完全分子結晶の振動数分布 f(ω) の計算法

坂　本　　薫

要　　約

完全分子結晶の振動数分布 f(ω) の計算法を紹介する．分子結晶の例として，ベンゼン分子結晶が与えられている．分子結晶の格子振動のみ計算する方法は，既[1]にのべられているので，ここでは，分子結晶の格子振動と分子内振動の両方のポテンシャルを含む分子結晶の振動数分布 f(ω) を求める方法が導かれている．分子結晶の運動方程式を解く為に，分子中の原子の変位の座標ベクトル $\vec{X}$ をフーリエ変換して，格子間の位相差に依存する項の和からなる運動方程式が得られる．この運動方程式の行列の質量を調整して，得られた行列を対角化すれば，振動数 ωが計算されるが，一般に複素行列なので，この行列を実数化することを試みる．

変換された行列は対称―スクリュー実行列になるから，修正ヤコビ法[4]によって対角化することができる．ベンゼン分子結晶の例では，変換された行列は 288×288 の行列になるが，コンピュータの補助装置を使えば，144×144 の行列を処理すればよい．

数値計算の例とこの振動数分布 f(ω) を使って，散乱法則 $S(\boldsymbol{\alpha}, \boldsymbol{\beta})$ の議論について他の機会にゆづる．

1.　分子の結晶の運動方程式

分子結晶の例として X 線回析の研究などによって分子構造の分っているベンゼン分子結晶について考える．ベンゼン分子の結晶は単位格子中に **I**, **II**, **III**, **IV** の 4 つの分子を含んでおり，格子の番号を（l, m, n）とすると，分子結晶全体の運動エネルギーは次のようである：

$$2T=\sum_{lmn}\dot{\tilde{\vec{X}}}(l,\ m,\ n)\ M\ \dot{\vec{X}}(l, m, n) \tag{1.1}$$

ベンゼン 1 分子は12個の原子を含んでおり，原子の変位座標ベクトル$\vec{X}$は次のようである：

$$\tilde{\vec{X}}=(\boldsymbol{x}_1^{\mathrm{I}}, \boldsymbol{y}_1^{\mathrm{I}}, \boldsymbol{z}_1^{\mathrm{I}}, \boldsymbol{x}_2^{\mathrm{I}}, \boldsymbol{y}_2^{\mathrm{I}}, \boldsymbol{z}_2^{\mathrm{I}}, \cdots\cdots,\ \boldsymbol{x}_{12}^{\mathrm{I}}, \boldsymbol{y}_{12}^{\mathrm{I}}, \boldsymbol{z}_{12}^{\mathrm{I}}, \cdots\cdots, \boldsymbol{x}_{12}^{\mathrm{IV}}, \boldsymbol{y}_{12}^{\mathrm{IV}}, \boldsymbol{z}_{12}^{\mathrm{IV}}) \tag{1.2}$$

M は次のような要素が原子の質量である主対角行列である．

$$M=\begin{pmatrix} m_1^{\mathrm{I}} & & & & & \\ & m_1^{\mathrm{I}} & & & 0 & \\ & & m_1^{\mathrm{I}} & & & \\ & & & m_2^{\mathrm{I}} & & \\ & 0 & & & \ddots & \\ & & & & & m_{12}^{\mathrm{IV}} \end{pmatrix} \tag{1.3}$$

このときポテンシャルエネルギーは次のようである：

$$2V=\sum_{lmn}\sum_{l'm'n'}\widetilde{\vec{X}}\ (l,m,n)\,F_{\substack{lmn\\l'm'n'}}\vec{X}\,(l',m',n)\quad . \tag{1.4}$$

ここで $F_{\substack{lmn'\\l'm'n'}}$ は 144×144 の正方行列である．

この行列の要素は (l,m,n) の単位格子と (l',m',n') の単位格子の差に依存している．

$$F_{\substack{lmn\\l'm'n'}} = F_{pqr} \qquad \begin{pmatrix} p=l-l' \\ q=m-m' \\ r=n-n' \end{pmatrix} \tag{1.5}$$

