

〈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隨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隨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ことができるになれば、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 $\mathbf{B}$ 行列の部分を作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、

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

という関係式を満足する直交行列 $\mathbf{U}$ と対角行列 $\mathbf{A}$ が存在するので、この $\mathbf{U}$ と $\mathbf{A}$ 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：

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

式 (11) の $\mathbf{A}$ 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：

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

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

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

式 (11) ～ (14) の特徴は、分子振動のハミルトニアン¹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、

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

という関係であることがわかる。従って、 $M^{-1}V$ 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、 M 行列を作成する。
- 2) M 行列から $M^{-\frac{1}{2}}$ 行列を作成する。
- 3) ヘシアン行列 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 V を作成する。
- 4) 行列 $M^{-\frac{1}{2}} V M^{-\frac{1}{2}}$ を作成し、対角化する。
- 5) 対角化によって求められた Λ 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た固有ベクトルからなる行列 U と行列 $M^{\frac{1}{2}}$ を取り出して、 $Q = U M^{\frac{1}{2}} X$ 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、 M 行列を作成する。
- 2) M 行列から M^{-1} 行列を作成する。
- 3) ヘシアン行列 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 V を作成する。
- 4) 行列 $M^{-1} V$ を作成し、対角化する。但し、対角化の際に、行列 $M^{-1} V$ が対称行列ではないことに注意すること。
- 5) 対角化によって求められた Λ 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 L 行列から、その逆行列 L^{-1} を作り、 $Q = L^{-1} X$ 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 の記述

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。

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：

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

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

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：

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

ここで、 $\mathbf{Z}$ が対称行列であることを考慮すれば、

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

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 $\mathbf{G}\mathbf{F}$ を対角化する。但し、対角化の際に、行列 $\mathbf{G}\mathbf{F}$ 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中である。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

通し番号	原子名	結合距離	結合角	2面角	I	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

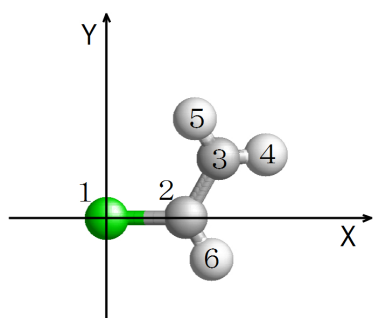


図 2：分子内座標で記述する際の原子の通し番号とその配置。図 1 の分子内座標のデータを基に作成してある。

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、結合情報はいらぬ。結合情報のいらぬところは、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

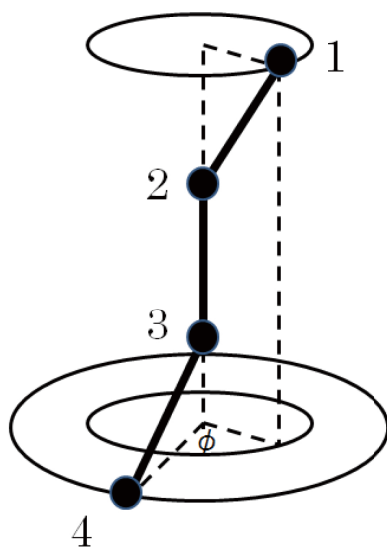


図 3：2 面角の説明のための図

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、

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

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 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

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

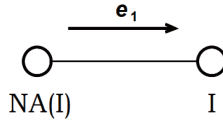


図 4：結合距離変化とカーテシアン変位座標との変換を説明するために使用される図。 $\mathbf{e}_1$ は、 $NA(I)$ から I 方向の単位ベクトル。

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、カールチアン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

