



拉曼谱学

峰强中的信息

RAMAN SPECTROSCOPY
AN INTENSITY APPROACH

吴国祯 \ 著

 科学出版社
www.sciencep.com

国家科学技术学术著作出版基金资助出版

拉曼谱学:峰强中的信息

吴国祯 著

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书的核心思想是从拉曼峰强的角度,来理解拉曼谱图背后的物理、化学过程和图像。主要介绍作者所创立的从拉曼峰强求取键极化率的思路和方法。本书的内容都是建立在实验的基础上的,我们的工作将表面增强拉曼和分子晶体拉曼相变的工作提高到一个定量的层面。此外,还包括旋光拉曼、拉曼激发虚态及其弛豫过程中的电子结构信息。

本书适合物理、化学和谱学领域的理论和实验工作者、大学教师、研究生和高年级本科生阅读和参考。

图书在版编目(CIP)数据

拉曼谱学:峰强中的信息/吴国祯著. —北京:科学出版社,2007

ISBN 978-7-03-017543-4

I. 拉… II. 吴… III. 拉曼光谱法 IV. O657.37

中国版本图书馆CIP数据核字(2006)第071582号

责任编辑:郑德平 张 静 于宏丽 / 责任校对:李奕莹

责任印制:赵德静 / 封面设计:王 浩

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

丽源印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2007年4月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2007年4月第一次印刷 印张:15 1/4

印数:1—2 500 字数:284 000

定价:38.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈环伟〉)

前 言

这本书是我近 20 年来,在拉曼谱学领域工作的总结。其中一个核心思想就是,从拉曼峰强的角度来理解拉曼谱图背后的物理、化学过程和图像。

20 世纪 80 年代初期,我接触到了表面增强拉曼的领域,这是一种很特别的表面现象。一些含氮的有机物,吸附在经过粗糙化的金银电极的表面后,它们的拉曼散射截面会增大上百万倍。而其拉曼峰强,包括各个谱峰的相对峰强也会随着电极表面电位的不同而变化。我当时的一个直截想法就是,谱峰强度变化的背后是什么样的一个物理、化学图像呢?经过一番思考后,我提出了从拉曼峰强求取吸附分子键极化率的方法。这个方法的主要思路是从一组拉曼峰,而不是某单个峰的强度去理解物理和化学的图像。从实际的分析手段而言,此方法的一个关键点是定峰强“相角”的问题(和从 X 射线衍射峰强、定相角以及定结构很类似)。如何从众多的可能组合中,确定唯一的一组解呢?以后的工作说明,这固然不是个很容易的问题,但也不是不可以克服和解决的。我当时的想法就是,符合逻辑的必然就是可解的,客观的物理实际总会让(要求,限制)我们得到最后的解答。以后,一系列的工作确实验证了这个想法。因为能从拉曼的峰强求得分子化学键的极化率,这就使我们能够清楚了解,在整个物理、化学的过程中,每个化学键的极化率的变化情形。而所谓的键极化率其实就是键上电子活动行为的一种表征。

这个工作的进展,增强了我从拉曼峰强理解光散射过程中物理和化学图像的想法和信心。于是想到相变也会是一个能够用此角度来理解的领域。在相变过程中,随着低温相结构的消失、高温相的产生,它们的拉曼谱峰也随之减弱和增强。以后的工作表明,拉曼峰强明确地体现着相变的临界性质。此种研究手段对于极稀微掺杂晶体的相变非常适合,而这一切的背后物理图像就是掺杂离子的共振模效应的自相似机理。

和这个思想相配合的就是拉曼的旋光性。它是指手性分子对于左右

旋偏振光的散射强度会有不同,但是只有万分之一,或更小。我曾试图在此领域做出努力,但是由于各种因素的制约,在经过了近十年的努力后,我放弃了。实验方面固然没有成功,但理论上的思考也还是有些结果。这就是旋光拉曼的经典理论。

此外,我也曾就此思路探讨过过饱和溶液结构的课题。但是,没有深入下去。

最近,我也试图从键极化率和量子力学计算得到的键电子密度的对比,探讨拉曼激发虚态的电子结构信息。这个工作尚是初步的,但似乎显示出宽广的前景。

以上这些工作的结果,就汇成了这本书的主题——从拉曼的峰强来研究散射过程的物理、化学背景图像。经常有一些学生和同行问:为什么既做表面增强拉曼,又做晶体相变的拉曼工作。这本书或许可以解释我的思路和思想。

