

第一章

緒論

在 1960 年代，已經可以在實驗室觀察到水的 nuclear response function。在其他的論文中[1]，利用分子動力模擬和 time correlation function 的分析，也可以得到相似的 nuclear response function，若進一步地再將其作傅利葉轉換並乘以 Bose-Einstein correction factor 即可得到水的拉曼光譜。

如今我們所用的是 INM 的方法來分析拉曼光譜，採用的水分子模型是 SPC/E 的模型，也就是水分子內的氧和氫是固定在一三角型上，有固定的鍵長和角度。本論文考慮 collective polarizability 隨時變的因素，藉由計算其 polarizability anisotropy time correlation 及其對時間的二次導數，進而求得水的拉曼光譜。

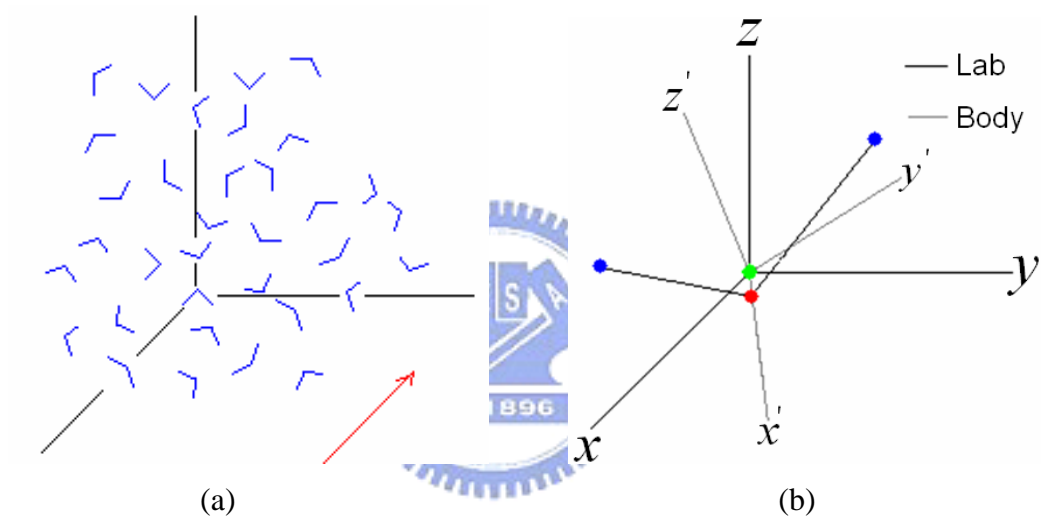
在第二章會先介紹水的理論模型(SPC/E model)以及 INM 分析的方法。接著說明當這些具有永久電偶的水分子在交互感應時，我們如何採取一些近似方法去計算其 collective polarizability。最後對拉曼光譜分析的原理，和其背後的數學過程及物理意義做詳細的說明。第三章我們會對用 INM 方法所算得的拉曼光譜和其他論文所做出來的結果做比對。第四章要進一步地對水分子 local structure 做分類，我們用兩種分類的方法，得到的頻譜並不相同。我們會分析這兩種方法的差別和物理意義。第五章則是最後的總結。

第二章

理論背景

(一)INM 分析

圖一(a)為在 Lab frame 下的系統簡圖，裡面包含了 N 個 rigid water molecules。若我們再挑出某一水分子來看，如圖一(b)所示，水分子座落於 Body frame 的 $x' - y'$ 平面上。



圖一

(a)為 Lab frame 下的系統簡圖。(b)水分子在 Body frame 和 Lab frame 的示意圖。

若要決定其在 Lab frame 的位置，就必須經由一旋轉矩陣 A^T 的轉換：

$$\bar{R} = A^T \bar{R}'$$

\bar{R} : Lab frame 中的某一位置

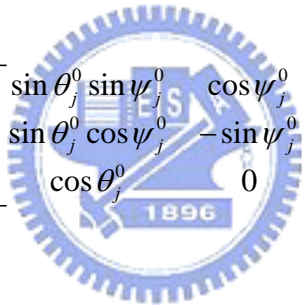
\bar{R}' : Body frame 中的某一位置。

$$A^T = \begin{bmatrix} \cos \psi \cos \phi - \cos \theta \sin \phi \sin \psi & -\sin \psi \cos \phi - \cos \theta \sin \phi \cos \psi & \sin \theta \sin \phi \\ \cos \psi \sin \phi + \cos \theta \cos \phi \sin \psi & -\sin \psi \sin \phi + \cos \theta \cos \phi \cos \psi & -\sin \theta \cos \phi \\ \sin \psi \sin \theta & \cos \psi \sin \theta & \cos \theta \end{bmatrix}$$

利用上述的轉換關係,我們可以藉由某個瞬間所擷取到的 configuration 推算系統中,每個水分子的 θ_i, ϕ_i, ψ_i 。又一 rigid water 系統的 Lagrangian 可寫為:

$$L = \sum_j \left(\frac{1}{2} m \sum_k \dot{r}_{jk}^2 + \frac{1}{2} \sum_k I_{jk} \omega_{jk}^2 \right) - V(\vec{R}) \quad j=1,2,\dots,N \quad k=x,y,z$$

在此 $\dot{r}_{jx}, \dot{r}_{jy}, \dot{r}_{jz}$ 各別為地j個分子其質心速度的x、y、z的分量,而 $\omega_{jx}, \omega_{jy}, \omega_{jz}$ 各別為此分子對 Body frame 的x軸、y軸、z軸的角速度,其和 Euler angles 的角速度,有著下列關係式:



$$\begin{bmatrix} \omega_{jx} \\ \omega_{jy} \\ \omega_{jz} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sin \theta_j^0 \sin \psi_j^0 & \cos \psi_j^0 & 0 \\ \sin \theta_j^0 \cos \psi_j^0 & -\sin \psi_j^0 & 0 \\ \cos \theta_j^0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \dot{\phi}_j \\ \dot{\theta}_j \\ \dot{\psi}_j \end{bmatrix}$$

所以我們重新定義一個座標 $\zeta_{jx}, \zeta_{jy}, \zeta_{jz}$,在 $\phi_j^0, \theta_j^0, \psi_j^0$ 附近可以找到一個和 Euler angles 的轉換關係:

$$\begin{bmatrix} \zeta_{jx} \\ \zeta_{jy} \\ \zeta_{jz} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sin \theta_j^0 \sin \psi_j^0 & \cos \psi_j^0 & 0 \\ \sin \theta_j^0 \cos \psi_j^0 & -\sin \psi_j^0 & 0 \\ \cos \theta_j^0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \phi_j \\ \theta_j \\ \psi_j \end{bmatrix}$$

於是我們可以將全部的自由度設成:

$$\vec{Z} = \{Z_{11}, Z_{12}, Z_{13}, \dots, Z_{j\mu}, \dots, Z_{N6}\}$$

其中

$$Z_{j\mu} = \{ \sqrt{m} r_{jx}, \sqrt{m} r_{jy}, \sqrt{m} r_{jz}, \sqrt{I_x} \zeta_{jx}, \sqrt{I_y} \zeta_{jy}, \sqrt{I_z} \zeta_{jz} \} \quad \mu=1,2,\dots,6,$$

(m 在此可令為1,即以一個水分子的質量作為單位)

我們訂某時刻為時間零點，假設在零點附近的時刻，運動方程可寫為：

$$\vec{Z}_t = \{Z_{11}(t), Z_{12}(t), Z_{13}(t), \dots, Z_{j\mu}(t), \dots, Z_{N6}(t)\}$$

接著在時間的零點，對 N 個分子的位能做 Taylor's expansion 取至二次方項，

$$V(Z_t) = V(\bar{Z}_0) - \vec{F}(\bar{Z}_0)(Z_t - Z_0) + \frac{1}{2}(Z_t - Z_0) \cdot \hat{D}(\bar{Z}_0) \cdot (Z_t - Z_0) + \dots$$

其 Lagrangian 可寫為：

$$L = \frac{1}{2} \dot{\vec{Z}}_t \cdot \dot{\vec{Z}}_t - V(\bar{Z}_0) + \vec{F}(\bar{Z}_0)(Z_t - Z_0) - \frac{1}{2}(Z_t - Z_0) \cdot \hat{D}(\bar{Z}_0) \cdot (Z_t - Z_0) + \dots \quad (1.1)$$

$$\hat{D}_{j\mu, kv}(\bar{Z}_0) = \nabla_{j\mu} \nabla_{kv} V \Big|_{\bar{Z}_0} = \frac{\partial^2 V}{\partial Z_{j\mu} \partial Z_{kv}} \Big|_{\bar{Z}_0}$$

$$\vec{F}(\bar{Z}_0) = -\nabla_{j\mu} V \Big|_{\bar{Z}_0} = -\frac{\partial V}{\partial Z_{j\mu}} \Big|_{\bar{Z}_0}$$

再將 $\hat{D}_{j\mu, kv}(\bar{Z}_0)$ 對角化，設 $U_{j\mu, \alpha}$ 為其對角化之轉換矩陣，其特徵值 $\lambda_\alpha = m\omega_\alpha^2$ ，由

於 $\hat{D}_{j\mu, kv}(\bar{Z}_0)$ 為一實對稱矩陣，所以 $U_{j\mu, \alpha}$ 為一正交矩陣，

$$U_{\beta, j\mu} U_{j\mu, \alpha}^T = \delta_{\alpha\beta}$$

將上式插入(1.1)式，得

$$L = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \dot{q}_{\alpha} \dot{q}_{\alpha} + \sum_{\alpha} \left(f_{\alpha} q_{\alpha} - \frac{1}{2} m\omega_{\alpha}^2 q_{\alpha}^2 \right)$$

其中

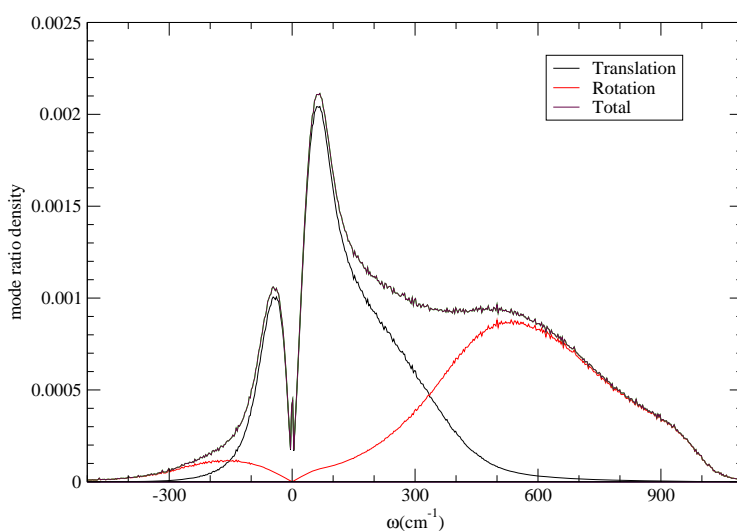
$$\vec{q}(t) = U(\vec{Z}_t - \bar{Z}_0), \quad f_{\alpha} = F_{j\mu} U_{j\mu, \alpha}, \quad m\omega_{\alpha}^2 = U_{j\mu, \alpha}^T \hat{D}_{j\mu, kv} U_{kv, \alpha}$$

我們可將此新的 Lagrangian 代入 Lagrange equations 可以解得 6N 個 normal mode coordinates 隨時變的方程，若再將初始條件帶入即可得到短時間內完整的運動方程。但在此不需要將運動方程完全解出，我們所感興趣的是在無限小的頻率區間

內的 normal modes 的數目佔全部 normal modes 的比率。根據統計力學的基本假設，系綜的平均等價於長時間的平均，我們可以對不同時間的 configuration 作上述的分析，並在各頻率區間內，累計其 normal modes 的數目，最後在平均之，即可得到一個平滑的 density of states(簡稱 DOS)曲線，其數學表示式為：

$$D(\omega) = \left\langle \frac{1}{6N} \sum_{\alpha=1}^{6N} \delta(\omega - \omega_{\alpha}) \right\rangle$$

圖二，即為 DOS 的曲線，並對 translational 和 rotational 座標上的權重做圖，上述即為 INM 分析的過程[2]。

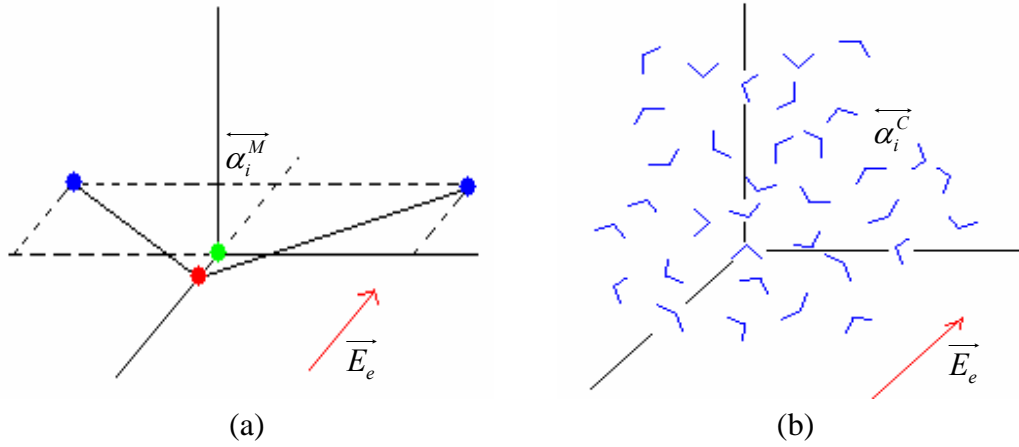


圖二

紫線為歸一化的 DOS 曲線，紅線是 DOS 在 rotational 座標上的權重，黑線為 DOS 在 translational 座標上的權重。

(二) 集體極化張量(Collective polarizability tensor)

在一開始，我們必須先計算在液體水中的總電偶。由圖三可知，



圖三

(a)為單一分子在一外加電場下的簡圖。此分子的 polarizability 可寫為 $\overline{\alpha}_i^M$ 。(b)為集體水分子在一外加電場下的簡圖。內部一分子的 polarizability 可寫為 $\overline{\alpha}_i^C$

在外加電場和第 j 個分子的感應下，第 i 個分子其總偶極矩可寫為：

$$\overline{\mu}_i = \overline{p}_i^M + \overline{\alpha}_i^M (\overline{E}^{(e)} + \sum_{j \neq i} \overline{T}_{ij} \overline{\mu}_j) \quad (2.1)$$

$\overline{\mu}_i$ 是第 i 個分子的總偶極矩、 \overline{p}_i^M 為水分子的 permanent dipole、 $\overline{\alpha}_i^M$ 是單一分子的 polarizability、 \overline{T}_{ij} 為第 i 個粒子和第 j 個粒子的電偶張量，形式如下：

$$\overline{T}_{ij} = \frac{1}{r_{ij}^3} \left(\frac{3\mathbf{r}_{ij}\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}^2} - \mathbf{I} \right) = \begin{pmatrix} \frac{3r_{ijx}^2 - r_{ij}^2}{r_{ij}^5} & \frac{3r_{ijx}r_{ijy}}{r_{ij}^5} & \frac{3r_{ijx}r_{ijz}}{r_{ij}^5} \\ \frac{3r_{ijy}r_{ijx}}{r_{ij}^5} & \frac{3r_{ijy}^2 - r_{ij}^2}{r_{ij}^5} & \frac{3r_{ijy}r_{ijz}}{r_{ij}^5} \\ \frac{3r_{ijz}r_{ijx}}{r_{ij}^5} & \frac{3r_{ijz}r_{ijy}}{r_{ij}^5} & \frac{3r_{ijz}^2 - r_{ij}^2}{r_{ij}^5} \end{pmatrix}$$

(r_{ij} 是分子 i 和 j 的距離， r_{ijx} 、 r_{ijy} 、 r_{ijz} 分別代表向量 \mathbf{r}_{ij} 的 x、y、z 分量)

