。この式を、式(36)の右辺第1項に代入すれば、分子振動のハミルトニアンは次のように分子内変位座標表示で表現することができる：

$$H = \frac{1}{2} \dot{\mathbf{R}}^T \mathbf{Z} \mathbf{G} \mathbf{Z} \dot{\mathbf{R}} + \frac{1}{2} \mathbf{R}^T \mathbf{F} \mathbf{R}. \tag{42}$$

ここで、この式の右辺第1項と式(37)を比較すれば、

$$\mathbf{Z} \mathbf{G} = \mathbf{G} \mathbf{Z} = \mathbf{E} \tag{43}$$

が成立するので、

$$\mathbf{Z} = \mathbf{G}^{-1} \tag{44}$$

が成立していることがわかる。 \mathbf{G} 行列は対称行列であり、対称行列の逆行列は対称行列であるから、 \mathbf{G}^{-1} は対称行列である。当初、式(37)においてその存在

(50)

を仮定した \mathbf{Z} 行列を \mathbf{G}^{-1} とすれば、何ら矛盾は生じない。従って、分子振動のハミルトニアンである式 (42) は、次のように記述することができる：

$$H = \frac{1}{2} \dot{\mathbf{R}}^T \mathbf{G}^{-1} \dot{\mathbf{R}} + \frac{1}{2} \mathbf{R}^T \mathbf{F} \mathbf{R}. \quad (45)$$

分子内変位座標によって規準振動解析を行う際には、このハミルトニアンを出発点にすればよい。

2.3. ポテンシャルエネルギーが分子内座標で与えられる場合

ポテンシャルエネルギーが分子内座標で与えられ、分子内変位座標によって規準振動解析を行う場合、前項の最後の式 (45) が出発点である。但し、右辺第 1 項の行列 \mathbf{G}^{-1} は、まず、分子振動の \mathbf{B} 行列を作って、そこから \mathbf{G} 行列を、次の定義式

$$\mathbf{G} = \mathbf{B} \mathbf{M}^{-1} \mathbf{B}^T. \quad (46)$$

から作って、その逆行列を求めておく必要がある。

出発点である分子振動のハミルトニアンである式 (45) から、規準振動数と規準座標を求めるには、第 1 番目の変換として、この行列 \mathbf{G}^{-1} を対角化することを行う。ここで、行列 \mathbf{G}^{-1} を対角化するための直交行列を \mathbf{u}_1 とすると、次に示す関係式が得られる：

$$\boldsymbol{\tau}_1 = \mathbf{u}_1^T \mathbf{G}^{-1} \mathbf{u}_1. \quad (47)$$

ここに、 $\boldsymbol{\tau}_1$ は、対角行列である。分子内変位座標 \mathbf{R} は、

$$\mathbf{R} = \mathbf{u}_1 \mathbf{r}_1 \quad (48)$$

という変数変換が行われることになり、分子振動のハミルトニアンである式 (45) は、次のようになる：

$$H = \frac{1}{2} \dot{\mathbf{r}}_1^T \boldsymbol{\tau}_1 \dot{\mathbf{r}}_1 + \frac{1}{2} \mathbf{r}_1^T \mathbf{u}_1^T \mathbf{F} \mathbf{u}_1 \mathbf{r}_1. \quad (49)$$

なお、この式の右辺第 2 項に現れる、 $\mathbf{u}_1^T \mathbf{F} \mathbf{u}_1$ は、 \mathbf{F} 行列が対称行列なので、対称行列である。

第 2 番目の変換として、対角行列 $\boldsymbol{\tau}_1$ の i 番目の対角成分が $\tau_i^{-\frac{1}{2}}$ である対角行列 $\boldsymbol{\tau}_1^{-\frac{1}{2}}$ を利用して、 \mathbf{r}_1 のスケールを変換することを行う。具体的には、次のような変換を行う：

$$\mathbf{r}_1 = \boldsymbol{\tau}_1^{-\frac{1}{2}} \mathbf{r}_2 \quad (50)$$

(51)

すると、式(49)は、次のようになる：

$$H = \frac{1}{2} \dot{\mathbf{r}}_2^T \dot{\mathbf{r}}_2 + \frac{1}{2} \mathbf{r}_2^T \boldsymbol{\tau}_1^{-\frac{1}{2}} \mathbf{u}_1^T \mathbf{F} \mathbf{u}_1 \boldsymbol{\tau}_1^{-\frac{1}{2}} \mathbf{r}_2. \quad (51)$$

なお、この式の右辺第2項の行列 $\boldsymbol{\tau}_1^{-\frac{1}{2}} \mathbf{u}_1^T \mathbf{F} \mathbf{u}_1 \boldsymbol{\tau}_1^{-\frac{1}{2}}$ は、式(8)と同様な確認方法によって、対称行列であることがわかる。

第3番目の変換として、式(51)の行列 $\boldsymbol{\tau}_1^{-\frac{1}{2}} \mathbf{u}_1^T \mathbf{F} \mathbf{u}_1 \boldsymbol{\tau}_1^{-\frac{1}{2}}$ の対角化を行う。即ち、

$$\boldsymbol{\Lambda} = \mathbf{u}_2^T \boldsymbol{\tau}_1^{-\frac{1}{2}} \mathbf{u}_1^T \mathbf{F} \mathbf{u}_1 \boldsymbol{\tau}_1^{-\frac{1}{2}} \mathbf{u}_2 \quad (52)$$

という関係式を満足する直交行列 \mathbf{u}_2 と対角行列 $\boldsymbol{\Lambda}$ が存在するので、この \mathbf{u}_2 と $\boldsymbol{\Lambda}$ を求めるのである。この結果、式(51)の分子振動のハミルトニアンは、

$$\mathbf{r}_2 = \mathbf{u}_2 \mathbf{Q} \quad (53)$$

という直交変換によって次のように表される：

$$H = \frac{1}{2} \dot{\mathbf{Q}}^T \dot{\mathbf{Q}} + \frac{1}{2} \mathbf{Q}^T \boldsymbol{\Lambda} \mathbf{Q}. \quad (54)$$

この式は、カーテシアン変位座標の下での規準振動数と規準座標を求めた式(11)と全く同様の式であるが、次元の数が $3N - 6$ であることが異なる。なお、規準振動数は、 $\boldsymbol{\Lambda}$ の対角要素の平方根であることは、式(11)～(16)で議論したことからわかる。

以上で、ポテンシャルエネルギーが分子内座標で与えられ、分子内変位座標によって規準振動解析を行う方法は記述されたが、次に、注意点を述べておく。分子振動のハミルトニアンは、式(45)及び(54)より、

$$T = \frac{1}{2} \dot{\mathbf{R}}^T \mathbf{G}^{-1} \dot{\mathbf{R}} = \frac{1}{2} \dot{\mathbf{Q}}^T \dot{\mathbf{Q}}, \quad (55)$$

$$V = \frac{1}{2} \mathbf{R}^T \mathbf{F} \mathbf{R} = \frac{1}{2} \mathbf{Q}^T \boldsymbol{\Lambda} \mathbf{Q} \quad (56)$$

であるので、

$$\mathbf{R} = \mathbf{L}_R \mathbf{Q} \quad (57)$$

という変換行列 \mathbf{L}_R で、内部変位座標と規準座標が結ばれていることになる。式(57)を、式(55)及び(56)に代入すると、

$$T = \frac{1}{2} \dot{\mathbf{Q}}^T (\mathbf{L}_R)^T \mathbf{G}^{-1} \mathbf{L}_R \dot{\mathbf{Q}} = \frac{1}{2} \dot{\mathbf{Q}}^T \dot{\mathbf{Q}}, \quad (58)$$

$$V = \frac{1}{2} \dot{\mathbf{Q}}^T (\mathbf{L}_R)^T \mathbf{F} \mathbf{L}_R \dot{\mathbf{Q}} = \frac{1}{2} \mathbf{Q}^T \boldsymbol{\Lambda} \mathbf{Q} \quad (59)$$

(52)

となり、即ち次の関係式が成立していることがわかる：

$$(\mathbf{L}_R)^T \mathbf{G}^{-1} \mathbf{L}_R = \mathbf{E}, \quad (\mathbf{L}_R)^T \mathbf{F} \mathbf{L}_R = \mathbf{\Lambda}. \quad (60)$$

この第1式から、

$$(\mathbf{L}_R)^{-1} \mathbf{G} ((\mathbf{L}_R)^T)^{-1} = \mathbf{E} \quad (61)$$

であることがわかるので、これを式(60)の第2式の左側から作用させると次のような式が成立することがわかる：

$$(\mathbf{L}_R)^{-1} \mathbf{G} \mathbf{F} \mathbf{L}_R = \mathbf{\Lambda}. \quad (62)$$

この式から、行列 $\mathbf{G} \mathbf{F}$ を対角化することによって、 $\mathbf{\Lambda}$ と \mathbf{L}_R が求まり、即ち規準振動数と規準座標が与えられることがわかる。

但し、ここで注意しておかなければならないことは、行列 $\mathbf{G} \mathbf{F}$ が対称行列ではないことである。計算機上のライブラリには、行列を対角化するプログラムが多数用意されているが、対称行列のみを対角化するサブルーチンをこの計算に使用してはいけない。

式(48)、(50)、及び(53)より、

$$\mathbf{R} = \mathbf{u}_1 \tau_1^{-\frac{1}{2}} \mathbf{u}_2 \mathbf{Q}, \quad \mathbf{Q} = (\mathbf{u}_2)^T \tau_1^{\frac{1}{2}} (\mathbf{u}_1)^T \mathbf{R} \quad (63)$$

が成立するので、式(57)と比較すると、 \mathbf{L}_R は、

$$\mathbf{L}_R = \mathbf{u}_1 \tau_1^{-\frac{1}{2}} \mathbf{u}_2, \quad (\mathbf{L}_R)^{-1} = (\mathbf{u}_2)^T \tau_1^{\frac{1}{2}} (\mathbf{u}_1)^T \quad (64)$$

を満たしていることがわかる。但し、式(62)を満足する \mathbf{L}_R は、これが唯一の解ではない。 \mathbf{L}_R は、 $\mathbf{G} \mathbf{F}$ の固有ベクトルからなる行列であり、各固有ベクトルのスケールを変えても、式(62)を満足する。なお、この式(64)は、 $\mathbf{G} \mathbf{F}$ を対角化して規準振動と規準座標を求める際に、正しい計算を行っているか否かの確認に使えることを指摘しておく。

この項の最後に、ポテンシャルエネルギーが内部座標で与えられる場合の計算手順をまとめておく。

[方法1]

- 1) 着目する分子を構成する原子に通し番号を付け、 \mathbf{M} 行列を作成し、その逆行列である \mathbf{M}^{-1} 行列を求める。

- 2) 分子振動の \mathbf{B} 行列を作成する。
- 3) \mathbf{M}^{-1} 行列と \mathbf{B} 行列から、分子振動の \mathbf{G} 行列を作成し、更にその逆行列 \mathbf{G}^{-1} を求める。
- 4) 行列 \mathbf{F} を用意する。
- 5) 行列 \mathbf{G}^{-1} を対角化し、行列 $\boldsymbol{\tau}_1$ を作る。また、その計算で出力される固有ベクトルから直交行列 \mathbf{u}_1 を求める。
- 6) 行列 $(\boldsymbol{\tau}_1)^{-\frac{1}{2}}$ を作り、更に、行列 $\boldsymbol{\tau}_1^{-\frac{1}{2}} \mathbf{u}_1^T \mathbf{F} \mathbf{u}_1 \boldsymbol{\tau}_1^{-\frac{1}{2}}$ を作って、その行列の対角化を行う。また、その計算で出力される固有ベクトルから直交行列 \mathbf{u}_2 を求める。
- 7) 6) の対角化によって求められた $\boldsymbol{\Lambda}$ の対角成分の平方根をとって規準振動数 $\{\omega_i\}$ を求める。波数表示は $\omega_i/(2\pi c)$ で求める。
- 8) $\mathbf{Q} = (\mathbf{u}_2)^T \boldsymbol{\tau}_1^{\frac{1}{2}} (\mathbf{u}_1)^T \mathbf{R}$ の関係から規準座標を求める。

