

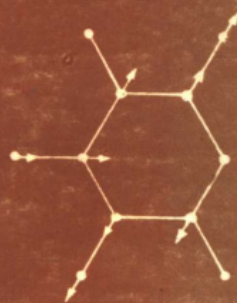
红外与拉曼光谱的 计算原理和计算程序

(上册)

胡皆汉 王国桢 编著



IGF- $E \wedge I = 0$



$$h\nu_{mn} = E_m - E_n$$

《光谱学与光谱分析》编辑部

红外与拉曼光谱的计算原理与计算程序

(上)

胡皆汉 王国祯 编著

《光谱学与光谱分析》编辑部

内 容 提 要

本书是红外与拉曼光谱计算方面的专著，分上、下两册出版。

上册包括第一章至第四章及附录等部分，主要阐述振动光谱的计算原理与计算方法。内容包括振动光谱频率、力常数、势能分布、简正振动模式等的计算；为使读者加深理解计算程序，掌握程序的使用，对程序中的输入变量做了详尽的说明，并给出详尽的计算实例。

下册包括第五章，给出在 FELIX C-512 大型机、P-E 3500 数据站（微型机）及 CYBER-18-20 中型机上的通用计算程序。读者对这些程序稍加修改，即可应用于其它型号计算机上。

本书可供红外与拉曼光谱工作者、物理化学与结构化学工作者、研究单位的研究人员、大专院校的教师、研究生和高年级学生参考。

目 录

第一章 基本原理

1.1	前言	(1)
1.2	久期方程	(3)
1.2.1	振动久期方程的导出	(3)
1.2.2	振动的简正模式	(4)
1.2.3	简正坐标	(5)
1.2.4	GF 矩阵方法	(6)
1.2.5	G 矩阵元	(9)
1.2.6	L 矢量与其他归一公式	(10)
1.3	对称性的考虑	(11)
1.3.1	分子的对称性	(11)
1.3.2	对称操作群	(13)
1.3.3	对称点群	(14)
1.3.4	特征标表	(16)
1.3.5	简正振动对称类的计算	(16)
1.3.6	内对称坐标与 U 矩阵	(19)
1.3.7	对称类的久期行列式	(21)
1.4	力场与确定力场的其他一些观测量	(22)
1.4.1	二次力常数的数目	(22)
1.4.2	近似力场	(22)
1.4.2.1	中心力近似	(22)
1.4.2.2	简单价力近似	(23)
1.4.2.3	修正的简单价力场	(25)
1.4.2.4	Urey-Bradley 力场	(26)
1.4.3	同位素取代	(27)
1.4.4	可以帮助确定力场的其他一些观测量	(28)
1.4.4.1	Coriolis 耦合常数	(28)
1.4.4.2	离心畸变常数	(28)
1.4.4.3	平均平方振幅	(28)
1.4.4.4	红外强度	(29)

1.4.4.5 拉曼强度	(29)
1.4.5 势能分布	(29)
1.4.6 力常数的调整	(30)
1.4.7 力常数的从头计算	(31)
1.4.8 简正模式的计算	(31)

第二章 原理应用实例

2.1 水分子	(33)
2.1.1 点群与内坐标	(33)
2.1.2 对称类	(33)
2.1.3 以内坐标为基矢的 G_r 与 F_r 矩阵	(33)
2.1.4 内对称坐标和 U 矩阵	(34)
2.1.5 以内对称坐标为基矢的 G_s 与 F_s 矩阵	(35)
2.1.6 解久期方程	(38)
2.1.7 求本征值矢量	(39)
2.1.8 A_1 对称类的势能分布	(40)
2.1.9 B_1 对称类的振动模式	(41)
2.2 苯分子	(43)
2.2.1 苯分子的结构与对称性	(43)
2.2.2 简正坐标与内坐标的对称类	(43)
2.2.3 苯分子的内对称坐标与 U 矩阵	(46)
2.2.4 苯分子的 F_r 矩阵	(53)
2.3 丙烷分子	(57)

第三章 振动分析计算过程和方法

3.1 一般过程	(62)
3.2 笛卡儿坐标的计算	(65)
3.3 结构参数的改进	(67)
3.4 B_r 矩阵元的计算	(70)
3.5 UB 力场中 Z_r 矩阵元的计算	(72)
3.6 力常数的调整	(73)
3.7 势能矩阵的计算	(74)

第四章 计算程序使用说明

4.1 FELIX C—512 计算程序使用说明	(75)
4.1.1 程序 GCCC	(75)

4.1.2	程序 BGLZ	(81)
4.1.3	程序 LSMA	(91)
4.1.4	程序 LSMB	(103)
4.1.5	程序 LXZ	(106)
4.2	P—E 3500 计算程序使用说明	(118)
4.2.1	程序 GCCC	(119)
4.2.2	程序 BGLZ	(120)
4.2.3	程序 LSMB	(132)
4.3	CYBER—18—20 计算程序使用说明	(140)
4.3.1	程序 GCCC	(140)
4.3.2	程序 BGLZ1	(142)
4.3.3	程序 BGLZ2	(146)
4.3.4	程序 LSMB	(150)
4.3.5	程序 LXZ	(156)
附 录 特征标表		(164)
参 考 文 献		(174)