設 $\overline{\mu}_i$ 最後可寫為：

$$\overline{\mu}_i = \overline{p}_i^C + \overline{\alpha}_i^C \overline{E}^{(e)} \quad (2.2)$$

(\overline{p}_i^C 為集體 permanent dipole 交互感應的項)

將(2.2)代入(2.1)可得

$$\overline{\mu}_i = \overline{p}_i^M + \overline{\alpha}_i^M \sum_{j \neq i} \overline{T}_{ij} \overline{p}_j^C + (\overline{\alpha}_i^M + \overline{\alpha}_i^M \sum_{j \neq i} \overline{T}_{ij} \overline{\alpha}_j^C) \overline{E}^{(e)}$$

和(2.2)式比較須為 self-consistent，可得到兩條疊代方程：

$$\begin{aligned} \overline{p}_i^C &= \overline{p}_i^M + \overline{\alpha}_i^M \sum_{j \neq i} \overline{T}_{ij} \overline{p}_j^C \\ \overline{\alpha}_i^C &= \overline{\alpha}_i^M + \overline{\alpha}_i^M \sum_{j \neq i} \overline{T}_{ij} \overline{\alpha}_j^C \end{aligned} \quad (2.3)$$

接著把(2.1)寫成張量的形式：

$$\mu_{il} = p_{il}^M + \alpha_{ilm}^M E_m^e + \alpha_{ilg}^M (T_{ij})_{gh} \mu_{jh}$$

對所有的分子求和：

$$\mu_i^{tot} = \sum_i p_{il}^M + \sum_i \alpha_{ilm}^M E_m^e + \sum_i \sum_{j \neq i} \alpha_{ilg}^M (T_{ij})_{gh} \mu_{jh}$$

將 μ_i 對 E_m^e 微分，即可得到 collective polarizability tensor Π_{lm} ：

$$\begin{aligned} \Pi_{lm} &= \frac{\partial \mu_i^{tot}}{\partial E_m^e} \\ &= \sum_i \alpha_{ilm}^M + \sum_i \sum_{j \neq i} \alpha_{ilg}^M (T_{ij})_{gh} \frac{\partial \mu_{jh}}{\partial E_m^e} + \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{\partial \alpha_{ilg}^M}{\partial E_m^e} (T_{ij})_{gh} \mu_{jh} \\ &= \sum_i \alpha_{ilm}^M + \sum_i \sum_{j \neq i} \alpha_{ilg}^M (T_{ij})_{gh} \alpha_{jhm}^C + \sum_i \sum_{j \neq i} \beta_{imlg} (T_{ij})_{gh} \mu_{jh} \end{aligned}$$

$$\text{(其中 } \beta_{imlg} = \frac{\partial \alpha_{ilg}^M}{\partial E_m^e} \text{)}$$

並考慮 E_m^e 為一弱電場時，將(2.1)和(2.3)式的疊代方程對上式做一次的疊代近似：

$$\Pi_{lm} = \sum_i \alpha_{ilm}^M + \sum_i \sum_{j \neq i} \alpha_{ilg}^M (T_{ij})_{gh} \alpha_{jhm}^M + \sum_i \sum_{j \neq i} \beta_{imlg} (T_{ij})_{gh} p_{jh}^M \quad (2.4)$$

令

$$\Pi_{lm} = \Pi_{lm}^M + \Pi_{lm}^I \quad (2.5)$$

$$\Pi_{lm}^M = \sum_i \alpha_{ilm}^M$$

$$\Pi_{lm}^I = \sum_i \sum_{j \neq i} \alpha_{ilp}^M (T_{ij})_{pq} \alpha_{jqm}^M + \sum_i \sum_{j \neq i} \beta_{imlp} (T_{ij})_{pq} p_{pq}^M$$

可再進一步的寫成：

$$\begin{aligned} \Pi_{lm}^M &= \sum_i \alpha_{ilm}^M \\ &= \sum_i A_{ilp}^T \alpha_{pq}^B A_{iqm} \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} \Pi_{lm}^I &= \sum_i \sum_{j \neq i} \alpha_{ilp}^M (T_{ij})_{pq} \alpha_{jqm}^M + \sum_i \sum_{j \neq i} \beta_{imlp} (T_{ij})_{pq} p_{pq}^M \\ &= \sum_i \sum_{j \neq i} A_{ilr}^T \alpha_{rs}^B A_{isp} (T_{ij})_{pq} A_{jqt}^T \alpha_{tu}^B A_{jum} + \sum_i \sum_{j \neq i} A_{imr}^T A_{ilf}^T \beta_{rfs}^B A_{isp} (T_{ij})_{pq} A_{jqt}^T p_{jt}^B \quad (2.6) \end{aligned}$$

(Body-frame 的 α^B 、 β^B 的值請見表一[3]，如何將其寫入 Π_{lm}^M 、 Π_{lm}^I ，過程請詳見附錄 A)

表一

Polarizability α^B (單位 \AA^3) 和 first hyperpolarizability β^B (單位 $\text{\AA}^5/e$) 的非零元素。

$\alpha_{11}^B = 1.17$, $\alpha_{22}^B = 1.04$, $\alpha_{33}^B = 1.00$
$\beta_{y22} = 0.8$, $\beta_{y21} = 0.19$, $\beta_{y33} = 0.06$, $\beta_{z31} = -0.05$, $\beta_{x11} = -0.86$

(三)拉曼光譜[3]

我們必須定義 the polarizability anisotropy time correlation function :

$$\psi(t) = \frac{15}{\gamma^2 N} \langle \Pi_{xz}(0) \Pi_{xz}(t) \rangle$$

其中 γ^2 是 the ideal polarizability anisotropy 的平方，

$$\gamma^2 = \frac{1}{2} \left((\alpha_{11}^B - \alpha_{22}^B)^2 + (\alpha_{22}^B - \alpha_{33}^B)^2 + (\alpha_{33}^B - \alpha_{11}^B)^2 \right)$$

N 為分子總數，接著必須計算 polarizability anisotropy velocity time correlation function $G_{xz}(t)$ ，即對 $\psi(t)$ 的兩次微分，

$$G_{xz}(t) = -\ddot{\psi}_{xz}(t) = -\frac{15}{\gamma^2 N} \langle \Pi_{xz}(0) \ddot{\Pi}_{xz}(t) \rangle = \frac{15}{\gamma^2 N} \langle \dot{\Pi}_{xz}(0) \dot{\Pi}_{xz}(t) \rangle \quad (3.1)$$

將 collective polarizability 用 Taylor's expansion 展開：

$$\begin{aligned} \Pi_{xz}(t) &= \Pi_{xz}(0) + \sum_{\alpha} \left(\frac{\partial \Pi_{xz}}{\partial q_{\alpha}} \right)_{t=0} q_{\alpha}(t) + \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \left(\frac{\partial^2 \Pi_{xz}}{\partial q_{\alpha} \partial q_{\beta}} \right)_{t=0} q_{\alpha}(t) q_{\beta}(t) + \dots \\ \dot{\Pi}_{xz}(t) &\approx \sum_{\alpha} \left(\frac{\partial \Pi_{xz}}{\partial q_{\alpha}} \right)_{t=0} \dot{q}_{\alpha}(t) \end{aligned} \quad (3.2)$$

將(3.2)帶入(3.1)式，可以得到：

$$\begin{aligned} G_{xz}(t) &= \frac{15}{\gamma^2 N} \left\langle \sum_{\alpha} \left(\frac{\partial \Pi_{xz}}{\partial q_{\alpha}} \right)_{t=0} \dot{q}_{\alpha}(0) \sum_{\beta} \left(\frac{\partial \Pi_{xz}}{\partial q_{\beta}} \right) \dot{q}_{\beta}(t) \right\rangle \\ &= \frac{15}{\gamma^2 N} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \left\langle \left(\frac{\partial \Pi_{xz}}{\partial q_{\alpha}} \right) \left(\frac{\partial \Pi_{xz}}{\partial q_{\beta}} \right) \right\rangle \langle \dot{q}_{\beta}(0) \dot{q}_{\alpha}(t) \rangle \end{aligned}$$

由於式(3.2)的近似，上述的結果只適用於 $t = 0$ 附近的短時間內。設

$\dot{q}_{\alpha}(t) = \dot{q}_{\alpha}(0) \cos \omega_{\alpha} t$ 代入上式，得

$$G_{xz}(t) = \frac{15}{\gamma^2 N} \sum_{\alpha\beta} \left\langle \left(\frac{\partial \Pi_{xz}}{\partial q_\alpha} \right) \left(\frac{\partial \Pi_{xz}}{\partial q_\beta} \right) \right\rangle \langle \dot{q}_\alpha(0) \dot{q}_\beta(0) \rangle \cos \omega_\alpha t$$

又 $\langle \dot{q}_\alpha(0) \dot{q}_\beta(0) \rangle = k_B T \delta_{\alpha\beta}$ ，將此式代入上式，得

$$G_{xz}(t) = \frac{15k_B T}{\gamma^2 N} \left\langle \sum_\alpha \left(\frac{\partial \Pi_{xz}}{\partial q_\alpha} \right)_{t=0}^2 \right\rangle \cos \omega_\alpha t$$

我們將 $\int_0^\infty \delta(\omega - \omega_\alpha) d\omega = 1$ 代入上式，可得

$$G_{xz}(t) = k_B T \int_0^\infty \rho_{pol}(\omega) \cos(\omega t) d\omega \quad (3.3)$$

$$\rho_{pol}(\omega) = \frac{15}{\gamma^2 N} \sum_\alpha \left\langle \left(\frac{\partial \Pi_{xz}}{\partial q_\alpha} \right)^2 \delta(\omega - \omega_\alpha) \right\rangle \quad (3.4)$$

接著我們要說明如何將 polarizability anisotropy velocity time correlation $G_{xz}(t)$ 轉換至拉曼光譜 $R(\omega)$ 。

首先 nuclear response function 可以寫成：

$$R_{nucl}(t) = -\frac{1}{k_B T} \frac{\partial}{\partial t} \psi(t) = \frac{1}{k_B T} \int_0^t G_{xz}(\tau) d\tau$$

將(3.3)式代入上式，得到：

$$\begin{aligned} R_{nucl}(t) &= \int_0^t \int_0^\infty \rho_{pol}(\omega) \cos(\omega \tau) d\omega d\tau \\ &= \int_0^\infty \rho_{pol}(\omega) \left(\int_0^t \cos(\omega \tau) d\tau \right) d\omega \\ &= \int_0^\infty \rho_{pol}(\omega) \frac{\sin(\omega t)}{\omega} d\omega \end{aligned}$$

我們可將 nuclear response function 利用傅利葉轉換至頻率域：

$$\chi(\omega) = \int_0^{\infty} e^{i\omega t} R_{nucl}(t) dt$$

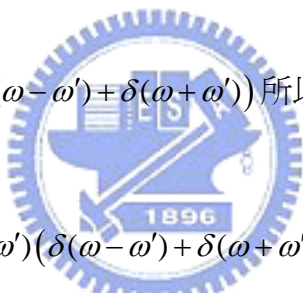
我們定義 Susceptibility $\chi(\omega)$ 的虛部為 $\chi''(\omega)$ ，

$$\chi''(\omega) \equiv \text{Im}[\chi(\omega)] = \int_0^{\infty} \sin(\omega t) R_{nucl}(t) dt$$

將 $R_{nucl}(t)$ 代入上式

$$\begin{aligned} \chi''(\omega) &= \int_0^{\infty} \sin(\omega t) \int_0^{\infty} \rho_{pol}(\omega') \frac{\sin(\omega' t)}{\omega'} d\omega' dt \\ &= \int_0^{\infty} \rho_{pol}(\omega') \left(\int_0^{\infty} \sin(\omega t) \sin(\omega' t) dt \right) \frac{1}{\omega'} d\omega' \end{aligned}$$

又 $\int_0^{\infty} \sin(\omega t) \sin(\omega' t) dt = \frac{\pi}{2} (\delta(\omega - \omega') + \delta(\omega + \omega'))$ 所以



$$\begin{aligned} \chi''(\omega) &= \frac{\pi}{2} \int_0^{\infty} \frac{1}{\omega'} \rho_{pol}(\omega') (\delta(\omega - \omega') + \delta(\omega + \omega')) d\omega' \\ &= \frac{\pi}{2} \int_0^{\infty} \frac{1}{\omega'} \rho_{pol}(\omega') \delta(\omega - \omega') d\omega' + \frac{\pi}{2} \int_0^{\infty} \frac{1}{\omega'} \rho_{pol}(\omega') \delta(\omega + \omega') d\omega' \\ &= \frac{\pi}{2} \frac{1}{\omega} \rho_{pol}(\omega) \end{aligned}$$

再乘上 Bose-Einstein correction factor 即為拉曼光譜 $R(\omega)$ ，

$$\begin{aligned} R(\omega) &= (1 - e^{-\hbar\omega/k_B T}) \chi''(\omega) \\ &= \frac{\pi}{2} \frac{(1 - e^{-\hbar\omega/k_B T})}{\omega} \rho_{pol}(\omega) \end{aligned}$$

第三章

水的拉曼光譜

在式(3.4)中， $\rho_{pol}(\omega)$ 的部分我們必須交由電腦去作系綜平均，在計算前，

我們必須在對 $\left(\frac{\partial \Pi_{xz}}{\partial q_\alpha}\right)$ 做進一步的分析。

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Pi_{xz}}{\partial q_\alpha} &= \sum_{j\mu} \frac{\partial Z_{j\mu}}{\partial q_\alpha} \frac{\partial \Pi_{xz}}{\partial Z_{j\mu}} \quad j=1, \dots, N \quad \mu=1, 2, 3, 4, 5, 6 \\ &= \sum_{\substack{j\mu \\ \mu=1,2,3}} \frac{\partial Z_{j\mu}}{\partial q_\alpha} \frac{\partial \Pi_{xz}}{\partial Z_{j\mu}} + \sum_{\substack{j\mu \\ \mu=4,5,6}} \frac{\partial Z_{j\mu}}{\partial q_\alpha} \frac{\partial \Pi_{xz}}{\partial Z_{j\mu}} \\ &= S_\alpha^{trans} + S_\alpha^{rot} \end{aligned}$$



對上式兩項分開討論，並將(2.5)代入下式，：

$$\begin{aligned} S_\alpha^{trans} &= \sum_{\substack{j\mu \\ \mu=1,2,3}} \frac{\partial Z_{j\mu}}{\partial q_\alpha} \frac{\partial \Pi_{xz}}{\partial Z_{j\mu}} = \sum_{\substack{j\mu \\ \mu=1,2,3}} U_{\alpha,j\mu} \frac{\partial \Pi_{xz}^I}{\partial Z_{j\mu}} \\ S_\alpha^{rot} &= \sum_{\substack{j\mu \\ \mu=4,5,6}} \frac{\partial Z_{j\mu}}{\partial q_\alpha} \frac{\partial \Pi_{xz}}{\partial Z_{j\mu}} = \sum_{\substack{j\mu \\ \mu=4,5,6}} U_{\alpha,j\mu} \frac{\partial \Pi_{xz}^M}{\partial Z_{j\mu}} + \sum_{\substack{j\mu \\ \mu=4,5,6}} U_{\alpha,j\mu} \frac{\partial \Pi_{xz}^I}{\partial Z_{j\mu}} \end{aligned}$$

(有關集體極化向量對廣義座標的微分請見附錄 B)