本书的前四章,主要介绍分子的核和电子运动、分子振动和电子波函数的对称性、拉曼散射和分子晶体的振动与群之相关。这些在另一本书中(《分子振动光谱学——原理和研究》)也有过叙述。在此,我做些删节,补上了一些要点,并增加了电子的部分。这些材料的加入,主要是考虑到作为一本书的完整性,其中的一些概念在以后各章所叙述的内容中,都是不可或缺的。其中的很多部分,相信不少读者都已经耳熟能详了。如果是这样,就尽管可以省略,不阅读它们。

第5章主要介绍我从拉曼峰强求取键极化率的思路和方法。以后几章(第6~13章)讨论到的课题,包括有电荷的转移、表面距离效应、 SCN^- 和其 Cr^{3+} 络合物的吸附态、紫晶的还原、非电荷转移效应、分子的内旋转、环境变化对构型的影响以及电荷转移的物理背景等。这些都是围绕着表面增强拉曼峰强的研究课题。

第14~17章,都是围绕着分子晶体及其掺杂体系相变过程中,拉曼峰强变化临界行为的研究。它们是,掺杂晶体相变拉曼峰强的临界行为、 $\text{NO}_3^- \nu_1$ 模拉曼峰强的临界行为和其热力学解释、临界指数的逾越现象以及掺杂离子的共振模及其标度性。其中的重点是极其稀微掺杂的临界效应会很灵敏地反映在峰强上。

第18章和第19章就是拉曼旋光的经典理论和过饱和溶液的结构。

第 20 章是关于从峰强以研究拉曼谱学的前景与展望。值得注意的是运用键极化率的方法可以将激发的“虚态”的电荷转移情况展现出来。这足以说明这个思路和方法的广阔前景。

和拉曼峰强紧密相联系的是,有关电子行为的表征,或说是核和电子运动的耦合。20 世纪 60 年代初期,Albrecht 曾有过一个非常明确的拉曼理论。他的理论就牵涉核和电子相互作用的描述,本书将之搜集在附录 A 里,以备用。

本书章节基本上各自独立,读者可按兴趣任意挑选阅读。但是第 14~17 章的内容相互连贯,它们之间的逻辑性和推理性有很明确的关联,因此建议读者逐一阅读。

本书的内容都是建立在实验的基础上的。本书重点是在介绍如何从谱峰的强度着手分析数据,从而构建其背后的物理和化学图像。事实上,实验的原理固然是普适的,但具体的细节,每个实验室都不会是完全一样的。所以,在书中,对于实验细节过多地叙述,也是意义不大的。因此,本书对于实验的原理和要点,固然有所交代,至于具体细节,就不多着笔墨了。

从本书中读者们能体会到,我们的工作将表面增强拉曼和分子晶体拉曼相变的工作提高到一个定量的层面。读者可以看到整个问题的讨论都是在数量和定量的层面上进行的。

应该说,谱学界的人都会同意,谱峰蕴涵着诸多值得人们去发掘的信息。但是在文献上对此均未给予足够的认识。其中的原因可能在于不容易找到一个合适和有效的工具和切入点。我希望此书的出版,能引起人们对此问题的重视,并相信从谱峰着手确实是值得的,而且这也是一个尚待努力的领域。一个可以立即想到,而在这本书的第 20 章中只简单触及的领域就是共振拉曼。自然,共振拉曼是一个很经典的课题。但是我相信,如果依照本书中所依循的思路,专注于峰强的观点,特别是键极化率的求取方法,很可能会从定量的层面得到过去人们所不曾认识和了解到的物理和化学的内涵。我希望在未来的岁月中,这个空白点能够被填满。

在这 20 多年的工作中,我和我的学生都有共同体会:虽然遇到困难,但只要是合乎逻辑、合乎物理思路的想法,总会找到一条解决问题的出路。确实,这是这些年来,我们分享的一个最可贵的经历。这或许就是所