第一章 基本原理

红外光谱与拉曼光谱合称振动光谱，因为它们都源于分子振动。分子的振动光谱与其它光谱一样，都是由谱带（或谱线）组成的。表征每一谱带的三个最基本的参量是位置（频率）、强度和带形。分子振动光谱谱带出现的多寡、每一谱带的位置、强度与谱形，除了受外部实验条件的一定影响外，都无不与分子的化学结构、空间几何结构、分子内的力场结构、电子云的分布状况和原子核的性质等密切相关。实际上，光谱本质的东西都是由这些因素决定的。本章主要叙述分子振动计算方面的基本原理，以使读者在使用计算程序时对其计算原理有个基本的了解。

1.1 前言

分子是一种微观体系，其振动应服从量子力学的基本方程

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1)$$

式中 \hat{H} 是振动的哈密顿算符， Ψ 是振动波函数， E 是振动能。在谐振近似下，对于双原子分子有

$$E = \left(n + \frac{1}{2} \right) h\nu, \quad n=0, 1, 2, 3, \dots \quad (2)$$

式中 n 为振动量子数， h 为普朗克常数， ν 为振动频率。对多原子分子相应地有

$$E = \left(n_1 + \frac{1}{2} \right) h\nu_1 + \left(n_2 + \frac{1}{2} \right) h\nu_2 + \dots + \left(n_{3N-6} + \frac{1}{2} \right) h\nu_{3N-6} \\ n_1, n_2, \dots, n_{3N-6} = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (3)$$

可见，分子的振动是量子化的。在知道分子的振动能量后，按玻尔频率条件

$$\nu_{h\nu} = \frac{E' - E''}{h} \quad (4)$$

便可求得分子的振动频率。（4）式中的 E' ， E'' 分别是上下振动能级的能量。将（2）式代入（4）式得 $\nu_{h\nu} = \nu, 2\nu, 3\nu, \dots$ ，即得到双原子分子的振动基频和泛频。对多原子分子作相似的讨论，也得到相似的基频、泛频和组频。然而在这种讨论中，我们还不知道，频率 ν_i 究竟与分子的什么性质有关。事实上， ν_i 是分子的机械振动频率，可按照经典力学的原理进行计算。分子的振动服从量子力学的规律，但其频率计算却可按经典力学的原理进行。交待过这些事实之后，下面便按照经典力学原理来讨论分子振动的计算问题。

N 个原子组成的分子有 $3N$ 个自由度。分子作为一个整体有 3 个平动自由度和 3 个转

动自由度（线型分子只有 2 个转动自由度），所以 N 原子分子的振动自由度为 $3N-6$ （对线型分子为 $3N-5$ ），每个振动自由度有一个基频振动。在频率没有简并的情况下，N 原子分子便有 $3N-6$ （或 $3N-5$ ）个基频振动。在计算分子内部的振动问题时，首先需要把作为整体的平动和转动自由度消去。分子除去这些自由度的条件是 Eckart^[1] 条件：

$$\sum_k B_{ik} r_k = 0, \quad i=1, 2, \dots, 6 \quad (5)$$

式中 r_k 是分子中原子 k 的笛卡儿位移坐标，(5) 式的具体形式是

$$\left. \begin{aligned} \sum_{a=1}^N m_a \Delta X_a &= 0 \\ \sum_{a=1}^N m_a \Delta Y_a &= 0 \\ \sum_{a=1}^N m_a \Delta Z_a &= 0 \end{aligned} \right\} \text{除去平动的条件} \quad (5')$$

$$\left. \begin{aligned} \sum_{a=1}^N m_a (b_a \Delta Z_a - c_a \Delta Y_a) &= 0 \\ \sum_{a=1}^N m_a (c_a \Delta X_a - a_a \Delta Z_a) &= 0 \\ \sum_{a=1}^N m_a (a_a \Delta Y_a - b_a \Delta X_a) &= 0 \end{aligned} \right\} \text{除去转动的条件} \quad (5'')$$

式中 m_a 是原子 a 的质量， a_a, b_a, c_a 是原子 a 在平衡位置时的笛卡儿坐标。

经典力学的牛顿运动方程是

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_j} - \frac{\partial V}{\partial q_j} = 0, \quad j=1, 2, 3, \dots \quad (6)$$

T 是体系的动能，它是广义速度 \dot{q} 的函数；V 是体系的势能，它是广义坐标 q 的函数。对分子振动而言，V 是广义位移坐标 q 的函数。

势能函数 V 在平衡构型下展开为位移坐标的 Taylor 级数^[2]

