13．9　多原子分子の振動は基準振動で表される

N個の原子を含む分子 → $3N$の自由度
- 3　並進
- 3　回転　（直線分子は2）
- $3N$-6　振動　（直線分子は$3N$-5）

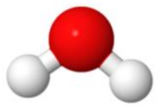
$$V(q_1, q_2, \cdots q_{3N-6}) = V(0,0,\cdots 0) + \underbrace{\frac{1}{2}\sum_i \sum_j \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j}\right) q_i q_j}_{} + \cdots$$

$$\Rightarrow \frac{1}{2}\sum_i \sum_j f_{ij} q_i q_j$$

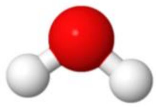
$$= \frac{1}{2}\sum_j F_j Q_j^{\,2} \qquad \{Q_j\}\ \text{基準座標（基準モード）}$$

$$\left.\begin{aligned} \hat{H}_{\text{vib}} &= -\sum_j \frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}Q^2} + \frac{1}{2}\sum_j F_j Q_j^{\,2} \\ &= \sum_j \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}Q^2} + \frac{1}{2}F_j Q_j^{\,2}\right) \equiv \sum_j \hat{H}_{\text{vib},j} \\ \psi_{\text{vib}}(Q_1, Q_2, \cdots Q_{3N-6}) &= \psi_{\text{vib},1}(Q_1)\psi_{\text{vib},2}(Q_2)\cdots\psi_{\text{vib},3N\text{-}6}(Q_{3N-6}) \end{aligned}\right\} \Rightarrow E = \sum_j h\nu_j\left(\upsilon_j + \frac{1}{2}\right)$$

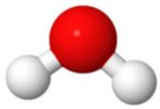
H_2Oの基準モード



A_1 3650 cm^{-1}



B_2 3760 cm^{-1}



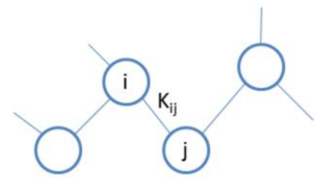
A_1 1600 cm^{-1}

選択律

$\Delta\upsilon = +1$, $\Delta J = \pm 1$ 双極子モーメントが結合軸に平行

$\Delta\upsilon = +1$, $\Delta J = 0, \pm 1$ 双極子モーメントが結合軸に垂直

連成振動系の運動方程式



$$F_{ix} = m_i \frac{d^2}{dt^2} x_i$$
$$= \sum_j \frac{d^2\phi}{dx_i dx_j}(x_j - x_i) \equiv \sum_j k_{ij}(x_j - x_i)$$

$$\left.\begin{aligned} K_{ij} &= -k_{ij} \\ K_{ii} &= \sum_j k_{ij} \end{aligned}\right\} \Rightarrow F_{ix} = -\sum_j K_{ij} x_j$$

$$x_i = x_{0i} \exp(-i\omega t)$$
$$\Rightarrow F_{ix} = -m_i \omega^2 x_i$$

$$\sum_j K_{ij} x_j = m_i \omega^2 x_i \Rightarrow Kx = Mx\omega^2$$
$$V = \frac{1}{2} x^t K x = \frac{1}{2} x^t M x \omega^2$$

φ: 二体間ポテンシャル
変位に比例する力のみ考慮→調和近似

K: 剛性行列

xとして振動解を仮定

すべての粒子についての連立方程式
→行列の方程式

V: 振動エネルギー

Hesse行列法

$$M^{-1}Kx = x\omega^2$$

$$M = \begin{pmatrix} m_1 & & & & & & 0 \\ & m_1 & & & & & \\ & & m_1 & & & & \\ & & & \ddots & & & \\ & & & & m_N & & \\ & 0 & & & & m_N & \\ & & & & & & m_N \end{pmatrix}, \quad K = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 U}{\partial x_1^2} & \frac{\partial^2 U}{\partial x_1 \partial y_1} & \frac{\partial^2 U}{\partial x_1 \partial y_1} & & & & \\ \frac{\partial^2 U}{\partial y_1 \partial x_1} & \frac{\partial^2 U}{\partial y_1^2} & \frac{\partial^2 U}{\partial y_1 \partial z_1} & \cdots & & \cdots & \\ \frac{\partial^2 U}{\partial z_1 \partial x_1} & \frac{\partial^2 U}{\partial z_1 \partial y_1} & \frac{\partial^2 U}{\partial z_1^2} & & & & \\ & \vdots & & \ddots & & & \\ & & & & \frac{\partial^2 U}{\partial x_N^2} & \frac{\partial^2 U}{\partial x_N \partial y_N} & \frac{\partial^2 U}{\partial x_N \partial z_N} \\ & \vdots & & & \frac{\partial^2 U}{\partial y_N \partial x_N} & \frac{\partial^2 U}{\partial y_N^2} & \frac{\partial^2 U}{\partial y_N \partial z_N} \\ & & & & \frac{\partial^2 U}{\partial z_N \partial x_N} & \frac{\partial^2 U}{\partial z_N \partial y_N} & \frac{\partial^2 U}{\partial z_N^2} \end{pmatrix}$$