谓的科学精神吧。学生们的工作也是整个成果的不可或缺的一部分。与此项工作有关的学生有 80 年代的田伯刚、俞基群、刘国海、黄毅、戚绩伟; 90 年代以后的钟发平、周勇、丁贤德、马树国、王焕茹、王培杰、刘照军、赵彦牧和房超等。令我欣慰的是他们在这个指导思想下的工作,都取得了令人满意的成果。

20 多年来,国家基金委对此项工作的资助,也是令人不能忘怀的。它们有:金属表面增强拉曼光谱学(1985 ~ 1987, 2002 ~ 2004);拉曼旋光实验技术及分子手性结构研究(1988 ~ 1992);分子晶体及其掺杂体系临界拉曼峰强的研究(1997 ~ 1999)。我还要感谢国家科学技术学术著作出版基金和华夏英才出版基金的资助出版此书。

本书的撰写,一部分完成于 2005 年 5 ~ 6 月我在香港浸会大学物理系非线性中心访问期间,在此也对该中心一并表示感谢。

吴国祯
清华大学物理系
2005 年 6 月 10 日

目 录

前言

第 1 章 分子的核和电子运动	(1)
1.1 简正振动模	(1)
1.2 简正坐标	(4)
1.3 一般坐标和简正振动分析	(7)
1.4 休克观点下的电子波函数	(13)
参考文献	(17)
第 2 章 分子振动和电子波函数的对称性	(18)
2.1 分子的对称性与群的定义	(18)
2.2 有关群的一些概念	(21)
2.3 点群	(23)
2.4 群的表示	(24)
2.5 特征值	(25)
2.6 特征表	(26)
2.7 可约表示的约化	(27)
2.8 基	(28)
2.9 不可约表示基的寻找	(30)
2.10 表示的直积	(30)
2.11 小结	(31)
2.12 以简正坐标为基的表示	(32)
2.13 以原子位移为基的表示的约化	(33)
2.14 分子振动的分析	(34)
2.15 对称坐标	(35)
2.16 简正振动波函数的对称性	(38)
2.17 电子波函数的对称性	(40)
2.18 选择定则	(42)
2.19 相关	(44)
参考文献	(46)

第 3 章 拉曼散射	(47)
3.1 光的散射	(47)
3.2 拉曼效应	(51)
3.3 选择定则	(55)
3.4 极化率	(56)
3.5 沃肯斯坦键极化率理论	(57)
3.6 共振拉曼效应	(58)
参考文献	(59)
第 4 章 分子晶体的振动与群之相关	(60)
4.1 分子晶体的振动	(60)
4.2 单胞群、位群、平移群	(63)
4.3 分子点群、位群及单胞群之相关及其物理意义	(66)
参考文献	(69)
第 5 章 键极化率的理论	(70)
5.1 引言	(70)
5.2 分子键极化率的计算	(72)
5.3 表面增强拉曼峰强	(77)
5.4 表面增强吸附分子键极化率的计算	(78)
参考文献	(82)
第 6 章 电荷的转移	(85)
6.1 吡嗪	(85)
6.2 哒嗪	(89)
参考文献	(92)
第 7 章 表面距离效应	(93)
7.1 引言	(93)
7.2 实验	(93)
7.3 实验结果和观察	(93)
7.4 结语	(97)
参考文献	(97)
第 8 章 SCN^- 和其 Cr^{3+} 络合物的吸附态	(98)
8.1 引言	(98)
8.2 吸附在银表面的简正振动分析	(98)
8.3 键极化率	(101)
8.4 紫外的激发	(103)

8.5	简正振动分析	(104)
8.6	紫外条件下的键极化率	(104)
8.7	EHMO 的理解	(105)
8.8	金电极表面 514.5nm 的拉曼谱	(107)
8.9	Cr^{3+} 和 SCN^- 复合物在银电极上的拉曼增强谱峰	(107)
8.10	$\text{Cr}^{3+}/\text{SCN}^-/\text{Ag}$ 复合物的力常数	(109)
8.11	$\text{Cr}^{3+}/\text{SCN}^-/\text{Ag}$ 复合物的键极化率	(110)
8.12	结语	(111)
	参考文献	(112)
第 9 章	紫晶的还原	(113)
9.1	引言	(113)
9.2	简正振动分析	(114)
9.3	键极化率的求取	(116)
9.4	推论	(117)
9.5	结语	(119)
	参考文献	(119)
第 10 章	非电荷转移效应	(120)
10.1	引言	(120)
10.2	吡嗪在银电极上的键极化率	(123)
10.3	紫晶在银电极上的键极化率	(124)
10.4	金电极在 1.06 μm 激发下的键极化率	(125)
10.5	结语	(126)
	参考文献	(126)
第 11 章	分子的内旋转	(127)
11.1	引言	(127)
11.2	谱峰的归属	(127)
11.3	银电极上的机理	(128)
11.4	金电极上的机理	(129)
11.5	结语	(131)
	参考文献	(131)
第 12 章	环境变化对构型的影响	(132)
12.1	引言	(132)
12.2	谱峰的观察	(134)
12.3	键力常数	(134)