[方法 2]

- 1) 着目する分子を構成する原子に通し番号を付け、 \mathbf{M} 行列を作成し、その逆行列である \mathbf{M}^{-1} 行列を求める。
- 2) 分子振動の \mathbf{B} 行列を作成する。
- 3) \mathbf{M}^{-1} 行列と \mathbf{B} 行列から、分子振動の \mathbf{G} 行列を作成する。
- 4) 行列 \mathbf{F} を用意する。
- 5) 行列 \mathbf{GF} を対角化する。但し、対角化の際に、行列 \mathbf{GF} が対称行列でないことに注意すること。
- 6) 5) の対角化によって求められた $\boldsymbol{\Lambda}$ の対角成分の平方根をとって規準振動数 $\{\omega_i\}$ を求める。波数表示は $\omega_i/(2\pi c)$ で求める。
- 7) 5) の対角化によって求められた \mathbf{L}_R より、その逆行列 $(\mathbf{L}_R)^{-1}$ を求め、 $\mathbf{Q} = (\mathbf{L}_R)^{-1} \mathbf{R}$ の関係から規準座標を求める。

3. 分子振動の B 行列のプログラミング

ポテンシャルエネルギーが分子内座標で与えられ、分子内変位座標によって規準振動解析を行う場合、カーテシアン変位座標と分子内変位座標との変換行列である B 行列を用意する必要がある。この節では、筆者が独自に作成しようと考えている分子振動の B 行列の作り方を記述する。この B 行列作成プログラムの大きな特徴は、分子内変位座標として、結合距離、結合角、2面角の3種類の分子内座標に着目し、それらで分子内座標を表現する点である。しかし、現在までのところ、結合距離と結合角に関する具体的なプログラムは完成しているが、2面角までを考慮したプログラムは作成途上である。即ち、現段階では、水分子や二酸化硫黄のような分子に対しては完全に適応できるレベルであり、また、それ以上大きな一般的な分子に関しては、結合距離と結合角に関する振動だけを考慮した取り扱いをする場合に利用可能と言える。第1節「はじめに」で述べたように、本研究ノートをまとめることにより、筆者自身の頭の中を改めて整理して、一般の分子に対する B 行列のプログラムを完成させることが目的でもあるので、今後のためになることも勘案して、これまでに完成しているプログラムに関して詳しい導出がわかるように説明していく。

3.1. 分子構造データファイルの用意

分子の規準振動解析を行う際には、分子の構造に関する情報部分と、分子のポテンシャルに関する情報部分とに分けて考えていくことが、一つの有効な整理方法である。この整理方法によれば、分子振動の B 行列は、分子の構造に関する情報部分に相当する。分子のポテンシャルに関しては一切情報がなくても完成させることができる部分である。

B 行列作成を行うために、まず行わなければならないことは、着目している分子の電子基底状態或いは電子励起状態などにおける構造の情報を得ることである。経験的な原子間の結合距離などから分子構造を決めて、それを初期条件として分子軌道法によってエネルギー安定構造を求めることが一般的に行われている方法である。実験から分子構造がわかっているときには、それを初期構造として分子軌道法によってエネルギー安定構造へと若干の修正を行う場合もある。いずれにしても、分子のエネルギーが極小値をとるような分子構造（分子を構成する各原子核の平衡位置から成る構造）に対して規準振動解析は行われる（特別な場合として、遷移状態も考えられるが）。

第1番目に、分子の構造がわかったら、その分子を構成している全ての原子に

対して、通し番号を付ける。この通し番号の付け方は、自分で好きなように決めて良いが、共有結合をしている原子間に対しては、なるべく番号が続くように設定した方がわかりやすい。特に、最初の4つの番号付けに関しては、共有結合の連続となるように決めた方がよいであろう。

第2番目に、カーテシアン座標の中に、着目する分子を配置し、 N 個から成る全ての原子核の平衡位置をカーテシアン座標で決定する。ここで注意をしておきたいのは、規準振動数を求める際にヘシアン行列も利用することがあるが、ヘシアン行列はカーテシアン座標での分子の配置の仕方によって、その値が変わるという点である。従って、Gaussianなどで、分子の構造を決定し、そのアウトプットからヘシアン行列を利用する場合には、カーテシアン座標に分子を配置する際に、ヘシアン行列が求められた座標通りに分子を配置しておかなくてはならない。

第3番目に、着目する分子に対する分子内座標を決定することである。分子内座標は、分子の振動の自由度を表現できるのであれば、様々な変数を選ぶことが可能である。しかし、本プログラムでは、結合距離、結合角、2面角を変数とするような分子内座標を選ぶことを強制する。このように、分子を構成する原子に通し番号を付け、分子内座標を3種類の変数に限定しても、分子内座標はなお、1通りには決まらない。例えば、結合距離は i 番目の原子と j 番目の原子の距離なので、 i 番目の原子が複数と共有結合していれば、 j 番目が複数存在することになり、座標成分の順序が決まらない。また、結合角や2面角の場合も複数の原子で決定される量であり、様々な定義が可能であるが、結合角であれば3つの原子の順列を、2面角であれば4つの原子の順列を一通りに決定しなければならない。そこで、図1のI, NA(I), NB(I), NC(I)で示したような結合情報を与える。このように決めることによって、唯一つの分子内座標が決定される。

ここで、図1に関して説明をしておく。いちばん左の列は、分子を構成している原子に対して付けた通し番号である。2番目の列は、その原子名である。Iと記述された列は、着目している原子の番号であり、結合距離の値は、原子の通し番号IとNA(I)の列に示されている通し番号の原子との間の結合距離を表す。例えば、2番目の原子は、1番目の原子との間における結合距離が1.76オングストロームであることを意味している。同様に、例えば、5番目の原子は、3番目の原子との間における結合距離が1.1オングストロームであることを意味してい

(56)

| 通し番号 | 原子名 | 結合距離 | 結合角 | 2面角 | 1 | NA(I) | NB(I) | NC(I) |
|------|-----|--------|-----|------|---|-------|-------|-------|
| 1 | Cl | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 2 | C | 1.76 | 0 | 0 | 2 | 1 | 0 | 0 |
| 3 | C | 1.4938 | 120 | 0 | 3 | 2 | 1 | 0 |
| 4 | H | 1.1 | 120 | -160 | 4 | 3 | 2 | 1 |
| 5 | H | 1.1 | 120 | 20 | 5 | 3 | 2 | 1 |
| 6 | H | 1.1 | 120 | 20 | 6 | 2 | 3 | 4 |

図 1：分子内座標の選び方

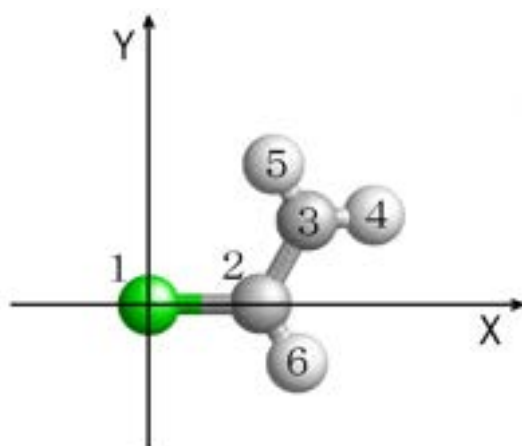


図 2：分子内座標で記述する際の原子の通し番号とその配置。図 1 の分子内座標のデータを基に作成してある。

る。また、1番目の原子は、図2のように原点に配置され、2番目の原子はX軸上に配置され、3番目の原子は第1象限上に配置されていると考えるとわかりやすいので、それを利用する。1番目の原子は常に原点に配置すると考えれば、結合情報は入らない。結合情報の入らないところは、ゼロの数値が入っている。2番目の原子は、常にX軸上に配置されるから、NA(I)にだけ、結合情報が入る。3番目の原子は、常に第1象限に配置されるから、2番目の原子からの結合距離の情報と、2を中心として、1, 2, 3で決まる結合角の2つの情報が入る。図1における結合角の値は、NA(I)の番号の原子を中心として、I, NA(I), NB(I)で決まる結合角を示している。

4番目以降の原子は、あらかじめ配置の指定はないので、結合距離、結合角に加えて、2面角の情報が必要である。図1において、4番目の原子以降、NC(I)にゼロ以外の値が入っているが、2面角を指定するには、結合角を示すのに関与していた原子にもう一つの原子の情報が必要である。即ち、NC(I), NB(I), NA(I)で決まる平面と、NB(I), NA(I), Iで決まる平面とのなす角度が2面角である。図3は、この関係をわかりやすく説明するために描かれている。4番目の原子の位置を示すには、3番目からの結合距離、3を中心とした2, 3, 4で決まる結合角と、図3において ϕ で示した角度が必要となる。図3における原子の番号1, 2, 3, 4は、図1の中では、それぞれ、NC(I), NB(I), NA(I), Iに対応している。 ϕ の値は、4番目(I番目)の原子から、1番目(NC(I)番目)の原子を見たときに、反時計回りを正の方向とする、と約束する。また、一般に ϕ の値は、 $-\pi$ [rad] から π [rad] の値の範囲とする。

ここで、注意点を挙げておきたい。もう一度図1を見て欲しい。第1番目の原子を原点に配置し、2番目の原子をX軸上に配置し、3番目の原子を第1象限に配置している。このように、分子をカーテシアン座標に固定すると、今般のプログラミングで採用した、結合距離、結合角、2面角という3種類の内部座標で分子の構造を表現したとき、分子の運動の自由度の数が $3N - 6$ 個であることが明確にわかる。別の表現をすれば、今般採用した分子内座標による運動の自由度の数を考えるには、1番目の原子を原点に配置し、2番目の原子をX軸上に配置し、3番目の原子を第1象限に配置するとわかりやすく、このように分子を配置することによって、運動の自由度が6少なくなったことが理解しやすい。但し、このように表現したことで、分子内座標において、分子を座標のどこかに固定しているという訳では決してない。分子内座標では、分子全体が空間のどこに存在

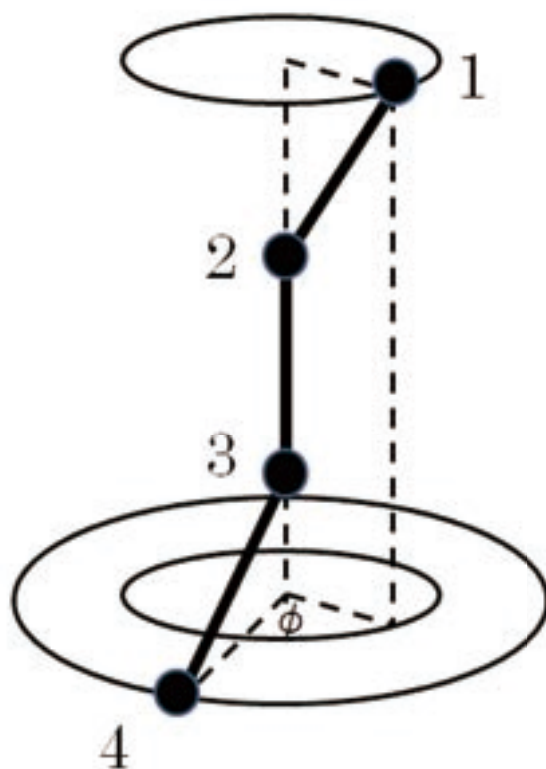


図 3：2 面角の説明のための図

しているのかの情報は全くない。

3.2. 分子内変位座標とカーテシアン変位座標の成分の順番の付け方

既に、分子内変位座標を利用した規準振動数と規準座標の求め方を記述したが、そこでは、分子振動の \mathbf{B} 行列が求められたことを前提としたものであった。従って、 \mathbf{B} 行列が作成できないと、分子内変位座標を利用して、規準振動数や規準座標を具体的に算出することに至らない。そこで、具体的に \mathbf{B} 行列の作成方法を記述していく。筆者による今般の方法では、結合距離、結合角、及び 2 面角の 3 種類の分子内座標を利用する方法が選択される。前項で、分子を構成する原子に通し番号を付け、それらに関する分子内座標と結合情報からなるファイルが用意された。ここではまず、分子内変位座標の成分に対して順番を付けることから始める。