$$M^{-1} = \begin{pmatrix} \mu_1 & & & & & & 0 \\ & \mu_1 & & & & & \\ & & \mu_1 & & & & \\ & & & \ddots & & & \\ & & & & \mu_N & & \\ & 0 & & & & \mu_N & \\ & & & & & & \mu_N \end{pmatrix}, \quad x = \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \\ \vdots \\ x_N \\ y_N \\ z_N \end{pmatrix}$$

xは$M^{-1}K$の固有ベクトル

→ $M^{-1}K$を対角化するxの組を探す問題に帰着

GF行列法

分子の幾何パラメータ（結合長，結合角など）が変数となるようにHessian方程式を変換して解く方法

$$\begin{cases} M^{-1}Kx = x\omega^2 \\ x' = U^t x \end{cases}$$

$$\Rightarrow U^t M^{-1} U U^t K U x' = U^t U x' \omega^2$$

$$\begin{cases} U^t M^{-1} U \equiv G \\ U^t K U \equiv F \end{cases}$$

$$\Rightarrow GFx' = x'\omega^2$$

UはCartesian座標を分子内座標に変換する行列

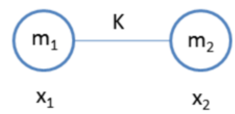
Fは伸縮・変角など直観的に理解しやすいパラメータ群

x’はGFの固有ベクトル

→ GFを対角化するx’の組を探す問題に帰着

二原子分子の固有振動

$$\begin{pmatrix}\mu_1 & 0\\ 0 & \mu_2\end{pmatrix}\begin{pmatrix}K & -K\\ -K & K\end{pmatrix}\begin{pmatrix}x_1\\ x_2\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}x_1\\ x_2\end{pmatrix}\omega^2$$



Hesse行列法

$$\begin{pmatrix}\mu_1K-\omega^2 & -\mu_1K\\ -\mu_2K & \mu_2K-\omega^2\end{pmatrix}\begin{pmatrix}x_1\\ x_2\end{pmatrix}=0$$

$when\ \omega^2=0$

$$x_1=\frac{1}{\sqrt{2}},\ x_2=\frac{1}{\sqrt{2}}$$

$when\ \omega^2=(\mu_1+\mu_2)K$

$$x_1=\frac{\mu_1}{\sqrt{\mu_1^2+\mu_2^2}},\ x_2=-\frac{\mu_2}{\sqrt{\mu_1^2+\mu_2^2}}$$

GF行列法

$$x'=U^t x=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1 & 1\\ 1 & -1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}x_1\\ x_2\end{pmatrix}=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}x_1+x_2\\ x_1-x_2\end{pmatrix}$$

$$G=\frac{1}{2}\begin{pmatrix}1 & 1\\ 1 & -1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\mu_1 & 0\\ 0 & \mu_2\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1 & 1\\ 1 & -1\end{pmatrix}=\frac{1}{2}\begin{pmatrix}\mu_1+\mu_2 & \mu_1-\mu_2\\ \mu_1-\mu_2 & \mu_1+\mu_2\end{pmatrix}$$

$$F=\frac{1}{2}\begin{pmatrix}1 & 1\\ 1 & -1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}K & -K\\ -K & K\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1 & 1\\ 1 & -1\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}0 & 0\\ 0 & 2K\end{pmatrix}$$

$$GF=\begin{pmatrix}0 & (\mu_1-\mu_2)K\\ 0 & (\mu_1+\mu_2)K\end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix}-\omega^2 & (\mu_1-\mu_2)K\\ 0 & (\mu_1+\mu_2)K-\omega^2\end{pmatrix}\begin{pmatrix}x_1'\\ x_2'\end{pmatrix}=0$$

質量換算Hesse行列法

$$M^{-1}Kx = x\omega^2$$

$M^{-1}K$は対称行列ではない
→xは互いに直交しない
→ωが実になる保障がない

$$M^{-1/2}KM^{-1/2}M^{1/2}x = M^{1/2}x\omega^2$$

両辺に$M^{1/2}$をかける

$$M^{1/2} = \begin{pmatrix} \sqrt{m_1} & & & & & & 0 \\ & \sqrt{m_1} & & & & & \\ & & \sqrt{m_1} & & & & \\ & & & \ddots & & & \\ & & & & \sqrt{m_N} & & \\ & 0 & & & & \sqrt{m_N} & \\ & & & & & & \sqrt{m_N} \end{pmatrix}$$

