

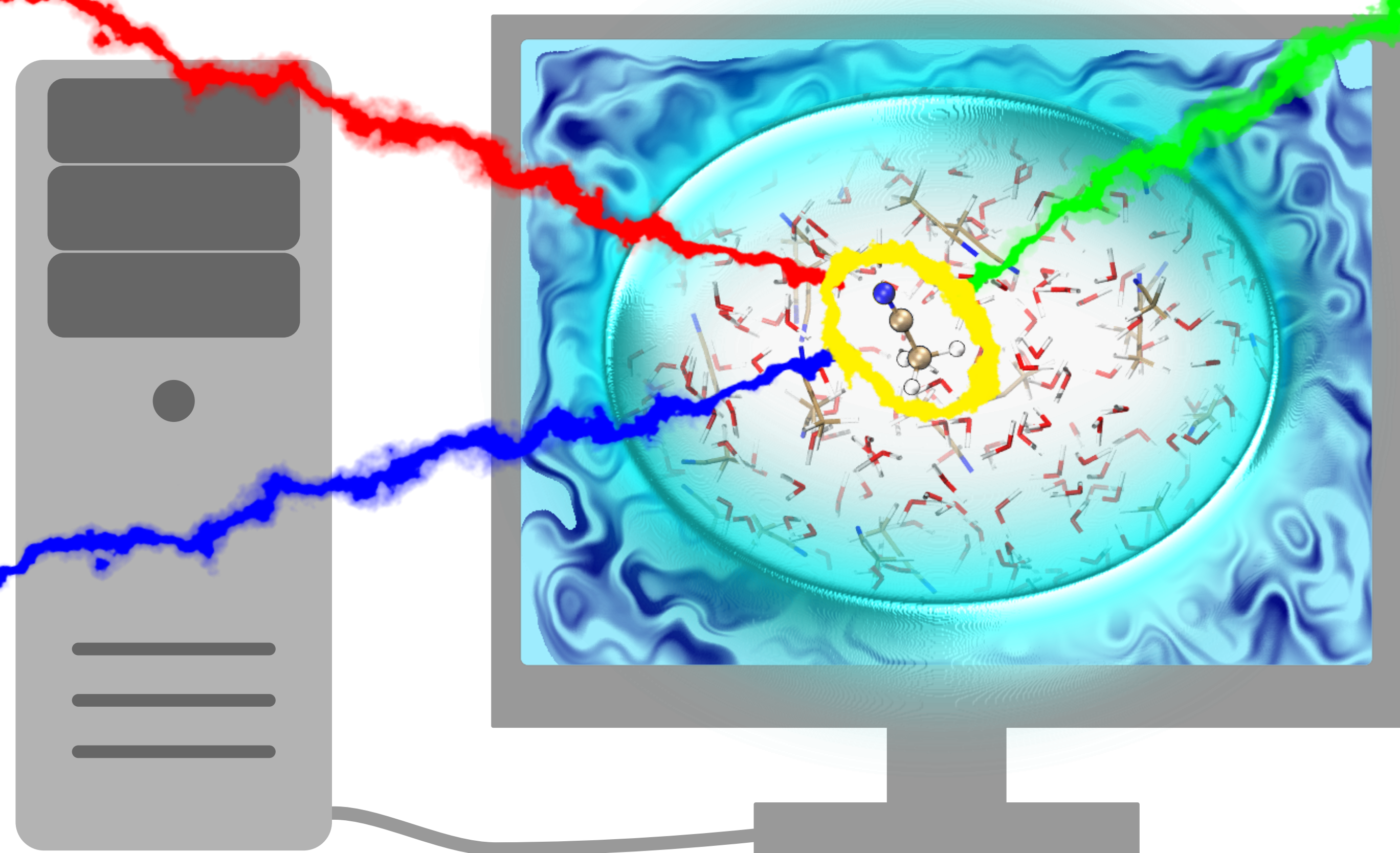
量子振动微扰理论在和频光谱中的应用

杨积泰，李辉¹

¹吉林大学理论化学研究所，理论化学计算实验室，长春 130012

引言

我们将量子振动微扰理论（QVP）应用于界面体系当中，开发了一套可模拟实验和频光谱的计算程序，进而通过理论揭示微观分子行为如振动能级共振、分子间相互作用等与实验现象之间的联系。