図 1 を再度参照してほしい。分子内変位座標の成分の順番は、図 1 で付けた通し番号の $N - 1$ 個ある結合距離の変位 $\{\Delta l_i\}$ を、通し番号順に、まず並べていく。次いで、 $N - 2$ 個ある結合角の変位 $\{\Delta\theta_i\}$ を、 N 番目から $2N - 3$ 番目に、通し番号の順に並べる。最後に、 $N - 3$ 個ある 2 面角の変位 $\{\Delta\phi_i\}$ を、 $2N - 2$ 番目から $3N - 6$ 番目に、通し番号の順に並べる。カーテシアン変位座標を通し番号の順に、 $(X_1, Y_1, Z_1, X_2, Y_2, Z_2, \dots, X_N, Y_N, Z_N)$ という順番に並べると、

$$\begin{pmatrix} \Delta l_1 \\ \Delta l_2 \\ \Delta l_3 \\ \vdots \\ \vdots \\ \Delta l_{N-1} \\ \Delta\theta_1 \\ \Delta\theta_2 \\ \vdots \\ \vdots \\ \Delta\theta_{N-2} \\ \Delta\phi_1 \\ \Delta\phi_2 \\ \vdots \\ \vdots \\ \Delta\phi_{N-3} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} B_{11} & B_{12} & B_{13} & \cdots & B_{1j} & \cdots & B_{1,3N} \\ B_{21} & B_{22} & B_{23} & \cdots & B_{2j} & \cdots & B_{2,3N} \\ B_{31} & B_{32} & B_{33} & \cdots & B_{3j} & \cdots & B_{3,3N} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \cdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \cdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ B_{N-1,1} & B_{N-1,2} & B_{N-1,3} & \cdots & B_{N-1,j} & \cdots & B_{N-1,3N} \\ B_{N,1} & B_{N,2} & B_{N,3} & \cdots & B_{N,j} & \cdots & B_{N,3N} \\ B_{N+1,1} & B_{N+1,2} & B_{N+1,3} & \cdots & B_{N+1,j} & \cdots & B_{N+1,3N} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \cdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \cdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ B_{2N-3,1} & B_{2N-3,2} & B_{2N-3,3} & \cdots & B_{2N-3,j} & \cdots & B_{2N-3,3N} \\ B_{2N-2,1} & B_{2N-2,2} & B_{2N-2,3} & \cdots & B_{2N-2,j} & \cdots & B_{2N-2,3N} \\ B_{2N-1,1} & B_{2N-1,2} & B_{2N-1,3} & \cdots & B_{2N-1,j} & \cdots & B_{2N-1,3N} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \cdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \cdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ B_{3N-6,1} & B_{3N-6,2} & B_{3N-6,3} & \cdots & B_{3N-6,j} & \cdots & B_{3N-6,3N} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X_1 \\ Y_1 \\ Z_1 \\ X_2 \\ Y_2 \\ Z_2 \\ X_3 \\ Y_3 \\ Z_3 \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \\ X_N \\ Y_N \\ Z_N \end{pmatrix} \quad (65)$$

という関係式が成立する。

3.3. カーテシアン変位座標から結合距離変化の座標への変換

この項では、カーテシアン変位座標から結合距離変化の座標への変換に係わる \mathbf{B} 行列の成分の作成方法を示す。この作成を行う際に、有名な方法として、所謂 Wilson の「 S ベクトル」の方法が知られている [10, 11]。しかし、本研究ノートでは、特に「 S ベクトル」の方法を利用する必要性はないので、敢えて触れるこ

(60)

となどせずに、分子の幾何学的な関係から \mathbf{B} 行列の成分となる表式を与える。

図 1 の関係から分かる通り、分子の伸縮振動（結合距離変化）は、着目している I 番目の原子と、 $NA(I)$ 番目の原子間で生じるので、その 2 つの原子に限定して考えればよい。図 4 を見て欲しい。まず、 $NA(I)$ 番目の原子から I 番目の原子

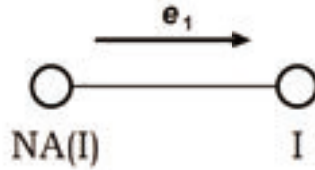


図 4：結合距離変化とカーテシアン変位座標との変換を説明するために使用される図。 \mathbf{e}_1 は、 $NA(I)$ から I 方向の単位ベクトル。

への方向の単位ベクトルを \mathbf{e}_1 と定義する。番号付けのとき、 $NA(I)$ の方が I よりも先に定義されるので、 $NA(I) < I$ である。ここで、 \mathbf{e} に 1 という添え字を付けたが、これは考慮する単位ベクトルの数が結合距離の変位とカーテシアン変位座標の変換においては 1 種類であることを意味して付けているのであり、1 つだけという意味ではなく、この \mathbf{e}_1 は結合距離の数 $(N - 1)$ 個存在する。この $NA(I)$ 番目の原子と I 番目原子との結合距離変化を Δl_i とすると、 \mathbf{B} 行列の i 行に関する成分に限定され、関係するカーテシアン変位座標の成分は、 $3 \times NA(I) - 2$ 、 $3 \times NA(I) - 1$ 、 $3 \times NA(I)$ 番目と、 $3 \times I - 2$ 、 $3 \times I - 1$ 、 $3 \times I$ 番目の 6 つの成分となる。従って、結合距離変化に関する \mathbf{B} 行列の $(i, 3 \times NA(I) - 2)$ 、 $(i, 3 \times NA(I) - 1)$ 、 $(i, 3 \times NA(I))$ 、 $(i, 3 \times I - 2)$ 、 $(i, 3 \times I - 1)$ 、 $(i, 3 \times I)$ 成分に適する値を代入すればよい。

次に、具体的にどのような値を代入するかということであるが、結合距離変化 l_i は、カーテシアン変位座標 \mathbf{X}_I と $\mathbf{X}_{NA(I)}$ によって

$$\Delta l_i = (\mathbf{X}_I - \mathbf{X}_{NA(I)}) \cdot \mathbf{e}_1 \quad (66)$$

という関係があるので、

$$\Delta l_i = -\mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{X}_{NA(I)} + \mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{X}_I \quad (67)$$

と式 (65) の計算の仕方に従って表現し直すことができる。従って、 $(\mathbf{e}_1)_x$ などを \mathbf{e}_1 の x 成分などという意味として、 $(-\mathbf{e}_1)_x$ 、 $(-\mathbf{e}_1)_y$ 、 $(-\mathbf{e}_1)_z$ を、 \mathbf{B} 行列の $(i, 3 \times \text{NA}(\text{I}) - 2)$ 、 $(i, 3 \times \text{NA}(\text{I}) - 1)$ 、 $(i, 3 \times \text{NA}(\text{I}))$ 成分に代入し、 $(\mathbf{e}_1)_x$ 、 $(\mathbf{e}_1)_y$ 、 $(\mathbf{e}_1)_z$ を、 \mathbf{B} 行列の $(i, 3 \times \text{I} - 2)$ 、 $(i, 3 \times \text{I} - 1)$ 、 $(i, 3 \times \text{I})$ 成分に代入すればよい。これにより、結合距離変化 Δl_i の i に対して、1 から $N - 1$ までこの操作が行われ、 \mathbf{B} 行列の 1 行目から $N - 1$ 行目まで具体的な値が代入される。

3.4. カートesian変位座標から結合角変化の座標への変換

この項では、カートesian変位座標から結合角変化の座標への変換に係わる \mathbf{B} 行列の成分の作成方法を示す。結合角の総数は、 $N - 2$ 個であるから、対称となる \mathbf{B} 行列の行は、 N 行から $2N - 3$ 行までである。

図 1 の関係から分かる通り、分子の結合角変化は、今 I 番目の原子に着目している場合、 I 番目の原子、 $\text{NA}(\text{I})$ 番目の原子、及び $\text{NB}(\text{I})$ 番目の原子に限定して考えればよい。図 5 を見て欲しい。図 5 の左側の図は、結合角の変位を考える

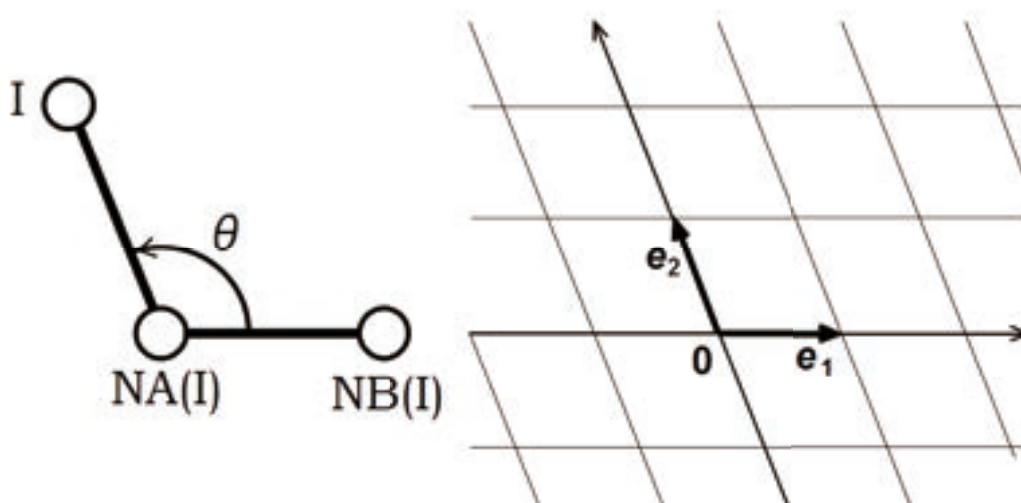


図 5：結合角変化とカートesian変位座標との変換の際に考える座標の説明

際に必要となる原子を表したものである。通し番号の順番は、 $\text{NB}(\text{I})$ 、 $\text{NA}(\text{I})$ 、 I の順番であるので、 $\text{NB}(\text{I}) < \text{NA}(\text{I}) < \text{I}$ である。また、平衡位置における結合角の値を θ と記述してある。ここで、 $\text{NA}(\text{I})$ から $\text{NB}(\text{I})$ へ方向の単位ベクトルを \mathbf{e}_1 とし、 $\text{NA}(\text{I})$ から I へ方向の単位ベクトルを \mathbf{e}_2 とする。そして、 $\text{NB}(\text{I})$ 、 $\text{NA}(\text{I})$ 、 I で作られる平面を記述される際に、直交座標でなく、 \mathbf{e}_1 と \mathbf{e}_2 で記述

(62)