令

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \Pi_{xz}^M}{\partial q_\alpha}\right)_{rot} &= \sum_{\substack{j\mu \\ \mu=4,5,6}} U_{\alpha,j\mu} \frac{\partial \Pi_{xz}^M}{\partial Z_{j\mu}} - \text{MR term}, \\ \left(\frac{\partial \Pi_{xz}^I}{\partial q_\alpha}\right)_{trans} &= \sum_{\substack{j\mu \\ \mu=1,2,3}} U_{\alpha,j\mu} \frac{\partial \Pi_{xz}^I}{\partial Z_{j\mu}} - \text{IT term}, \quad \left(\frac{\partial \Pi_{xz}^I}{\partial q_\alpha}\right)_{rot} = \sum_{\substack{j\mu \\ \mu=4,5,6}} U_{\alpha,j\mu} \frac{\partial \Pi_{xz}^I}{\partial Z_{j\mu}} - \text{IR term} \end{aligned}$$

所以

$$S_{\alpha}^{trans} = \left(\frac{\partial \Pi'_{xz}}{\partial q_{\alpha}} \right)_{trans}, \quad S_{\alpha}^{rot} = \left(\frac{\partial \Pi^M_{xz}}{\partial q_{\alpha}} \right)_{rot} + \left(\frac{\partial \Pi^I_{xz}}{\partial q_{\alpha}} \right)_{rot}$$

$$\left(\frac{\partial \Pi_{xz}}{\partial q_{\alpha}} \right)^2 = (S_{\alpha}^{trans})^2 + (S_{\alpha}^{rot})^2 + 2S_{\alpha}^{trans} S_{\alpha}^{rot}$$

又

$$\begin{aligned} (S_{\alpha}^{trans})^2 &= \left(\frac{\partial \Pi'_{xz}}{\partial q_{\alpha}} \right)_{trans}^2 \\ (S_{\alpha}^{rot})^2 &= \left(\frac{\partial \Pi^M_{xz}}{\partial q_{\alpha}} \right)_{rot}^2 + \left(\frac{\partial \Pi^I_{xz}}{\partial q_{\alpha}} \right)_{rot}^2 + 2 \left(\frac{\partial \Pi^M_{xz}}{\partial q_{\alpha}} \right)_{rot} \left(\frac{\partial \Pi^I_{xz}}{\partial q_{\alpha}} \right)_{rot} \\ 2S_{\alpha}^{trans} S_{\alpha}^{rot} &= 2 \left(\frac{\partial \Pi'_{xz}}{\partial q_{\alpha}} \right)_{trans} \left(\frac{\partial \Pi^M_{xz}}{\partial q_{\alpha}} \right)_{rot} + 2 \left(\frac{\partial \Pi'_{xz}}{\partial q_{\alpha}} \right)_{trans} \left(\frac{\partial \Pi^I_{xz}}{\partial q_{\alpha}} \right)_{rot} \end{aligned}$$

我們可將(3.4)改寫爲：

$$\rho_{pol} = \rho_{pol}^{II,trans} + \rho_{pol}^{MM,rot} + \rho_{pol}^{II,rot} + \rho_{pol}^{MI,rot} + \rho_{pol}^{MI,cross} + \rho_{pol}^{II,cross}$$

$$\rho_{pol}^{II,trans} = \frac{15}{\gamma^2 N} \sum_{\alpha} \left\langle \left(\frac{\partial \Pi'_{xz}}{\partial q_{\alpha}} \right)_{trans}^2 \delta(\omega - \omega_{\alpha}) \right\rangle$$

$$\rho_{pol}^{MM,rot} = \frac{15}{\gamma^2 N} \sum_{\alpha} \left\langle \left(\frac{\partial \Pi^M_{xz}}{\partial q_{\alpha}} \right)_{rot}^2 \delta(\omega - \omega_{\alpha}) \right\rangle$$

$$\rho_{pol}^{II,rot} = \frac{15}{\gamma^2 N} \sum_{\alpha} \left\langle \left(\frac{\partial \Pi^I_{xz}}{\partial q_{\alpha}} \right)_{rot}^2 \delta(\omega - \omega_{\alpha}) \right\rangle$$

$$\rho_{pol}^{MI,rot} = \frac{30}{\gamma^2 N} \sum_{\alpha} \left\langle \left(\frac{\partial \Pi^M_{xz}}{\partial q_{\alpha}} \right)_{rot} \left(\frac{\partial \Pi^I_{xz}}{\partial q_{\alpha}} \right)_{rot} \delta(\omega - \omega_{\alpha}) \right\rangle$$

$$\rho_{pol}^{MI,cross} = \frac{30}{\gamma^2 N} \sum_{\alpha} \left\langle \left(\frac{\partial \Pi^I_{xz}}{\partial q_{\alpha}} \right)_{trans} \left(\frac{\partial \Pi^M_{xz}}{\partial q_{\alpha}} \right)_{rot} \delta(\omega - \omega_{\alpha}) \right\rangle$$

$$\rho_{pol}^{II,cross} = \frac{30}{\gamma^2 N} \sum_{\alpha} \left\langle \left(\frac{\partial \Pi^I_{xz}}{\partial q_{\alpha}} \right)_{trans} \left(\frac{\partial \Pi^I_{xz}}{\partial q_{\alpha}} \right)_{rot} \delta(\omega - \omega_{\alpha}) \right\rangle$$

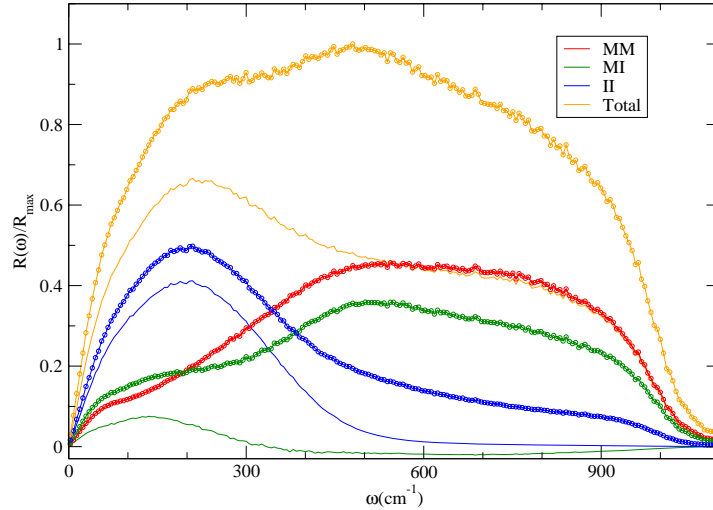
圖四是我們用 INM 分析所做出來的拉曼光譜，不同顏色的曲線各代表：

$$\text{MM} : R^{MM}(\omega) = \frac{\pi}{2} \frac{(1 - e^{-\hbar\omega/k_B T})}{\omega} \rho_{pol}^{MM,rot}(\omega)$$

$$\text{II} : R^{II}(\omega) = \frac{\pi}{2} \frac{(1 - e^{-\hbar\omega/k_B T})}{\omega} (\rho_{pol}^{II,rot}(\omega) + \rho_{pol}^{II,cross}(\omega) + \rho_{pol}^{II,trans}(\omega))$$

$$\text{MI} : R^{MI}(\omega) = \frac{\pi}{2} \frac{(1 - e^{-\hbar\omega/k_B T})}{\omega} (\rho_{pol}^{MI,rot}(\omega) + \rho_{pol}^{MI,cross}(\omega))$$

$$\text{Total} : R^{total}(\omega) = R^{MM}(\omega) + R^{II}(\omega) + R^{MI}(\omega)$$

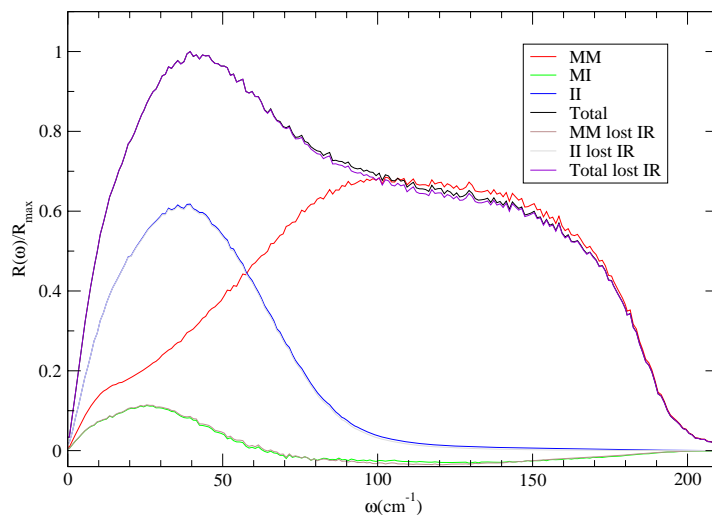


圖四

紅色、綠色、藍色、黃色各別代表了 MM、MI、II、Total 的拉曼光譜。平滑的曲線為考慮至 DID term 的交互作用，圓圈線代表加入了 XDID 項的修正。

直線是只考慮至式(2.4)中的第二項(簡稱DID term)，有圓圈的線是有加入(2.4)式末項(簡稱XDID term)的修正。相同顏色是同一種項的貢獻。可以看到約在 300cm^{-1} 之後，只考慮至DID term的MI曲線均為負值，所以在這區間內MR term 和IR term、IT term這兩項的合(簡稱Itotal term)，符號必相異。但在加入XDID term 之後，MI卻完全由負轉正，絕對值也比原先大出許多，我們可以推測XDID term 的效應造成Itotal term變號，也使Itotal term絕對值變的更大。從圖二可知在高頻時rotation的權重較大，低頻時，translation的權重較大，我們可以推測rotation主

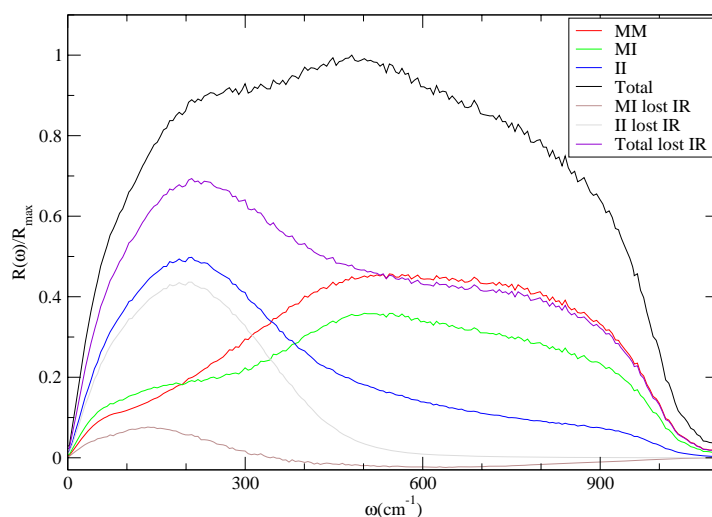
宰了MM的趨勢，而translation決定了II的趨勢。在圖二中XDID term的影響是在整個區段的（0 ~1100 cm^{-1} ），但在高頻的影響更為顯著。我們可以進一步對有無IR term做圖。在圖五中可看出IR term的貢獻是相當小的。



圖五

此圖為考慮至 DID term 的拉曼光譜，並比較其有無 IR 項的差異。

在圖六中 IR term 的貢獻非常大。如果同時分析這兩張圖，我們可以說考慮 XDID term 而不考慮 IR term，這樣加入 XDID term 是幾乎沒有什麼效果的。所以

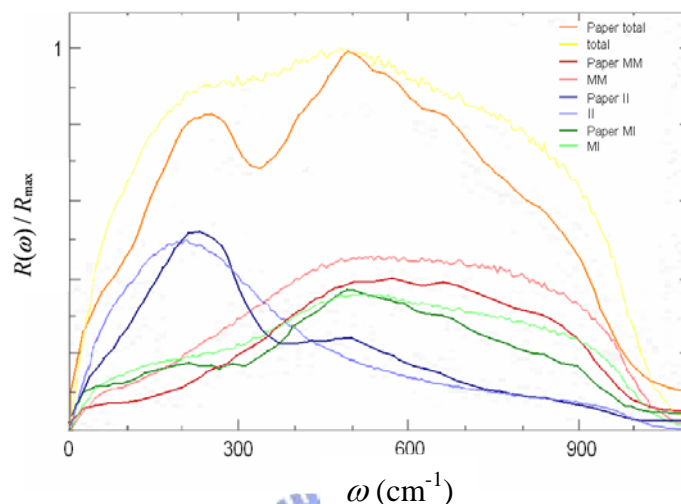


圖六

此圖為考慮至 XDID term 的拉曼光譜，並比較有無 IR 項的差異。

XDID term 和 IR term 是必須同時考慮的。所以圖四中 DID term 變號主要是由於 IR term 的影響。

在 M.Dolores Elola 和 Branka M.Ladanyi 的研究中，他們所使用的是 time correlation 的方法，接下來我們要和他們所做出來的圖[1]比較。



圖七

紅色、綠色、藍色、黃色各別代表了 MM、MI、II、Total 的拉曼光譜。顏色較深的曲線是用 time correlation 的方法得到的曲線，顏色較淺的線是用 INM 分析所得到的曲線。

在圖七中，顏色較深的線為 M.Dolores Elola 用 time correlation 所得到的圖，顏色較淺的線為我們用 INM 分析所得到的曲線，大致上峰值的位置都是一樣的但在趨勢和高度上似乎還有一些落差，由於 INM 分析的方法是有經過一些近似，所以不一定會完全相同，但還是有更接近的空間，因為在 M.Dolores Elola 他們的論文中，還加入了再往下一階的修正項，而我們完全沒有考慮此項的效應。

第四章

水分子的 local structure 對拉曼光譜的影響

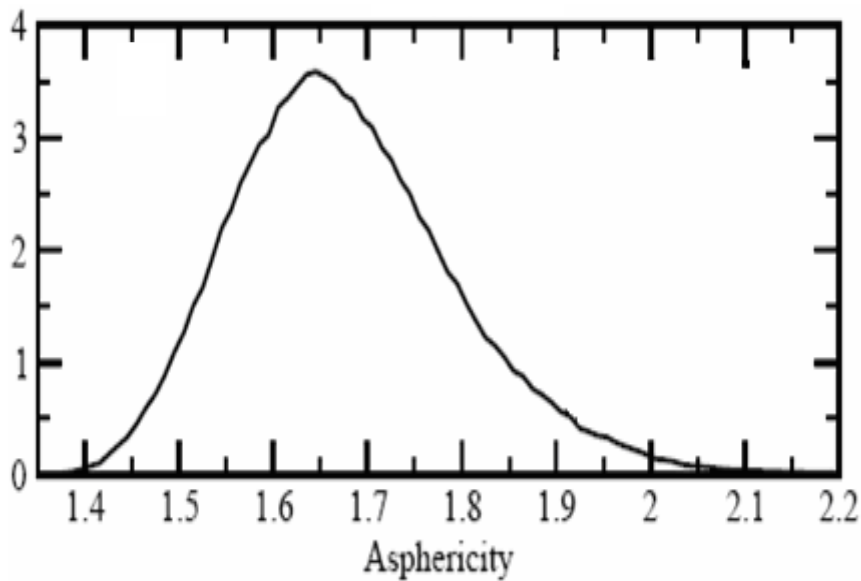
(一) voronoi analysis

Voronoi analysis 的過程是在水分子和水分子之間的氧原子連線上做一中垂面，將所有的分子序對都按照上述的方式作切割，我們可以得到每個水分子的多面體， A 為多面體的總表面積、 V 為多面體的體積。並定義每個水分子的 asphericity η ：

$$\eta = \frac{A^3}{36\pi V^2}$$

asphericity 不同，水分子局域上的結構也會不同。當 asphericity 越大，其週遭的水分子會靠的越緊密，氫鍵越短、也越多[4]。因此我們現在要探討這種結構上的差異，對拉曼光譜產生的影響。

圖八[2]為 asphericity 對粒子的密度做圖，我們將 asphericity 分為四個區間，即四個 groups，見表二[4]，



圖八

水分子在不同的 asphericity 上的分布曲線。

表二

不同 group 對應的 asphericity 區間。

Voronoi Group I	Voronoi Group II	Voronoi Group III	Voronoi Group IV
$\eta < 1.46$	$1.46 < \eta \leq 1.72$	$1.72 < \eta \leq 1.98$	$1.98 < \eta$

