


# 分子振动的 混沌理论

吴国祯 著

 科学出版社  
[www.sciencep.com](http://www.sciencep.com)

# 分子振动的混沌理论

吴国祯 著

科学出版社

北京

## 内 容 简 介

本书系统地介绍了如何运用李代数、李群的陪集空间表示方法来研究分子高激发振动态的非线性动力学性质。书中还介绍了相关非线性动力学的基础知识,如混沌、分形、准周期、共振、李雅普诺夫指数等,以及这些观念在分子高激发振动力学研究中的应用。

本书是作者近十年来在此领域工作成果的总结,可供分子物理、分子光谱学以及理论物理、化学物理专业的工作者、本科生和研究生阅读、参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

---

分子振动的混沌理论/吴国祯著. —北京:科学出版社,2003

ISBN 7-03-011629-1

I. 分... II. 吴... III. 分子振动-混沌学-研究 IV. O561.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2003)第 053816 号

---

策划编辑:黄 海 鄢德平 / 文案编辑:邱 璐  
责任校对:钟 洋 / 责任印制:钱玉芬 / 封面设计:耕者设计工作室

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>

新 蕾 印 刷 厂 印 刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

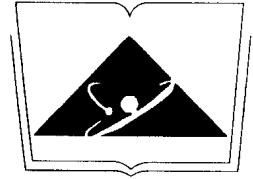
2003年10月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2003年10月第一次印刷 印张:14

印数:1—2 000 字数:261 000

定 价: 35.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换(环伟))



国家自然科学基金委员会资助出版

## 前 言

在我还是本科生、研究生时,就对群论(点群)印象深刻。当时,我知道只要从对称性方面考虑,人们就可以得到许多物理定律,而不必绝对地要求从牛顿力学或量子力学的规范化方法中得到。可见对称是比一般力学更为根本的一种物理概念和思想。后来,我又了解到对称的破缺也是物理中的一个核心概念,这就好比对称固然可以造就一种美,而其破缺却未必会破坏美,有时反而可以成就另一种美。总之,破缺对于对称是对立中的统一,也是对否定的一种提升。

传统的群论在于研究一个体系的对称性以及伴随的各种守恒量。事实上,对称的概念不必局限于此。一个群往往只是体系在关闭掉许多相互作用后才具有的一种对称性质,对于一个完整的体系,此种对称或群往往是不再适用了。然而情况未必如此简单,此对称或群往往可以被用来构筑此体系之基础架构,可以作为我们剖析原体系的基石。这是我在 20 世纪 80 年代初期阅读 R. Gilmore 的“Lie Groups, Lie Algebras and Some of Their Applications”一书后留下的一个深刻的印象。

整个 20 世纪 80 年代,我花了不少时间研习李群和李代数以及它们在物理学领域中的各种应用。同时,我亦感到遗憾与沮丧,因为在我的专长领域——分子振动光谱学中,它的应用竟然付之阙如。当我热衷于思考这一课题时,国外的期刊也逐渐有了关于李群、李代数方法在分子振动方面应用的报道,如 F. Iachello, R. D. Levine 采用李群(代数)链的相关的方法和 M. E. Kellman 采用  $SU(2)$  群方法对两个振动模可积体系的研究。在此,我要特别提及的是在和 Kellman 多年的交往中,他给了我许多有益的帮助,诸如在国外期刊缺匮的情况下,是他给了我不少复印本、抽印本以及他本人的一些尚未发表的论文。

1990 年,在香港浸会学院客座访问时,我决定从  $SU(3)$  群及其代数着手,研究三个振动模不可积体系之动力学。因为体系是不可积的,所以难度很大。然而,我却也因此熟悉了非线性力学的不少概念,以及自 20 世纪 70 年代以后热门起来的与混沌有关的各种概念与内涵,分形就是一个例子。在此过程中,我确实经常遇到各种跨越领域的困难,然而,犹如登山一般,我却因而知晓了许多分子光谱学及化学物理领域之外的素材。令我惊喜的是这些素材竟然往往可以为我在这一新领域中的工作所用。