する座標系を考える。図5の右側の図は、その様子を示している。即ち、NB(I)、NA(I)、Iで作られる平面上のベクトル \mathbf{A} は、 a 、 b を定数の係数として、

$$\mathbf{A} = a \mathbf{e}_1 + b \mathbf{e}_2 \quad (68)$$

のように \mathbf{e}_1 と \mathbf{e}_2 の一次結合として表現されることを想定する。

次に、結合角の変位を表現することを考えていく。図6を見て欲しい。ここで

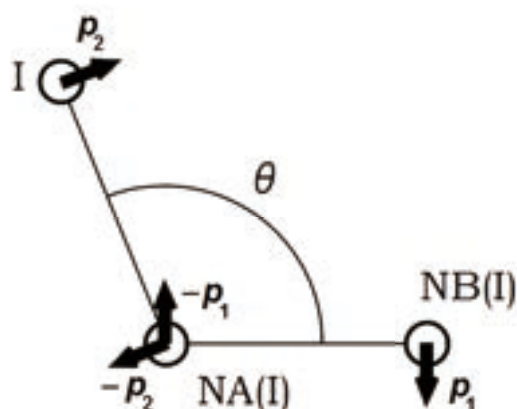


図6：結合角の変位を表現するために定義する単位ベクトルの説明

は、 \mathbf{e}_1 と \mathbf{e}_2 に垂直な単位ベクトルを定義する。垂直の方向は、図に示したとおり、 \mathbf{e}_1 と \mathbf{e}_2 に対して、それぞれ -90 度回転したものとして、 \mathbf{p}_1 と \mathbf{p}_2 を定義する（回転の方向は、別に 90 度でも良いが、一度定義したら、それを変更することは許されない。本研究ノートでは、図のように -90 度回転したものとして定義する）。

ここで、結合角の変位を表現するために、簡単な扇形における変数関係を確認しておきたい。図7はそれを示している。図7に示したような扇形では、中心角 θ は、弧の長さを半径で割った値として定義される。半径が一定であれば、中心角の微小変位 $\Delta\theta$ は、弧の長さの微小変位を半径で割った値である。この関係を図5や図6で示した分子の結合角の変位を記述するために利用する。即ち、図6において、I番目の原子とNA(I)番目の原子を固定した状況でNB(I)番目の原子を変位させた場合、NB(I)番目の原子の変位を $\mathbf{X}_{\text{NB(I)}}$ と記述し、NA(I)番目とNB(I)番目の原子間距離を $L_{\text{NA(I),NB(I)}}$ と記述すると、結合角の変位は、

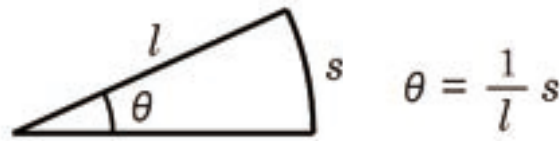


図 7：結合角の変位を表現するため、扇形における変数関係の確認のための図

$\mathbf{X}_{\text{NB(I)}} \cdot \mathbf{p}_1 / L_{\text{NA(I),NB(I)}}$ である。

しかし、実際の分子では NA(I) 番目の原子も変位をしているので、この値だけで結合角の変位という訳にはいかない。NA(I) 番目の原子の変位を $\mathbf{X}_{\text{NA(I)}}$ と記述すると、 $\mathbf{X}_{\text{NA(I)}} \cdot (-\mathbf{p}_1)$ の変位を $L_{\text{NA(I),NB(I)}}$ で割った値だけ結合角は更に増大する。また、NB(I) 番目の原子と NA(I) 番目の原子を固定した状況で I 番目の原子を変位させた場合から出発すると、同様の議論が成立し、更に結合角は増大する。以上から、図 6 において、結合角の変位を $\Delta\theta$ とすると、

$$\begin{aligned} \Delta\theta &= \frac{\mathbf{X}_{\text{NB(I)}} \cdot \mathbf{p}_1}{L_{\text{NA(I),NB(I)}}} + \frac{\mathbf{X}_{\text{NA(I)}} \cdot (-\mathbf{p}_1)}{L_{\text{NA(I),NB(I)}}} \\ &+ \frac{\mathbf{X}_{\text{I}} \cdot (-\mathbf{p}_2)}{L_{\text{NA(I),I}}} + \frac{\mathbf{X}_{\text{NA(I)}} \cdot \mathbf{p}_2}{L_{\text{NA(I),I}}} \end{aligned} \quad (69)$$

が成立していることがわかる。この式を、式 (65) の計算の仕方に従って整理し直すと、次のようになる：

$$\begin{aligned} \Delta\theta &= \frac{\mathbf{p}_1}{L_{\text{NA(I),NB(I)}}} \cdot \mathbf{X}_{\text{NB(I)}} \\ &+ \left(\frac{(-\mathbf{p}_1)}{L_{\text{NA(I),NB(I)}}} + \frac{\mathbf{p}_2}{L_{\text{NA(I),I}}} \right) \cdot \mathbf{X}_{\text{NA(I)}} \\ &+ \frac{(-\mathbf{p}_2)}{L_{\text{NA(I),I}}} \cdot \mathbf{X}_{\text{I}}. \end{aligned} \quad (70)$$

これで、 \mathbf{B} 行列の成分に代入する形式は定まったが、まだ具体的に値がわかった訳ではない。 $L_{\text{NA(I),I}}$ 、 $L_{\text{NA(I),NB(I)}}$ の値は平衡位置から簡単に求められるが、 \mathbf{p}_1 と \mathbf{p}_2 の値を求める方法はまだ分かっていない。これらの値は、式 (68) で示したように、 \mathbf{e}_1 と \mathbf{e}_2 の一次結合として表現すれば、具体的な値として \mathbf{B} 行列の成分に代入することができるようになる。

(64)

そこで次に、 \mathbf{p}_1 と \mathbf{p}_2 を \mathbf{e}_1 と \mathbf{e}_2 で表現することを行う。このとき、例えば、 \mathbf{p}_1 が \mathbf{e}_1 に垂直であるから、 \mathbf{p}_1 には \mathbf{e}_1 の成分はない等と考えてはいけない。これが正しいのは、 \mathbf{e}_1 と \mathbf{e}_2 との関係があくまでも垂直な場合に限る。今、 \mathbf{e}_1 と \mathbf{e}_2 とは垂直でないので、 \mathbf{p}_1 にも \mathbf{e}_1 の成分があるのである。図 8 を見て欲しい。図 8 は、 \mathbf{p}_1 、 \mathbf{p}_2 、 \mathbf{e}_1 、 \mathbf{e}_2 のベクトルの始点を全て原点にして描いたものである。

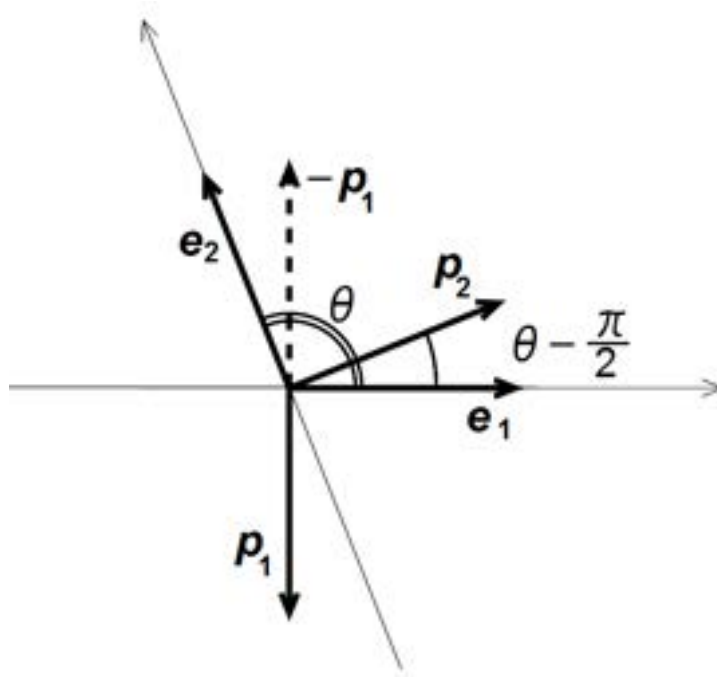


図 8：単位ベクトル \mathbf{p}_1 と \mathbf{p}_2 を \mathbf{e}_1 と \mathbf{e}_2 で表現するための説明に使用する図

また、 \mathbf{p}_1 と反対向きの単位ベクトルも $-\mathbf{p}_1$ として描いている。ここで、 \mathbf{e}_1 と $-\mathbf{p}_1$ は、それぞれ、通常のカーテシアン座標の x 方向の単位ベクトル、 y 方向の単位ベクトルになっていることに着目すれば、 \mathbf{e}_2 が \mathbf{e}_1 と $-\mathbf{p}_1$ で次のように表現できることがわかる：

$$\mathbf{e}_2 = (\cos \theta) \mathbf{e}_1 + (\sin \theta) (-\mathbf{p}_1). \quad (71)$$

従って、 \mathbf{p}_1 は、次のように表現される：

$$\mathbf{p}_1 = \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \mathbf{e}_1 - \frac{1}{\sin \theta} \mathbf{e}_2. \quad (72)$$

また、今度は直交関係にある \mathbf{p}_2 と \mathbf{e}_2 で \mathbf{e}_1 を表して、それを移行することにより、 \mathbf{p}_2 を \mathbf{e}_1 と \mathbf{e}_2 で表すことを考える。今、結合角が θ であるので、 \mathbf{p}_2 と \mathbf{e}_1 と

のなす鋭角は、図に記述されているように $\theta - \frac{\pi}{2}$ である。 \mathbf{p}_2 を通常のカーテシアン座標の x 軸方向の単位ベクトル、 \mathbf{e}_2 を y 軸方向の単位ベクトルと考えて、 \mathbf{p}_2 から反時計回りで \mathbf{e}_1 までの角度を計算すると、 $2\pi - (\theta - \frac{\pi}{2}) (= \frac{5\pi}{2} - \theta)$ であるから、 $\frac{\pi}{2} - \theta$ と考えてよい。よって、

$$\begin{aligned} \mathbf{e}_1 &= \left[\cos\left(\frac{\pi}{2} - \theta\right) \right] \mathbf{p}_2 + \left[\sin\left(\frac{\pi}{2} - \theta\right) \right] \mathbf{e}_2 \\ &= (\sin \theta) \mathbf{p}_2 + (\cos \theta) \mathbf{e}_2 \end{aligned} \quad (73)$$

が成立するので、

$$\mathbf{p}_2 = \frac{1}{\sin \theta} \mathbf{e}_1 - \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \mathbf{e}_2 \quad (74)$$

となる。従って、式(72)と(74)を、式(70)に代入すれば \mathbf{B} 行列の成分を作成することができる。

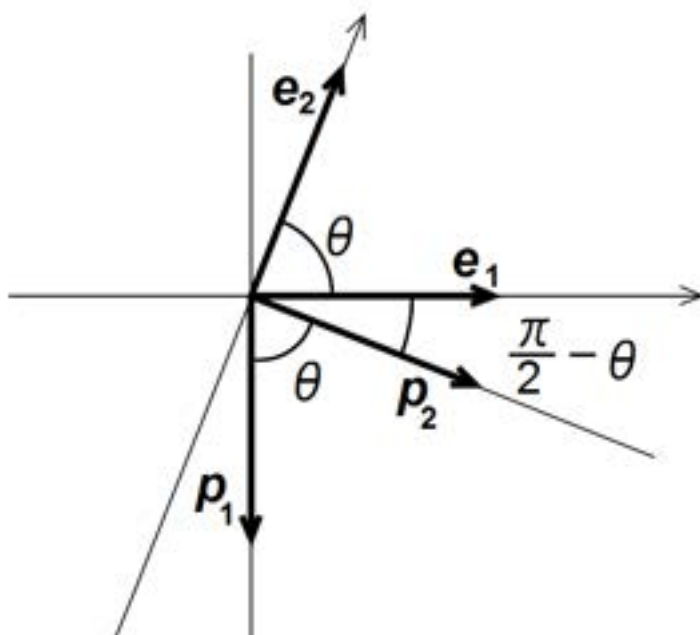


図9：単位ベクトル \mathbf{e}_1 と \mathbf{e}_2 が鋭角である場合、 \mathbf{p}_1 と \mathbf{p}_2 が式(72)と(74)で同様に表現できるかどうかを確認するための説明に使用する図

一応、念のために、結合角が鋭角の場合にも式(72)と(74)が成立していることを確認しておく。図9は、結合角が鋭角の場合の \mathbf{p}_1 、 \mathbf{p}_2 、 \mathbf{e}_1 、 \mathbf{e}_2 の関係を描いたものである。前段落と全く同じ方法論を用いて、 \mathbf{e}_2 を \mathbf{e}_1 と $-\mathbf{p}_1$ で表現す

