# 频率计算

## 1 简谐近似

在势能面的某点可以对势能值进行泰勒展开：

$$E(x_0+\Delta x)=E(x_0)+\left.\frac{dE(x)}{dx}\right|_{x_0}\Delta x+\frac{1}{2}\left.\frac{d^2E(x)}{dx^2}\right|_{x_0}(\Delta x)^2+\cdots$$

对于简谐近似，即假设势能面在该点附近类似抛物线。所以只需要展开到二阶导数。

如果展开中心是过渡态或最小值点，那么一阶导数为零

$$\left.\frac{dE(x)}{dx}\right|_{x_0}=0$$

进一步，由于势能面参考点是任意的，所以可以令零阶项也为零

$$E(x_0)=0$$

于是上述公式变为

$$E(x_0+\Delta x)=\frac{1}{2}\left.\frac{d^2E(x)}{dx^2}\right|_{x_0}(\Delta x)^2$$

这和谐振子运动方程

$$E=\frac{1}{2}kx^2$$

是一样的。

## 2 质量放缩的笛卡儿坐标

引入质量

$$E=\frac{1}{2}kx^2=\frac{1}{2}\frac{k}{m}\left(\sqrt{m}x\right)^2$$

对比泰勒展开的公式

$$E(x_0+\Delta x)=\frac{1}{2}\left.\frac{d^2E(x)}{dx^2}\right|_{x_0}(\Delta x)^2=\frac{1}{2}\left.\frac{d^2E(x)}{d\left(\sqrt{m}x\right)^2}\right|_{x_0}\left(\sqrt{m}\Delta x\right)^2$$

可以知道

$$\left.\frac{d^2E(x)}{d\left(\sqrt{m}x\right)^2}\right|_{x_0}=\frac{k}{m}$$

上式左边可以看成是选择了质量放缩的笛卡儿坐标之后的能量对坐标的二阶导数。

如果已知势能面在任意坐标系的能量值，可以先做坐标变换，变换到质量放缩的笛卡儿坐标$\sqrt{m}\boldsymbol{x}$，然后在该坐标系求能量的二阶导数，该二阶导数构成一个 3Nx3N 的矩阵。N 是原子个数。每个原子有 x, y, z 三个坐标分量。对这个矩阵进行对角化，可以得到 3N 个本征值，其中只有 3N-6 个本征值是有物理意义的，其他的本征值都会很接近零。

对于 N=3 的三原子体系，将得到 9 个本征值，其中 6 个接近零。剩下三个本征值构成简正模式。由上面的公式知道这三个数就是$\frac{k}{m}$值，开根号得到频率。如果对负数开根号得到虚数，即虚频。假设选取的都是原子单位，下面考虑如何将$\sqrt{\frac{k}{m}}$值转换成通常的单位$\mathrm{cm}^{-1}$。

由于圆频率 $\omega=\sqrt{\frac{k}{m}}=2\pi\nu$， 频率 $\nu=\frac{1}{2\pi}\omega$ 。

光速在原子单位的值 $c=137.036$。

波数$\tilde{\upsilon}=\frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{k}{m}}$ 。

用此公式可以在原子单位制下由$\frac{k}{m}$求$\tilde{\upsilon}$。再将原子单位转为$\mathrm{cm}^{-1}$:

$$1\mathrm{a.u.}^{-1}\,(\tilde{\upsilon})=\frac{1}{5.291772108\times10^{-9}}\,\mathrm{cm}^{-1}$$

零点能等于所有的实数频率相加:

$$E=\frac{1}{2}\hbar\omega=\frac{1}{2}\hbar(\omega_1+\omega_2+\cdots)$$

其中$\hbar$ 在原子单位值为 1。