原子の変位の座標ベクトル $\vec{X}\ (l,m,n)$ は周期的であるので次のようにかける．

$$\vec{S}^{+}(n_1,n_2,n_3)=\sum_{l,m,n}\vec{X}\ (l,m,n)\ e^{2\pi i(\vec{k})\cdot\vec{r}} \tag{1.6}$$

ここで，$\vec{r}=l\vec{a_1}+m\vec{a_2}+n\vec{a_3}$, $\vec{k}=k_1\vec{b_1}+k_2\vec{b_2}+k_3\vec{b_3}$, 且つ，$\vec{a_1}$, $\vec{a_2}$, $\vec{a_3}$ は格子ベクトルであり，$\vec{b_1}$, $\vec{b_2}$, $\vec{b_3}$ は逆格子ベクトルで次のように定義される．

$$\vec{b}_1=\frac{\vec{a}_2\times\vec{a}_3}{(\vec{b}_1\cdot\vec{a}_2)\times\vec{a}_3},\quad \vec{b}_2=\frac{\vec{a}_3\times\vec{a}_1}{(\vec{a}_1\cdot\vec{a}_2)\times\vec{a}_3},\quad \vec{b}_3=\frac{\vec{a}_1\times\vec{a}_2}{(\vec{a}_1\cdot\vec{a}_2)\times\vec{a}_3}$$

又　$k_i=\dfrac{2\pi n_i}{N}$,　$(n_i=1,2,\cdots\cdots,)$ である．

$\vec{r}\cdot\vec{k}=lk_1+mk_2+nk_3=\dfrac{2\pi}{N}(n_1+n_2+n_3)$ で，$\dfrac{2\pi n_1}{N}=\theta_1$, $\dfrac{2\pi n_2}{N}=\theta_2$, $\dfrac{2\pi n_3}{N}=\theta_3$ とおくと，

$$\vec{S}^{+}(\theta_l,\theta_m,\theta_n)=\sum_{l,m,n}\vec{X}\ (l,m,n)\ e^{i(\theta l+\theta m+\theta n)} \tag{1.7}$$

θ_l, θ_m, θ_n は格子 $(l,\ m,\ n)$ の位相とも考えられる．フーリエ変換とも考えることができるから，フーリエの逆変換は

$$\vec{X}(l,\ m,\ n)=\left(\frac{1}{N}\right)^{\frac{3}{2}}\sum_{\theta l,\theta m,\theta n}\vec{S}^{+}\ (\theta_l,\ \theta_m,\ \theta_n)\ e^{-i(l\theta l+m\theta m+n\theta n)}) \tag{1.8}$$

原子の変位座標ベクトル $\vec{X}\,(l,m,n)$ は実数であるので次の関係がなりたつ．

$$\vec{S}^{+}(\theta_l,\theta_m,\theta_n)=\left(\frac{1}{N}\right)^{\frac{3}{2}}\sum_{l,m,n=1}\vec{X}^{*}(l,m,n)\,e^{-i(l\theta l+m\theta m+n\theta n)}=\vec{S}^{+}(-\theta_l,\ -\theta_m,\ -\theta_n) \tag{1.9}$$

(1.8) 式を (1.4) 式に代入して，

$$2V=\sum_{\substack{\theta l,\theta m,\ n\\p,q,\ r}}\widetilde{\vec{S}}^{+*}(\theta_l,\theta_m,\theta_n)\ e^{-i\{p\theta l+q\theta m+r\theta n\}}\ F_{pqr}\,\vec{S}^{+}(\theta_l,\theta_m,\theta_n) \tag{1.10}$$

ここで次の関係を使用した．

$$\sum_{l,m,n} e^{-i[(\theta_l-\theta_{l'})l+(\theta_m-\theta_{m'})m+(\theta_n-\theta_{n'})n]} = N^3\,\delta_{\theta_l\theta_{l'}}\delta_{\theta_m\theta_{m'}}\delta_{\theta_n\theta_{n'}}$$