以后几年,我的工作进展得相当顺利,已经有一些文章发表在国际期刊(如“Chem. Phys. Letters”, “Chem. Phys.”)上。经过一两次的申请失败后,我开始

在 1995 年得到国家自然科学基金委员会为期三年的资助。这段时间,我的工作积累已有一些,发表在国际期刊上的论文已有十多篇了,但令我困惑的是,当我在 1998 年继续申请资助时却失败了(也包括从其他方面的申请资助)。然而,这时此项工作的势头很好,我也就不曾间断这项工作。在这之前,此项工作基本上是我一个人单独在做。当时,我考虑到新的领域,固然容易有新的成果,但风险也大,我不太敢让学生们承担风险,误了他们的毕业期限。令我欣然的是,2000 年后我又得到了国家自然科学基金委员会的资助并且直至今日。自此以后,我的学生也开始加入此项工作,我很高兴他们均能有所收获!

这本书是我在这些年中发表在国际期刊上的近 30 篇论文的总结。说是总结也就不是简单的翻译,而是着重在物理思想上的概括与提升。同时,为了读者方便阅读,在一些必要的地方,也加入了背景知识的介绍。这些素材往往零星散布在几篇原先发表的论文中,而有关的背景知识在一般的论文中限于篇幅是不太可能有较详细的介绍。

我不愿意将此书中所阐述的内容说成是一个完全崭新的领域。事实上,此方法的基石——陪集空间的表示在核物理中也有应用(见 W. M. Zhang, D. H. Feng and R. Gilmore, "Review of Modern Physics", 1990, 62:865),然而此方法亦确有其特点值得注意:

(1) 所采用的李群或李代数并不是分子振动多体体系所具有的对称性,或者说振动体系的哈密顿量对于所用之李群、李代数不是一个不变量,我们是将李群、李代数作为构筑分子振动体系的基石。

(2) 由李群、李代数所构建之陪集空间具有几何结构,同时它的表示具有完备性,因此可以将二次量子化算符所表示的振动体系的代数哈密顿量表示为陪集空间中坐标的函数。代数哈密顿的表示具有直观的力学意义,因此是很容易写出的,而它的参数也可由其本征能级与光谱学实验数据的拟合确定下来。因此表示为陪集空间中坐标函数的哈密顿量实质上具有实验结果的内涵,是与实验紧密相联系的。从这个哈密顿量,我们可以容易写出其运动方程,经由数值积分,运动的轨迹也就可以求得了。总之,分子振动体系的动力学是用陪集空间中的轨迹来描述的,陪集空间是体系动力学的相空间。由于分子高激发振动态更接近于半经典或经典,因此这个方法对它的适用性就更好了。

(3) 分子振动体系在陪集空间中的轨迹事实上体现着振动体系非线性力学的特征。因此,非线性力学中的许多概念,如混沌、分形、李雅普诺夫(Lyapunov)指数以及其他丰富的内涵,在此均会有其角色作用。因此,这个方法开拓了分子振动光谱学与非线性力学的连通渠道。非线性力学领域中的丰富成果必将大大丰富我们对分子振动和分子光谱学的理解。就此而言,书中所提及的  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_2$ —,  $\text{CD}_2$ —,  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{O}_3$  等 3 原子分子振动的各种非线性性质,乙炔 C—H 弯曲振

动的各种奇异模和其运动的非遍历性以及 DCN 分子振动周期 3 的存在等,就很可能说明问题。

(4) 这个方法对于电子体系也是适用的。本书中特别罗列了此方法与休克分子轨道理论(Huckel molecular orbital theory, HMO)的对比,从中可见此方法可丰富我们对传统分子轨道理论的认识与了解。书中只触及单电子体系,对于双电子的关联也只有初步的探讨。对于多电子体系,从理论上说,也应该是完全可行的。