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i,j} F_{ij} q_i q_j + \frac{1}{3!} \sum_{i,j,k} F_{ij,k} q_i q_j q_k + \frac{1}{4!} \sum_{i,j,k,l} F_{ij,k,l} q_i q_j q_k q_l + \dots \quad (7)$$

$$V_0 = 0, \quad \frac{\partial V}{\partial q_i} = 0, \quad F_{ij} = \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j}, \quad F_{ij,k} = \frac{\partial^3 V}{\partial q_i \partial q_j \partial q_k},$$

$$F_{ij,k,l} = \frac{\partial^4 V}{\partial q_i \partial q_j \partial q_k \partial q_l} \quad (8)$$

(7)、(8) 两式中的广义位移坐标可以是原子的位置（笛卡儿位移坐标 r 或质权笛卡儿位移坐标 g）；原子间的几何参量（内坐标 R）；适合于对称的组合（对称性坐标 S）或简正坐标 Q。在分子的振动问题讨论中，上述几种坐标是要经常用到的。F_{ij} 是谐二次力常数，F_{ij,k} 是非谐三次力常数，F_{ij,k,l} 是非谐四次力常数。由于力常数的定义（见 (8) 式）

知道, 采取不同的坐标时, 其相应力常数的物理意义是不同的。对复杂分子一般只取谐二次力常数 (即一般所说的力常数) 来进行讨论, 即只取到 (7) 式右边的第一项, 这时的力场称为谐力场。对于一般分子的微振动来说, 谐力场已能达到比较好的近似。因而我们下面讨论的计算程序也只限于谐力场。

1.2 久期方程

1.2.1 振动久期方程的导出

为了求解牛顿运动方程 (6), 需要知道动能和势能在相应坐标下的具体形式。在分子振动的理论上, 最便于讨论的是采用质权笛卡儿位移坐标, 其定义是

$$g_1 = \sqrt{m_1} \Delta X_1, g_2 = \sqrt{m_1} \Delta Y_1, g_3 = \sqrt{m_1} \Delta Z_1, g_4 = \sqrt{m_2} \Delta X_2, \dots \quad (9)$$

在质权笛卡儿位移坐标下, 分子的动能有最简单的表达式

$$2T = \sum_{i=1}^{3N} \dot{g}_i^2 \quad (10)$$

在谐力场近似下势能是

$$2V = \sum_{i,j=1}^{3N} f_{ij} g_i g_j \quad (11)$$

将 (10) 与 (11) 代入 (6) 式解得

$$\ddot{g}_j + \sum_{i=1}^{3N} f_{ij} g_i = 0, \quad j=1, 2, \dots, 3N \quad (12)$$

这是一组 $3N$ 个二次线性微分方程, 它的一个可能的解是

$$g_i = a_i \cos(\lambda^{\frac{1}{2}} t + \varepsilon), \quad i=1, 2, \dots, 3N \quad (13)$$

式中 a_i , $\lambda^{\frac{1}{2}}$ 与 ε 是适当选择的常数, 它们的物理意义分别是振动的振幅, 频率和位相。将 (13) 代入 (12) 便得到一组方程

$$\sum_{i=1}^{3N} (f_{ij} - \delta_{ij} \lambda) a_i = 0, \quad j=1, 2, \dots, 3N \quad (14)$$

式中 δ_{ij} 当 $i=j$ 时为 1, 否则为零。这是一组 $3N$ 个振幅 a_i 未知的齐次线性代数方程。(14) 式非零解的条件是

$$\begin{vmatrix} f_{11} - \lambda & f_{12} & f_{13} & \dots & f_{1,3N} \\ f_{21} & f_{22} - \lambda & f_{23} & \dots & f_{2,3N} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ f_{3N1} & f_{3N2} & f_{3N3} & \dots & f_{3N,3N} - \lambda \end{vmatrix} = 0 \quad (15)$$

或写成矩阵形式

$$|\mathbf{F} - \mathbf{E}\Lambda| = 0 \quad (15')$$

(15) 或 (15') 称为久期行列式, \mathbf{F} 为力常数矩阵, \mathbf{E} 为单位矩阵, Λ 为本征值矩阵, 它与频率 ν 之间有关系

$$\lambda_i = 4\pi^2 c^2 \nu_i^2 \quad (16)$$

式中 c 是光速。由 (15) 式可看出, 只要知道了分子的以质权笛卡儿位移坐标表达的力常数数值, 便可计算出分子的振动频率。反之, 如果从光谱上观测到分子的振动基频, 原则上便可计算出力常数。习惯上不采用 (15) 式来计算质权笛卡儿位移坐标下的力常数 F 。但也有人提出计算“原子”力常数的建议^[3]。从 (15) 式很容易导出加和规则方程:

$$\sum_i \lambda_i = \sum_a \left(\frac{1}{m_a} \right) \nabla_a^2 V$$

本征值 λ_i 之和与所有原子的原子力常数 $\nabla_a^2 V$ 相关, 而与分子的几何构型无关^[4]。几个原子的原子力常数 (mdyn/Å) 分别为:

$$\text{C}(23.77 \pm 0.45); \text{N}(22.67 \pm 2.12); \text{O}(17.74 \pm 0.94); \text{F}(11.12 \pm 0.63)$$

