

Normal Mode Analysis

2008/6/2

對雙原子分子而言，分子的簡諧振動頻率可由下式求得

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (1)$$

力常數 k 可在平衡鍵長下將位能曲線對鍵長做二次微分得到。然而對多原子分子情況就變的很複雜，因為位能函數與所有原子的座標都有關，原子核的運動狀態無法直接由薛丁格方程式解出。在平衡結構附近，分子的位能可以表示為以下的泰勒展開式

$$V = V(0) + \sum_{i=1}^{3n} \left(\frac{\partial V}{\partial x_i} \right)_0 x_i + \frac{1}{2!} \sum_{i=1}^{3n} \sum_{j=1}^{3n} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right)_0 x_i x_j + \dots \quad (2)$$

其中 $V(0)$ 為平衡結構時的能量，可設為零， n 代表分子中原子的數目，而所有的微分都是在平衡結構下做的，因此所有的一次微分項也都為零。若我們忽略高次項，則 (2) 式可化簡為

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3n} \sum_{j=1}^{3n} k_{ij} x_i x_j \quad (3)$$

其中 k_{ij} 稱為 force matrix element. 雖然 (3) 較 (2) 簡化很多，但由於位能還是太複雜，所有的振動座標都 couple 在一起，仍無法幫我們解決分子振動的問題。再進一步探討前，讓我們先介紹一下相關的矩陣運算。

對一個 square matrix A 及其 eigenvector matrix X

$$D = X^{-1}AX \quad (4)$$

其中 D 為以 A 之 eigenvalues ($\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \text{etc.}$) 所構成之對角線矩陣。若 A 為 symmetric 矩陣，則 X 為 orthogonal 矩陣，且

$$X^{-1} = X^T \quad (5)$$

並由 (4)

$$XDX^{-1} = A = XDX^T \quad (6)$$

所謂的 second-order form 可寫成

$$Q = \mathbf{x}^T A \mathbf{x} = \sum_i \sum_j a_{ij} x_i x_j \quad (7)$$

由 (6)

$$Q = \mathbf{x}^T A \mathbf{x} = \mathbf{x}^T XDX^T \mathbf{x} = \mathbf{y}^T D \mathbf{y} = \sum_k \lambda_k y_k^2 \quad (8)$$

$$\mathbf{y} = X^T \mathbf{x}$$

因此，藉由 X^T 我們可將原來的 x 座標線性變換成 y 座標，由此並可將 Q 簡化成以 A 之 eigenvalue 為係數之獨立座標 y 的平方和。

我們現在回到分子振動的問題，通常我們使用所謂的 mass-weighted coordinates 做進一步分析

$$q_i = \sqrt{m_i} x_i \quad (9)$$

m_i 是 x_i 所代表原子的質量，由此，(3) 式可以改寫成

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3n} \sum_{j=1}^{3n} K_{ij} q_i q_j \quad (10)$$

$$K_{ij} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 = \frac{k_{ij}}{\sqrt{m_i m_j}}$$

比較 (10) 式與 (7), (8) 式，不難看出我們可令

$$Q = X^T q \quad (11)$$

其中 X 是 K 矩陣的 eigenvectors 所構成的矩陣，也就是說定義一組新的座標 Q_i ，每一個 Q_i 都是原來所有的 q_i 之線性組合，這些 Q_i 常被稱為是 normal coordinates。由

此

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3n} \sum_{j=1}^{3n} K_{ij} q_i q_j = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3n} \lambda_i Q_i^2 \quad (12)$$

此處的 λ_i 是 mass-weighted Cartesian force matrix K 的 eigenvalues; 這也就是說分子在穩定結構附近運動的能量變化可以寫成 $3n$ 個獨立的類似簡諧運動位能之和。在動能方面，所有原子的動能和可寫成

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3n} m_i \left(\frac{dx_i}{dt} \right)^2 = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3n} \left(\frac{dq_i}{dt} \right)^2 = \frac{1}{2} \dot{q}^T I \dot{q} = \frac{1}{2} \dot{q}^T X X^{-1} \dot{q} = \frac{1}{2} \dot{Q}^T \dot{Q} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3n} \dot{Q}_i^2 \quad (13)$$

因此，動能及位能都可以很簡單的用獨立的 normal coordinates 來描述。由上，在古典力學中的總能量可以寫成

$$H = T + V = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3n} \dot{Q}_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3n} \lambda_i Q_i^2 \quad (14)$$

若將上式轉換成量子力學的 Hamiltonian，我們得到

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{3n} \left(-\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial Q_i^2} + \frac{1}{2} \lambda_i Q_i^2 \right) \quad (15)$$

因此，利用 normal coordinates 我們可將一個 $3n$ 維的問題轉換成 $3n$ 個一維的問題。(15) 式可看成是 $3n$ 個獨立的簡諧運動，而力常數就是 force matrix K 的 eigenvalues。因此，振動頻率可表示成

$$\nu_i = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\lambda_i} \quad (16)$$

而振動零點能可寫成

$$\text{ZPE} = \sum_{i=1}^{3n} \frac{1}{2} h \nu_i \quad (17)$$

由此，我們將多原子分子振動的問題簡化成求 force matrix K 之 eigenvectors 及 eigenvalues 的線性代數問題。當然， K_{ij} 的值實際上還是要靠量化計算求得。實際上在求 eigenvalues 時，我們發現對非線性分子會有六個 eigenvalues 很接近零，而這些值所對應 eigenvectors 代表的運動是分子的平移 (translation) 與轉動 (rotation)；因此非線性分子真正的振動頻率只有 $3n - 6$ 個，而線性分子因為只有二種旋轉模式，振動頻率則是有 $3n - 5$ 個。通常對多原子分子我們是將分子的平移與轉動和振動分開來處理，平移基本上就是 particle in a box 的問題，而轉動則是剛體旋轉的問題，一般而言都比振動容易處理。

胡維平

國立中正大學

化學暨生物化學系

© Copyright 2008