(5) 与传统的求解薛定谔微分方程的方法相比,这个方法的特点和其求解的容易是突出明显的,更主要的是我们以轨道的概念取代以波函数为主导的传统概念。它们之间的对比,将有助于我们对量子力学的理解,认为波函数是描述量子体系的不二法门的思考是不正确的。从(3)中的讨论,我们应该看到非线性的概念是会有利于丰富我们对量子体系的了解与认识,即如书中所提及的本征系数的分形结构,近似守恒量子数的存在以及运用李雅普诺夫指数来量子化经典不可积体系等。这些概念应不止于书中所提及的范围,我相信它们有更广泛的意义。

本书在安排上首先介绍动力学群的概念,这是基础,接着介绍非线性力学的一些概念。非线性力学的内容是非常丰富的,此处不可能做到面面俱到,我主要提及几个突出的核心概念,以帮助初学者了解其梗概;然后介绍  $su(2)$  代数、非紧致  $su(1, 1)$  代数、 $su(3)$  代数、 $h_4$  代数在分子振动和转动领域中的应用以及分子高激发振动的诸多非线性特征。由于分子高激发振动态能量高,因此呈现着近似经典的行为。另外,由于模间强烈的耦合以及模本身所具有的非线性,均使得分子的振动不再是传统分子振动谱学所言的简正模式。分子高激发振动是一个高度非线性的多体体系,它的动力学本质是什么呢? 它的内涵的丰富性和多样性,从相关的这几章中可见一斑。应该说,我们对它的了解,还是很有限的。接下来,我们介绍和混沌的产生有关的几个重要概念,如单摆、准周期和共振的重叠。接着,我们介绍本征系数的分形结构。这说明了本征系数不仅只具有概率的意义,还具有几何的内涵,这是一个很重要的概念,传统的量子力学是没有这种理解的。

乙炔的 C—H 弯曲振动是目前实验光谱学者热衷的一个课题。从实验所得的数据说明乙炔 C—H 弯曲振动是一个什么样的图像呢? 在此我尝试给出一些答案。

李雅普诺夫指数的概念很简单,它体现着两个相邻轨迹的离散速率。然而它却反映着混沌体系很深刻的本质内涵。书中有两章介绍李雅普诺夫指数的概念在分子振动,乃至电子运动中的应用。诚然,我们的工作指出这是一个核心的课题,它的内涵引人注目。经由李雅普诺夫指数的分析,我们指出乙炔的 C—H 弯曲高激发振动由于高能量不必然,而使得运动是遍历的。此外,重要的是我们第一次提出了用李雅普诺夫指数来量子化经典混沌体系的概念,我们用了一章来介绍这个

想法。从玻尔(Bohr)开始经由 Einstein-Brillouin-Keller (EBK) 经典可积体系的半经典量子化方法已很明确,然而对于不可积、混沌体系的半经典量子化始终没有普遍的解决方法。Gutzwiller 提出过混沌体系中的周期轨迹在量子化过程中会扮演核心的角色,我们在此则指出李雅普诺夫指数也会是另一个重要的参数。

DCN 分子的 D—C 和 C—N 伸缩运动所构成的体系是很简单的,我们可视其为分子振动非线性体系的基本模型。我们的工作说明这个体系具有周期 3(以及其他的周期)的运动,而混沌理论告诉我们“周期 3 意味着混沌”,可见它的运动也是非常复杂的,具有丰富的内涵。此外,我们也将探讨这些周期轨迹的作用量积分所具有的性质以及利用它们来量子化的可能性。

由于模间强烈的耦合以及分子高激发振动态是一个多体体系,一般均会以为其能态的指认和归属变得几乎不可能了。然而,事实是,尽管体系的绝大多数守恒量均已遭受破坏,但我们仍有可能“回收”那些虽受破坏,但仍近似守恒的量子数,用这些近似守恒量子数,我们是有可能指认和归属它的复杂的能级结构。我们也尝试给出这些近似守恒的量子数的特征和性质。

单电子在多格点中的运动这一章显示此方法在物理化学领域中广泛应用前景的可能性。我期望此方法能将目前认为不同的物理、化学概念统一在一个模型和概念中。这章中所提及的安德森(Anderson)局域化现象和有机化学中的 Hammett 方程就是一个尝试。