Mは対角行列
→$M^{1/2}$は容易に求められる

$$\left.\begin{array}{l} M^{-1/2}KM^{-1/2} \equiv D \\ M^{1/2}x \equiv w \end{array}\right\} \Rightarrow Dw = w\omega^2 \qquad D_{ij} = \sqrt{\mu_i}\sqrt{\mu_j}K_{ij}$$

Dは対角行列
→動力学行列
(dynamical matrix)

二原子分子の固有振動

$$\begin{pmatrix} \mu_1 K & -\sqrt{\mu_1\mu_2}K \\ -\sqrt{\mu_1\mu_2}K & \mu_2 K \end{pmatrix}\begin{pmatrix} w_1 \\ w_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} w_1 \\ w_2 \end{pmatrix}\omega^2$$

$$\begin{pmatrix} \mu_1 K-\omega^2 & -\sqrt{\mu_1\mu_2}K \\ -\sqrt{\mu_1\mu_2}K & \mu_2 K-\omega^2 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} w_1 \\ w_2 \end{pmatrix} = 0$$

$when \quad \omega^2 = 0$

$$w_1 = \sqrt{\frac{\mu_2}{\mu_1+\mu_2}},\ w_2 = \sqrt{\frac{\mu_1}{\mu_1+\mu_2}}$$

$when \quad \omega^2 = (\mu_1+\mu_2)K$

$$w_1 = \sqrt{\frac{\mu_1}{\mu_1+\mu_2}},\ w_2 = -\sqrt{\frac{\mu_2}{\mu_1+\mu_2}}$$

GF行列法との関係

$$GFx' = x'\omega^2$$

$$G^{1/2}FG^{1/2}G^{-1/2}x'$$

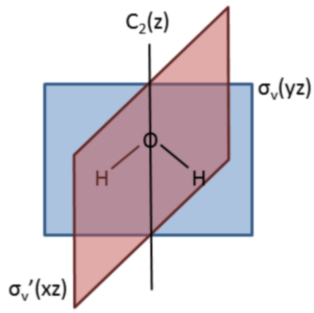
$$\begin{cases} G^{1/2}FG^{1/2} \equiv D' \\ G^{-1/2}x' \equiv w' \end{cases}$$

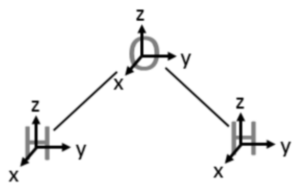
$$\Rightarrow D'w' = w'\omega^2$$

$$\begin{cases} w' = G^{-1/2}x' \\ \quad = U^tM^{1/2}UU^tM^{-1/2}w = U^tw \\ D' = G^{1/2}FG^{1/2} \\ \quad = U^tM^{-1/2}UU^tKUU^tM^{-1/2}U \\ \quad = U^tDU \end{cases}$$

GF行列を直交化
→DとD’は変換Uで結ばれる

13. 10 基準座標は分子の点群の既約表現に属する





C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v'(xz)$	$\sigma_v(yz)$
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	-1
B_2	1	-1	-1	1

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v'(xz)$	$\sigma_v(yz)$
Γ_{3N}	9	-1	1	3

$$\Gamma_{3N} = 3A_1 + A_2 + 2B_1 + 3B_2$$

$T_x, T_y, T_z \Rightarrow B_1, B_2, A_1$
$R_x, R_y, R_z \Rightarrow B_2, B_1, A_2$
振動 $\Rightarrow A_1, A_1, B_2$

13．11　選択律は時間に依存する摂動論で導かれる

時間依存Schrödinger方程式　$\hat{H}\Psi = i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t},\ \ \Psi_n(r,t) = \psi_n(r)\exp\left[-i\frac{E_n t}{\hbar}\right]$

電磁場による摂動　$E = E_0\cos 2\pi\nu t,\quad \hat{H}^{(1)} = -\mu\cdot E = -\mu\cdot E_0\cos 2\pi\nu t$

二状態モデル　$\Psi_1(t) = \psi_1\exp\left[-i\frac{E_1 t}{\hbar}\right], \Psi_2(t) = \psi_2\exp\left[-i\frac{E_2 t}{\hbar}\right]$