(66)

ると、

$$\mathbf{e}_2 = (\cos \theta) \mathbf{e}_1 + (\sin \theta) (-\mathbf{p}_1) \quad (75)$$

であり、式 (71) と全く同じなので、式 (72) が鋭角でも成立していることがわかる。また、 \mathbf{e}_1 を \mathbf{p}_2 と \mathbf{e}_2 で表現すると、

$$\mathbf{e}_1 = \left[\cos\left(\frac{\pi}{2} - \theta\right) \right] \mathbf{p}_2 + \left[\sin\left(\frac{\pi}{2} - \theta\right) \right] \mathbf{e}_2 \quad (76)$$

であり、式 (73) の 1 行目と全く同じなので、式 (74) が鋭角でも成立していることがわかる。

最後に、この項で導出した結果を、実際にプログラムに記述する立場でまとめておく。

- 1) 式 (65) における結合角の変位 $\Delta\theta_i$ に関する \mathbf{B} 行列の行は、結合距離変位の変数が $N - 1$ 個であったから、 $(N - 1 + i)$ 行である。
- 2) \mathbf{B} 行列の $(N - 1 + i)$ 行には、NB(I)、NA(I)、I 番目の原子に関する合計 9 個の成分に値が代入される。
- 3) 式(70)の $[\mathbf{p}_1 / L_{\text{NA(I),NB(I)}}]$ の x 成分、 y 成分、 z 成分が、それぞれ、 \mathbf{B} 行列の $[(N - 1 + i), 3 \times \text{NB(I)} - 2]$ 、 $[(N - 1 + i), 3 \times \text{NB(I)} - 1]$ 、 $[(N - 1 + i), 3 \times \text{NB(I)}]$ 成分に代入される。
- 4) 式 (70) の $\left[\frac{(-\mathbf{p}_1)}{L_{\text{NA(I),NB(I)}}} + \frac{\mathbf{p}_2}{L_{\text{NA(I),I}}} \right]$ の x 成分、 y 成分、 z 成分が、それぞれ、 \mathbf{B} 行列の $[(N - 1 + i), 3 \times \text{NA(I)} - 2]$ 、 $[(N - 1 + i), 3 \times \text{NA(I)} - 1]$ 、 $[(N - 1 + i), 3 \times \text{NA(I)}]$ 成分に代入される。
- 5) 式(70)の $[(-\mathbf{p}_2) / L_{\text{NA(I),I}}]$ の x 成分、 y 成分、 z 成分が、それぞれ、 \mathbf{B} 行列の $[(N - 1 + i), 3 \times \text{I} - 2]$ 、 $[(N - 1 + i), 3 \times \text{I} - 1]$ 、 $[(N - 1 + i), 3 \times \text{I}]$ 成分に代入される。
- 6) 但し、3) と 4) の \mathbf{p}_1 の値は、 $[(\cos \theta) \mathbf{e}_1 - \mathbf{e}_2] / \sin \theta$ である。
- 7) また、4) と 5) の \mathbf{p}_2 の値は、 $[\mathbf{e}_1 - (\cos \theta) \mathbf{e}_2] / \sin \theta$ である。
- 8) 結合角の変位 $\Delta\theta_i$ の i の値は、1 から $(N - 2)$ であり、 \mathbf{B} 行列の N 行から $(2N - 3)$ 行まで結合角に関する値の代入が行われる。

- 9) プログラムを記述する際には、結合角の構造データを読み込み、分子内の全ての原子の位置を読み込んで $L_{\text{NA(I),NB(I)}}$ 、 $L_{\text{NA(I),I}}$ を求め、次に e_1 、 e_2 を作れば、結合角の変位に係わる B 行列の成分は作れる。

3.5. カートesian変位座標から2面角変化の座標への変換

本研究ノート作成の段階では、まだこの部分に関するプログラムが作成中で整備されていない。そのため、この部分に関する記述は割愛する。この段階でも、水分子や二酸化硫黄などの3原子分子に関する B 行列は作成可能である。

3.6. B 行列を作成するときの注意点

本項では、分子振動の B 行列のプログラムを作成したり利用したりする際に一つの重要な注意点だと思われる事柄を記述しておく。

分子振動の B 行列は、カーテシアン座標と分子内座標に関して、それぞれの変位座標をつなぐものであるから、カーテシアン座標内における絶対的な分子の配置は、一見関係ないものという錯覚をしやすい。しかし、カーテシアンの変位座標における変位の成分、即ち (X_i, Y_i, Z_i) の値は、微小変位であるとしても、分子の配置によって異なる値の組み合わせとなる。例えば、 i 番目の原子が、その平衡位置から長さ 0.1 オングストローム変位した場合、分子全体のカーテシアン座標中の向きによって、それぞれの成分の値は異なる。即ち、分子振動の B 行列の成分の値は、カーテシアン座標内における分子の配置によって変わるのである。本節の第 項において、分子振動の B 行列はハミルトニアンの内、分子の構造に関する情報部分であると記述したが、それは単なる幾何学的な分子構造を意味しているのではなく、分子をカーテシアン座標に配置し、具体的にカーテシアン座標の値として記述された分子構造を意味しているのである。

このことは、 B 行列の具体的な作成を通じて考えれば、3.3 項や 3.4 項で記述した e_1 や e_2 の値が変化することから、 B 行列の成分の値が変わってしまうということに相当する。 e_1 や e_2 の値はカーテシアン座標への分子の配置の仕方に依存する、ということに注意をしなければならないということである。

市販の電子状態を計算する Gaussian などのソフトウェアを利用して分子構造を決める場合には、ヘシアン行列が出力されたとき、その分子を構成する原子のカーテシアン座標を一貫して利用すると良いであろう。

4. カートesian座標で作られた力定数の分子内座標表示への変換

前節で、本研究ノートにおけるテーマの一つであった分子振動の \mathbf{B} 行列を計算機内で汎用性をもって作成する方法を述べたが、本節では、本研究ノートの二つ目の大きなテーマとして、カートesian座標で記述されたポテンシャルエネルギーに関する行列 \mathbf{V} (所謂ヘシアン行列) から、分子内座標で記述されたポテンシャルエネルギーに関する行列 \mathbf{F} を導出する方法を述べる。これまで述べてきた部分は、既に方法論が確立していた事柄に対して、筆者が独自にまとめながら具体的に計算機で計算する方法を述べてきたものであるが、この節における方法は、筆者のオリジナルと言ってもよい部分である。カートesian座標で記述されたポテンシャルエネルギーに関する行列 \mathbf{V} の成分及び分子内座標で記述されたポテンシャルエネルギーに関する行列 \mathbf{F} の成分は、非対角項を含めて力定数と言っても良いので、以後、行列 \mathbf{V} のことをカートesian座標表示による力定数の行列、行列 \mathbf{F} のことを分子内座標表示による力定数の行列と呼ぶことにする。

4.1. 導出を考えるに至った動機

分子の規準振動解析を行おうとする際、まず分子の構造及びその構造における力定数を求める段階で、市販の Gaussian という分子軌道法のソフトウェアがしばしば利用される。Gaussian では、計算を走らす際にオプションを指定することにより、カートesian座標表示による力定数を求めることも、分子内座標表示による力定数を求めることも一応可能ということにはなっている。しかし、少々大きな分子となると、後者の表示が出力されない。

本研究ノートの冒頭でも述べたように、過去において、筆者が作成した Franck-Condon 因子の作成プログラムや Line-shape function の作成プログラムが、分子振動の \mathbf{G} 行列と \mathbf{F} 行列を入力情報として必要としているので、今後様々な分子に対して、Franck-Condon 因子や Line-shape function を計算するために、汎用性のある分子振動の \mathbf{B} 行列と \mathbf{F} 行列を求めるプログラムが望まれた。

カートesian座標表示による力定数は、Gaussian で分子の構造を決定する際に出力することが現在可能である。そこで、それらの値から分子内座標表示の力定数から成る \mathbf{F} 行列を作成する方法を確立し、プログラムを作成したいと考えていた。

4.2. V 行列から F 行列を作成する方法

本研究ノート第2節の式(5)で、 $3N$ 個のカーテシアン変位座標によって最初に設定されたハミルトニアンのパotenシャルエネルギー部分を、次のように分子内座標で記述することを考える：

$$H = \frac{1}{2} \dot{\mathbf{X}}^T \mathbf{M} \dot{\mathbf{X}} + \frac{1}{2} \mathbf{X}^T \mathbf{V} \mathbf{X} \quad (77)$$

$$= \frac{1}{2} \dot{\mathbf{X}}^T \mathbf{M} \dot{\mathbf{X}} + \frac{1}{2} \mathbf{R}^T \mathbf{F}' \mathbf{R}. \quad (78)$$

ここに、

$$\frac{1}{2} \mathbf{X}^T \mathbf{V} \mathbf{X} = \frac{1}{2} \mathbf{R}^T \mathbf{F}' \mathbf{R} \quad (79)$$

が成立するように、分子内座標表示による力定数からなる行列を \mathbf{F}' と置いた。第2節第2項で記述した式(26)に現れる \mathbf{F} 行列との違いは、 \mathbf{F} 行列があらかじめ分子全体の並進自由度と分子の重心周りの回転の自由度を除いた上での分子内変位座標でポテンシャルエネルギーを記述している一方、式(78)に現れる \mathbf{F}' 行列は、式(79)が成立するように、即ち $3N$ 個の自由度を持つカーテシアン内部変位座標でポテンシャルエネルギーを表現した値を保持したままで、それを分子内変位座標で表現する際に現れる行列である、という点である。

カーテシアン変位座標と分子内変位座標は、

$$\mathbf{R} = \mathbf{B} \mathbf{X} \quad (80)$$

で変換されるので、式(78)は、次のように表される：

$$H = \frac{1}{2} \dot{\mathbf{X}}^T \mathbf{M} \dot{\mathbf{X}} + \frac{1}{2} \mathbf{X}^T \mathbf{B}^T \mathbf{F}' \mathbf{B} \mathbf{X}. \quad (81)$$

従って、カーテシアン座標表示による力定数の行列 \mathbf{V} は、

$$\mathbf{V} = \mathbf{B}^T \mathbf{F}' \mathbf{B} \quad (82)$$

ということになる。ここで、行列 \mathbf{B} の逆行列が簡単に求められるのであれば、この式によって \mathbf{V} から \mathbf{F}' が求められて、何の問題もないのであるが、行列 \mathbf{B} が正方行列ではないので、話は簡単には進まない。

そこで、式(81)において、まず、変換

$$\mathbf{X} = \mathbf{M}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{Q}_1 \quad (83)$$

(70)

を行い、変数のスケールを変えると、式 (81) は次のようになる：

$$H = \frac{1}{2} \dot{\mathbf{Q}}_1^T \dot{\mathbf{Q}}_1 + \frac{1}{2} \mathbf{Q}_1^T \mathbf{M}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{B}^T \mathbf{F}' \mathbf{B} \mathbf{M}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{Q}_1. \quad (84)$$

次に、右辺第 2 項は対称行列であるので、それを対角化する。即ち、

$$\mathbf{\Lambda} = \mathbf{U}_1^T \mathbf{M}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{B}^T \mathbf{F}' \mathbf{B} \mathbf{M}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{U}_1 \quad (85)$$

という関係式を満足する直交行列 \mathbf{U}_1 と対角行列 $\mathbf{\Lambda}$ が存在するので、この \mathbf{U}_1 と $\mathbf{\Lambda}$ を求めるのである。但し、この式は、そもそも \mathbf{F}' 行列が未知なので一見すると対角化できないように思える。しかし、この式は、式 (82) により、次のように表現し直すことが可能であるので対角化が行える：

$$\mathbf{\Lambda} = \mathbf{U}_1^T \mathbf{M}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{V} \mathbf{M}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{U}_1 \quad (86)$$