原子力常数只预言了本征值之和, 因此对化学家来说它们并不十分有用。

在 (15) 式中, 当选定一个 λ 值, 譬如说 λ_k , 能使行列式为零时, 方程组 (14) 未知量 a_i 的系数便变成固定的, 因而便可获得一个解 a_{ik} , 这里附加脚标 k 是用来表示对应于特定值 λ_k 的。这样一组方程不能唯一地决定 a_{ik} , 而只能给出它们的比值。一个方便的与唯一的数学解可以用 L_{ik}^0 量来表示, 它们是用一个任意解 a_{ik} 通过下式

$$L_{ik}^0 = \frac{a_{ik}}{\left[\sum_i (a_{ik})^2 \right]^{1/2}} \quad (17)$$

定义的。注意到在上式的意义上这些振幅是归一化的, 即

$$\sum_i (L_{ik}^0)^2 = 1 \quad (18)$$

实际物理问题的解可由下式

$$a_{ik} = K_k L_{ik}^0 \quad (19)$$

而得到, 其中 K_k 为常数, 为坐标 g_i 与速度 \dot{g}_i 的初值所决定。

1.2.2 振动的简正模式

考察上面获得的解的性质十分重要。由方程 (13) 可以清楚地看到, 每个原子都在其平衡位置附近以振幅 $a_{ik} = K_k L_{ik}^0$ 、频率 $\lambda_k^{1/2}/2\pi$ 和位相 ϵ_k 作简单的谐振动, 而且对应于久期方程的一个给定的解 λ_k , 每个坐标运动的频率与位相都是相同的, 但各个坐标的振幅可以不同。由于位相与频率相同, 每个原子均同时经过它们的平衡位置和达到最大的振幅。具有所有这些特征的振动模式称为振动的简正模式, 它的频率称为分子的简正或基本频率。

图 1 表示水分子振动的三个简正模式。在质权坐标系中, 当分子以特定的模式振动时,

箭头代表原子的相对位移。根据简正模式的性质，不同原子的位移在整个运动中彼此保持相同的比值。原子也被限制做沿直线往返的运动。



图1 水分子振动的简正模式。

1.2.3 简正坐标

与一个简正模式相关联的有一个相应的简正坐标。理论上，在量子力学讨论中，最方便的是采用简正坐标 Q 。可以证明，在二次谐力场近似下，任何复杂的振动都可分解为简正振动的叠加。一个简正振动与一个简正坐标相联系，反之亦然。简正坐标可定义为其他坐标的线性组合，在质权笛卡儿位移坐标的情况下

$$Q_k = \sum_{i=1}^{3N} L''_{ki} g_i, \quad k=1, 2, \dots, 3N \quad (20)$$

其矩阵形式为

$$Q = L'' G \quad (20')$$

在用简正坐标表示 T 与 V 时，要使

$$2T = \sum_{k=1}^{3N} \dot{Q}_k^2, \quad 2V = \sum_{k=1}^{3N} \lambda_k Q_k^2 \quad (21)$$

成立，利用 (21) 式便可限定变换系数 L''_{ki} ，相应的久期方程为

$$\begin{vmatrix} \lambda_1 - \lambda & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \lambda_2 - \lambda & 0 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & \lambda_{3N} - \lambda \end{vmatrix} = 0 \quad (22)$$

(20) 式的逆变换为

$$g_i = \sum_{k=1}^{3N} L'_{ik} Q_k \quad \text{或} \quad G = L' Q \quad (23)$$

可以证明^[1]，矩阵

$$L' = \bar{L}'' = L^0 \quad (24)$$

式中 L^0 是由 (17) 式 L'_{ik} 所构成的矩阵。

1.2.4 GF 矩阵方法*

对化学家最感兴趣和最有用的，是采用键伸缩和键角变化等内坐标所进行的讨论。这种以内坐标表达的力常数有清晰的直观的物理意义。可以把它们与键的性质、键的强弱等关联起来进行讨论。例如，碳碳双键 C=C 的伸缩力常数值约为碳碳单键 C-C 伸缩力常数值的两倍。然而以内坐标表示的动能，其形式要比以质权笛卡儿位移坐标表示的复杂得多。计算复杂分子振动通常都采用内坐标。在内坐标 R 与笛卡儿位移坐标之间有线性变换关系

$$R_t = \sum_{i=1}^{3N} B_{ti} X_i, \quad t=1, 2, \dots, 3N-6 \text{ (或 } 3N-5) \quad (25)$$