接著我們要引入一個 selection operator[4]：

$$\theta_i(L) = \begin{cases} 1 & \text{if } i \in L \\ 0 & \text{if } i \notin L \end{cases} \quad L = I, II, III, IV \quad (\text{the symbol of group})$$

以下是幾條有關 selection operator 的恒等式：

$$\sum_L \theta_i(L) = 1$$

$$\sum_i \theta_i(L) = N_L$$

(N_L 為 group L 內的粒子總數)



(二) Collective polarizability tensor 分類(簡稱 CPT 分類)

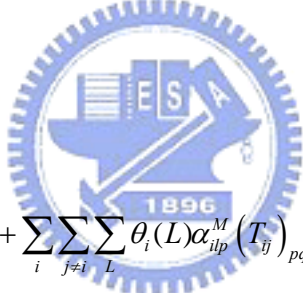
我們將不同的 group 分在 collective polarizability 上，但只分在有 index-i 的符號上，將 $\sum_L \theta_i(L) = 1$ 差入 Π_{lm} ，可得

$$\begin{aligned}\Pi_{lm} &= \sum_i \alpha_{ilm}^M + \sum_i \sum_{j \neq i} \alpha_{ilp}^M(T_{ij})_{pq} \alpha_{jqm}^M + \sum_i \sum_{j \neq i} \beta_{imlp}^M(T_{ij})_{pq} P_{jq}^M \\ &= \sum_i \sum_L \theta_i(L) \alpha_{ilm}^M + \sum_i \sum_{j \neq i} \sum_L \theta_i(L) \alpha_{ilp}^M(T_{ij})_{pq} \alpha_{jqm}^M + \sum_i \sum_{j \neq i} \sum_L \theta_i(L) \beta_{imlp}^M(T_{ij})_{pq} P_{jq}^M\end{aligned}$$

將 Π_{lm} 代入下式，

$$\frac{\partial \Pi_{lm}}{\partial q_\alpha} = \sum_{k\mu} \frac{\partial Z_{k\mu}}{\partial q_\alpha} \frac{\partial \Pi_{lm}}{\partial Z_{k\mu}}$$

得



$$\begin{aligned}\frac{\partial \Pi_{lm}}{\partial q_\alpha} &= \sum_{k\mu} \frac{\partial Z_{k\mu}}{\partial q_\alpha} \frac{\partial}{\partial Z_{k\mu}} \left(\sum_i \sum_L \theta_i(L) \alpha_{ilm}^M + \sum_i \sum_{j \neq i} \sum_L \theta_i(L) \alpha_{ilp}^M(T_{ij})_{pq} \alpha_{jqm}^M + \sum_i \sum_{j \neq i} \sum_L \theta_i(L) \beta_{imlp}^M(T_{ij})_{pq} P_{jq}^M \right) \\ &= \sum_L \sum_{\substack{k\mu \\ \mu=4,5,6}} \frac{\partial Z_{k\mu}}{\partial q_\alpha} \frac{\partial \alpha_{klm}^M}{\partial Z_{k\mu}} \theta_k(L) \\ &\quad + \sum_L \sum_{\substack{k\mu \\ \mu=1,2,3}} \frac{\partial Z_{k\mu}}{\partial q_\alpha} \theta_k(L) \left(\alpha_{klp}^M \left(\sum_{i \neq k} \frac{\partial (T_{ki})_{pq}}{\partial Z_{k\mu}} \alpha_{iqm}^M \right) + \beta_{kmlp}^M \left(\sum_{i \neq k} \frac{\partial (T_{ki})_{pq}}{\partial Z_{k\mu}} P_{iq}^B \right) \right) \\ &\quad + \sum_L \sum_{\substack{k\mu \\ \mu=1,2,3}} \frac{\partial Z_{k\mu}}{\partial q_\alpha} \left(\left(\sum_{i \neq k} \theta_i(L) \alpha_{ilp}^M \frac{\partial (T_{ik})_{pq}}{\partial Z_{k\mu}} \right) \alpha_{kqm}^M + \left(\sum_{i \neq k} \theta_i(L) \beta_{imlp}^M \frac{\partial (T_{ik})_{pq}}{\partial Z_{k\mu}} \right) P_{kq}^B \right) \\ &\quad + \sum_L \sum_{\substack{k\mu \\ \mu=4,5,6}} \frac{\partial Z_{k\mu}}{\partial q_\alpha} \theta_k(L) \left(\frac{\partial \alpha_{klp}^M}{\partial Z_{k\mu}} \left(\sum_{i \neq k} (T_{ki})_{pq} \alpha_{iqm}^M \right) + \frac{\partial \beta_{kmlp}^M}{\partial Z_{k\mu}} \left(\sum_{i \neq k} (T_{ki})_{pq} P_{iq}^B \right) \right) \\ &\quad + \sum_L \sum_{\substack{k\mu \\ \mu=4,5,6}} \frac{\partial Z_{k\mu}}{\partial q_\alpha} \left(\left(\sum_{i \neq k} \theta_i(L) \alpha_{ilp}^M (T_{ik})_{pq} \right) \frac{\partial \alpha_{kqm}^M}{\partial Z_{k\mu}} + \left(\sum_{i \neq k} \theta_i(L) \beta_{imlp}^M (T_{ik})_{pq} \right) \frac{\partial P_{kq}^B}{\partial Z_{k\mu}} \right)\end{aligned}$$

上述過程大致上和附錄 B 相同，在此不再重複。

以 Group I 爲例：

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial \Pi^I}{\partial q_\alpha} = & \sum_{\substack{k\mu \\ \mu=4,5,6}} \frac{\partial Z_{k\mu}}{\partial q_\alpha} \frac{\partial \alpha_{klm}^M}{\partial Z_{k\mu}} \theta_k(I) \\
 & + \sum_{\substack{k\mu \\ \mu=1,2,3}} \frac{\partial Z_{k\mu}}{\partial q_\alpha} \left(\alpha_{klp}^M \theta_k(I) \left(\sum_{i \neq k} \frac{\partial (T_{ki})_{pq}}{\partial Z_{k\mu}} \alpha_{iqm}^M \right) + \beta_{kmlp}^M \theta_k(I) \left(\sum_{i \neq k} \frac{\partial (T_{ki})_{pq}}{\partial Z_{k\mu}} P_{iq}^B \right) \right) \\
 & + \sum_{\substack{k\mu \\ \mu=1,2,3}} \frac{\partial Z_{k\mu}}{\partial q_\alpha} \left(\left(\sum_{i \neq k} \alpha_{ilp}^M \theta_i(I) \frac{\partial (T_{ik})_{pq}}{\partial Z_{k\mu}} \right) \alpha_{kqm}^M + \left(\sum_{i \neq k} \beta_{imlp}^M \frac{\partial (T_{ik})_{pq}}{\partial Z_{k\mu}} \theta_i(I) \right) P_{kq}^B \right) \\
 & + \sum_{\substack{k\mu \\ \mu=4,5,6}} \frac{\partial Z_{k\mu}}{\partial q_\alpha} \left(\frac{\partial \alpha_{klp}^M}{\partial Z_{k\mu}} \theta_k(I) \left(\sum_{i \neq k} (T_{ki})_{pq} \alpha_{iqm}^M \right) + \frac{\partial \beta_{kmlp}^M}{\partial Z_{k\mu}} \theta_k(I) \left(\sum_{i \neq k} (T_{ki})_{pq} P_{iq}^B \right) \right) \\
 & + \sum_{\substack{k\mu \\ \mu=4,5,6}} \frac{\partial Z_{k\mu}}{\partial q_\alpha} \left(\left(\sum_{i \neq k} \alpha_{ilp}^M (T_{ik})_{pq} \theta_i(I) \right) \frac{\partial \alpha_{kqm}^M}{\partial Z_{k\mu}} + \left(\sum_{i \neq k} \beta_{imlp}^M (T_{ik})_{pq} \theta_i(I) \right) \frac{\partial P_{kq}^B}{\partial Z_{k\mu}} \right) \quad (4.1)
 \end{aligned}$$

我們現在要以圖形來表示上述的數學式，在此之前，我們必須先介紹我們所使用的符號：

○ : α_i^M

● : $\frac{\partial \alpha_k^M}{\partial Z_{k\mu}} \frac{\partial Z_{k\mu}}{\partial q_\alpha}$

□ : β_i^M

■ : $\frac{\partial \beta_k^M}{\partial Z_{k\mu}} \frac{\partial Z_{k\mu}}{\partial q_\alpha}$

△ : P_i^M

▲ : $\frac{\partial P_k^M}{\partial Z_{k\mu}} \frac{\partial Z_{k\mu}}{\partial q_\alpha}$

— : $(T_{ij})_{pq}$

◉ : $\frac{\partial (T_{ik})_{pq}}{\partial Z_{k\mu}} \frac{\partial Z_{k\mu}}{\partial q_\alpha}$

■ : Group I

■ : Group II

■ : Group III

■ : Group IV

■ : Total

將式(4.1)，以圖形表示即為：

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial \Pi^I_{lm}}{\partial q_\alpha} &= \sum_{k\mu} \frac{\partial Z_{k\mu}}{\partial q_\alpha} \frac{\partial \Pi^I_{lm}}{\partial Z_{k\mu}} \\
 &= \left(\sum_{\mu=1,2,3} \frac{\partial Z_{k\mu}}{\partial q_\alpha} \frac{\partial}{\partial Z_{k\mu}} + \sum_{\mu=4,5,6} \frac{\partial Z_{k\mu}}{\partial q_\alpha} \frac{\partial}{\partial Z_{k\mu}} \right) (\text{○} + \text{○} \text{---} \text{○} + \text{□} \text{---} \text{△}) \\
 &= \text{●} + \text{○} \text{---} \text{○} + \text{○} \text{---} \text{●} + \text{□} \text{---} \text{△} + \text{□} \text{---} \text{▲} + \\
 &\quad \text{●} \text{---} \text{○} + \text{○} \text{---} \text{●} + \text{□} \text{---} \text{△} + \text{□} \text{---} \text{▲} \quad (4.2)
 \end{aligned}$$

其拉曼光譜可分為：

$$\begin{aligned}
 R(\omega) &= \frac{\pi (1-e^{-\hbar\omega/k_B T})}{2} \frac{15}{\omega} \frac{1}{\gamma^2 N} \sum_\alpha \left\langle \left(\frac{\partial \Pi_{xz}}{\partial q_\alpha} \right)^2 \delta(\omega - \omega_\alpha) \right\rangle \\
 &= \frac{\pi (1-e^{-\hbar\omega/k_B T})}{2} \frac{15}{\omega} \frac{1}{\gamma^2 N} \sum_\alpha \left\langle \left(\frac{\partial \Pi^I_{xz}}{\partial q_\alpha} + \frac{\partial \Pi^{II}_{xz}}{\partial q_\alpha} + \frac{\partial \Pi^{III}_{xz}}{\partial q_\alpha} + \frac{\partial \Pi^{IV}_{xz}}{\partial q_\alpha} \right)^2 \delta(\omega - \omega_\alpha) \right\rangle \\
 &= \sum_L X_L R^L(\omega) + \sum_L \sum_{L' > L} (X_L X_{L'})^{\frac{1}{2}} R^{LL'}(\omega)
 \end{aligned}$$

其中

$$X_L = \frac{N_L}{N}$$

$$R^L(\omega) = \frac{\pi (1-e^{-\hbar\omega/k_B T})}{2} \frac{15}{\omega} \frac{1}{\gamma^2 N_L} \sum_\alpha \left\langle \left(\frac{\partial \Pi^L_{xz}}{\partial q_\alpha} \right)^2 \delta(\omega - \omega_\alpha) \right\rangle$$

$$R^{LL'}(\omega) = \frac{\pi (1-e^{-\hbar\omega/k_B T})}{2} \frac{30}{\omega} \frac{1}{\gamma^2 (N_L N_{L'})^{1/2}} \sum_\alpha \left\langle \left(\frac{\partial \Pi^L_{xz}}{\partial q_\alpha} \right) \left(\frac{\partial \Pi^{L'}_{xz}}{\partial q_\alpha} \right) \delta(\omega - \omega_\alpha) \right\rangle$$

(三)General coordinates 分類(簡稱 GC 分類)

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial \Pi_{lm}}{\partial q_\alpha} &= \sum_{k\mu} \frac{\partial Z_{k\mu}}{\partial q_\alpha} \frac{\partial \Pi_{lm}}{\partial Z_{k\mu}} \\
 &= \sum_{k\mu} \sum_{L'} \theta_k(L') \frac{\partial Z_{k\mu}}{\partial q_\alpha} \frac{\partial}{\partial Z_{k\mu}} \left(\sum_i \alpha_{ilm}^M + \sum_i \sum_{j \neq i} \alpha_{ilp}^M (T_{ij})_{pq} \alpha_{jqm}^M + \sum_i \sum_{j \neq i} \beta_{imlp}^M (T_{ij})_{pq} P_{jq}^B \right) \\
 &= \sum_{L'} \sum_{\substack{k\mu \\ \mu=4,5,6}} \frac{\partial Z_{k\mu}}{\partial q_\alpha} \frac{\partial \alpha_{klm}^M}{\partial Z_{k\mu}} \theta_k(L') \\
 &+ \sum_{L'} \sum_{\substack{k\mu \\ \mu=1,2,3}} \theta_k(L') \frac{\partial Z_{k\mu}}{\partial q_\alpha} \left(\alpha_{klp}^M \left(\sum_{i \neq k} \frac{\partial (T_{ik})_{pq}}{\partial Z_{k\mu}} \alpha_{iqm}^M \right) + \beta_{kmlp}^M \left(\sum_{i \neq k} \frac{\partial (T_{ki})_{pq}}{\partial Z_{k\mu}} P_{iq}^B \right) \right) \\
 &+ \sum_{L'} \sum_{\substack{k\mu \\ \mu=1,2,3}} \theta_k(L') \frac{\partial Z_{k\mu}}{\partial q_\alpha} \left(\left(\sum_{i \neq k} \alpha_{ilp}^M \frac{\partial (T_{ik})_{pq}}{\partial Z_{k\mu}} \right) \alpha_{kqm}^M + \left(\sum_{i \neq k} \beta_{imlp}^M \frac{\partial (T_{ik})_{pq}}{\partial Z_{k\mu}} \right) P_{kq}^B \right) \\
 &+ \sum_{L'} \sum_{\substack{k\mu \\ \mu=4,5,6}} \theta_k(L') \frac{\partial Z_{k\mu}}{\partial q_\alpha} \left(\frac{\partial \alpha_{klp}^M}{\partial Z_{k\mu}} \left(\sum_{i \neq k} (T_{ki})_{pq} \alpha_{iqm}^M \right) + \frac{\partial \beta_{kmlp}^M}{\partial Z_{k\mu}} \left(\sum_{i \neq k} (T_{ki})_{pq} P_{iq}^B \right) \right) \\
 &+ \sum_{L'} \sum_{\substack{k\mu \\ \mu=4,5,6}} \theta_k(L') \frac{\partial Z_{k\mu}}{\partial q_\alpha} \left(\left(\sum_{i \neq k} \alpha_{ilp}^M (T_{ik})_{pq} \right) \frac{\partial \alpha_{kqm}^M}{\partial Z_{k\mu}} + \left(\sum_{i \neq k} \beta_{imlp}^M (T_{ik})_{pq} \right) \frac{\partial P_{kq}^B}{\partial Z_{k\mu}} \right)
 \end{aligned}$$

以 Group I 爲例:

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{\partial \Pi_{lm}}{\partial q_\alpha} \right)_I &= \sum_{\substack{k\mu \\ \mu=4,5,6}} \frac{\partial Z_{k\mu}}{\partial q_\alpha} \frac{\partial \alpha_{klm}^M}{\partial Z_{k\mu}} \theta_k(I) \\
 &+ \sum_{\substack{k\mu \\ \mu=1,2,3}} \theta_k(I) \frac{\partial Z_{k\mu}}{\partial q_\alpha} \left(\alpha_{klp}^M \left(\sum_{i \neq k} \frac{\partial (T_{ik})_{pq}}{\partial Z_{k\mu}} \alpha_{iqm}^M \right) + \beta_{kmlp}^M \left(\sum_{i \neq k} \frac{\partial (T_{ki})_{pq}}{\partial Z_{k\mu}} P_{iq}^B \right) \right) \\
 &+ \sum_{\substack{k\mu \\ \mu=1,2,3}} \theta_k(I) \frac{\partial Z_{k\mu}}{\partial q_\alpha} \left(\left(\sum_{i \neq k} \alpha_{ilp}^M \frac{\partial (T_{ik})_{pq}}{\partial Z_{k\mu}} \right) \alpha_{kqm}^M + \left(\sum_{i \neq k} \beta_{imlp}^M \frac{\partial (T_{ik})_{pq}}{\partial Z_{k\mu}} \right) P_{kq}^B \right) \\
 &+ \sum_{\substack{k\mu \\ \mu=4,5,6}} \theta_k(I) \frac{\partial Z_{k\mu}}{\partial q_\alpha} \left(\frac{\partial \alpha_{klp}^M}{\partial Z_{k\mu}} \left(\sum_{i \neq k} (T_{ki})_{pq} \alpha_{iqm}^M \right) + \frac{\partial \beta_{kmlp}^M}{\partial Z_{k\mu}} \left(\sum_{i \neq k} (T_{ki})_{pq} P_{iq}^B \right) \right) \\
 &+ \sum_{\substack{k\mu \\ \mu=4,5,6}} \theta_k(I) \frac{\partial Z_{k\mu}}{\partial q_\alpha} \left(\left(\sum_{i \neq k} \alpha_{ilp}^M (T_{ik})_{pq} \right) \frac{\partial \alpha_{kqm}^M}{\partial Z_{k\mu}} + \left(\sum_{i \neq k} \beta_{imlp}^M (T_{ik})_{pq} \right) \frac{\partial P_{kq}^B}{\partial Z_{k\mu}} \right) \quad (4.3)
 \end{aligned}$$

以圖形表示即為：

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial \Pi_{lm}^I}{\partial q_\alpha} &= \sum_{g\mu}^{N_l} \frac{\partial Z_{g\mu}^I}{\partial q_\alpha} \frac{\partial \Pi_{lm}^I}{\partial Z_{g\mu}^I} \\
 &= \left(\sum_{\substack{g\mu \\ \mu=1,2,3}}^{N_l} \frac{\partial Z_{g\mu}^I}{\partial q_\alpha} \frac{\partial}{\partial Z_{g\mu}^I} + \sum_{\substack{g\mu \\ \mu=4,5,6}}^{N_l} \frac{\partial Z_{g\mu}^I}{\partial q_\alpha} \frac{\partial}{\partial Z_{g\mu}^I} \right) (\textcircled{\circ} + \textcircled{\circ} - \textcircled{\circ} + \square - \triangle) \\
 &= \begin{array}{c} \bullet + \circ - \textcircled{\circ} + \textcircled{\circ} - \square + \square - \triangle \\ \bullet - \textcircled{\circ} + \textcircled{\circ} - \bullet + \square - \triangle + \square - \triangle \end{array} \quad (4.4)
 \end{aligned}$$

其拉曼光譜可分為：

$$\begin{aligned}
 R(\omega) &= \frac{\pi (1-e^{-\hbar\omega/k_B T})}{2} \frac{15}{\omega} \frac{1}{\gamma^2 N} \sum_{\alpha} \left\langle \left(\frac{\partial \Pi_{xz}}{\partial q_\alpha} \right)^2 \delta(\omega - \omega_\alpha) \right\rangle \\
 &= \frac{\pi (1-e^{-\hbar\omega/k_B T})}{2} \frac{15}{\omega} \frac{1}{\gamma^2 N} \sum_{\alpha} \left\langle \left(\left(\frac{\partial \Pi_{xz}}{\partial q_\alpha} \right)_I + \left(\frac{\partial \Pi_{xz}}{\partial q_\alpha} \right)_{II} + \left(\frac{\partial \Pi_{xz}}{\partial q_\alpha} \right)_{III} + \left(\frac{\partial \Pi_{xz}}{\partial q_\alpha} \right)_{IV} \right)^2 \delta(\omega - \omega_\alpha) \right\rangle \\
 &= \sum_L X_L R_L(\omega) + \sum_L \sum_{L' > L} (X_L X_{L'})^{\frac{1}{2}} R_{LL'}(\omega)
 \end{aligned}$$

其中

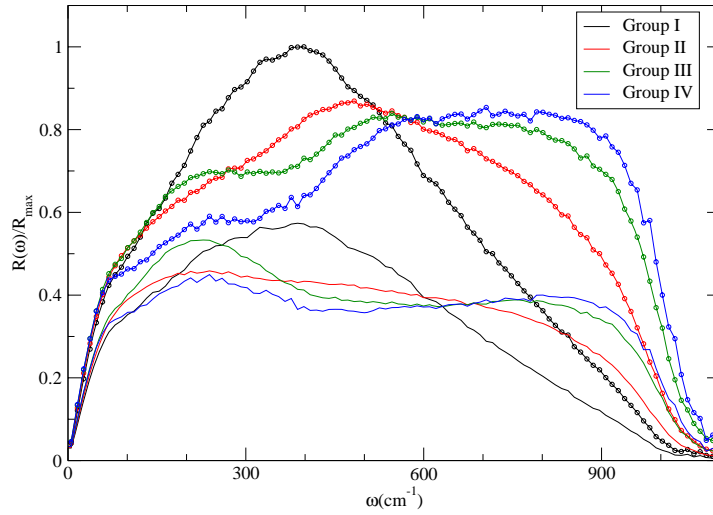
$$X_L = \frac{N_L}{N}$$

$$R_L(\omega) = \frac{\pi (1-e^{-\hbar\omega/k_B T})}{2} \frac{15}{\omega} \frac{1}{\gamma^2 N_L} \sum_{\alpha} \left\langle \left(\frac{\partial \Pi_{xz}}{\partial q_\alpha} \right)_L \delta(\omega - \omega_\alpha) \right\rangle$$

$$R_{LL'}(\omega) = \frac{\pi (1-e^{-\hbar\omega/k_B T})}{2} \frac{30}{\omega} \frac{1}{\gamma^2 (N_L N_{L'})^{1/2}} \sum_{\alpha} \left\langle \left(\frac{\partial \Pi_{xz}}{\partial q_\alpha} \right)_L \left(\frac{\partial \Pi_{xz}}{\partial q_\alpha} \right)_{L'} \delta(\omega - \omega_\alpha) \right\rangle$$

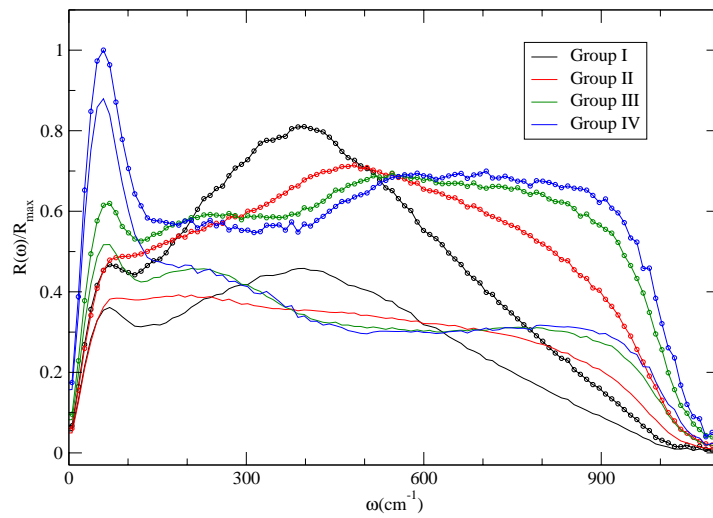
(四)結果與討論

對於不同 group 之間的 cross term 我們暫不討論，圖九為使用 CPT 分類對各 group 有無 XDID term 之間的比較。



圖九

CPT 分類後的拉曼光譜，同一顏色為同一 group，圓圈線代表有加入 XDID term 修正。

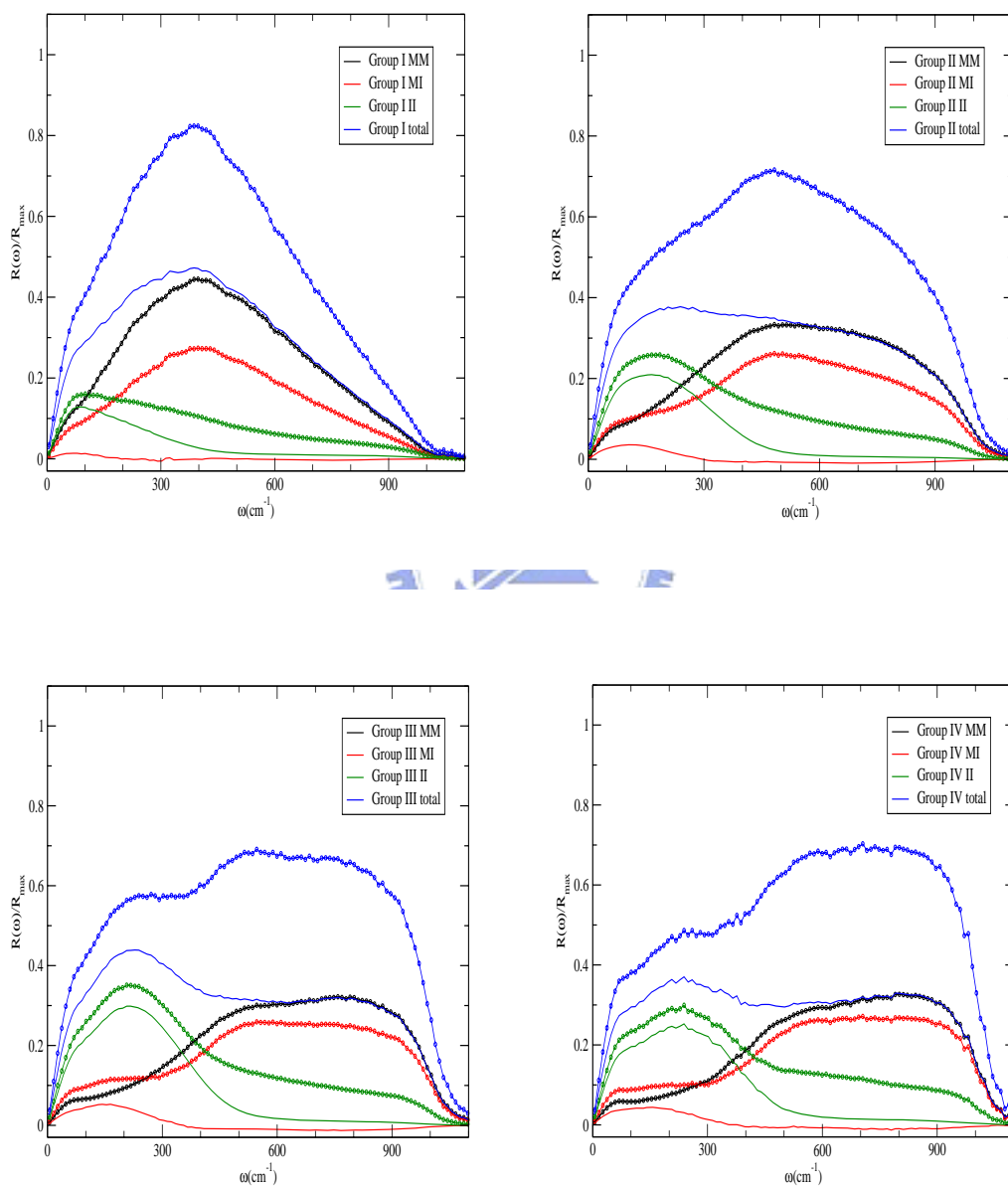


圖十

GC 分類後的拉曼光譜，同一顏色為同一 group，圓圈線代表有加入 XDID term 修正。

在圖十中，XDID term均會使IR term的效應更強。且asphericity越大時，XDID term的效應在IR term的貢獻也會越大。值得注意的是，約略在 60 cm^{-1} 左右，除了group II以外，其他的group在這頻率區段均有一峰值。

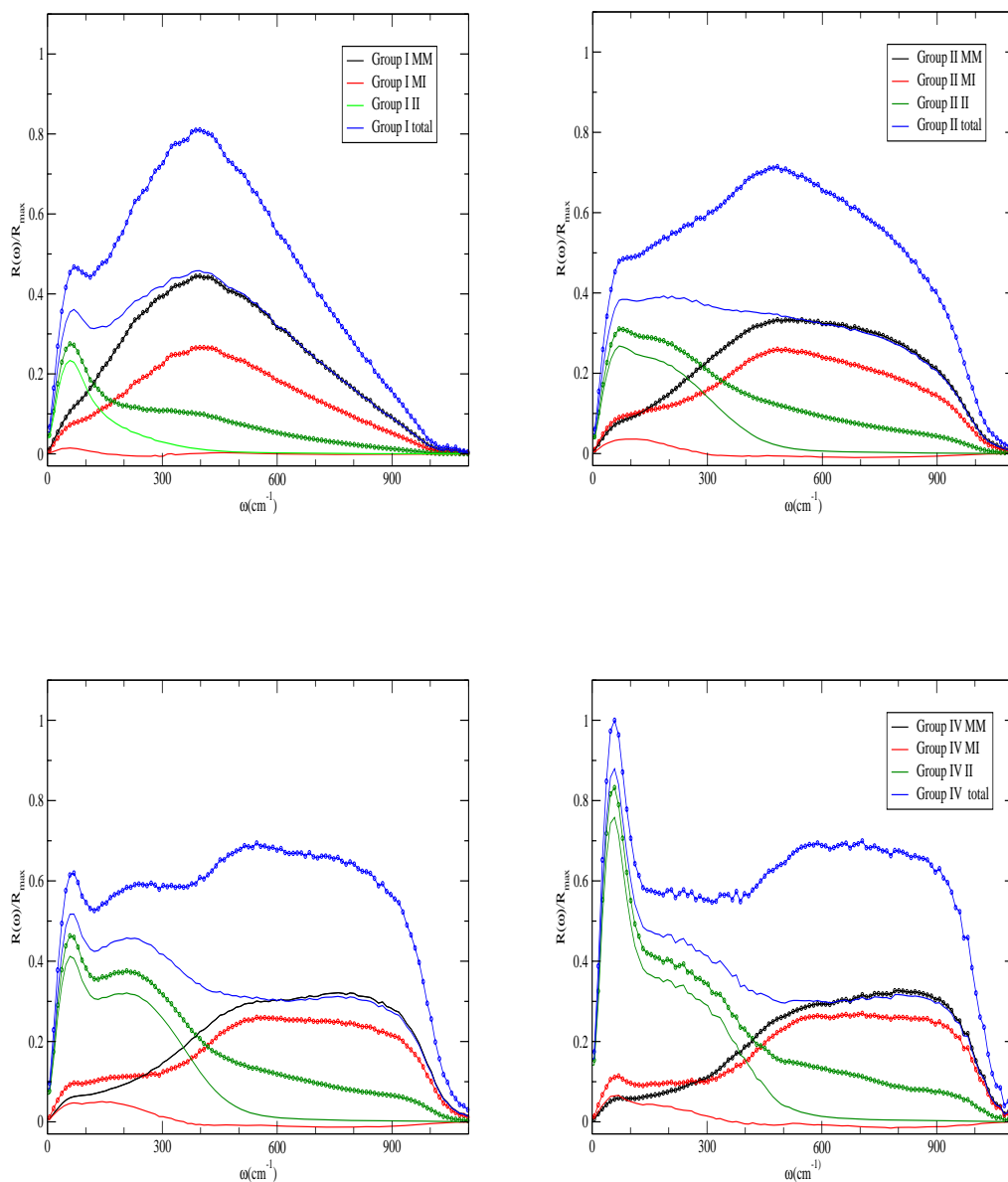
在圖十一中是用 CPT 分類，同一個的 group 內，考慮有無 XDID term，再分 MM、MI、II、Total。