$\hat{H} + \hat{H}^{(1)}\Psi = i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}$　に　$\Psi = a_1(t)\Psi_1 + a_2(t)\Psi_2$　を代入すると、

$$\hat{H}^{(1)}\left(a_1\exp\left[-i\frac{E_1}{\hbar}t\right]\psi_1 + a_2\exp\left[-i\frac{E_2}{\hbar}t\right]\psi_2\right)$$
$$= i\hbar\left(\frac{\partial a_1}{\partial t}\right)\exp\left[-i\frac{E_1}{\hbar}t\right]\psi_1 + i\hbar\left(\frac{\partial a_2}{\partial t}\right)\exp\left[-i\frac{E_2}{\hbar}t\right]\psi_2$$

13. 11 選択律は時間に依存する摂動論で導かれる（つづき）

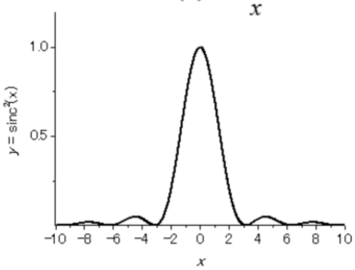
$\Psi_2^{\ *}$ をかけて積分し、$a_1(0)=1,\ a_2(0)=0$ とすると、$t=0$において、

$$\frac{\partial a_2}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar}\exp\left[i\frac{(E_2-E_1)}{\hbar}t\right]\int \psi_2^{\ *}\hat{H}^{(1)}\psi_1\,\mathrm{d}\tau$$

$$a_2(t) = -\frac{i}{2\hbar}(\mu_z)_{12}E_{0z}\int_0^t\left\{\exp\left[i\frac{(E_2-E_1+h\nu)t'}{\hbar}\right]+\exp\left[i\frac{(E_2-E_1-h\nu)t'}{\hbar}\right]\right\}\mathrm{d}t'$$

$$=\frac{1}{2}(\mu_z)_{12}E_{0z}\left\{\frac{1-\exp\left[-i\frac{(E_2-E_1-h\nu)t}{\hbar}\right]}{E_2-E_1-h\nu}\right\}$$

$$\mathrm{sinc}(x)=\frac{\sin x}{x}$$



ここで、遷移双極子モーメントを

$$(\mu_z)_{12}=\int \psi_2^{\ *}\mu_z\psi_1\,\mathrm{d}\tau$$

と定義した

$$a_2^{\ *}(t)a_2(t) = |(\mu_z)_{12}|^2 E_{0z}^{\ 2}\frac{\sin^2\left[\frac{(E_2-E_1-h\nu)t}{2\hbar}\right]}{(E_2-E_1-h\nu)^2}$$

13．12 剛体回転子の近似での選択律はΔJ= ±1である

$$(\mu_z)_{J,M;J',M'} = \iint Y_{J'}^{M'}(\theta,\phi)\,\hat{\mu}_z\,Y_{J'}^{M'}(\theta,\phi)\sin\theta\ \mathrm{d}\theta\mathrm{d}\phi$$

$\hat{\mu}_z = \mu\cos\theta$ より

$\Rightarrow\ M' = M,\ J' = J+1 \text{ or } J-1$

$\Rightarrow\ \Delta M = 0,\ \Delta J = \pm 1$

13．13 調和振動子の選択律はΔv= ±1 である

$$(\mu_z)_{\upsilon,\upsilon'} = \int N_\upsilon N_{\upsilon'}\,H_{\upsilon'}(\alpha^{1/2}q)e^{-\alpha q^2/2}\hat{\mu}_z\,H_\upsilon(\alpha^{1/2}q)e^{-\alpha q^2/2}\ \mathrm{d}q$$

$\mu_z = eq$ より

$\Rightarrow\ \upsilon' = \upsilon+1,\ \upsilon-1$

$\Rightarrow\ \Delta\upsilon = \pm 1$

13．14　基準モードの振動が赤外活性かどうかは群論を使えば決められる

$$I_{0\to 1} = \int \psi_0(Q_1, Q_2, \cdots Q_{3N-6}) \hat{\mu}_z \psi_1(Q_1, Q_2, \cdots Q_{3N-6})\, \mathrm{d}Q_1 \mathrm{d}Q_2 \cdots \mathrm{d}Q_{3N-6}$$

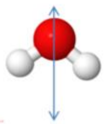
基底状態（全対称）　励起状態（全対称）

A_1

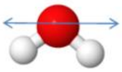
$\mu_x, \mu_y, \mu_z \Rightarrow B_1, B_2, A_1$

水分子の場合

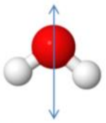
	A_1 (sym. Stretch)	A_1 (bend)	B_2 (asym. Stretch)
B_1 (μ_x)	B_1	B_1	A_2
B_2 (μ_y)	B_2	B_2	A_1
A_1 (μ_z)	A_1	A_1	B_2



A_1 3650　cm^{-1}



B_2 3760　cm^{-1}



A_1 1600　cm^{-1}