或写成矩阵形式

$$\mathbf{R} = \mathbf{B}\mathbf{X} \quad (25')$$

在以内坐标讨论分子振动时，已用六个 Eckart 条件除去平动和转动，所以 \mathbf{B} 矩阵是 $(3N-6) \times 3N$ 的矩阵。以内坐标表达的振动能为

$$2T = \sum_{t,t'} (G^{-1})_{tt'} \dot{R}_t \dot{R}_{t'} \quad (26)$$

式中 $(G^{-1})_{tt'}$ 由分子中原子的质量和键长、键角等几何参量所决定。相应的势能为

$$2V = \sum_{t,t'} F_{tt'} R_t R_{t'} \quad (27)$$

将 (26)、(27) 式代入 (6) 式，进行类似上述的处理便可得久期方程

$$\begin{vmatrix} F_{11} - (G^{-1})_{11}\lambda & F_{12} - (G^{-1})_{12}\lambda & \dots & F_{1n} - (G^{-1})_{1n}\lambda \\ F_{21} - (G^{-1})_{21}\lambda & F_{22} - (G^{-1})_{22}\lambda & \dots & F_{2n} - (G^{-1})_{2n}\lambda \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ F_{n1} - (G^{-1})_{n1}\lambda & F_{n2} - (G^{-1})_{n2}\lambda & \dots & F_{nn} - (G^{-1})_{nn}\lambda \end{vmatrix} = 0 \quad (28)$$

n 为内坐标的数目。在没有多余内坐标（即所取内坐标个数等于分子的振动自由度）的情况下， $n=3N-6$ （对线型分子 $n=3N-5$ ）。(26)、(27) 和 (28) 式的矩阵表达式分别为

$$2T = \dot{\mathbf{R}}^+ \mathbf{G}^{-1} \dot{\mathbf{R}} \quad (26')$$

$$2V = \mathbf{R}^+ \mathbf{F} \mathbf{R} \quad (27')$$

$$|\mathbf{F} - \mathbf{G}^{-1}\mathbf{A}| = 0 \quad (28')$$

矩阵 \mathbf{R}^+ 是矩阵 \mathbf{R} 的转置共轭矩阵；在实矩阵的情况下， \mathbf{R}^+ 等于 $\bar{\mathbf{R}}$ 。将 (28') 式进行简单的矩阵运算便得

$$|\mathbf{GF} - \mathbf{EA}| = 0 \quad (29)$$

* 注意，这里的 \mathbf{G} 与 (23) 式的 \mathbf{G} 符号虽相同，但其物理意义是不同的。

式中 E 是单位矩阵, G 是 G^{-1} 的逆矩阵 (即 $GG^{-1}=E$)。 (29) 式便是著名的 Wilson GF 矩阵法的久期方程^[1], 它是计算分子振动的基本方程。与 (29) 式等价的 其他几个方程是

$$|FG-E\Lambda|=0 \quad (30)$$

$$|G-F^{-1}\Lambda|=0 \quad (31)$$

逆动能矩阵 G 可从方程

$$G=BM^{-1}\bar{B} \quad (32)$$

求得, 其中 M^{-1} 是分子中原子质量的逆对角矩阵。

G 矩阵还可以通过下式的矢量方法求得^[1], 矩阵元是

$$G_{tt'} = \sum_{k=1}^N \frac{1}{m_k} S_{tk} \cdot S_{t'k} \quad (33)$$

对比 (32) 与 (33) 式可知, S_{tk} 矢量的三个分量是变换方程 (25) 的三个变换系数 B_{tt} 、 $B_{tt'}$ 、 $B_{tt''}$ 。就是说, S 矢量是由变换系数 B 所决定的。下面即来讨论 S 矢量的求法。

Decius 等^[1] 建议采用四种内坐标, 这也是通常使用得最多的四种内坐标。为了计算与它们相应的 $G_{tt'}$ 矩阵元, 首先需知道与它们相应的 S 矢量。有关 S 矢量求法的详细推导请参看文献 [1]。

1) 键伸缩 (Bond stretching) Δr

如图 2 所示, r_{12} 是两个原子 1, 2 之间的平衡距离, 与键伸缩内坐标相应的 S 矢量是

$$\left. \begin{aligned} S_{r1} &= e_{21} = -e_{12} \\ S_{r2} &= e_{12} \end{aligned} \right\} \quad (34)$$

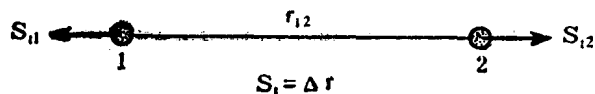


图 2

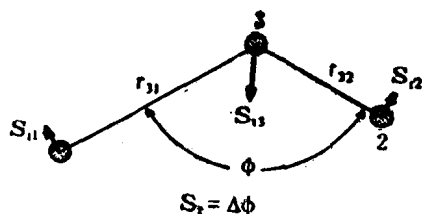


图 3

这里的脚标 t 代表键伸缩, 脚标 1、2 代表原子编号。式中 e_{21} 是由原子 2 指向原子 1 的单位矢量, e_{12} 是由原子 1 指向原子 2 的单位矢量。