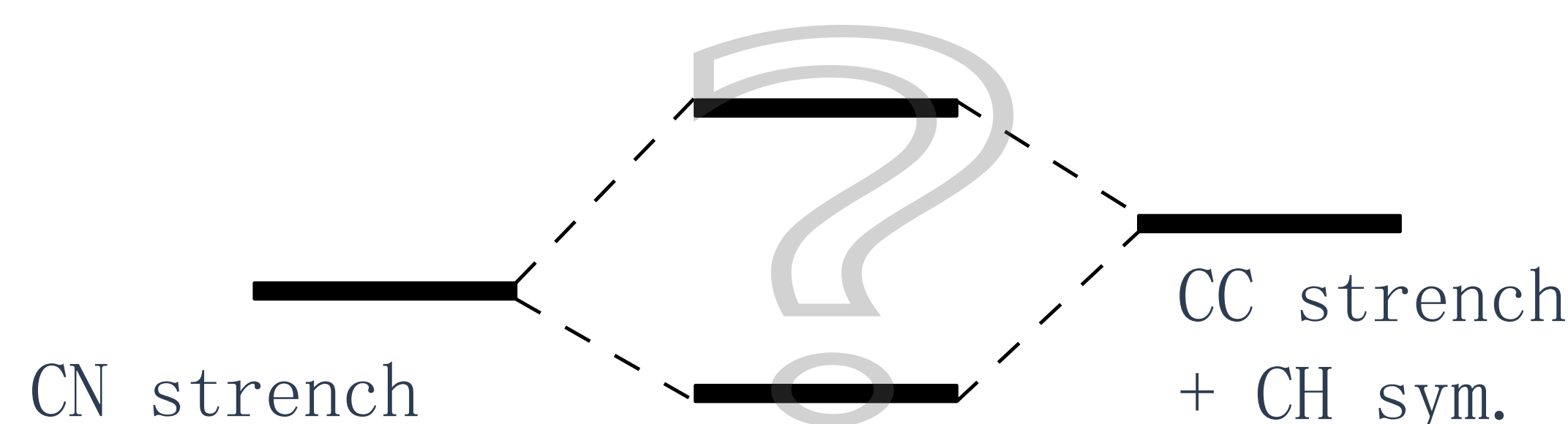
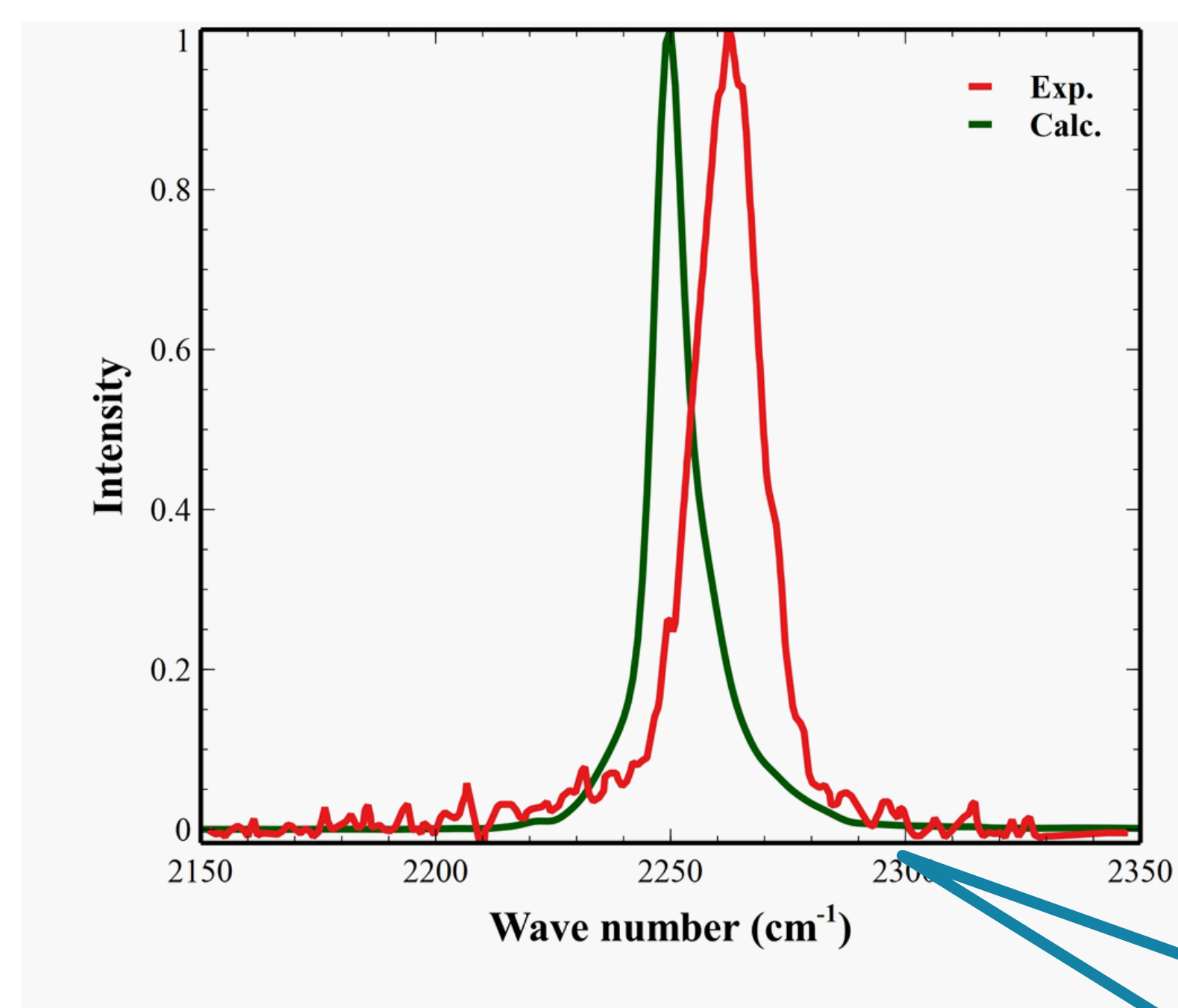