最后,我们以玻尔兹曼的  $H$  函数为例,介绍统计力学方法在分子振动体系中的可能应用,以及这个代数方法在分子高激发振动态的解离问题上的应用。

本书的章节,特别是后大半部分,各自相当独立。虽然如此,建议读者还是从头读起,先读完前半部分后再读其他的章节,这样阅读起来比较容易连贯,同时也较能感受作者所期望读者了解的思路和观点。

读者在阅读完本书后,一定会感到书中所介绍的工作、内涵是远未完整和完结的。它所提出的问题可能比起解答的内容多出许多。确实如此,书中所介绍的只是这个领域的一鳞半爪而已,大量的问题与课题还有待人们去探索、去解答、去开拓。随着实验技术的发展,有关分子高激发振动态的谱学数据正在丰富起来,这些数据向人们提出愈来愈多有关它的本质的命题。虽然如此,我很高兴本书的出版能向人们介绍我这十年中在此领域的一些成果和想法,我毕竟走出了抛砖引玉的一步。

如前所述,1999 年以前的工作是由我个人单独做的,这里面充满了曲折、失败,但也充满了前进中的惊喜。1999 年以后,我的学生参加了工作,此项工作的广度和深度均得到了加强,他们的工作成果自然也体现在书中。他们是丁贤德、姬忠庆、喻进、栗松涛、邢冠和郑敦胜、王培杰,前五位为硕士生,后两位为博士生。和他们一起工作,固然有时验证了我的一些想法和猜测,但更多的时候是指出了我思考



中的谬误。在本书的撰写过程中,打字工作由郑、王两位同学完成,在此我要向他们表示感谢。1999年上半年,我在台湾中央大学物理系客座访问。学校的安静环境以及重返故乡的喜悦也激发了我充分思考一些理论问题的空间,不少工作就在那时完成的。这些年中,我还在清华大学高等研究中心客座过,在此一并感谢。最后,还要感谢国家自然科学基金委员会 1995~1997(编号 19474050)和 2000~2002(编号 29973018)年度对此项研究工作和本著作出版的支持;以及科学出版社编辑们的协助和努力。这些最终促成了本书的出版。

吴国祯

2002年5月

于北京清华大学物理系

# 目 录

## 前言

<b>第 1 章 分子的振动</b> .....	1
1.1 简正模 .....	1
1.2 莫尔斯振子 .....	3
1.3 二次量子化算符 .....	5
1.4 代数哈密顿量 .....	7
参考文献 .....	8
<b>第 2 章 动力学群的概念</b> .....	9
2.1 连续群 .....	9
2.2 陪集空间(coset space) .....	10
2.3 动力学中的应用.....	12
2.4 分子振动和电子动力学性质在代数上的不同.....	13
2.5 具体的表达.....	13
2.6 海森伯对应(Heissenberg correspondence) .....	21
参考文献 .....	22
<b>第 3 章 非线性力学的一些概念</b> .....	23
3.1 混沌的普遍性.....	23
3.2 一维映射.....	24
3.3 周期 3 意味着混沌.....	26
3.4 KAM 理论 .....	27
3.5 庞加莱截面.....	28
3.6 受力转子.....	28
3.7 混沌的几何性与动力学性.....	30
参考文献 .....	30
<b>第 4 章 <math>su(2)</math>代数的应用</b> .....	31
4.1 两个莫尔斯振子的耦合.....	31
4.2 两个振动模体系之 $su(2)$ 代数性质 .....	32
4.3 $J_x, J_y, J_z$ 作为 $SU(2)/U(1)$ 空间的坐标轴和以 $J_y$ 为轴做 $\pi/2$ 旋转的 物理意义.....	32
4.4 海森伯对应和陪集空间表示之关系.....	34