更に次のようにポテンシャルエネルギーを変形する.

$$2V=\sum_{\theta l,\theta m,\theta n}\tilde{\vec{S}}^{+*}(\theta_l,\theta_m,\theta_n)\,F^{+}(\theta_l,\theta_m,\theta_n)\,\vec{S}^{+}(\theta_l,\theta_m,\theta_n) \tag{1.11}$$

ここで, $F^{+}(\theta_l,\theta_m,\theta_n)=F_{ooo}+\sum_{p,q,r=1}^{\frac{N-1}{2}}\left[\,F_{-p-q-r}\,e^{i(p\theta l+q\theta m+r\theta n)}+F_{pqr}e^{-i(p\theta l+q\theta m+r\theta n)}\right]$

全く同様に $\vec{X}(l,m,n)$ を $\vec{S}^{-}(\theta_l,\theta_m,\theta_n)$ で展開する.

$$\vec{X}(l,m,n)=\left(\frac{1}{N}\right)^{\frac{3}{2}}\sum_{l,m,n=1}^{N}\vec{S}^{-}(\theta_l,\theta_m,\theta_n)\,e^{-i(l\theta l+m\theta m+n\theta n)} \tag{1.12}$$

ここで, $\vec{S}^{-}(l,m,n)=\left(\frac{1}{N}\right)^{\frac{3}{2}}\sum_{l,m,n=1}^{N}\vec{X}(l,m,n)\,e^{-i(l\theta l+m\theta m+n\theta n)}$.

更にポテンシャルエネルギーは次のように変形される.

$$2V=\sum_{\theta l,\theta m,\theta n}\tilde{\vec{S}}^{-}(\theta_l,\theta_m,\theta_n)\;F^{-}(\theta_l,\theta_m,\theta_n)\;\vec{S}^{-}(\theta_l,\theta_m,\theta_n) \tag{1.13}$$

ここで, $F^{-}(\theta_l,\theta_m,\theta_n)=F_{ooo}+\sum_{pqr=1}^{\frac{N-1}{2}}\left[F_{-p-q-r}\,e^{-i(p\theta l+q\theta m+r\theta n)}+F_{pqr}e^{+i(p\theta l+q\theta m+r\theta n)}\right]$.

(1.12) と (1.13) の和をとり 2 でわり, $\vec{\theta}=(\theta_l,\ \theta_m,\ \theta_n)$ とおくと, ポテンシャルエネルギーは次のようである:

$$2V=\frac{1}{2}\sum_{\vec{\theta}}\left[\tilde{\vec{S}}^{+*}\tilde{\vec{S}}^{-}\right]\begin{pmatrix}F^{-} & 0\\ 0 & F^{+}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\vec{S}_{+}\\ \vec{S}^{-}\end{pmatrix} \tag{1.14}$$

ここで, $\begin{pmatrix}E & iE\\ E & -iE\end{pmatrix}\begin{pmatrix}E & E\\ iE & iE\end{pmatrix}=\frac{1}{2}\begin{pmatrix}E & 0\\ 0 & E\end{pmatrix}$ であるので,

(1.14) 式を次のように変形する.

$$2V=\frac{1}{2}\sum_{\vec{\theta}}\left[\tilde{\vec{S}}^{+*}\ \tilde{\vec{S}}^{-*}\right]\begin{pmatrix}\frac{E}{\sqrt{2}} & i\frac{E}{\sqrt{2}}\\ \frac{E}{\sqrt{2}} & -i\frac{E}{\sqrt{2}}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}F^{-}+F_{+} & i(F^{-}-F^{+})\\ -i(F^{-}-F^{+}) & F^{-}+F^{+}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\frac{1}{\sqrt{2}}E & \frac{1}{\sqrt{2}}E\\ \frac{-i}{\sqrt{2}}E & i\frac{1}{\sqrt{2}}E\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\vec{S}^{+}\\ \vec{S}^{-}\end{pmatrix}$$

となる.