12.4	键极化率	(135)
12.5	吸附构型	(136)
12.6	EHMO 的理解	(136)
12.7	结语	(136)
12.8	溶液中的硫脲拉曼峰强分析	(137)
12.9	C—N 键极化率随浓度的变化	(138)
	参考文献	(139)
第 13 章	电荷转移的物理背景	(140)
13.1	引言	(140)
13.2	EHMO 方法	(141)
	参考文献	(145)
第 14 章	掺杂晶体相变拉曼峰强的临界行为	(146)
14.1	引言	(146)
14.2	KHF ₂ 和其氘代体系的相变	(147)
14.3	K _{1-x} Na _x HF ₂ 体系	(150)
14.4	结语	(155)
	参考文献	(155)
第 15 章	NO₃⁻ ν₁ 模拉曼峰强的临界行为和其热力学解释	(156)
15.1	引言	(156)
15.2	临界指数的热力学分析	(157)
15.3	小结	(161)
15.4	分形的概念	(161)
15.5	氘代的例子	(162)
	参考文献	(167)
第 16 章	临界指数的逾越现象	(168)
16.1	引言	(168)
16.2	掺杂对不同模式的 β、β' 的影响	(173)
16.3	K ⁺ 、Na ⁺ 掺杂的比较	(174)
16.4	临界指数的逾越行为	(176)
16.5	结语	(177)
	参考文献	(177)
第 17 章	掺杂离子的共振模及其标度性	(178)
17.1	引言	(178)
17.2	掺杂离子的特征间距 d _c 和其共振模	(178)

17.3	$\Delta\beta(\Delta\beta')$ 随 $d/M^{1/2}$ 的标度性	(181)
17.4	小结	(183)
17.5	NH_4NO_3 的负离子掺杂	(183)
17.6	正、负掺杂离子所在势场的比值	(184)
17.7	ν_1 模的标度性	(185)
	参考文献	(186)
第 18 章	拉曼旋光的经典理论	(187)
18.1	引言	(187)
18.2	经典的理论	(187)
	参考文献	(193)
第 19 章	过饱和溶液的结构	(194)
19.1	引言	(194)
19.2	谱峰的观察	(194)
	参考文献	(196)
第 20 章	关于拉曼激发虚态的电子结构	(197)
20.1	一个思考	(197)
20.2	实验	(198)
20.3	简正振动分析	(198)
20.4	键极化率的求取	(200)
20.5	氨基吡啶拉曼激发虚态的电子结构	(201)
20.6	啉啉、硫脲与亚乙基硫脲拉曼虚态的电子结构	(202)
20.7	有关键极化率随时间演化的问题	(207)
20.8	关于共振拉曼的猜想	(215)
	参考文献	(216)
附录 A	Albrecht 理论	(217)
A.1	引言	(217)
A.2	拉曼极化率	(217)
A.3	非共振拉曼极化率	(219)
A.4	共振拉曼极化率	(220)
A.5	M^+TCNQ^- 的共振拉曼谱	(221)
	参考文献	(223)
附录 B	点群特征表	(224)

第 1 章 分子的核和电子运动

我们知道分子是由带有正电荷的原子核和带负电荷的电子所组成的。电子就绕着原子核运动。因为电子的质量较原子核小得多,大约是 1:10000,所以电子运动的速度要比原子核快得多,就周期言,有快 100 倍之多。这就是说,在核运动的一瞬间,电子的所在或分布总能跟得上核在新位置上所造成的势场。反之,如果由于某种原因(如光的吸收),电子的所在或分布起了变化,则原子核就不能很快地运动到电子在新位置或新分布所造成的势场环境中去。这样的有关电子和原子核运动的图像,就是玻恩-奥本海默(Born-Oppenheimer)近似的物理思想所在。因为电子的运动速度快,而且质量小,所以,我们可以将分子中的所有电子看成一个整体,这就是量子力学的电子波函数的概念。至于核的运动,因为速度较电子的慢很多,所以就称为振动(此处,且不谈及转动)。因为是振动,所以就有振动模式的概念。