表界面体系包括非均相催化、电极/电解质、生物膜等多种非常重要的化学体系，而和频振动光谱天生具有界面选择性，受体相影响小，是探测这些界面体系的重要手段。我们在振动量子态的层面，利用理论计算方法去解释界面和频光谱问题。将界面和频光谱中的复杂问题与确定的分子振动态、振动模联系起来，进一步理解界面的化学物理过程。

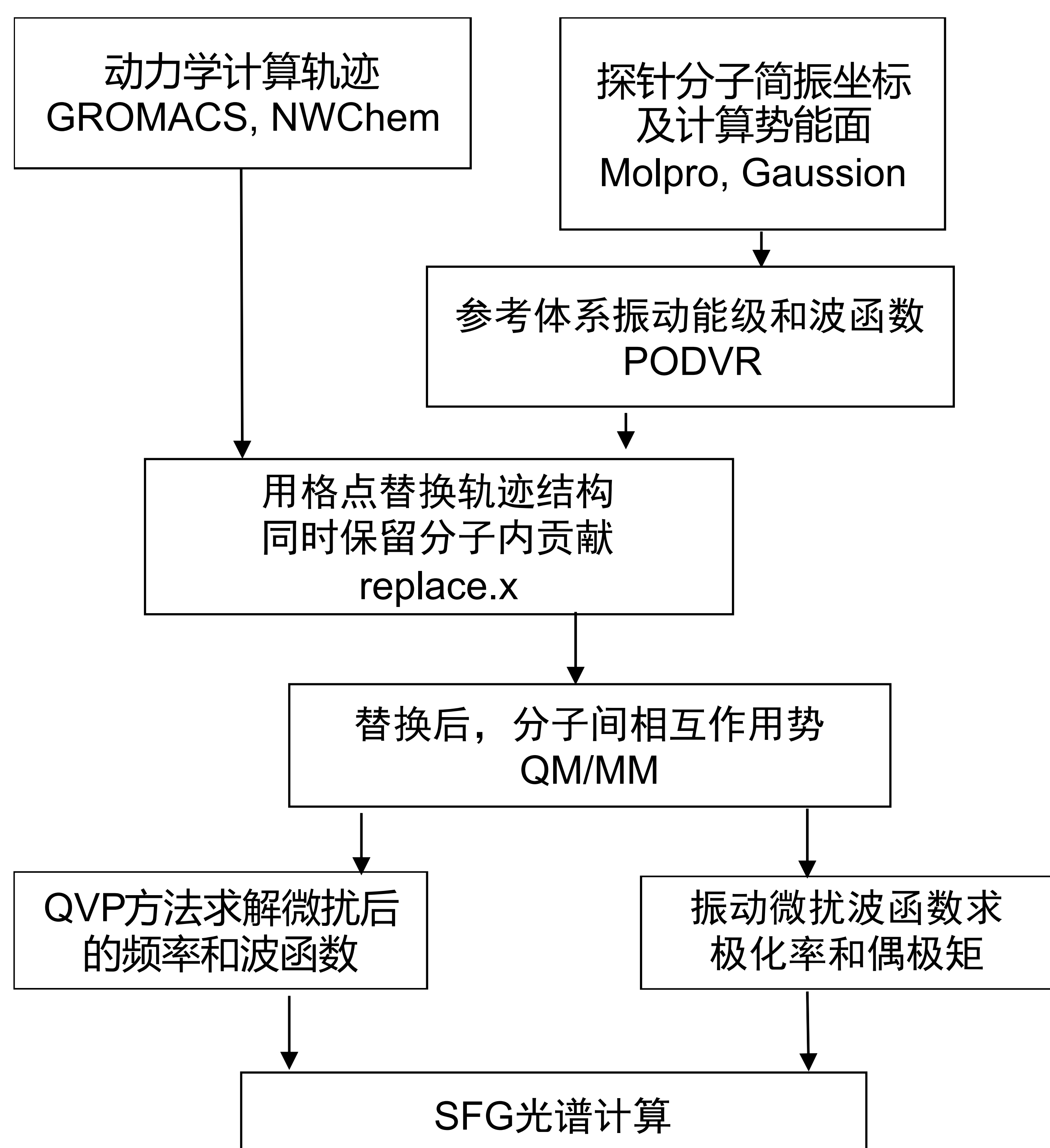
在 `replace.x` 中，我们外理格点的方式并非简单的平移旋转，而是先将分子内的坐标形变先与原坐标分离，再加回被替换的格点坐标中。具体公式和细节不再详述，重要的是，该方法不但考虑了环境分子对探针分子的影响，同时也考虑了分子内变形、扭转等效应。