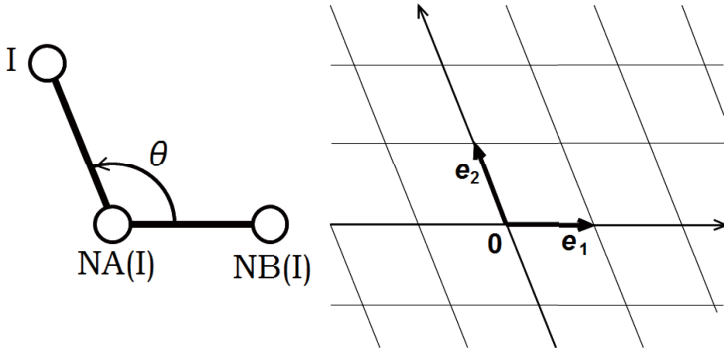


図 5：結合角変化とカールチアン変位座標との変換の際に考える座標の説明

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

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

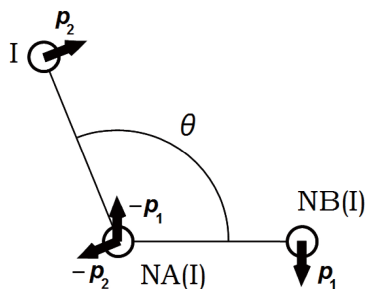


図6：結合角の変位を表現するために定義する単位ベクトルの説明

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、

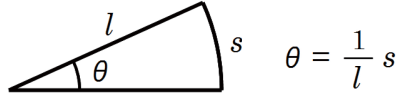


図 7：結合角の変位を表現するため、扇形における変数関係の確認のための図

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

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。

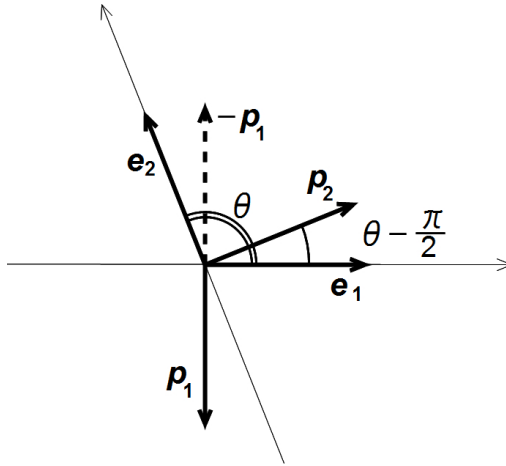


図8：単位ベクトル $\mathbf{p}_1$ と $\mathbf{p}_2$ を $\mathbf{e}_1$ と $\mathbf{e}_2$ で表現するための説明に使用する図

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。

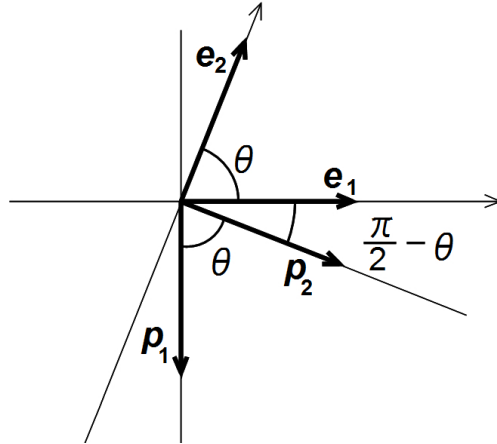


図9：単位ベクトル $\mathbf{e}_1$ と $\mathbf{e}_2$ が鋭角である場合、 $\mathbf{p}_1$ と $\mathbf{p}_2$ が式 (72) と (74) で同様に表現できるかどうかを確認するための説明に使用する図

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 $\mathbf{e}_1$ 、 $\mathbf{e}_2$ を作れば、結合角の変位に係わる $\mathbf{B}$ 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 $\mathbf{B}$ 行列は作成可能である。

3.6. $\mathbf{B}$ 行列を作成するときの注意点

本項では、分子振動の $\mathbf{B}$ 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 $\mathbf{B}$ 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 $\mathbf{B}$ 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 $\mathbf{B}$ 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、 $\mathbf{B}$ 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 $\mathbf{e}_1$ や $\mathbf{e}_2$ の値が変化することから、 $\mathbf{B}$ 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。 $\mathbf{e}_1$ や $\mathbf{e}_2$ 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. カートシアン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、カートシアン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。カートシアン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 $\mathbf{V}$ のことをカートシアン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、カートシアン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。

カートシアン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. $\mathbf{V}$ 行列から $\mathbf{F}$ 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テン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：

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

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

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どうか、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言うことである。

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 などから取り出するか、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すること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ので、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、Outout 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、どのような配置につ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 -0.165675D-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 A	2 A	3 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 の中の “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
0.000000E+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	0.000000E+00	0.000000E+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	0.000000E+00	0.000000E+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 **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/Å] で与えられている。

V から、分子内表示による力定数の行列 **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ーファイルなので、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 **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

```

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  7.16130505E-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 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

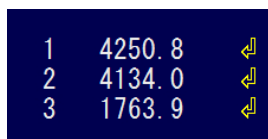
	1	2	3 [↓]
1	0. 63645	-0. 62851e-02	0. 30549e-01 [↓]
2	-0. 62851e-02	0. 63470	0. 30589e-01 [↓]
3	0. 30549e-01	0. 30589e-01	0. 17857 [↓]

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 を比較すると 3 桁の精度で一致

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。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、ほんのわずかな大きな値となった。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 つの原子量の中間で、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扱わ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)