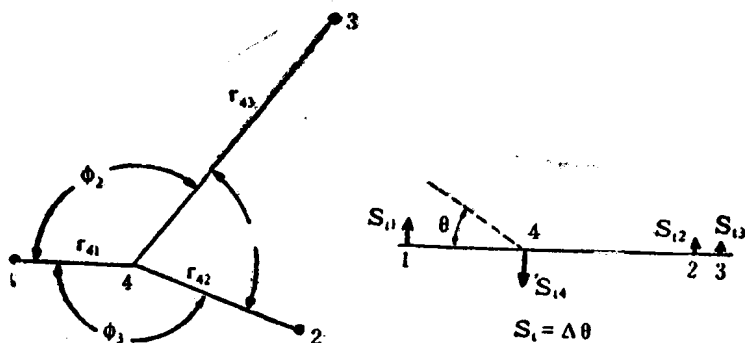
2) 键角弯曲 (Valence Angle Bending) $\Delta\phi$ (图 3)

它们的 S 矢量是

$$\left. \begin{aligned} S_{\phi 1} &= \frac{\cos\phi e_{31} - e_{32}}{r_{31} \sin\phi} \\ S_{\phi 2} &= \frac{\cos\phi e_{32} - e_{31}}{r_{32} \sin\phi} \\ S_{\phi 3} &= \frac{[(r_{31} - r_{32} \cos\phi) e_{31} + (r_{32} - r_{31} \cos\phi) e_{32}]}{r_{31} r_{32} \sin\phi} \end{aligned} \right\} \quad (35)$$

这里的脚标 i 则代表键角弯曲内坐标。

3) 一键与由两键确定的平面之间的角 (out-of-plane wagging) $\Delta\theta$
 $\Delta\theta$ 相当于通常说的面外振动坐标 (见图 4)。



(图中 $\angle 243$ 为 ϕ_1)

图 4

θ 为 1, 4 键与由 4, 3 和 4, 2 键确定的平面之间的夹角。

$$\begin{aligned}
 S_{i1} &= \frac{1}{r_{41}} && \text{“端原子” (end atom)} \\
 S_{i2} &= \frac{\sin \phi_2}{r_{42} \sin \phi_1} && \text{“锚定原子” (anchor atom)} \\
 S_{i3} &= \frac{\sin \phi_3}{r_{43} \sin \phi_1} && \text{“锚定原子”} \\
 S_{i4} &= -\frac{1}{r_{41}} - \frac{\sin \phi_2}{r_{42} \sin \phi_1} - \frac{\sin \phi_3}{r_{43} \sin \phi_1} && \text{“顶点原子” (apex atom)}
 \end{aligned} \tag{36}$$

4) 扭转角 (Torsion Angle) $\Delta\tau$

图 5 为扭转角的定义。S 矢量是

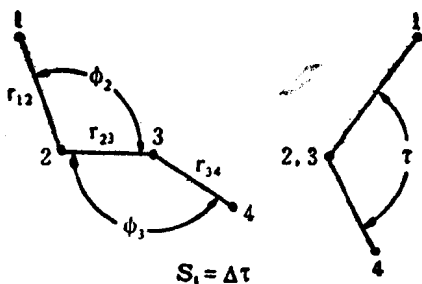


图 5

$$\left. \begin{aligned}
 S_{f1} &= -\frac{\mathbf{e}_{12} \times \mathbf{e}_{23}}{r_{12} \sin^2 \phi_2} \\
 S_{f2} &= \frac{r_{23} - r_{12} \cos \phi_2}{r_{23} r_{12} \sin \phi_2} \frac{\mathbf{e}_{12} \times \mathbf{e}_{23}}{\sin \phi_2} - \frac{\cos \phi_3}{r_{23} \sin \phi_3} \frac{\mathbf{e}_{13} \times \mathbf{e}_{32}}{\sin \phi_3} \\
 S_{f3} &= [(14)(23)] S_{f2} \\
 S_{f4} &= [(14)(23)] S_{f1}
 \end{aligned} \right\} (37)$$

后两式方括号内的 (14) 与 (23) 表示 S_{f3} 和 S_{f4} 矢量可分别由 S_{f2} 和 S_{f1} 矢量表达式中 1 与 4, 2 与 3 互相取代而获得。

除 Decius 提出的上述四种内坐标外, 岛内武彦^[6] 等还提出了线型变角对坐标, 它实际上是键弯曲的特例。

5) 线型变角对 (Perpendicular Pair of Linear Valence Angle Bendings) $\Delta\phi_1, \Delta\phi_2$