结果与讨论

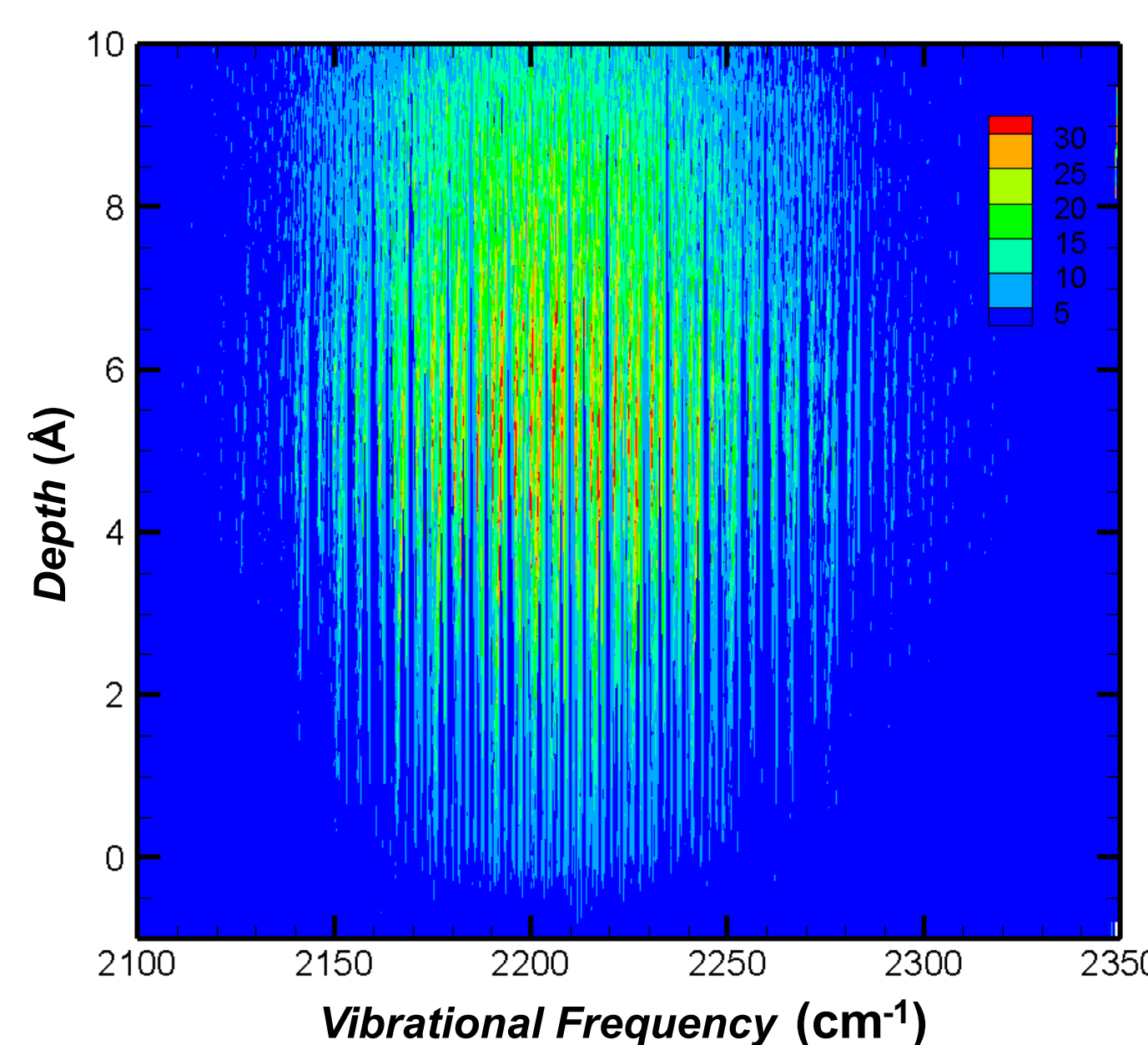
我们采用乙腈水溶液做为我们方法的测试体系，得到和频光谱结果如下，图中主峰为CN键伸缩峰，计算峰值距实验值仅有12.6 cm^{-1} ：