4.5	$I_x$ 和 $I_+^2 + I_-^2$ 的动力学表示	35
4.6	动力学的分析	35
	参考文献	39
<b>第 5 章</b>	<b>非紧致 <math>su(1, 1)</math> 代数的应用</b>	40
5.1	引言	40
5.2	两个振动模体系 $SU(1, 1)/U(1)_1 \otimes SU(1, 1)/U(1)_2$ 的陪集空间表示	40
5.3	$su(1, 1)$ 与 $su(2)$ 表示的对比	41
5.4	数值模拟	42
	参考文献	44
<b>第 6 章</b>	<b><math>su(3)</math> 代数的破缺及其应用</b>	45
6.1	$su(3)$ 代数的破缺	45
6.2	数值模拟	47
6.3	费米共振的 $su(3)$ 代数表示	52
6.4	强费米共振条件下的动力学	55
6.5	半经典的不动点结构	57
	参考文献	60
<b>第 7 章</b>	<b><math>su(3)</math> 代数的应用</b>	61
7.1	$su(3)$ 代数方法	61
7.2	系数的拟合	63
7.3	动力学性质	64
7.4	陪集势能	66
7.5	局域性、简正性的统计理解	68
7.6	等同振动模的自发对称破缺	69
7.7	大范围的对称和反对称性质	71
7.8	作用量传递系数	72
7.9	弛豫概率	73
7.10	作用量的局域性	73
	参考文献	76
	附录 拟合的能级和实验值之对比	76
<b>第 8 章</b>	<b>不对称分子转动的量子效应</b>	83
8.1	引言	83
8.2	分子转动的陪集空间表示	83
8.3	量子与经典的过渡	84
8.4	$su(2) \otimes h(4)$ 的耦合	85

8.5 规则与混沌的运动	86
参考文献	86
<b>第9章 单摆、共振和分子高激发振动</b>	<b>87</b>
9.1 单摆	87
9.2 共振	88
9.3 分子高激发振动	90
参考文献	94
<b>第10章 准周期、共振的重叠与混沌</b>	<b>95</b>
10.1 周期与准周期运动	95
10.2 sine circle 映射	96
10.3 共振的重叠:混沌的产生	97
10.4 阻塞区与混沌区的重叠	100
参考文献	100
<b>第11章 本征系数的分形结构</b>	<b>101</b>
11.1 维数	101
11.2 分数维数	101
11.3 多重分形	103
11.4 $f(\alpha)$ 函数	104
11.5 举例	106
11.6 本征系数的分形	107
11.7 本征系数的多重分形结构	108
11.8 本征系数的自相似性	111
11.9 本征系数分形特征之意义	112
参考文献	112
<b>第12章 乙炔 C—H 弯曲振动</b>	<b>113</b>
12.1 引言	113
12.2 经验的 C—H 弯曲哈密顿量	113
12.3 $H_{\text{eff}}$ 的二次量子化算符表达	114
12.4 C—H 弯曲振动的 $\text{su}(2) \otimes \text{su}(2)$ 表达	115
12.5 陪集空间的表示	116
12.6 动力学	117
12.7 C—H 弯曲振动的模式	119
12.8 振动角动量的几何图像	124
12.9 约化的乙炔 C—H 弯曲振动哈密顿量	124
12.10 振动模式	126