圖十一

在 CPT 分類下，各 group 的拉曼光譜再細分為 MM、MI、II、Total，圓圈線為有加入 XDID 項的修正。

黑線只有一條因為 MM 是與 XDID term 無關的項，其趨勢大致和圖四相同。圖十二中是用 GC 分類，同一個的 group 內，我們也是一樣分成 MM、MI、II、Total。

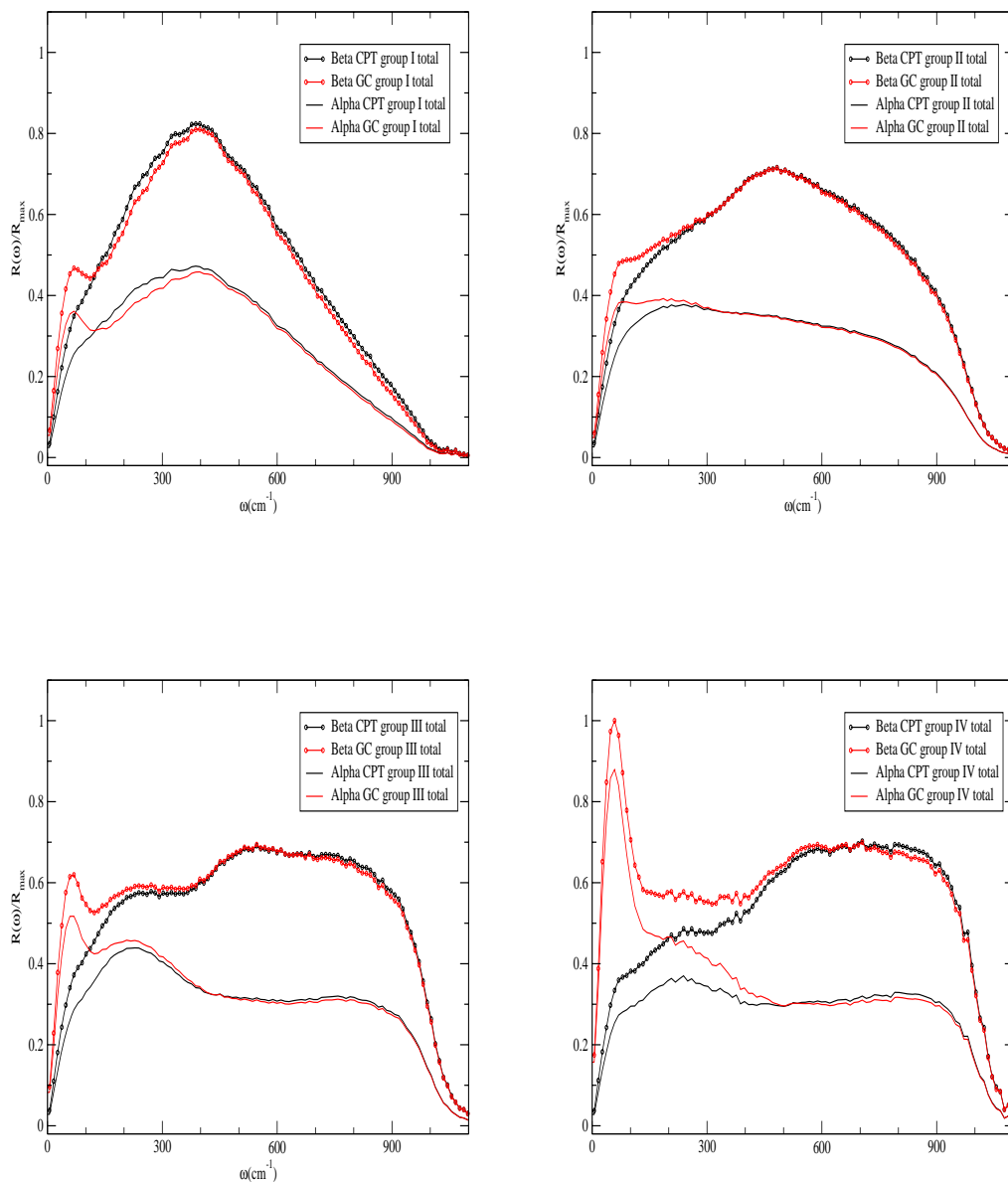


圖十二

在 GC 分類下，各 group 的拉曼光譜在細分為 MM、MI、II、Total，圓圈線為有加入 XDID 項的修正。

從這裡就可以很清楚的看到，峰值的出現是由 II 所引起的。且峰值的趨勢在不考慮 XDID term 時就已經很明顯了。

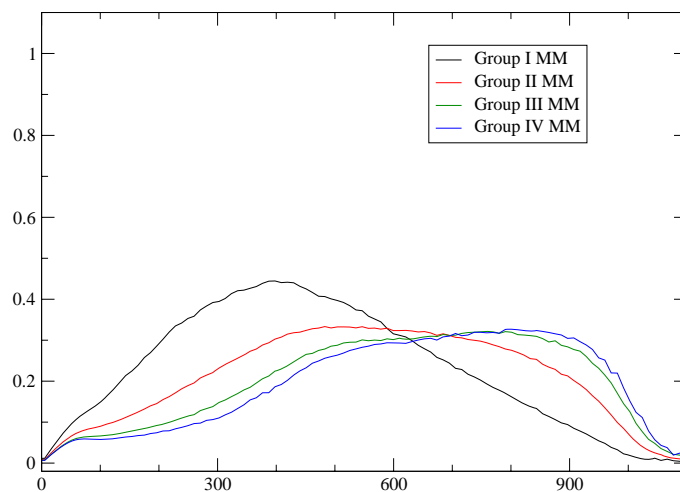
接著將不同group的Total、MM、MI、II單獨挑出來比對。圖十三中是Total的曲線，可以觀察到這兩種分法的差別是在約略是在小於 400 cm^{-1} 之前。



圖十三

各 group 的 Total 對不同分法做分類，黑、紅線各代表 CPT 和 GC 的分類。圓圈線是有加入 XDID 項的修

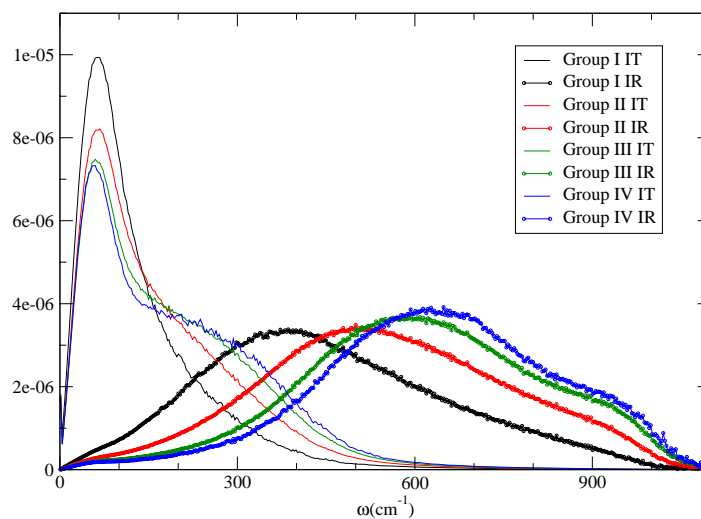
圖十四為 MM 的曲線因為有無 XDID term 和哪一種分法均和 MM 無關，所以只將其分為四個 group 的 MM 曲線。



圖十四

各 group 採用不同分法，並考慮有無 XDID 修正的 MM 拉曼光譜。

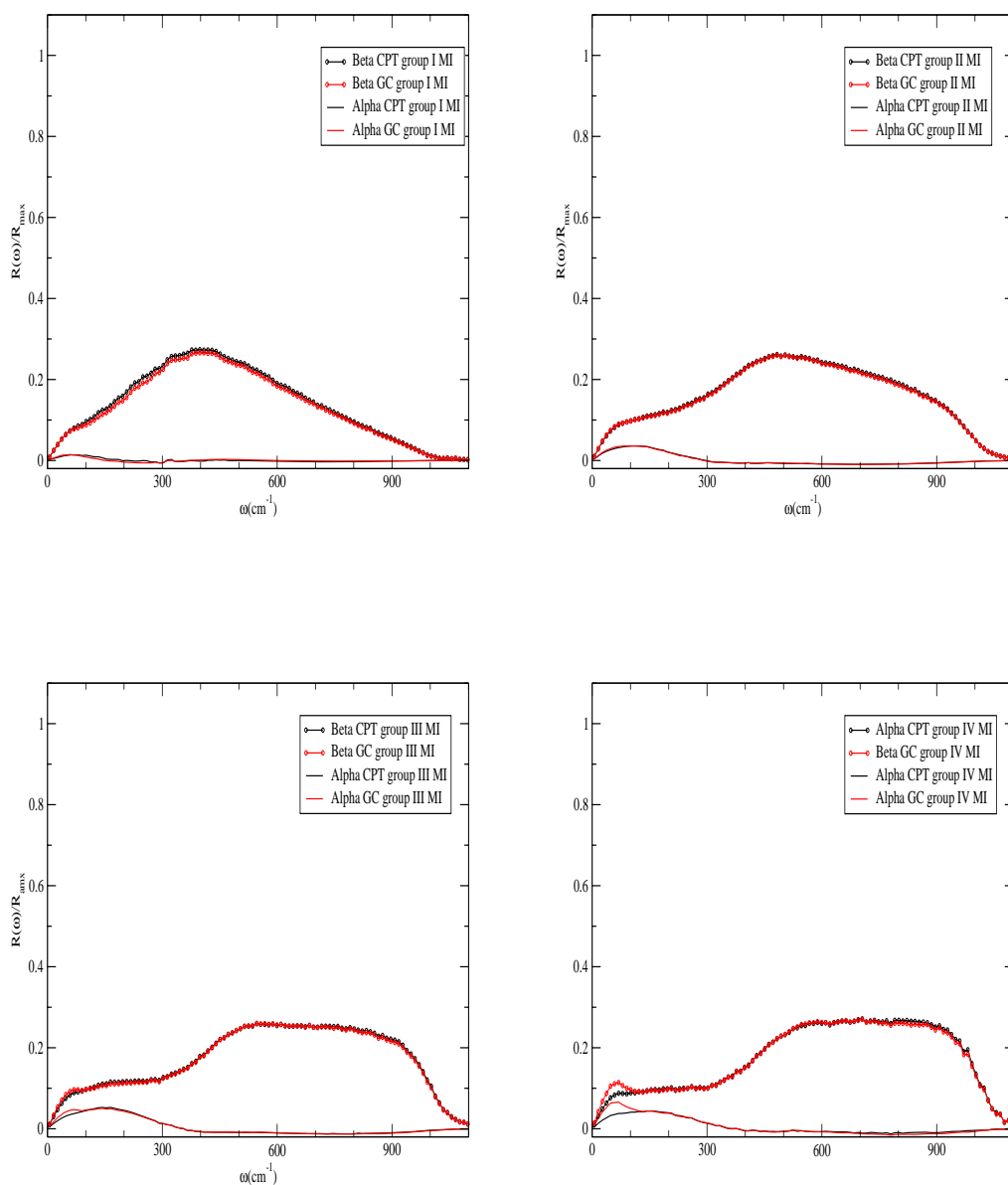
從圖十五可以看到，當 asphericity 越大，rotation 權重的整個趨勢也會向高頻的方向偏移，而 MM 只和旋轉的座標有關，所以 MM 也有朝高頻的方向移動的趨勢。



圖十五

不同 group 所得到的 DOS 的圖形。圈線是 rotational 座標的權重，平滑曲線是 translation 座標的權重。

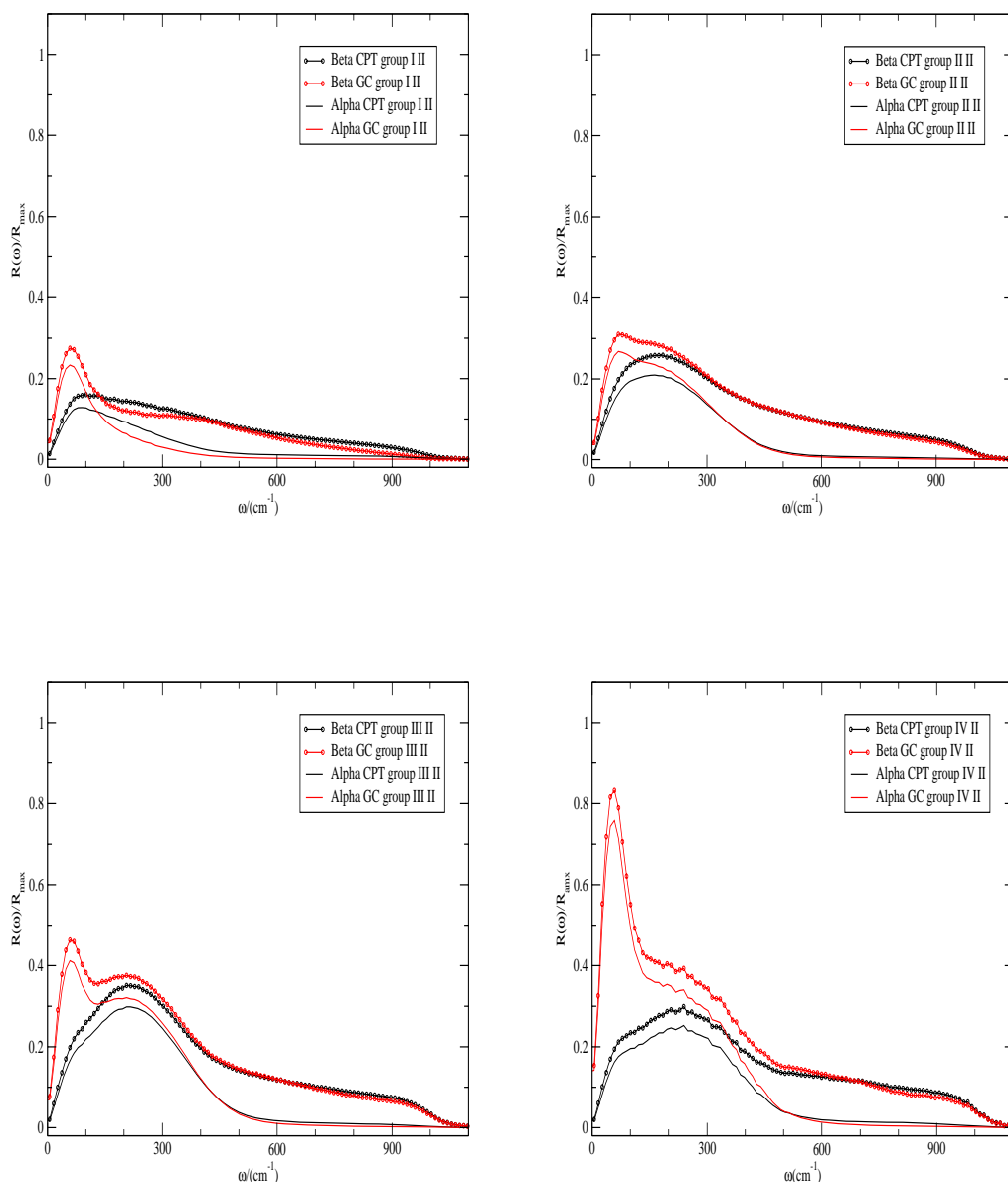
在圖十六中，MI 的趨勢在 groupIII、groupIV，兩種分法在低頻已經有些微的不同。