因此,我们可以将分子的运动分解为处在一个由电子运动所造成的势场中的核的振动和处在一个由固定的核所造成的势场中的电子的运动。具体地说,核运动只跟核的坐标有关,而电子的运动则跟核的坐标以及电子的坐标有关。前者的问题就是有关简正振动分析的课题,后者就是有关电子波函数的求解问题。

1.1 简正振动模

N 个原子分子的总位移自由度为 $3N$,其中 3 个自由度为分子的平移自由度,其余 3 个(分子为非线形)或 2 个(分子为线形)自由度为转动自由度,所以分子为 N 个原子的振动自由度为 $3N - 6$ 或 $3N - 5$ (视分子为线形与否)。

分子振动的动能可以写为

$$T = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^N m_{\alpha} \left[\left(\frac{d\Delta X_{\alpha}}{dt} \right)^2 + \left(\frac{d\Delta Y_{\alpha}}{dt} \right)^2 + \left(\frac{d\Delta Z_{\alpha}}{dt} \right)^2 \right] \quad (1.1)$$

式中, ΔX_α 、 ΔY_α 、 ΔZ_α 定义为

$$\Delta X_\alpha = X_\alpha - (X_\alpha)_e$$

$$\Delta Y_\alpha = Y_\alpha - (Y_\alpha)_e$$

$$\Delta Z_\alpha = Z_\alpha - (Z_\alpha)_e$$

$(X_\alpha)_e$ 、 $(Y_\alpha)_e$ 、 $(Z_\alpha)_e$ 为原子 α 在平衡时的坐标; X_α 、 Y_α 、 Z_α 为其在某瞬时的坐标; m_α 为原子 α 的质量。

为了方便, 定义一组新的坐标 q_i

$$q_1 = \sqrt{m_1} \Delta X_1, \quad q_2 = \sqrt{m_1} \Delta Y_1,$$

$$q_3 = \sqrt{m_1} \Delta Z_1, \quad q_4 = \sqrt{m_2} \Delta X_2, \quad \dots$$

于是式(1.1)变为

$$T = \frac{1}{2} \sum_i^{3N} \dot{q}_i^2 \quad (1.2)$$

振动的势能 V 可以考虑为 q_i 的函数

$$V = V(q_1, \dots, q_{3N})$$

并依 q_i 幂次展开, 得

$$V = V_0(0, \dots, 0) + \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial V}{\partial q_i} \right)_0 q_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 q_i q_j + \dots \quad (1.3)$$

在平衡时, 势能是最低的, 并处于势能曲线的谷底, 所以

$$\left(\frac{\partial V}{\partial q_i} \right)_0 = 0$$

同时, 可选择

$$V_0 = 0$$

并略去高次项(即简谐近似), 则式(1.3)变为

$$V = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j f_{ij} q_i q_j \quad (1.4)$$

式中

$$f_{ij} \equiv \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0$$

为力常数。

动能 T 和势能 V 既已写为 \dot{q} 和 q 的函数, 则从拉格朗日 (Lagrangian) $L = T - V$ 的运动方程

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

可得下式

$$\ddot{q}_i + \sum_{j=1}^{3N} f_{ij} q_j = 0, \quad i = 1, 2, \dots, 3N \quad (1.5)$$

现在设

$$q_i = q_i^0 \cos(\omega t + \varepsilon)$$

代入式(1.5), 可得

$$\sum_{j=1}^{3N} (f_{ij} - \delta_{ij} \omega^2) q_j^0 = 0, \quad i = 1, 2, \dots, 3N \quad (1.6)$$

为了 q_j 有不全为零之解, 下面的行列式需为零

$$\begin{vmatrix} f_{11} - \omega^2 & f_{12} & \cdots & f_{1,3N} \\ f_{21} & f_{22} - \omega^2 & \cdots & f_{2,3N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ f_{3N,1} & \cdots & \cdots & f_{3N,3N} - \omega^2 \end{vmatrix} = 0$$