12.11	乙炔 C—H 弯曲体系的振动模式 .....	127
12.12	跃进模式在 $su(2)$ 体系中的来源 .....	129
	参考文献 .....	131
<b>第 13 章</b>	<b>李雅普诺夫指数与乙炔 C—H 弯曲振动的非遍历性 .....</b>	<b>132</b>
13.1	李雅普诺夫指数 .....	132
13.2	有关李雅普诺夫指数的重要概念 .....	136
13.3	乙炔 C—H 弯曲振动的非遍历性 .....	137
	参考文献 .....	141
	附录一 哈密顿常微分方程组的求解 .....	141
	附录二 庞加莱(Poincaré)截面的数值计算中的一个技巧 .....	143
<b>第 14 章</b>	<b><math>su(2)</math> 对称破缺下的氰化氙的混沌运动 .....</b>	<b>145</b>
14.1	氰化氙体系的混沌运动 .....	145
14.2	周期轨迹 .....	146
14.3	D—C 键伸缩振动的作用量决定体系的混沌运动 .....	153
	参考文献 .....	154
<b>第 15 章</b>	<b>高激发振动态能级的有序归类及其物理背景:近似守恒量子数 的存在 .....</b>	<b>155</b>
15.1	引言:代数方法 .....	155
15.2	非绝热相关、形式量子数和能级的有序归类 .....	157
15.3	乙炔的例子 .....	159
15.4	非绝热相关的物理背景 .....	161
15.5	近似守恒量子数 .....	163
15.6	DCN 的例子 .....	166
15.7	近似守恒量与形式量子数的差别 .....	168
15.8	相空间中的密度 $\rho$ .....	170
15.9	李雅普诺夫指数 .....	171
	参考文献 .....	173
<b>第 16 章</b>	<b>单电子在多格点中的运动 .....</b>	<b>175</b>
16.1	单电子分子轨道线性组合系数的经典类比 .....	175
16.2	单电子在多格点中的哈密顿量:陪集空间的表示 .....	175
16.3	与休克分子轨道理论的类比 .....	176
16.4	HMO 分子轨道的动力学解释 .....	177
16.5	安德森局域化 .....	179
16.6	Hammett 方程 .....	180
16.7	休克体系中双电子的相关 .....	181

---

参考文献	183
<b>第 17 章 李雅普诺夫指数、周期轨迹作用量积分与量子化</b>	184
17.1 引言	184
17.2 单电子在多格点中陪集表示的哈密顿量	185
17.3 量子化:平均李雅普诺夫指数的极小化	186
17.4 $H_2O$ 振动体系的量子化	188
17.5 一个观点	189
17.6 周期轨迹的作用量积分	189
17.7 低激发量子态的求取	192
17.8 结束语	195
参考文献	195
<b>第 18 章 <math>H</math> 函数在分子振动弛豫中的应用</b>	196
18.1 $H$ 函数	196
18.2 构造体系分子振动的 $H$ 函数	196
18.3 水和氰化氙体系的共振	197
参考文献	199
<b>第 19 章 陪集表示在分子解离中的应用</b>	200
19.1 引言	200
19.2 没有共振的两个莫尔斯振子体系的解离	200
19.3 共振对解离的作用	202
19.4 弯曲振动引致的过渡态的混沌	205
参考文献	207

# 第 1 章 分子的振动

## 1.1 简正模

分子由原子组成,原子间由化学键所连接,而化学键的长度或者说是原子间的距离不是固定的,因此作为一个整体,分子会有振动。分子的振动可以视为一些由弹簧所连接的质点的运动。

假设一个分子含有  $N$  个原子,原子的质量为  $m_a$ ,原子的位移为  $\Delta x_a = x_a - x_a^e$ ,  $\Delta y_a = y_a - y_a^e$ ,  $\Delta z_a = z_a - z_a^e$ 。此处  $(x_a, y_a, z_a)$  为瞬间原子所在位置,而  $(x_a^e, y_a^e, z_a^e)$  为其平衡时的所在位置。因此,分子的动能可以写为

$$T = \frac{1}{2} \sum m_a \left[ \left( \frac{d\Delta x_a}{dt} \right)^2 + \left( \frac{d\Delta y_a}{dt} \right)^2 + \left( \frac{d\Delta z_a}{dt} \right)^2 \right]$$

为了简化  $T$  的表示,定义一组坐标  $q_i$

$q_1 = \sqrt{m_1} \Delta x_1$ ,  $q_2 = \sqrt{m_1} \Delta y_1$ ,  $q_3 = \sqrt{m_1} \Delta z_1$ ,  $q_4 = \sqrt{m_2} \Delta x_2$ , ...  
于是  $T$  可以写为

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \dot{q}_i^2$$

原子间的势能  $V$  是  $q_i$  的函数,即  $V = V(q_1, \dots, q_{3N})$ 。将  $V$  按  $q_i$  展开

$$V = V(0, \dots, 0) + \sum (\partial V / \partial q_i)_0 q_i + \frac{1}{2} \sum (\partial^2 V / \partial q_i \partial q_j)_0 q_i q_j + \dots$$