圖十六

各 group 的 MI 對不同分法做分類，黑、紅線各代表 CPT 和 GC 的分類。圓圈線是有加入 XDID 項的修正。

在圖十七中兩種分法大約是在 400 cm^{-1} 之前有很大的落差，這也是造成他們 Total 曲線在低頻時會不同的主因。



圖十七

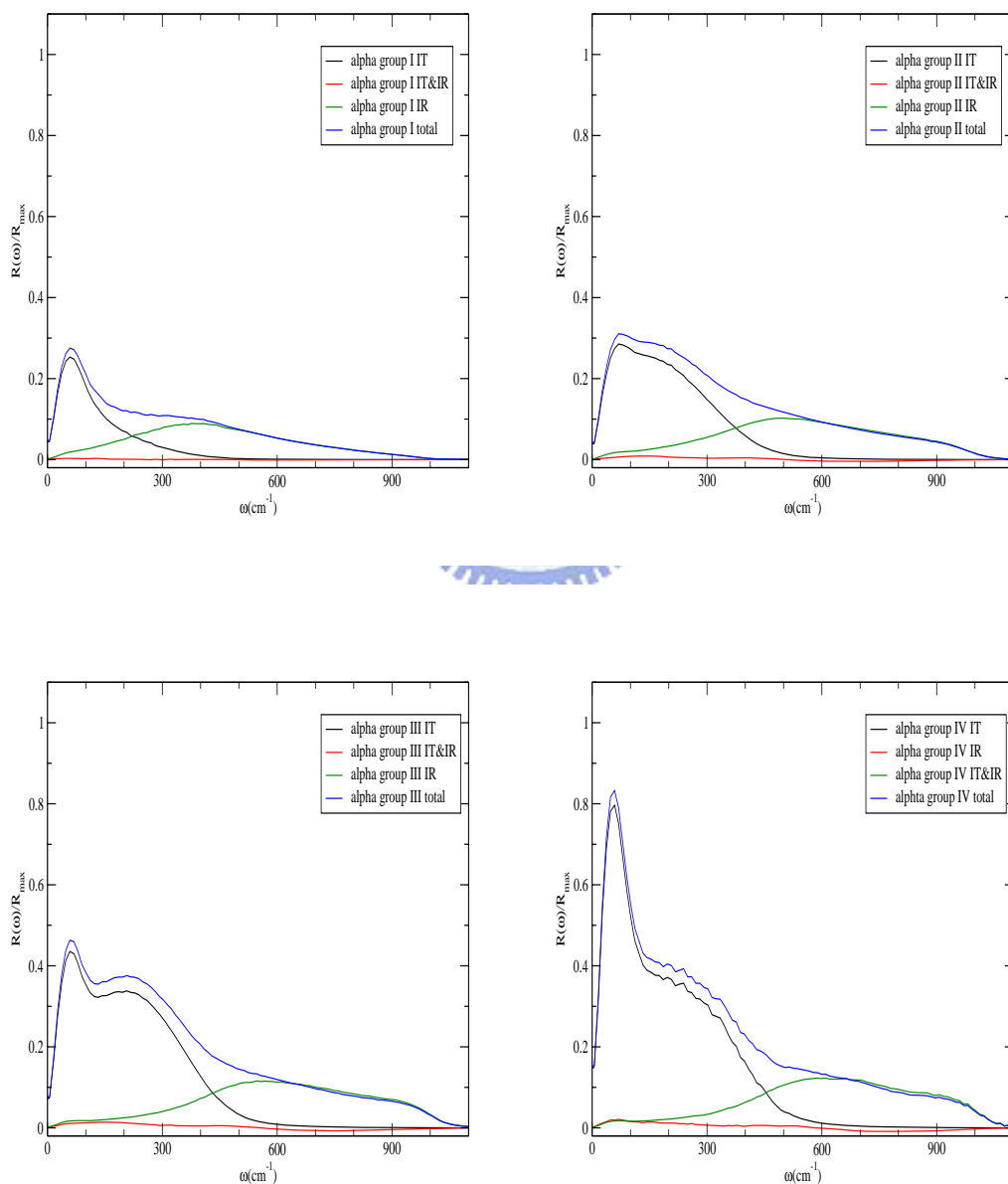
各 group 的 II 對不同分法做分類，黑、紅線各代表 CPT 和 GC 的分類。圓圈線是有加入 XDID 項的修正。

我們還可以發現 asphericity 越大，峰值也越大，這正好和圖十五相反。這可能因為 asphericity 改變時，集體極化張量對廣義座標的導數和特徵向量裡面的分量互有一些消長所致。

在經過上述的分析過程之後，我們幾乎可以肯定的說，這兩種方法就是因為 II 曲線的差異，導致它們在低頻的趨勢有顯著的不同。由於有無考慮 XDID term

對峰值的趨勢影響不大，所以以下我們就不加入 XDID term 對 II 做分析，將其再細分為 ITIT、IRIR、IT&IR。

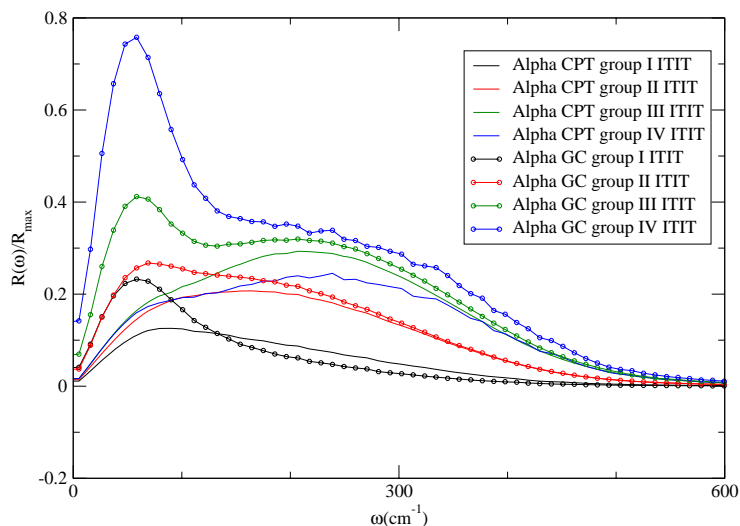
$$\begin{aligned}
 R^{II}(\omega) &= \frac{\pi}{2} \frac{(1-e^{-\hbar\omega/k_B T})}{\omega} \rho_{pol}^{II,trans}(\omega) \cdots \cdots \text{ITIT} \\
 &+ \frac{\pi}{2} \frac{(1-e^{-\hbar\omega/k_B T})}{\omega} \rho_{pol}^{II,rot}(\omega) \cdots \cdots \text{IRIR} \\
 &+ \frac{\pi}{2} \frac{(1-e^{-\hbar\omega/k_B T})}{\omega} \rho_{pol}^{II,cross}(\omega) \cdots \cdots \text{ITIR}
 \end{aligned}$$



圖十八

各 group 的 II 分成 ITIT ITIR IRIR 的拉曼光譜曲線。個別以黑色、紅色、綠色曲線代表。

圖十八為不同 group 的結果，可以看到 II 在低頻時的趨勢大致上是由 ITIT 所決定。我們已經將我們要分析的範圍縮小到 ITIT，從圖十九可以確定不同方法的差異就在此。



圖十九

不同顏色代表不同 group 的 ITIT 拉曼光譜，圓圈線是用 GC 的分類，平滑的曲線是用 CPT 分類。

現在再將式(4.2)和式(4.4)中，將有關 IT 的項挑出，並將 XDID 有關的項剔除，

Collective polarizability tensor 分類：

$$IT = \begin{matrix} \text{orange} & \text{white} & \text{orange} & \text{black} \\ \text{---} & \text{---} & \text{---} & \text{---} \\ \text{---} & \text{---} & \text{---} & \text{---} \end{matrix} + \begin{matrix} \text{orange} & \text{white} & \text{orange} & \text{orange} \\ \text{---} & \text{---} & \text{---} & \text{---} \\ \text{---} & \text{---} & \text{---} & \text{---} \end{matrix} + \begin{matrix} \text{orange} & \text{white} & \text{orange} & \text{red} \\ \text{---} & \text{---} & \text{---} & \text{---} \\ \text{---} & \text{---} & \text{---} & \text{---} \end{matrix} + \begin{matrix} \text{orange} & \text{white} & \text{orange} & \text{green} \\ \text{---} & \text{---} & \text{---} & \text{---} \\ \text{---} & \text{---} & \text{---} & \text{---} \end{matrix} + \begin{matrix} \text{orange} & \text{white} & \text{orange} & \text{blue} \\ \text{---} & \text{---} & \text{---} & \text{---} \\ \text{---} & \text{---} & \text{---} & \text{---} \end{matrix}$$

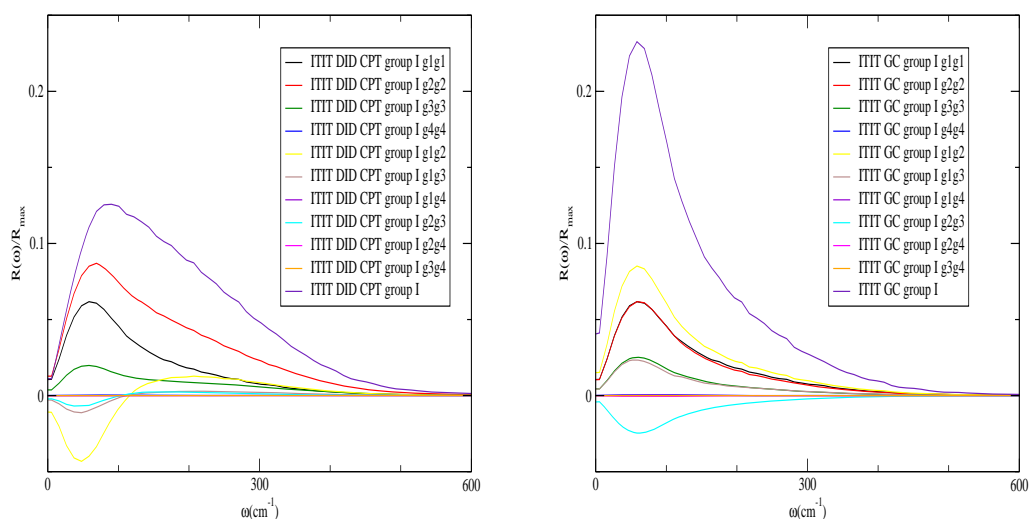
$$(IT)^2 = \begin{matrix} (\text{orange} & \text{white} & \text{orange} & \text{orange})^2 + (\text{orange} & \text{white} & \text{orange} & \text{red})^2 + (\text{orange} & \text{white} & \text{orange} & \text{green})^2 + (\text{orange} & \text{white} & \text{orange} & \text{blue})^2 + \\ (\text{orange} & \text{white} & \text{orange} & \text{orange})(\text{orange} & \text{white} & \text{orange} & \text{red}) + (\text{orange} & \text{white} & \text{orange} & \text{orange})(\text{orange} & \text{white} & \text{orange} & \text{green}) + \\ (\text{orange} & \text{white} & \text{orange} & \text{orange})(\text{orange} & \text{white} & \text{orange} & \text{blue}) + \\ (\text{orange} & \text{white} & \text{orange} & \text{red})(\text{orange} & \text{white} & \text{orange} & \text{green}) + (\text{orange} & \text{white} & \text{orange} & \text{red})(\text{orange} & \text{white} & \text{orange} & \text{blue}) + \\ (\text{orange} & \text{white} & \text{orange} & \text{green})(\text{orange} & \text{white} & \text{orange} & \text{blue}) \end{matrix}$$

General coordinates 分類：

$$IT = \begin{array}{c} \text{orange} \text{---} \text{white} + \text{white} \text{---} \text{orange} \\ = \text{orange} \text{---} \text{white} + \text{orange} \text{---} \text{orange} + \text{white} \text{---} \text{orange} + \text{green} \text{---} \text{orange} + \text{blue} \text{---} \text{orange} \end{array}$$

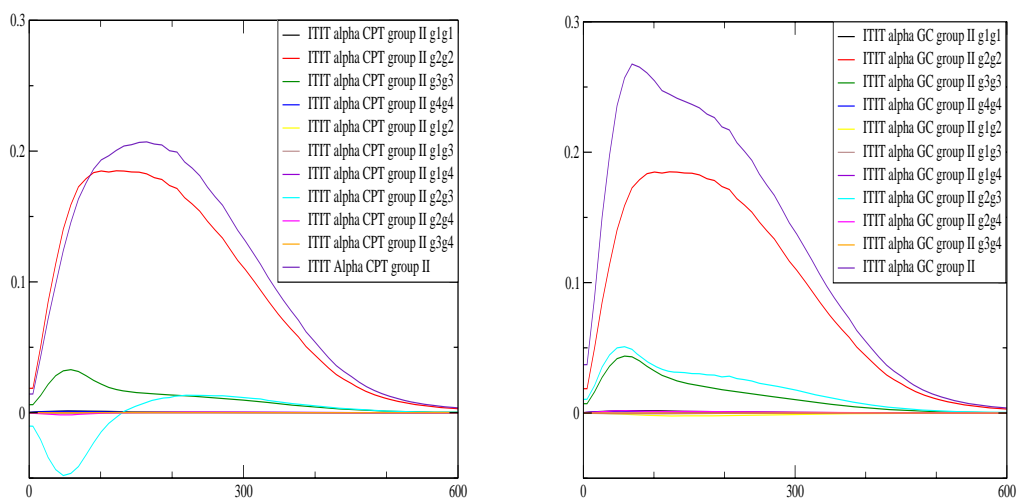
$$(IT)^2 = \begin{array}{l} (\text{orange} \text{---} \text{white} + \text{orange} \text{---} \text{orange})^2 + (\text{white} \text{---} \text{orange})^2 + (\text{green} \text{---} \text{orange})^2 + (\text{blue} \text{---} \text{orange})^2 + \\ (\text{orange} \text{---} \text{white} + \text{orange} \text{---} \text{orange})(\text{white} \text{---} \text{orange}) + (\text{orange} \text{---} \text{white} + \text{orange} \text{---} \text{orange})(\text{green} \text{---} \text{orange}) + \\ (\text{orange} \text{---} \text{white} + \text{orange} \text{---} \text{orange})(\text{blue} \text{---} \text{orange}) + \\ (\text{white} \text{---} \text{orange})(\text{green} \text{---} \text{orange}) + (\text{white} \text{---} \text{orange})(\text{blue} \text{---} \text{orange}) + \\ (\text{green} \text{---} \text{orange})(\text{blue} \text{---} \text{orange}) \end{array}$$

將不同分法、不同 group 的十個項做圖，從圖二十中可以發現兩種方法的個別項差異並不大，但在 cross term 中，第一種分法會將其個別項的峰值抵銷，而第二種分法反而會對峰值有加強的作用，這一加一減使得他們在低頻有了很大的差異。這也意味這式 CPT 分法中的四個項相加時，多數的情況是相消的。而 GC 的分法中，其四個項相加時，多數的情況是相長的。



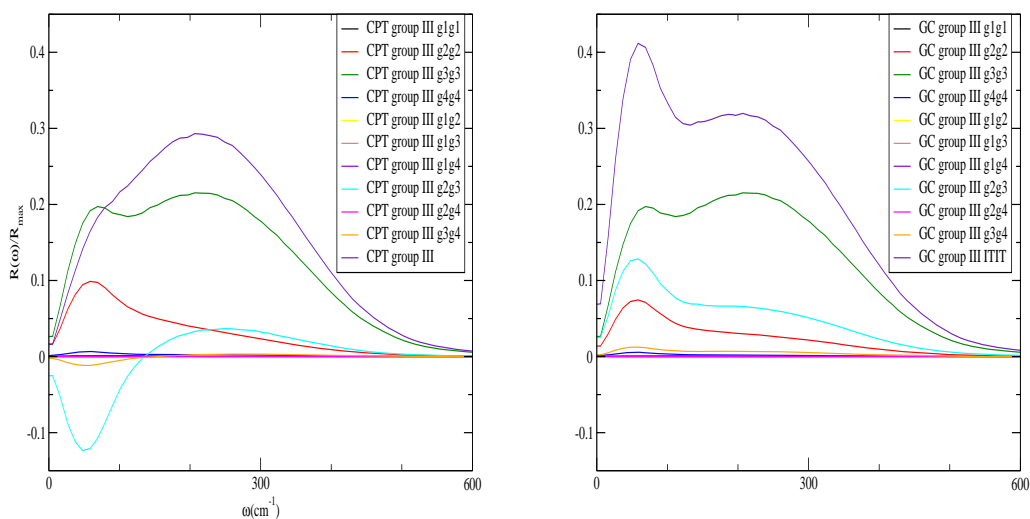
圖二十(a)