如图 6 所示, 设 \mathbf{u} 是指向 4 并垂直于直线 1—3—2 的单位矢量, $\Delta\phi_1$ 的 S 矢量是

$$\left. \begin{aligned}
 S_{f1} &= -\frac{\mathbf{u}}{r_{31}} \\
 S_{f2} &= -\frac{\mathbf{u}}{r_{32}} \\
 S_{f3} &= \left(\frac{\mathbf{u}}{r_{31}} + \frac{\mathbf{u}}{r_{32}} \right)
 \end{aligned} \right\} (38)$$

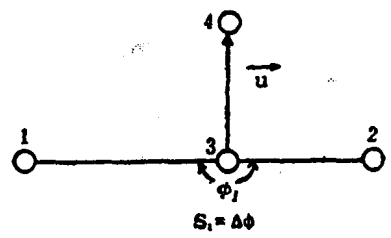


图 6

与 ϕ_1 成 90° 的 ϕ_2 , 其 S 矢量是

$$\left. \begin{aligned}
 S_{f1} &= -\frac{\mathbf{u}p}{r_{31}} \\
 S_{f2} &= -\frac{\mathbf{u}p}{r_{32}} \\
 S_{f3} &= \left(-\frac{\mathbf{u}p}{r_{31}} + \frac{\mathbf{u}p}{r_{32}} \right)
 \end{aligned} \right\} (39)$$

式中 $\mathbf{u}p = \mathbf{e}_{32} \times \mathbf{u}$ 。

1.2.5 G 矩阵元

S 矢量决定后, 便可按 (33) 式计算 G 矩阵元。这个公式清楚地表明, G 的每个矩阵元仅是两个内坐标 R_i 与 $R_{i'}$ 的函数, $G_{i i'}$ 不受其他坐标的影响, 这可大大减少 G 矩阵元的计算工作量。Decius^[5] 利用 (33) 式计算的结果, 给出 G 矩阵元的直接计算公式。常用到的直接计算公式见表 1。表中 $\mu = \frac{1}{m}$, 为原子质量的倒数, $c\varphi = \cos\varphi$, $s\varphi = \sin\varphi$,

$\rho_{12} = \frac{1}{r_{12}}$, $\cos\psi_{\alpha\beta r} = \frac{\cos\varphi_{\alpha\beta r} - \cos\varphi_{\alpha\beta r} \cos\varphi_{\beta\delta r}}{\sin\varphi_{\alpha\beta r} \sin\varphi_{\beta\delta r}}$, G_{rr}^2 表示有两个公共原子的键伸缩相互作用项, G_{rr}^1 表示有一个公共原子的键伸缩相互作用项, $G_{r\varphi}^2$ 表示有两个公共原子的键

伸缩与键角弯曲相互作用项，余者类推，表中符号的详细说明可参考文献〔1〕。

表 1

$$\begin{aligned}
 G_{rr}^2 & \mu_1 + \mu_2 \\
 G_{rr}^1 & \mu_1 c\varphi \\
 G_{r\varphi}^2 & -\rho_{23}\mu_2 s\varphi \\
 G_{r\varphi}^1 \left(\frac{1}{2} \right) & \rho_{13}\mu_1 s\varphi_1 c\tau \\
 & \left(\frac{1}{2} \right) - (\rho_{13}s\varphi_{213}c\psi_{234} + \rho_{14}s\varphi_{214}c\psi_{243})\mu_1 \\
 G_{\varphi\varphi}^2 & \rho_{12}^2\mu_1 + \rho_{23}^2\mu_3 + (\rho_{12}^2 + \rho_{23}^2 - 2\rho_{12}\rho_{23}c\varphi)\mu_2 \\
 G_{\varphi\varphi}^1 \left(\frac{1}{2} \right) & (\rho_{12}^2c\psi_{314})\mu_1 + [(\rho_{12} - \rho_{23}c\varphi_{123} - \rho_{24}c\varphi_{124})\rho_{12}c\psi_{314} \\
 & + (s\varphi_{123}s\varphi_{124}s^2\psi_{314} + c\varphi_{324}c\psi_{314})\rho_{23}\rho_{24}]\mu_2 \\
 & \left(\frac{1}{2} \right) - \rho_{12}c\tau[(\rho_{12} - \rho_{14}c\varphi_1)\mu_1 + (\rho_{12} - \rho_{23}c\varphi_2)\mu_2] \\
 G_{\varphi\varphi}^1 \left(\frac{3}{2} \right) & -(s\tau_{25}s\tau_{34} + c\tau_{25}c\tau_{34}c\varphi_1)\rho_{12}\rho_{14}\mu_1 \\
 & \left(\frac{3}{2} \right) [(s\varphi_{214}c\varphi_{315}c\tau_{34} - s\varphi_{215}c\tau_{35})\rho_{14} + (s\varphi_{215}c\varphi_{415}c\tau_{35} \\
 & - s\varphi_{214}c\tau_{34})\rho_{15}] \frac{\rho_{21}\mu_1}{s\varphi_{415}} \\
 & \left(\frac{1}{2} \right) [(c\varphi_{415} - c\varphi_{314}c\varphi_{315} - c\varphi_{214}c\varphi_{215} + c\varphi_{213}c\varphi_{214}c\varphi_{315})\rho_{12}\rho_{13} \\
 & + (c\varphi_{415} - c\varphi_{514}c\varphi_{513} - c\varphi_{214}c\varphi_{213} + c\varphi_{215}c\varphi_{214}c\varphi_{513})\rho_{12}\rho_{15} \\
 & + (c\varphi_{215} - c\varphi_{312}c\varphi_{315} - c\varphi_{412}c\varphi_{415} + c\varphi_{413}c\varphi_{412}c\varphi_{315})\rho_{14}\rho_{15} \\
 & + (c\varphi_{215} - c\varphi_{512}c\varphi_{513} - c\varphi_{412}c\varphi_{415} + c\varphi_{415}c\varphi_{412}c\varphi_{513})\rho_{14}\rho_{15}] \frac{\mu_1}{s\varphi_{214}s\varphi_{315}}
 \end{aligned}$$