其中  $V(0, \dots, 0)$  为平衡时之势能,可设其为 0,  $(\partial V / \partial q_i)_0$  为平衡位置时之值,也应为 0。因此,如果只取至二次项,即采用简谐近似,则有

$$V = \frac{1}{2} \sum f_{ij} q_i q_j$$

此处  $f_{ij} = (\partial^2 V / \partial q_i \partial q_j)_0$  可视为  $q_i, q_j$  两个坐标间之耦合力常数。

至此,  $T, V$  已各自写为  $\dot{q}_i$  和  $q_i$  的函数,则体系之拉格朗日 (Lagrangian)  $L = T - V$  也为  $\dot{q}_i, q_i$  之函数。由  $L$  之运动方程

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

即得

$$\ddot{q}_i + \sum_{j=1}^{3N} f_{ij} q_j = 0$$

设  $q_i = q_i^0 \cos(\omega t + \epsilon)$ , 代入上式,即得

$\sum_{j=1}^{3N} (f_{ij} - \delta_{ij}\omega^2)q_i^0 = 0, \quad i = 1, \dots, 3N$  (此处  $\delta_{ij} = 0$ , 当  $i \neq j$ ;  $\delta_{ij} = 1$ , 当  $i = j$ ) 为使上式有不全为 0 之解, 则行列式  $|f_{ij} - \delta_{ij}\omega^2| = 0$ 。此行列式有  $3N$  个解。如果分子为非线形, 则有 6 个  $\omega_k^2 = 0$  之解, 对应于 3 个分子整体的平移和 3 个转动; 若分子为线形, 则只有两个转动, 这时有 5 个  $\omega_k^2 = 0$  之解。

对于一个解  $\omega_k^2$ , 会有一组本征向量  $(q_{1,k}^0, \dots, q_{3N,k}^0)$ 。通常加以归一化条件  $\sum q_{i,k}^0{}^2 = 1$  将其确定下来。归一化了的  $q_{i,k}^0$  通常以  $L_{ik}$  表示。

以上分析说明对应于每个  $\omega_k$ , 每个原子均以  $\omega_k$  为其频率, 并且具有不同的振幅  $L_{ik}$ 。因为  $L_{ik}$  均为实数,  $L_{ik}$  为正和为负的位移相角差为  $\pi$ 。可见如此的振动模式, 原子间的振动相角差也只能是 0 或  $\pi$ , 即同相或反相, 这样的振动模式称为简正模式 (normal mode)。

此处, 我们需注意到简正模式中原子间位移的相角差是 0 或  $\pi$  (如在  $O_3$  的两个 O—O 伸缩振动中, 可以有对称和反对称两种简正模式) 只是简谐近似的结果。因为是简谐近似, 我们才会得到如上的本征矩阵的形式 (即所谓的 GF 矩阵方法) 以及本征值、本征向量的求取。本征值与简正模的频率相对应, 而本征向量与简正模原子的位移对应, 其值为实数, 只能是“+”或“-”值, 即原子间位移之相角差只能是 0 或  $\pi$ 。但当我们考虑非简谐效应时, 就没有本征矩阵形式了, 自然也谈不上本征值、本征向量的求取。原子间位移的相角差也再不会只是 0 或  $\pi$ 。这时也就不存在如上意义下的简正模以及对称、反对称的概念了。在第 4 章, 我们会讨论到振动的模式其实相当复杂, 不仅和能级的高低、键间耦合的强弱还和守恒量的大小有关。但一般地我们可以说: 在低振动能态中, 如  $O_3$  的两个伸缩键, 键间之耦合较弱, 二者位移之相角差可为任意值, 显示出局域模的特征, 而在较高的激发态, 由于耦合增强, 二者之相角差会相对固定在 0 或  $\pi$  附近, 因此会是对称和反对称的简正模式 (但这时的简正模式和简谐近似下解本征矩阵所得到的简正模式有所不同!)。另外, 由于非线性效应, 高激发态也会出现局域模式, 这是另外的课题了。