ここで E は単位行列である. 更に次のように変形する

$$2V=\frac{1}{2}\sum_{\vec{\theta}}\left[\frac{1}{\sqrt{2}}(\tilde{\vec{S}}^{+*}+\tilde{\vec{S}}^{-*})\ \ \frac{i}{\sqrt{2}}(\tilde{\vec{S}}^{+*}-\vec{S}^{-*})\right]$$

$$\begin{pmatrix} \frac{E^{-}+F^{+}}{2} & \frac{i(F^{-}-F^{+})}{2} \\ \frac{-i(F^{-}-F^{+})}{2} & \frac{F^{-}+F^{+}}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}}(\vec{S}^{+}+\vec{S}^{-}) \\ \frac{i}{\sqrt{2}}(-\vec{S}^{+}+\vec{S}^{-}) \end{pmatrix}$$

ここで　$\frac{\vec{S}^{+}+\vec{S}^{-}}{\sqrt{2}}=\vec{S}^{\cos}$,　$i\left(\frac{-\vec{S}^{+}+\vec{S}^{-}}{2}\right)=\vec{S}^{\sin}$ と定義し，又　$\frac{F^{-}+F^{+}}{2}=F_{\alpha}$,

$-i\frac{(F^{-}-F^{+})}{2}=F_{\beta}$ と定義すると

$$2V=\frac{1}{2}\sum\left[\vec{S}^{\cos *}\ \vec{S}^{\sin *}\right]\begin{pmatrix} F_{\alpha} & -F_{\beta} \\ F_{\beta} & F_{\alpha} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \vec{S}^{\cos} \\ \vec{S}^{\sin} \end{pmatrix}. \tag{1.15}$$

ここで　$\vec{S}^{\cos}=\left(\frac{1}{N}\right)^{\frac{3}{2}}\sum_{l,m,n}\sqrt{2}\ \vec{X}(l,m,n)\cos(l\theta_{l}+m\theta_{m}+n\theta_{n})$,

$$S^{\sin}=\left(\frac{1}{N}\right)^{\frac{3}{2}}\sum_{l,m,n}\sqrt{2}\ \vec{X}(l,m,n)\sin(l\theta_{l}+m\theta_{m}+n\theta_{n}) \tag{1.16}$$

同様に運動エネルギーは次のように変形される．

$$2T=\frac{1}{2}\sum_{\vec{\theta}}\left[\widetilde{\vec{S}^{\cos}\vec{S}^{\sin}}\right]\begin{pmatrix} M & 0 \\ 0 & M \end{pmatrix}\begin{pmatrix} S^{\cos} \\ \vec{S}^{\sin} \end{pmatrix}$$

更に変形して

$$2T=\frac{1}{2}\sum_{\vec{\theta}}\left[\widetilde{\vec{S}^{\cos}}\widetilde{\vec{S}^{\sin}}\right]\begin{pmatrix} M^{\frac{1}{2}} & 0 \\ 0 & M^{\frac{1}{2}} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} E & 0 \\ 0 & E \end{pmatrix}\begin{pmatrix} M^{\frac{1}{2}} & 0 \\ 0 & M^{\frac{1}{2}} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \vec{S}^{\cos} \\ \vec{S}^{\sin} \end{pmatrix}$$

$$=\frac{1}{2}\sum_{\vec{\theta}}\left[\widetilde{\vec{S}^{\cos}}\,M^{\frac{1}{2}}\ \widetilde{\vec{S}^{\sin}}\,M^{\frac{1}{2}}\right]\begin{pmatrix} E & 0 \\ 0 & E \end{pmatrix}\begin{pmatrix} M^{\frac{1}{2}}\ \vec{S}^{\cos} \\ M^{\frac{1}{2}}\ \vec{S}^{\sin} \end{pmatrix}.$$