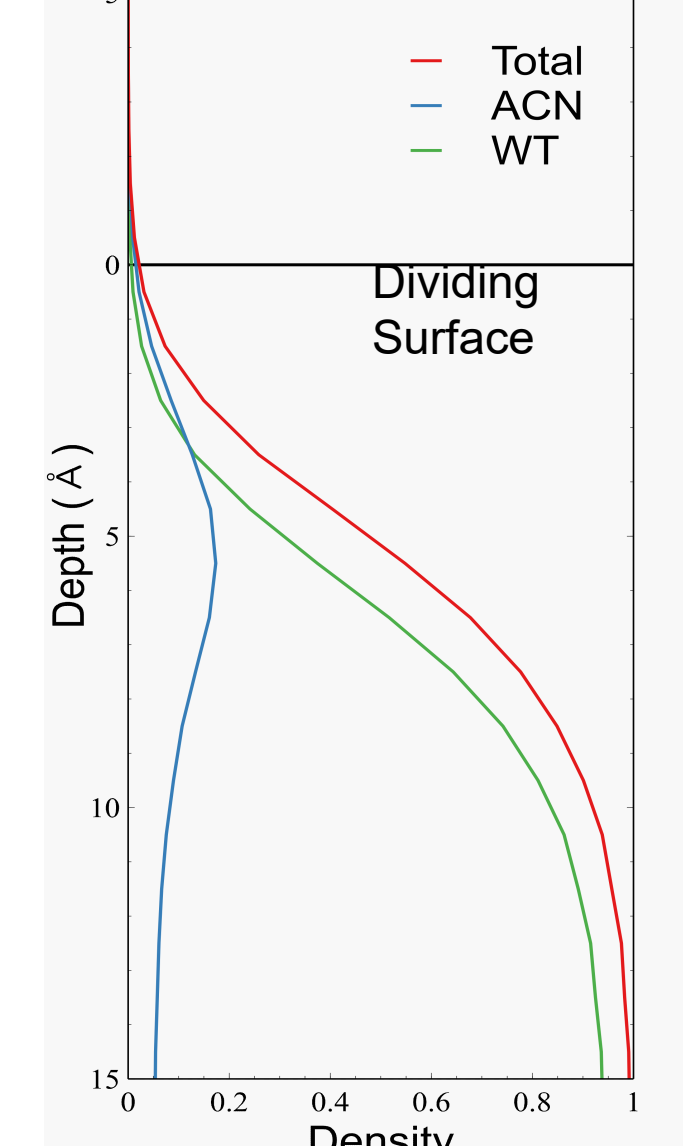
方法



Depth/Vibrational Frequency Distribution



Profile Density



Distribution(θ , depth)