或简写作

$$\det |f_{ij} - \delta_{ij} \omega^2| = 0 \quad (1.7)$$

这个行列式有 $3N$ 个解。设其中一个解为 ω_k^2 , 将 ω_k^2 代入式(1.6), 则可求得 $q_{i,k}^0$ 间的比值。经常可加一个归一化条件, 从而将 $q_{i,k}^0$ 确定下来

$$\sum_i (q_{i,k}^0)^2 = 1 \quad (1.8)$$

现将归一化了的 $q_{i,k}^0$ 以 L_{ik} 表示。

可见对应于每个 ω_k , 有一组 L_{ik} , 这就是说每个原子都以相同的频率

ω_k , 而以不同的振幅 L_{ik} 在振动。这样的振动叫简正振动模 (normal mode) 或简称作振动模。可以看到式(1.7)有 6 个(或 5 个)解为 0, 它们对应着平移和转动的运动。

考虑 $\omega_k \neq 0$, 方程(1.5)的一般解为

$$q_i = \sum_{k=1}^{3N-6} C_k L_{ik} \cos(\omega_k t + \varepsilon) \quad (1.9)$$

式中

$$i = 1, 2, \dots, 3N - 6$$

自然对于线形分子, 上式 $3N - 6$ 应相应地改为 $3N - 5$, C_k 为任意常数。

1.2 简正坐标

除了 q_{ik} 坐标外, 今定义称作简正坐标 (normal coordinate) Q_k 的新坐标。设在此坐标下, 振动的动能、势能可表示为

$$T = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-6} \dot{Q}_k^2, \quad V = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-6} \lambda_k^2 Q_k^2 \quad (1.10)$$

或以矩阵表示为

$$T = \frac{1}{2} \mathbf{P}_Q^T \mathbf{P}_Q$$

$$V = \frac{1}{2} \mathbf{Q}^T \mathbf{A} \mathbf{Q}$$

式中, \mathbf{A} 的矩阵元为

$$A_{ki} = \lambda_k^2 \delta_{ki}$$

$$\mathbf{P}_Q = \begin{bmatrix} \dot{Q}_1 \\ \dot{Q}_2 \\ \vdots \\ \dot{Q}_{3N-6} \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{P}_Q^T = [\dot{Q}_1 \ \dot{Q}_2 \ \cdots \ \dot{Q}_{3N-6}]$$

$$\mathbf{Q} = \begin{bmatrix} Q_1 \\ Q_2 \\ \vdots \\ Q_{3N-6} \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{Q}^T = [Q_1 \ Q_2 \ \cdots \ Q_{3N-6}]$$

q_i 和 Q_k 之间可以有一个线性变换关系

$$q_i = \sum_{k=1}^{3N-6} l_{ik} Q_k \quad (1.11)$$

从式(1.10), 并运用拉格朗日运动方程式, 如 1.1 节所述, 可得 Q_k 之运动方程如式(1.12)所示

$$\ddot{Q}_k + \lambda_k^2 Q_k = 0 \quad (1.12)$$

设其解为

$$Q_k = Q_k^0 \cos(\lambda_k t + \varepsilon)$$

代入式(1.11), 得

$$q_i = \sum_k^{3N-6} l_{ik} Q_k^0 \cos(\lambda_k t + \varepsilon)$$

与式(1.9)相比较, 可取

$$L_{ik} = l_{ik}, \quad \omega_k = \lambda_k$$

这表示以 Q_k 为坐标的振动具有简正振动的频率 ω_k 。 Q_k 和 q_i 之关系则为

$$q_i = \sum_{k=1}^{3N-6} L_{ik} Q_k$$

或以矩阵表示

$$\begin{aligned} \mathbf{q} &= \mathbf{LQ} \\ \mathbf{Q} &= \mathbf{L}^{-1} \mathbf{q} \end{aligned}$$

由式(1.10), 可得分子振动之薛定谔方程为

$$\sum_{k=1}^{3N-6} \left(-\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial Q_k^2} + \frac{1}{2} \omega_k^2 Q_k^2 \right) \Psi_{vib} = E_{vib} \Psi_{vib} \quad (1.13)$$