ここで $\begin{pmatrix} M^{\frac{1}{2}}\vec{S}^{\cos} \\ M^{\frac{1}{2}}\ \vec{S}^{\sin} \end{pmatrix}=S_{\vec{\theta}}$ とおくと，

$$2T=\frac{1}{2}\sum_{\vec{\theta}}\widetilde{\vec{S}_{\vec{\theta}}}\vec{S}_{\vec{\theta}}. \tag{1.17}$$

ポテンシャルエネルギーも同様に変形して，

$$2V=\frac{1}{2}\sum_{\vec{\theta}}\widetilde{\vec{S}_{\vec{\theta}}}\ F_{M}\ \vec{S}_{\vec{\theta}}.$$

ここで，

$$F_{M}=\begin{pmatrix} M^{-\frac{1}{2}}F_{\alpha}\,M^{-\frac{1}{2}} & -M^{-\frac{1}{2}}F_{\beta}\,M^{-\frac{1}{2}} \\ M^{-\frac{1}{2}}F_{\beta}\,M^{-\frac{1}{2}} & M^{-\frac{1}{2}}F_{\alpha}\,M^{-\frac{1}{2}} \end{pmatrix}. \tag{1.18}$$

となり，(1.18) を対角化すれば，振動数が得られる． $\widetilde{F_\alpha}=F_\alpha$，$\widetilde{F_\beta}=-F_\beta$ であるから，行列 F_M は対称行列である：つまり (1.18) 式は対称スクリュー行列である．

この種の行列の対角化は次のような変換行列 T によって変換する．

$$T=\begin{pmatrix} T_\alpha & -T_\beta \\ T_\beta & T_\alpha \end{pmatrix} \tag{1.19}$$

(1.18) の行列 F_M は次のように変換される：

$$\widetilde{T}^+ F_M T = F'_M .$$

F'_M は対称スクリュー行列となる．

対角化された行列 F'_M は次のようになる：

$$F'_M=\begin{pmatrix} \Lambda_\alpha & 0 \\ 0 & \Lambda_\alpha \end{pmatrix}.$$

このとき固有ベクトルをなす行列は次のようになる：

$$L_M=\begin{pmatrix} L_a & -L_b \\ L_b & L_a \end{pmatrix}.$$

$\vec{S_\theta}$ は次のように基準座標ベクトル $\vec{Q}$ と固有ベクトルをなす行列で表現される．

$$S_\theta=\begin{pmatrix} L_a & -L_b \\ L_b & L_a \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \vec{Q}_a \\ \vec{Q}_b \end{pmatrix}=\begin{pmatrix} L_a\vec{Q}_a-L_b\vec{Q}_b \\ L_b\vec{Q}_a+L_a\vec{Q}_b \end{pmatrix}$$

ここで，

$$\vec{Q}=\begin{pmatrix} \vec{Q}_a \\ \vec{Q}_b \end{pmatrix} \text{ である．}$$

以上の式から，原子変位座標ベクトル X は次の様になる：

$$X(l,m,n)=\frac{1}{2}\left(\frac{1}{N}\right)^{\frac{3}{2}}\sum_{\theta}\{\vec{S}^+e^{i(l\theta_l+m\theta_m+n\theta_n)}+\vec{S}^-e^{-i(l\theta_l+m\theta_m+n\theta_n)}\}$$

$$=\sum_{\theta}\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\frac{1}{N}\right)^{\frac{2}{3}}[M^{-\frac{1}{2}}\{L_a\cos(l\theta_l+m\theta_m+n\theta_n)+L_b\sin(l\theta_l+m\theta_m+n\theta_n)\}$$

$$Q_a+M^{-\frac{1}{2}}\{-L_b\cos(l\theta_l+m\theta_m+n\theta_n)+L_a\sin(l\theta_l+m\theta_m+n\theta_n)\}Q_b] \tag{1.20}$$