对于一个频率为  $\omega_k$  的简正模式, 可以取称为简正的坐标  $Q_k$ 。 $Q_k$  和  $q_i$  之关系为

$$q_i = \sum_k L_{ik} Q_k$$

或

$$Q_k = \sum_i L_{ik} q_i$$

在  $Q_k$  表示下,  $T = \frac{1}{2} \sum Q_k^2, V = \frac{1}{2} \sum \omega_k^2 Q_k^2$ , 且运动方程为

$$\ddot{Q}_k + \omega_k^2 Q_k = 0, \quad k = 1, \dots, 3N - 6$$

这就是一个简谐振子的运动。



至此,我们应记得简正模式的概念是建立在势能的简谐近似基础上的,在简谐近似下,简正模间相互独立没有耦合。简正模式就是一个简谐振子。

因此,分子振动的能量为

$$\sum_k \hbar \omega_k \left( n_k + \frac{1}{2} \right)$$

式中,  $n_k$  为简正模  $k$  之量子数。

我们应当知道,当分子振动的能量增大时,简谐近似则不再合适。这时,简正模的概念也不再是恰当的,为了坚持简正模的概念,我们可以考虑简正坐标非谐性的项(效应)以及简正模间的耦合作用项等。这种作法从本质上来说,是以线性力学为基础上的“修补”措施。从实验数据处理的角度而言,这种作法无可厚非,但是从运动的本质而言,却是不合适的!因为这时运动的本身是非线性的,它与线性的运动有着本质上的不同,我们应该注意到:一般地说,非线性运动的本质是不能在线性的基础上经过“修补”而得来的。

## 1.2 莫尔斯振子

用简谐振子的概念来描述分子的振动,固然可以解释许多光谱学上的现象,但它有个致命的弱点,就是不能解释当化学键处在高激发(高能量)态时,会发生解离的现象。能解释化学键解离的最简单的模型就是莫尔斯(Morse)振子。

莫尔斯势能为

$$D \{ 1 - \exp[-a(r - r_0)] \}^2$$

式中,  $a, D$  为常数;  $r_0$  为振子平衡时的位置;  $r - r_0$  ( $\equiv \Delta r$ ) 为振子的位移量;  $a^{-1}$  为其特征长度。势能与  $\Delta r$  之关系如图 1.1 所示,虚线表示作用量(action)为  $n$  之能级,  $\Delta r_0^+$ ,  $\Delta r_0^-$  表示当作用量为  $n$  时振子之位移极值。

莫尔斯振子的作用量  $n$  可以写为  $(1/2) \times (q^2 + p^2)$ , 其中  $(q, p)$  为广义的坐标。为方便计,我们可以将  $q$  视为与位移  $\Delta r$  有关的量,而  $p$  为与振子的动量(速度)有关的量。

对莫尔斯振子的研究,可以从解其薛定谔方程出发。但此处我们不这样做,而是从假设当  $p=0$  时,已达极值的  $\Delta r$  并记为  $\Delta r_0$  (有  $\Delta r_0^+$  和  $\Delta r_0^-$ ) 与  $q$  的关系着手,逐渐来了解莫尔斯振子的特性,特别是莫尔斯振子势能参数  $D, k$  (见下面定义)与光谱学参数之关系。这样做虽然不很严谨,但是从理解乃至应用莫尔斯振子的特性而言,却是有益的。

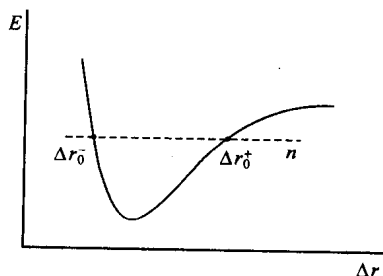


图 1.1 莫尔斯势能( $\Delta r_0^+$ ,  $\Delta r_0^-$  表示当作用量为  $n$  时振子之位移极值)