1.2.6 L 矢量与其他归一公式

如前所述，简正坐标是质权笛卡儿位移坐标的线性组合，也是内坐标的线性组合。内坐标与简正坐标的变换公式写成矩阵形式是

$$R = LQ, \quad Q = L^{-1}R \quad (40)$$

L 是久期方程 (29) 的本征矢量，即

$$GFL = LA \quad (41)$$

式中 A 是 GF 本征值的对角矩阵。

在计算中，要使不对称的 GF 矩阵对角化是不方便的，但由于 G 是厄密的 ($\tilde{G} = G$)，所以 GF 可变换到一个等价的矩阵 H ，它的本征值仍为 A 。首先将 G 因解成非奇异矩阵 A (即 A 的行列式值不为零)

$$G = A\tilde{A} \quad (42)$$

将其代入久期方程 (41)，便得到方程 (43)，进而得到方程 (44)

$$A \tilde{A} F = L \Lambda L^{-1} \quad (43)$$

$$A^{-1} A \tilde{A} F A = \tilde{A} F A = H = A^{-1} L \Lambda L^{-1} A \quad (44)$$

厄密矩阵 H 的本征矢量 C 与 L 的关系为

$$\tilde{C} H C = \Lambda; \quad L = A C \quad (45)$$

也很容易证明下列关系

$$\tilde{L} F L = A \quad (46)$$

$$L \tilde{L} = G \quad (47)$$

这些公式在讨论近似计算时要经常用到。

1.3 对称性的考虑

N 原子分子有 $3N-6$ (或 $3N-5$) 个振动自由度。如果对久期行列式不作任何因解, 则久期行列式的阶数便为 $3N-6$ (或 $3N-5$)。这对复杂分子的计算显然十分困难。可喜的是, 许多分子, 例如水、氨、甲烷、苯等, 都具有某些对称性。在计算振动的简正模式与频率时, 对称性考虑能大大减少计算的工作量, 可以利用分子的对称性将久期行列式分解为若干个阶数较低的行列式。此外, 不用任何其他资料, 只用一个分子的对称性和几何要素就可决定振动基频的数目、它们的简并性、红外与拉曼光谱的选择定则、久期方程因子的次数、独立力常数的数目、泛频能级的分裂、由于共振造成微扰的可能性、红外谱带转动结构的性质、拉曼谱线的偏振性质, 以及其他有用的信息。因此, 掌握能极为容易地取得上述信息的这一简单方法具有十分重要的意义。这种方法所依据的理论没有这方法本身那么容易, 因此这里只引用由这种理论(群论)得出的一些结果, 而不加以任何推导。希望更彻底地研究这些问题的读者, 可参看有关专著〔1〕。

1.3.1 分子的对称性

首先须要有一个能对一给定分子的对称性进行分类和描述的确切方法。通过对一个例子——氨的讨论来介绍所用的方法。氨分子 (NH_3) 有正三角锥的形状, 氮原子位于锥体顶端, 三个等同的氢原子位于作为基底的等边三角形的顶点上。若分子绕通过顶角与基底中心的轴转动 120° , 则所得位置与原来位置是不可区分的, 除非在氢原子上贴上某种区别标志。这说明等价位型的概念: 当考虑同类原子是不可区别的时候, 若一个分子的两种或两种以上的位型是不可区别的, 则称这些位型是等价的。显然, 上面所说的转动, 把 NH_3 分子变到一个与其最初的位型等价的位型, 因为一个观察者如只在转动前和转动后见到这个分子, 那么他就不会知道该分子是否已经转动过了。

第二个 120° 的转动使分子转到等价于其他两个位置的另一个位置, 因此与绕通过顶角与基底中心的轴的转动相联系的有三个等价的位型。这样的轴是对称元素的一个例子。正如下面将要表明的, 分子的对称性最好是列出它所具有的对称元素来进行描述。