又，次のようにあらわされる[3]：

$$=\sum_{\theta}\sum_{j}\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\frac{1}{N}\right)^{\frac{3}{2}}\left[M^{-\frac{1}{2}}\{L_{a_j}\cos(l\theta_l+m\theta_m+n\theta_n)+L_{b_j}\sin(l\theta_l+m\theta_m+n\theta_n)\}\right.$$

$$\left.Q_{a_j}+M^{-\frac{1}{2}}\{-L_{b_j}\cos(l\theta_l+m\theta_m+n\theta_n)+L_{a_j}\sin(l\theta_l+m\theta_m+n\theta_n)\}Q_{b_j}\right].$$

ここで, L_{a_j} は固有ベクトルである.

ポテンシャル行列 F は分子内と分子間のポテンシャルを入れると次のようになる：

$$F=\begin{pmatrix} F_{intra}F+F_{\mathrm{I,I}} & F_{\mathrm{I,II}} & F_{\mathrm{I,III}} & F_{\mathrm{I,IV}} \\ F_{\mathrm{II,I}} & F_{intra}+F_{\mathrm{II,II}} & F_{\mathrm{II,III}} & F_{\mathrm{II,IV}} \\ F_{\mathrm{IV,I}} & F_{\mathrm{III,II}} & F_{intra}+F_{\mathrm{III,III}} & F_{\mathrm{II,IV}} \\ F_{\mathrm{IV,I}} & F_{\mathrm{IV,II}} & F_{\mathrm{IV,III}} & F_{intra}+F_{\mathrm{IV,IV}} \end{pmatrix} \tag{1.21}$$

ここで F_{intra} は分子振動のポテンシャル行列で $F_{\mathrm{I,II}}$ は分子Ⅰと分子Ⅱとの分子間のポテンシャル行列で H…H, C…H 間の距離に依存する[1].

$$F_{\alpha}=\sum_{pqr}\cos(p\theta_l+q\theta_m+r\theta_n)F$$

$$F_{\beta}=\sum_{pqr}\sin(p\theta_l+q\theta_m+r\theta_n)F$$

であるから, 位相差 $0<\theta_l\leqq 2\pi$, $0<\theta_m\leqq 2\pi$, $0<\theta_n\leqq 2\pi$ をきめると,

$$\begin{pmatrix} F_{\alpha} & -F_{\beta} \\ F_{\beta} & F_{\alpha} \end{pmatrix}=\begin{pmatrix} \sum_{pqr}\cos(p\theta_l+q\theta_m+r\theta_n)F & -\sum_{pqr}\sin(p\theta_l+q\theta_m+r\theta_n)F \\ \sum_{pqr}\sin(p\theta_l+q\theta_m+r\theta_n)F & \sum_{pqr}\cos(p\theta_l+q\theta_m+r\theta_n)F \end{pmatrix} \tag{1.22}$$

ここで分子間ポテンシャルは隣接した結晶格子間と同じ結晶格子の分子のみ考えに入れると, たとえば, 位相差を考えに入れたポテンシャル行列 $(F_{\mathrm{I,II}})_{\alpha}$ は次のようである.

$$(F_{\mathrm{I,II}})_{\alpha}=F_{\mathrm{I,II}}+F_{\mathrm{I,II}}\cos(\theta_l+\theta_m+\theta_n)$$

$$(F_{\mathrm{I,II}})_{\beta}=F_{\mathrm{I,II}}\sin(\theta_l+\theta_m+\theta_n)$$

参 考 文 献

1) I. Harada and T. Shimanouchi, J. Chem. Phys. 44, 2016 (1966).
2) T. Sekiya and K. Sakamoto, Tech, Repts. Osakd Univ, to bepublised, 1972.
3) L. Van Hove, Tech. Rept, No. 11, March, 1959.
4) M. Nakamura and T. Miyazawa, J. Chem. Phys, 51, 3146 (1969)