この結果、式 (84) のハミルトニアンは

$$\mathbf{Q}_1 = \mathbf{U}_1 \mathbf{Q} \quad (87)$$

という 1 次変換によって

$$H = \frac{1}{2} \dot{\mathbf{Q}}^T \dot{\mathbf{Q}} + \frac{1}{2} \mathbf{Q}^T \mathbf{\Lambda} \mathbf{Q} \quad (88)$$

となる。ここで、式 (86) の $\mathbf{\Lambda}$ を求めるときに、固有値問題の固有ベクトルの大きい順序で出力するようにして、固有ベクトルの列ベクトルから作られる \mathbf{U}_1 の列の順序を振動数の大きい順に並べるものとする。すると、ここでの \mathbf{Q} の次元数は $3N$ であるので、最後の 6 個の固有値角振動数の 2 乗) は分子全体のわずかな並進運動と回転運動が振動数という形で現れる部分であり、一般的にゼロに近い値と考えられる。

さて、式 (85) に関して、

$$\mathbf{L}' = \mathbf{B} \mathbf{M}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{U}_1 \quad (89)$$

と行列 \mathbf{L}' を定義すれば、式 (85) は、

$$\mathbf{\Lambda} = (\mathbf{L}')^T \mathbf{F}' \mathbf{L}' \quad (90)$$

となる。ここで、 \mathbf{L}' の次元は $(3N - 6) \times N$ である。この式を成分表示で表すと次のようになる：

$$\begin{aligned}\Lambda_{ij}^{(3N)} &= \sum_{k=1}^{3N-6} \sum_{l=1}^{3N-6} ((\mathbf{L}')^T)_{ik} F'_{kl} L'_{lj} \\ &= \sum_{k=1}^{3N-6} \sum_{l=1}^{3N-6} F'_{kl} L'_{ki} L'_{lj}.\end{aligned}\quad (91)$$

ここに、 Λ_{ij} の右肩に $(3N)$ を付けたのは、次元数が $3N$ であることを強調するためである。そして、 $\Lambda_{ij}^{(3N)}$ は対角行列であり、 $(3N - 5) \leq i \leq N$ 且つ $(3N - 5) \leq j \leq N$ に関しては、ゼロと考えて無視するのが、ポテンシャルエネルギーがカーテシアン座標で与えられる場合の規準振動解析の考え方であり、その場合の近似であった。この近似に従うと、式(91)の $\Lambda_{ij}^{(3N)}$ の $\Lambda_{(3N-5),(3N-5)}$ から $\Lambda_{3N,3N}$ までの対角要素はゼロになる（非対角部分は、対角行列であるから全てゼロ）。従って、その部分をカットして $(3N - 6) \times (3N - 6)$ の対角行列にしても何ら問題は生じない。即ち、次のように表される：

$$\Lambda_{ij}^{(3N-6)} = \sum_{k=1}^{3N-6} \sum_{l=1}^{3N-6} F'_{kl} L'_{ki} L'_{lj}.\quad (92)$$

ここで、 $\Lambda_{ij}^{(3N)}$ が $\Lambda_{ij}^{(3N-6)}$ となったので、右辺の L'_{ki} と L'_{lj} を成分とする行列 \mathbf{L}' の最後の6列がカットされても計算結果には全く影響を与えない。この最後の6列をカットした行列は、カットされたことにより、 \mathbf{L}' とは異なる行列となったので、 \mathbf{L}'' と記述し直すことにする。すると、この式(92)をベクトルで表現すると、

$$\mathbf{\Lambda}^{(3N-6)} = \mathbf{L}''^T \mathbf{F}' \mathbf{L}''\quad (93)$$

となる。ここで重要なことは、行列 \mathbf{L}'' が正方行列であるという点である。即ち、行列 \mathbf{L}'' の逆行列が容易に計算可能である。従って、式(93)が成立するならば、その中の行列 \mathbf{F}' は次のようにして求めることが可能となる：

$$\mathbf{F}' = (\mathbf{L}''^T)^{-1} \mathbf{\Lambda}^{(3N-6)} \mathbf{L}''^{-1}.\quad (94)$$

以上で、カーテシアン座標表示による力定数の行列 \mathbf{V} から、分子内表示による力定数の行列 \mathbf{F}' を求める方法が示された。行列 \mathbf{F}' と第 2.2 項の式(26)で記述した式に現れる \mathbf{F} 行列は、厳密に言えば異なるものであるが、いずれも、カー

(72)

テシアン座標による規準振動数を求める方法で、分子全体の並進運動と回転運動の自由度による6つのモードの振動数が小さいのであれば、それらを見捨てる近似と同程度である。従って、カーテシアン座標による規準振動数を求めることを行い、その結果、振動数の小さい方からの6つの振動数がゼロに近いかが、この方法を利用できるかどうかの指標となる。言い換えると、カーテシアン座標での規準振動数を求める方法が有効であれば、本項の方法も有効であるということである。

この項を終えるにあたって、本項で記述した方法を、実際の計算を行う立場でまとめておく。

[方法 1]

- 1) 着目する分子を構成する原子に通し番号を付け、 \mathbf{M} 行列を作成する。
- 2) \mathbf{M} 行列から $\mathbf{M}^{-\frac{1}{2}}$ 行列を作成する。
- 3) カーテシアン座標表示による力定数の行列 \mathbf{V} (ヘシアン行列) を Gaussian などから取り出すか、又は、自分で分子軌道法などによってカーテシアン座標表示による力定数の行列 \mathbf{V} を作成する。
- 4) \mathbf{B} 行列を作成する。
- 5) 行列 $\mathbf{M}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{V} \mathbf{M}^{-\frac{1}{2}}$ を作成し、対角化する。このとき、固有値の大きい順に出力されるようにする。出力された固有値から対角行列 $\mathbf{\Lambda}^{(3N)}$ を作る。
- 6) 対角化によって出力された固有ベクトルから、直交行列 \mathbf{U}_1 を作成する。
- 7) $\mathbf{B} \mathbf{M}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{U}_1$ を計算し、それを \mathbf{L}' 行列とする。
- 8) \mathbf{L}' 行列の最後の6列をカットし、新たに \mathbf{L}'' 行列を作成する。また、対角行列 $\mathbf{\Lambda}^{(3N)}$ の終わりの6行6列をカットして対角行列 $\mathbf{\Lambda}^{(3N-6)}$ を作る
- 9) \mathbf{L}'' 行列の逆行列 \mathbf{L}''^{-1} を求める。
- 10) $(\mathbf{L}''^T)^{-1} \mathbf{\Lambda}^{(3N-6)} \mathbf{L}''^{-1}$ を計算し、 \mathbf{F}' 行列を求める。

5. 水分子へ適用した計算結果とその考察

本節では、これまで説明してきた分子の規準振動解析の手法に基づいて、実際に水分子で計算を行った結果とその考察を行う。この具体的な計算例を示すことによって、今般の解析手法の評価を行うことができるのみならず、今後他の分子の規準振動解析を行う際の参考になる。

5.1. 水の分子構造を決定するための Gaussian Input File

第一に行う必要があるのは、着目している分子のエネルギー安定構造（分子を構成している原子の平衡位置）の決定である。これを行うには、一般的には分子軌道法を利用する。仮に、実験で分子構造が決定されていても、その分子構造を初期構造にして計算でエネルギー安定構造を決定する必要がある。なぜならば、ヘシアン行列は計算上のエネルギー安定構造において計算されるものであり、それ以外の構造ではエネルギーの gradient がゼロではないために、ヘシアン行列が正しく求まらないからである。分子軌道法を行うソフトウェアは幾つもあるが、今般、メジャーなものの一つである Gaussian09 を利用して計算を行った。

```
%mem=90MW
%nproc=6
%chk=H2O.chk
#p HF/6-31G(d,p) opt freq Symmetry=none
start from opt-ed H2O structure
0 1
H 0.000000 0.000000 0.000000
O 0.942900 0.000000 0.000000
H 1.202367 0.906913 0.000000
```

図 10： Gaussian09 の計算を行うための Input File

図 10 を見て欲しい。これは、今般計算した Gaussian09 のインプットファイルを示したものである。インプットデータ中の大文字・小文字の区別はなく、4つのセクションから成り立っている。第1番目のセクションは、Link0 コマンドと呼ばれている部分で、“%” を行頭に付け、1行に1項目ずつ記述するのが約束

で、それらは順不同である。このファイルでは、第1行に使用メモリ量を記述し、第2行目に使用cpu数を記述し、第3行目にチェックポイントファイルを作成することを要求している。チェックポイントファイルとは、計算結果の重要な物理量をバイナリ形式で出力するファイルである。ここでは、そのチェックポイントファイル名として、H2O.chkとして出力するようにしている。

第2番目のセクションは、ルートセクションと呼ばれている部分で、“#”を行頭に付けて記述する。ここでは、複数存在する分子軌道法の理論として何を使用するかということや、電子状態を記述する波動関数の基底関数を指定したり、様々なオプションを記述する部分である。ここでは、電子状態を精度良く求める必要性は全くないので、Hartree-Fock法を利用し、基底関数として6-31G(d, p)を利用することになっている。また、続いて記述されている、“opt”は分子の構造を最適化を行うために使用するオプションで、次の“freq”は振動数計算を行うために使用するオプションである。また、最後のオプション“Symmetry=none”は、分子の対称性を考慮することなしに計算をすることを指定するオプションである。分子の対称性を考慮して計算を行うと、初期に入力した座標と異なる座標に移動して計算を行う可能性があるため、今般の計算では指定しない方が望ましい。なお、ルートセクションの終わりには必ず空白行を挿入することになっている。

第3番目のセクションは、複数行にわたってコメントを入力することが可能な部分で、やはり空白行がその終了を意味する。従って、計算には直接関係のないセクションである。

第4番目のセクションは、分子指定セクションと呼ばれ、始めに分子の全電荷とスピン多重度を入力し、次に分子の初期構造の座標を入力するようになっている。ここでは、分子は全体で電氣的に中性なので、“0”を入力し、続けてスピン多重度を“1”としている。また、座標の入力形式は幾つかあるが、1番目の原子として水素を原点に、2番目の原子として酸素を x 軸上に、3番目の原子として水素を第1象限になるように指定した。

5.2. 計算結果を示す Gaussian Output File

前項で示した Gaussian Input File で計算を行い、その結果 Output File が得られるが、分子軌道法では、定常状態のシュレーディンガー方程式を解く際に、自己無撞着な解を模索する方法が一般に採用されている。そのために、ループにおける一つ前の解との差が非常に小さくなったか否かが判定され、指定した値よ

りも小さくなれば解が求まったとされる。Gaussian Output File において、図 11 のような部分が現れるが、ここが、その解の判定部分である。

```

Item                Value      Threshold  Converged?↓
Maximum Force       0.000292   0.000450   YES↓
RMS Force           0.000202   0.000300   YES↓
Maximum Displacement 0.000223   0.001800   YES↓
RMS Displacement    0.000228   0.001200   YES↓
Predicted change in Energy=-1.033928D-07↓
Optimization completed.↓
  -- Stationary point found.↓

```

図 11 : Gaussian Output File に現れる解の収束判定の部分

解の判定は何度も行われ、最終的に図 11 の右端の “Converged?” とある列の 4 つが全て “YES” となれば、解であると判定されたことになる。そこで、Output File で、4 つが全て “YES” となった箇所を探し、その箇所より後に記述された構造の情報が解として決定された分子の構造情報となる。それよりも前にも、分子の構造情報は何回も出力されるが、それを解として参照してはならない。

解であることが判定された後に、図 12 のような分子の構造情報が出力された。また、カーテシアン座標における構造情報も図 13 のように出力された。

```

-----↓
! Optimized Parameters !↓
! (Angstroms and Degrees) !↓
-----↓
! Name Definition      Value      Derivative Info.      !↓
-----↓
! R1  R(1,2)           0.9429    -DE/DX = 0.0002      !↓
! R2  R(2,3)           0.9433    -DE/DX = -0.0003     !↓
! A1  A(1,2,3)         105.9658  -DE/DX = 0.0         !↓
-----↓

```

図 12 : Gaussian Output File において解が得られた後に出力された水分子の構造 (分子内座標による表示)

| Input orientation: | | | | | | |
|--------------------|---------------|-------------|-------------------------|----------|----------|--|
| Center Number | Atomic Number | Atomic Type | Coordinates (Angstroms) | | | |
| | | | X | Y | Z | |
| 1 | 1 | 0 | 0.000000 | 0.000000 | 0.000000 | |
| 2 | 8 | 0 | 0.942900 | 0.000000 | 0.000000 | |
| 3 | 1 | 0 | 1.202367 | 0.906913 | 0.000000 | |

図 13： Gaussian Output File において解が得られた後に出力された水分子の構造（カーテシアン座標による表示）

更に、図 14 のように、カーテシアン座標表示による力定数（ヘシアン行列）と、その下に分子内部座標表示による力定数が出力された。水分子の場合、原子数が小さいので、このように二つの表示による力定数が与えられるが、原子数が少し増えると、分子内座標による力定数は出力されることなく、カーテシアン座標表示による力定数だけが出力される。このために、分子内座標表示による力定数を得たい場合には、前節で独自に導出した方法が役に立つのである。

なお、ここで注意が必要なのは、図 14 のカーテシアン座標表示による力定数は、分子の配置で値が変わってしまうので、どのような配置においての値であるかをはっきりさせておかなければならない、という点である。Gaussian Input File のオプションを記述する際に、“Symmetry=none” と記述しないと、“Standard orientation” というタイトル書きのカーテシアン座標も一緒に表示されるので、非常に紛らわしくなるが、このカーテシアン座標表示による力定数の値は、“Standard orientation” とタイトル書きされたカーテシアン座標ではなく、図 13 の “Input orientaton” とタイトル書きされたカーテシアン座標における力定数の値である。

この項の最後に規準振動数の計算結果にも触れておく。Gaussian Input File のオプションで、“freq” を指定してしていたので Gaussian のソフトウェア内部で規準振動数を計算して出力がされる。図 15 がその出力結果である。

```

Force constants in Cartesian coordinates:
      1          2          3          4          5
1  0.636452D+00
2  0.171496D-01  0.561241D-01
3  0.000000D+00  0.000000D+00 -0.107753D-03
4 -0.621701D+00  0.416116D-01  0.000000D+00  0.716131D+00
5 -0.279070D-01 -0.550841D-01  0.000000D+00  0.136653D+00  0.635910D+00
6  0.000000D+00  0.000000D+00  0.106339D-03  0.000000D+00  0.000000D+00
7 -0.147510D-01 -0.587611D-01  0.000000D+00 -0.944297D-01 -0.108746D+00
8  0.107574D-01 -0.103997D-02  0.000000D+00 -0.178264D+00 -0.580826D+00
9  0.000000D+00  0.000000D+00  0.141345D-05  0.000000D+00  0.000000D+00
      6          7          8          9
6  0.593354D-04
7  0.000000D+00  0.109181D+00
8  0.000000D+00  0.167507D+00  0.581866D+00
9 -0.165875D-03  0.000000D+00  0.000000D+00  0.164261D-03
Force constants in internal coordinates:
      1          2          3
1  0.636452D+00
2 -0.628498D-02  0.634698D+00
3  0.305551D-01  0.305812D-01  0.178531D+00

```

図 14 : Gaussian Output File において出力されたカーテシアン座標表示による力定数と分子内座標表示による力定数。単位は atomic units で与えられている。

| | 1 | 2 | 3 |
|----------------|-----------|-----------|-----------|
| | A | A | A |
| Frequencies -- | 1769.7788 | 4146.8893 | 4264.0221 |
| Red. masses -- | 1.0831 | 1.0448 | 1.0833 |
| Frc consts -- | 1.9987 | 10.5860 | 11.6047 |
| IR Inten -- | 104.5804 | 16.3098 | 57.8460 |
| Raman Activ -- | 5.4989 | 74.5620 | 36.4890 |
| Depolar (P) -- | 0.5222 | 0.1698 | 0.7489 |
| Depolar (U) -- | 0.6861 | 0.2903 | 0.8564 |

図 15 : Gaussian Output File において出力された規準振動数。第 3 行目の値がそれらである。単位は、 cm^{-1} で与えられている。

5.3. Gaussian Output File の分子構造とヘシアン行列だけを入力データとして行った規準振動解析

前の2つの項では、市販のソフトウェア Gaussian09 を利用して、その計算の入力方法と出力結果が、注意点と共に示された。本項では、本研究ノートの本来の流れに戻って話しを展開する。なお、図 17 以降、筆者の作成プログラムでの計算結果と他のソフトウェアのアウトプットとを区別するため、筆者の作成プログラムでのアウトプットを、白抜きの表現で示す。

本研究ノートの大きなテーマの一つは、汎用性のある分子振動の **B** 行列を作成するプログラムを作ることであり、**B** 行列を作ることができれば、式 (35) から分子振動の **G** 行列も得られ、筆者によって過去に作成された Franck-Condon 因子や Line-shape function などの計算を行うことが可能となり、更なる研究の広がりに対しても有効な道具となり得ると考えている（規準振動数だけを求めるのであれば、Gaussian09 でも求められるので、それだけを考えているのでは決していない）。そして、分子振動の **B** 行列を求めるのには、分子の構造情報が不可欠であるので、そのために分子軌道法の計算を利用している立場である。

また、もう一つの大きなテーマとしては、分子振動の **F** 行列を作成するプログラムを作ることであり、一般的な分子に関して Gaussian09 がカーテシアン座標表示による力定数（ヘシアン行列）しか出力しないので、その情報から分子内座標表示による力定数を作成することであった。

本研究ノート作成における筆者の立場を改めて明示したので、以下、分子の構造を入力するところから具体的な計算結果とそれに関する考察を加えていく。Gaussian09 で得られた水分子の安定構造を基にして、図 1 で示したような分子構造を記述したデータファイルを作成する。但し、図 16 は図 1 の形式にカーテシアン座標も追加して記述したデータファイルである。このファイルを「分子構造データファイル」と名付けておく。なお、この構造は、ヘシアン行列が作成された Gaussian Output File 中の“Input orientaton”とタイトル書きされたカーテシアン座標と全く同じにしておく必要があることは、既に指摘してきた通りである。この分子構造データファイルを基にして、本研究ノートの第 3 節で示した方法論に従って、分子振動の **B** 行列が作られた。図 17 は、その **B** 行列である。

分子の構造に関係した分子振動の **B** 行列ができたので、続いては、本研究ノートの第 4 節で記述したカーテシアン座標表示による力定数の行列（ヘシアン行列）

| NUM | ATOM | X | Y | Z | R | THETA | PHI | I | NA | NB | NC |
|-----|------|----------|----------|----------|----------|------------|----------|---|----|----|----|
| 1 | H | 0.000000 | 0.000000 | 0.000000 | 0.000000 | 0.000000 | 0.000000 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 2 | O | 0.942900 | 0.000000 | 0.000000 | 0.942900 | 0.000000 | 0.000000 | 2 | 1 | 0 | 0 |
| 3 | H | 1.202367 | 0.906913 | 0.000000 | 0.943300 | 105.965800 | 0.000000 | 3 | 2 | 1 | 0 |

図 16：Gaussian 計算結果に基づいて作成された、水の分子構造データファイル。長さはÅ、角度は degree で与えられている。

| | | | | | |
|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| -0.100000E+01 | -0.000000E+00 | -0.000000E+00 | 0.100000E+01 | 0.000000E+00 | 0.000000E+00 |
| 0.000000E+00 | 0.000000E+00 | 0.000000E+00 | | | |
| 0.000000E+00 | 0.000000E+00 | 0.000000E+00 | -0.275063E+00 | -0.961426E+00 | -0.000000E+00 |
| 0.275063E+00 | 0.961426E+00 | 0.000000E+00 | | | |
| 0.398910E-06 | -0.106056E+01 | -0.000000E+00 | -0.101922E+01 | 0.135216E+01 | 0.000000E+00 |
| 0.101922E+01 | -0.291597E+00 | -0.000000E+00 | | | |

図 17：図 16 の座標に基づいて計算された水分子の \mathbf{B} 行列。3 行 9 列の行列であり、偶数行は一つ前の行の後に続く部分である。単位は、結合距離の変位への成分に対しては無次元、結合角の変位への成分に対しては $[1/\text{\AA}]$ で与えられている。

\mathbf{V} から、分子内表示による力定数の行列 \mathbf{F} への変換の具体的な計算結果を示していく。まず、Gaussian の計算の際に、チェックポイントファイル (H2O.chk) を作るように指定しておいた。このファイルはバイナリファイルなので、それをテキストファイルへ変換することを行う。そのためには、次のような Gaussian09 のコマンドを打てばよい。

```
>formchk H2O.chk H2O.fchk
```

すると、“H2O.fchk” というテキストで記述されたチェックポイントファイルが作られる。そこには、図 14 で示した、Gaussian Output File に出力されたカーテシアン座標表示による力定数が並べられている箇所がある。図 18 はそれを示している。この部分を入力ファイルとして利用して、自分のプログラム中の行列 \mathbf{V} として読み込み、第 4 節で示した方法論で計算を行った。

その結果、式(88)の右辺第 2 項に現れる振動数の波数表示 (単位 cm^{-1}) は、図 19 のようになった。ここに、固有値問題を解く際に固有値の大きな順番になる

(80)

```
Cartesian Force Constants          R   N=      45#
 6.36451827E-01  1.71495829E-02  5.61241193E-02 -1.31596043E-16  3.32243066E-17#
-1.07752668E-04 -6.21700830E-01  4.16115524E-02  2.12745292E-16  7.16130506E-01#
-2.79069727E-02 -5.50841451E-02 -4.70570103E-17  1.36652784E-01  6.35909793E-01#
 1.19364760E-16 -6.79854958E-17  1.06339221E-04 -1.15529037E-16  3.23808536E-16#
 5.93354277E-05 -1.47509971E-02 -5.87611353E-02 -8.11492493E-17 -9.44296749E-02#
-1.08745811E-01 -3.83572291E-18  1.09180672E-01  1.07573898E-02 -1.03997419E-03#
 1.38327037E-17 -1.78264336E-01 -5.80825648E-01 -2.55823041E-16  1.67506947E-01#
 5.81865622E-01  1.22312832E-17  3.47611893E-17  1.41344744E-06 -9.72162555E-17#
-2.76751526E-16 -1.65674652E-04  8.49849722E-17  2.41990337E-16  1.64261204E-04#
```

図 18：テキストで記述されたチェックポイントファイルの中のカーテシアン座標表示による力定数。単位は atomic units で与えられている。カーテシアン座標表示では水分子は 9 個の自由度があるので、ヘシアンのは数は 45 個となる。

```
1 4250.4 ↵
2 4133.6 ↵
3 1764.1 ↵
4 67.421 ↵
5 27.453 ↵
6 0.87354e-04 ↵
7 0.22325e-02 ↵
8 0.20200e-01 ↵
9 54.553 ↵
```

図 19：Gaussian Output File のヘシアンを入力して規準振動数を求めた結果。単位は、 cm^{-1} で与えられている。

ように指定したのであるが、6番目からは逆に小さい順になっている。これは、計算結果の値がマイナスとしてだされた部分であり、振動をしていないことを意味している。また、下から6個の値は、分子全体の並進運動と回転運動のわずかな影響が、振動の値として現れている部分であり、上から3個の振動数と比較すると、2桁以上も小さい値であることをここで確認する。従って、計算は問題ないと判断することができる。この値と、図15の Gaussian 内部の規準振動計算の結果と比較すると、若干値が異なっていることがわかる。Gaussian では 4264 cm^{-1} の値が、筆者の計算では 4250 cm^{-1} となっていて、 14 cm^{-1} の差がある。また、Gaussian では 4147 cm^{-1} の値が、筆者の計算では 4134 cm^{-1} となっていて、 13 cm^{-1} の差がある。一番小さな振動数であるモードでは、Gaussian では 1770 cm^{-1} の値が、筆者の計算では 1764 cm^{-1} となっていて、 6 cm^{-1} の差がある。いずれも筆者の計算結果の値の方が若干小さく出ている。規準振動解析を行う上で特に近似がされているわけではないので、筆者の入力データと、Gaussian 内で規準振動計算が行われる際の入力データが異なっていることを意味している。筆者は、Gaussian の計算結果である構造データとヘシアン行列のデータを使用しているので、このわずかな違いが生じる原因に関してはすぐにわかりにくい（後の所でこの原因に関しては議論している）。但し、この差が本質的に問題になる量とは言えないので、とりあえず、筆者の作成したプログラムの間違いはなさそうである。

次に、筆者が独自に考えた方法によって、式(89)で作成された \mathbf{L}' 行列の最後の6列をカットして作成した \mathbf{L}'' 行列から、式(94)によって作られた分子内座標表示による力定数の値は、図20のようになった。図20と Gaussian の内部で

| | 1 | 2 | 3 |
|---|--------------|--------------|-------------|
| 1 | 0.63645 | -0.62851e-02 | 0.30549e-01 |
| 2 | -0.62851e-02 | 0.63470 | 0.30589e-01 |
| 3 | 0.30549e-01 | 0.30589e-01 | 0.17857 |

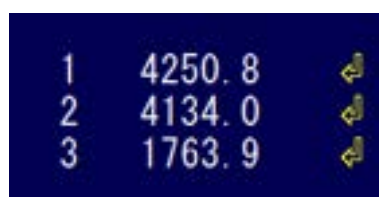
図20：第4節で示した方法で、カーテシアン座標表示による力定数の行列 \mathbf{V} から分子内表示による座標表示の力定数の行列 \mathbf{F}' を計算した結果。

計算された分子内座標表示による力定数の図14と比較すると3桁の精度で一致

(82)

していることがわかる。従って、第4節で記述した方法は、有効であることが明らかとなった。と同時に、プログラムも正しく記述されている蓋然性が極めて高いことを物語っている。

さて、この項の最後として、今導出した分子内表示による座標表示の力定数の行列 \mathbf{F}' のデータから、式(93)によって、 $(3N - 6)$ の振動数を計算した結果を、図21に示しておく。



| | | |
|---|--------|---|
| 1 | 4250.8 | ↘ |
| 2 | 4134.0 | ↘ |
| 3 | 1763.9 | ↘ |

図21：式(93)に基づいて、分子内表示による座標表示の力定数の行列 \mathbf{F}' から自由度 $(3N - 6)$ の振動数を計算した結果。単位は、 cm^{-1} で与えられている。

図21の結果を、図19と比較すると、ほとんど同じ値であることがわかる。従って、 \mathbf{L}' 行列の最後の6列のカットの効果は、実際に影響がないことを物語っている。元々、分子全体の並進と回転としてわずかに現れる部分が、高い振動数に影響がないということである。従って、第4節で記述した方法は有効であることが確認されたと言える。

5.4. 確認・考察の追加

前項において、Gaussian の計算結果の構造とヘシアン行列を入力情報として筆者が規準振動数を求めたところ、Gaussian 中で計算され出力されていたデータと若干異なる値であった。このことの原因は、「分子の規準振動数を求めるためには、分子の構造とヘシアン行列以外に、実は分子を構成している原子の質量(原子量)も必要であるから、原子の質量の値が Gaussian 内部と筆者のプログラムでは異なっているのではないか」、と推定される。

前項における筆者が使用した原子量は、水素原子が 1.0078、酸素原子が 15.995 であり、それらを入力値として計算したものであった。ここで、水素原子を 1 (即ち、1.0000 と考える)、酸素原子を 16 (即ち、16.000 と考える) と変更して計算してみた。図22は、そのときの規準振動数の結果である (丁度、図19に対応

する部分である)。この値と、図 15 の Gaussian 内部の規準振動計算の結果と比

| | | |
|---|-------------|---|
| 1 | 4265.6 | ↕ |
| 2 | 4149.1 | ↕ |
| 3 | 1770.5 | ↕ |
| 4 | 67.668 | ↕ |
| 5 | 27.556 | ↕ |
| 6 | 0.91345e-04 | ↕ |
| 7 | 0.22332e-02 | ↕ |
| 8 | 0.20206e-01 | ↕ |
| 9 | 54.754 | ↕ |

図 22 : Gaussian Output File のヘシアンを入力して規準振動数を求めた結果。但し、水素原子の原子量を 1.0000、酸素原子の原子量を 16.000 としたものの。単位は、 cm^{-1} で与えられている。

較すると、今度はかなり近づいていることがわかる。Gaussain では 4264 cm^{-1} の値が、筆者の計算では 4266 cm^{-1} となっていて、今度は 2 cm^{-1} だけ逆に大きくなり、また、Gaussain では 4147 cm^{-1} の値が、筆者の計算では 4149 cm^{-1} となっていて、やはり 2 cm^{-1} だけ逆に大きくなった。一番小さな振動数であるモードでは、Gaussain では 1770 cm^{-1} の値が、筆者の計算では 1771 cm^{-1} となっていて、 1 cm^{-1} だけ逆に大きくなっていることがわかる。

原子量を変化させた結果、筆者の計算において若干小さめにでていた振動数の値が、ほんのわずか大きな値となった。このことから、Gaussian 内部で規準振動数を求める際に使用されている原子量が、筆者が 2 回の計算において使用した 2 つの原子量の間で、ほぼ後者の計算で使用したものに近い値なのではないかと推測できる。原子量において、4 桁目、5 桁目の量をわずかに変化させただけで振動数が 10 cm^{-1} 程度変化したという経験を記録に留めておくために、この計算結果の項を前項とに分けて追加として記述した。勿論、前項の筆者の計算プログラムが信用おけるものであるとの蓋然性の高さを、この結果は示している。

6. おわりに

本研究ノートでは、分子振動の B 行列に関して、まだ 2 面角への変換部分が記述されていない。この部分を完成させることが今後重要な課題として残されている。

また、本研究ノートでは、分子振動を古典力学で記述する方法論の部分を記述してきた。本来化学反応を理論的に取り扱う際には、当然のことながら量子力学で記述する必要がある。しかしながら、規準座標 (normal coordinate) と規準振動数 (normal frequency) を求める段階においては、古典力学も量子力学もその違いはないことが 1 つの特徴であることをここで断っておく。化学反応の現象をより詳しく取り扱っていく段階で、古典力学的な取り扱いと量子力学的な取り扱い方に違いが現れる。量子力学的な取り扱い方をする場合には、波動関数を具体的に取り扱いなくてはならないために、規準座標に関して更なる工夫が要求される部分があるかも知れない。また、調和近似の範囲を超えて非調和を議論するような際には、規準座標なども無次元化して取り扱った方が良いのではないかと想像している。これらの問題に関しては、別にまとめる機会があれば行っていきたいと考えている。

参考文献

- [1] T. Azumi and K. Matsuzaki, *Photochem. Photobiol.* **25**, 315(1977).
- [2] E. B. Wilson, Jr., J. C. Decius, and P. C. Cross, *Molecular Vibrations* (McGraw-Hill, New York, 1955).
- [3] J. Franck, *Trans. Faraday Soc.* **21**, 536(1925).
- [4] E. U. Condon, *Phys. Rev.* **32**, 858(1928).
- [5] S. H. Lin, L. Colangelo and H. Eyring, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **68**, 2135(1971).
- [6] R. Englman and J. Jortner, *Mol. Phys.* **18**, 145(1970).
- [7] H. Kikuch, M. Kubo, N. Watanabe, and H. Suzuki, *J. Chem. Phys.* **119**, 729(2003).
- [8] K. Umesaki and H. Kikuchi, *J. Chem. Phys.* **124**, 074304-1(2006).

- [9] M. J. Frisch et al., Gaussian 09, Revision A. 1 (Gaussian Inc., Connecticut) (2009).
- [10] E. B. Wilson, J. Chem. Phys. **7**, 1047(1939).
- [11] E. B. Wilson, J. Chem. Phys. **9**, 76(1941).

(受付日 平成 25 年 7 月 15 日)

(受理日 平成 25 年 9 月 9 日)

投稿規定

1. 本誌は研究成果の発表を目的とする。
2. 投稿は本学基礎科学部門に所属する専任教員に限る。
ただし、編集委員会が認めた場合はこの限りではない。
3. 原稿は他誌に未発表のものに限り、その体裁は「投稿原稿執筆の手引き」によるものとする。
4. 原稿提出時に、その種別(論文・総説・解説・研究ノート・研究報告・教育ノート・教育報告・翻訳・書評など)を明記し、欧文タイトルをつける。
なお、種別の審査決定は編集委員会が行う。
5. 校正は2校までを投稿者の責任において行う。
6. 枚数制限などをする場合がある。

編集委員

野村 俊明(代表) 中村 哲子(幹事)
中澤 秀夫 中村 成夫 藤崎 弘士

編集協力学外研究者

| | |
|----------------------------|-------------------------|
| 小菅隼人(慶應義塾大学教授) | 小林正規(千葉工業大学上席研究員) |
| 佐々木正宏(聖心女子大学教授) | 首藤 啓(首都大学東京教授) |
| 鈴木政登(東京慈恵会医科大学教授) | 鈴木隆芳(大阪経済大学准教授) |
| 竹尾富貴子(お茶の水女子大学名誉教授) | 田辺春美(成蹊大学教授) |
| 露崎俊和(青山学院大学教授) | 戸田幹人(奈良女子大学准教授) |
| 長島 隆(東洋大学教授) | 服部哲弥(慶應義塾大学教授) |
| 松井優子(青山学院大学教授) | 宮寺隆之(京都大学准教授) |
| 望月 清(首都大学東京名誉教授) | 米澤宣行(東京農工大学教授) |
| Andrew Fitzsimons(学習院大学教授) | Reuben Gerling(元日本大学教授) |
| Clive Langham(日本大学教授) | |

編集後記

ここに第42号の紀要をお届け申し上げます。基礎科学部門の武蔵境校舎への移転を半年後に控え、新丸子主任発行の紀要としては最後の冊子となります。1980年の創刊以来この42号まで続いてきた本紀要ですが、35年目の秋に新たな地で第43号を発刊すべく、来年へ向けて原稿応募書類の準備が遠からず始まります。▼本号には、力作の論考3本が集まりました。紀要という自身の研究を自由に語ることのできる枠組みを生かし、執筆者はそれぞれの研究を次のステップへ進める確かな足がかりをここに築いたことと思います。読者の皆様からの忌憚のないご意見、ご感想、ご指摘、ご批判などいただければ幸いです。▼新しい編集委員と編集協力学外研究者を迎え、この大切な媒体を育てる仲間が増えたことはうれしい限りです。改めて、これまでの長きにわたり本紀要の発刊にご尽力くださった方々、そして、温かく見守ってきてくださった方々すべての皆さまに感謝申し上げます。新丸子校舎に捧ぐ。 (中村 哲子)

日本医科大学基礎科学紀要 第42号

平成25年9月25日 印刷

平成25年9月30日 発行

編 集 日本医科大学基礎科学紀要編集委員会

発 行 日本医科大学

新丸子主任 野村 俊明

〒211-0063 川崎市中原区小杉町2-297-2

日本医科大学 新丸子校舎

印刷所 七月堂

〒156-0043 世田谷区松原2-26-6-103