圖為 group I 的 ITIT 項經細分之後的拉曼光譜，左為 CPT 的分法；右為 GC 的分法。



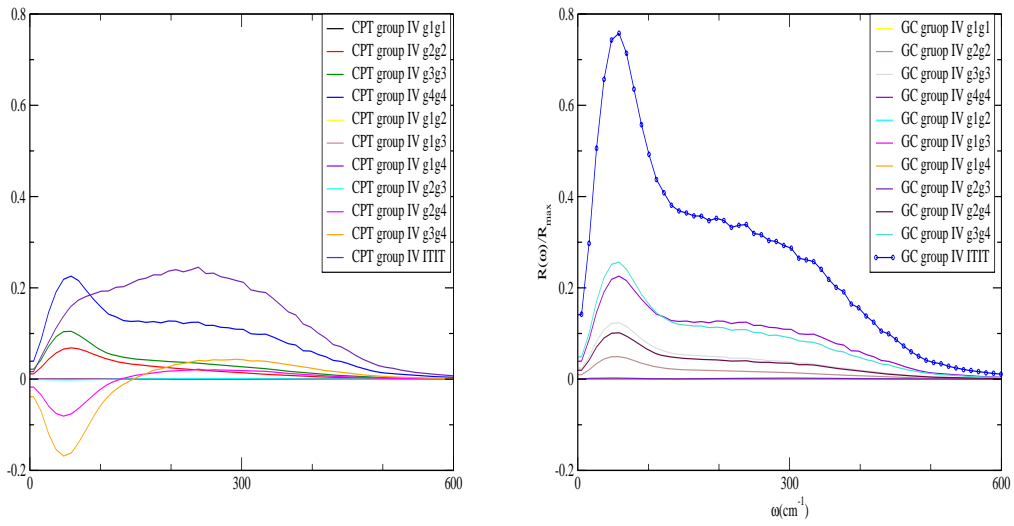
圖二十(b)

圖為 group II ITIT 再細分之後的拉曼光譜，左為 CPT 的分法，右為 GC 的分法。



圖二十(c)

圖為 group III ITIT 再細分之後的拉曼光譜，左為 CPT 的分法，右為 GC 的分法。



圖二十(d)

圖為 group IV ITIT 經細分之後的拉曼光譜，
左為 CPT 的分法，右為 GC 的分法。

第五章

結論

不管是用 time correlation 的方法或是 INM 的方法，都各有其優點。雖然第一種方法計算拉曼光譜較為精確，但其 computer time 卻遠大於 INM 的方法。而我們也可將 voronoi 的分析加入 time correlation 的方法，同樣地，也可以有兩種分類方式，這也可以和我們用 INM 的方法做出來的結果比對。

在計算拉曼光譜時，若有加入 beta term，IR 的效應就不能忽略，其影響會在整個頻率區間，在高頻更為明顯，而 IT 的效應較侷限於低頻，但效應卻比 IR 大很多。若只考慮 DID term，我們也可從理論上去估計 IR 的效應的確是很小的。而由於 DID 的效應是和距離的三次方成反比，所以在分子之間有相互聚集的現象時，對這些聚集的分子，在其空間上做一個很小的平移，會對 CPT 造成很大的變化。所以整體上看來，在使用 GC 分類時，就意味這我們每一次都只對相同聚集程度的分子做空間平移，當 asphericity 越大，也就代表聚集的程度也越大，峰值也越明顯。但這樣的說法並不足以說明為什麼 CPT 的分法就沒有峰值。



附錄 A

在圖一(b)中，我們可將一向量經由旋轉矩陣 A ，將 Lab frame 的向量轉換至 Body frame，也可利用 A^T 做逆轉換。 A 的形式如下[5]：

$$A = \begin{bmatrix} \cos \psi \cos \phi - \cos \theta \sin \phi \sin \psi & \cos \psi \sin \phi + \cos \theta \cos \phi \sin \psi & \sin \psi \sin \theta \\ -\sin \psi \cos \phi - \cos \theta \sin \phi \cos \psi & -\sin \psi \sin \phi + \cos \theta \cos \phi \cos \psi & \cos \psi \sin \theta \\ \sin \theta \sin \phi & -\sin \theta \cos \phi & \cos \theta \end{bmatrix}$$

設在一外加電場 $\vec{E}^{(e)}$ 下，一無極性分子感應出電偶極 $\vec{\mu}$ ，其在 Body frame 下可寫為 $(\vec{\mu})_B$ ，在 Lab frame 下可寫為 $(\vec{\mu})_L$ ，之間的轉換關係為

$$(\vec{\mu})_L = A^T (\vec{\mu})_B \quad (\text{A.1})$$

同理， $\vec{E}^{(e)}$ 在兩座標間的轉換也可寫為

$$(\vec{E}^{(e)})_B = A (\vec{E}^{(e)})_L \quad (\text{A.2})$$

又 $(\vec{\mu})_B$ 是在一外加電場下所感應出的電偶極，

$$(\vec{\mu})_B = (\vec{\alpha}^M)_B (\vec{E}^{(e)})_B$$

其中 $(\vec{\alpha}^M)_B$ 是在 Body frame 下的 polarizability，將(A.2)代入上式，可得

$$(\vec{\mu})_B = (\vec{\alpha}^M)_B A (\vec{E}^{(e)})_L$$

在將上式代入式(A.1)，得

$$(\vec{\mu})_L = A^T (\vec{\alpha}^M)_B A (\vec{E}^{(e)})_L \quad (\text{A.3})$$

又

$$(\vec{\mu})_L = (\vec{\alpha}^M)_L (\vec{E}^{(e)})_L$$

$(\vec{\alpha}^M)_L$ 是在 Lab frame 下的 polarizability，和式(A.3)比較，得

$$(\vec{\alpha}^M)_L = A^T (\vec{\alpha}^M)_B A \quad (\text{A.4})$$

上式即為 $\overline{\alpha^M}$ 在 Body frame 和 Lab frame 之間的轉換關係。

若要得到 β term 在 Body frame 和 Lab frame 之間的轉換關係。我們須將(A.4)先寫為張量的形式：

$$\alpha_{lm}^L = A_{lp}^T \alpha_{pq}^B A_{qm} \quad (\text{A.5})$$


(在附錄 A 所討論的 $\overline{\alpha^M}$ 均為單一分子的 polarizability，所以之後我們不再使用上標 M ，而將 L (lab frame)和 B (Body frame)移至上標)

由於 β term 是 α_{lm}^L 對電場 $\vec{E}^{(e)}$ 的微分，寫為下式

$$\beta_{flm}^L = \frac{\partial \alpha_{lm}^L}{\partial E_f^L}$$

(在附錄 A 中所討論的電場，均為外加電場，所以之後我們以 E 表示)

將式(A.5)代入上式，得



$$\begin{aligned} \beta_{flm}^L &= \frac{\partial \alpha_{lm}^L}{\partial E_f^L} \\ &= \frac{\partial}{\partial E_f^L} (A_{lp}^T \alpha_{pq}^B (E_r^B) A_{qm}) \\ &= \frac{\partial}{\partial E_r^B} (A_{lp}^T \alpha_{pq}^B (E_r^B) A_{qm}) \frac{\partial E_r^B}{\partial E_f^L} \\ &= A_{lp}^T \left(\frac{\partial \alpha_{pq}^B (E_r^B)}{\partial E_r^B} \right) A_{qm} A_{rf} \\ &= A_{lp}^T \beta_{rpq}^B A_{qm} A_{rf} \\ &= A_{fi}^T A_{lp}^T \beta_{rpq}^B A_{qm} \end{aligned}$$

我們也可將 p_{jq}^M 和 p_{jt}^B 兩者的關係寫為

$$p_{jq}^M = A_{jqt}^T p_{jt}^B$$

附錄 B

集體極化張量對廣義座標之導數

由於

$$S_{\alpha}^{trans} = \sum_{j\mu} U_{\alpha,j\mu} \frac{\partial \Pi_{xz}}{\partial Z_{j\mu}}, \mu = 1, 2, 3$$

$$S_{\alpha}^{rot} = \sum_{j\mu} U_{\alpha,j\mu} \frac{\partial \Pi_{xz}}{\partial Z_{j\mu}}, \mu = 4, 5, 6$$

而 $\Pi_{lm} = \Pi_{lm}^M + \Pi_{lm}^I$

所以必須先推導出 $\left(\frac{\partial \Pi_{lm}^M}{\partial Z_{k\mu}}\right)_{trans}$ 、 $\left(\frac{\partial \Pi_{lm}^I}{\partial Z_{k\mu}}\right)_{trans}$ 、 $\left(\frac{\partial \Pi_{lm}^M}{\partial Z_{k\mu}}\right)_{rot}$ 、 $\left(\frac{\partial \Pi_{xz}^I}{\partial Z_{k\mu}}\right)_{rot}$ 的通式。

當 $\mu = 1, 2, 3$

$$\frac{\partial \Pi_{lm}^M}{\partial Z_{k\mu}} = 0$$



因為 Π_{lm}^M 只與旋轉的座標有關，所以對平移的座標微分時等於零。

$$\begin{aligned} & \frac{\partial \Pi_{lm}^I}{\partial Z_{k\mu}} \\ &= \frac{\partial}{\partial Z_{k\mu}} \left(\sum_i \sum_{j \neq i} A_{ilr}^T \alpha_{rs}^B A_{sp} (T_{ij})_{pq} A_{jqt}^T \alpha_{tu}^B A_{jum} + \sum_i \sum_{j \neq i} A_{imr}^T A_{ilf}^T \beta_{rfs}^B A_{isp} (T_{ij})_{pq} A_{jqt}^T \mu_{jt}^B \right) \\ &= \left(\sum_i \sum_{j \neq i} A_{ilr}^T \alpha_{rs}^B A_{sp} \frac{\partial (T_{ij})_{pq}}{\partial Z_{k\mu}} A_{jqt}^T \alpha_{tu}^B A_{jum} + \sum_i \sum_{j \neq i} A_{imr}^T A_{ilf}^T \beta_{rfs}^B A_{isp} \frac{\partial (T_{ij})_{pq}}{\partial Z_{k\mu}} A_{jqt}^T \mu_{jt}^B \right) \end{aligned}$$

又 $\frac{\partial (T_{ij})_{pq}}{\partial Z_{k\mu}} = \frac{\partial (T_{kj})_{pq}}{\partial Z_{k\mu}} \delta_{ik} + \frac{\partial (T_{ik})_{pq}}{\partial Z_{k\mu}} \delta_{jk}$ 代入上式，其中

$$\frac{\partial \bar{T}_{kj}}{\partial Z_{kx}} = \frac{\partial \bar{T}_{kj}}{\partial r_{kx}} = \frac{\partial \bar{T}_{jk}}{\partial r_{kx}} = \frac{\partial \bar{T}_{jk}}{\partial Z_{kx}} = \begin{pmatrix} \frac{9r_{kix}}{r_{kj}^5} - \frac{15r_{kix}^3}{r_{kj}^7} & \frac{3r_{kij}}{r_{kj}^5} - \frac{15r_{kix}^2 r_{kij}}{r_{kj}^7} & \frac{3r_{kiz}}{r_{kj}^5} - \frac{15r_{kix}^2 r_{kiz}}{r_{kj}^7} \\ \frac{3r_{kij}}{r_{kj}^5} - \frac{15r_{kix}^2 r_{kij}}{r_{kj}^7} & \frac{3r_{kix}}{r_{kj}^5} - \frac{15r_{kix}^2 r_{kij}}{r_{kj}^7} & \frac{-15r_{kix} r_{kij} r_{kiz}}{r_{kj}^7} \\ \frac{3r_{kiz}}{r_{kj}^5} - \frac{15r_{kix}^2 r_{kiz}}{r_{kj}^7} & \frac{-15r_{kix} r_{kij} r_{kiz}}{r_{kj}^7} & \frac{3r_{kix}}{r_{kj}^5} - \frac{15r_{kix}^2 r_{kiz}}{r_{kj}^7} \end{pmatrix}$$

$$\frac{\partial \bar{T}_{kj}}{\partial Z_{ky}} = \frac{\partial \bar{T}_{kj}}{\partial r_{ky}} = \frac{\partial \bar{T}_{jk}}{\partial r_{ky}} = \frac{\partial \bar{T}_{jk}}{\partial Z_{ky}} = \begin{pmatrix} \frac{3r_{kij}}{r_{kj}^5} - \frac{15r_{kij}^2 r_{kix}}{r_{kj}^7} & \frac{3r_{kix}}{r_{kj}^5} - \frac{15r_{kij}^2 r_{kix}}{r_{kj}^7} & \frac{-15r_{kix} r_{kij} r_{kiz}}{r_{kj}^7} \\ \frac{3r_{kix}}{r_{kj}^5} - \frac{15r_{kij}^2 r_{kix}}{r_{kj}^7} & \frac{9r_{kij}}{r_{kj}^5} - \frac{15r_{kij}^3}{r_{kj}^7} & \frac{3r_{kiz}}{r_{kj}^5} - \frac{15r_{kij}^2 r_{kiz}}{r_{kj}^7} \\ \frac{-15r_{kix} r_{kij} r_{kiz}}{r_{kj}^7} & \frac{3r_{kiz}}{r_{kj}^5} - \frac{15r_{kij}^2 r_{kiz}}{r_{kj}^7} & \frac{3r_{kij}}{r_{kj}^5} - \frac{15r_{kij}^2 r_{kiz}}{r_{kj}^7} \end{pmatrix}$$

$$\frac{\partial \bar{T}_{kj}}{\partial Z_{kz}} = \frac{\partial \bar{T}_{kj}}{\partial r_{kz}} = \frac{\partial \bar{T}_{jk}}{\partial r_{kz}} = \frac{\partial \bar{T}_{jk}}{\partial Z_{kz}} = \begin{pmatrix} \frac{3r_{kiz}}{r_{kj}^5} - \frac{15r_{kiz}^2 r_{kix}}{r_{kj}^7} & \frac{-15r_{kix} r_{kij} r_{kiz}}{r_{kj}^7} & \frac{3r_{kix}}{r_{kj}^5} - \frac{15r_{kiz}^2 r_{kix}}{r_{kj}^7} \\ \frac{-15r_{kix} r_{kij} r_{kiz}}{r_{kj}^7} & \frac{3r_{kiz}}{r_{kj}^5} - \frac{15r_{kiz}^2 r_{kij}}{r_{kj}^7} & \frac{3r_{kij}}{r_{kj}^5} - \frac{15r_{kiz}^2 r_{kij}}{r_{kj}^7} \\ \frac{3r_{kix}}{r_{kj}^5} - \frac{15r_{kiz}^2 r_{kix}}{r_{kj}^7} & \frac{3r_{kij}}{r_{kj}^5} - \frac{15r_{kiz}^2 r_{kij}}{r_{kj}^7} & \frac{9r_{kiz}}{r_{kj}^5} - \frac{15r_{kiz}^3}{r_{kj}^7} \end{pmatrix}$$

化簡後可得：

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \Pi^I_{lm}}{\partial Z_{k\mu}} \right)_{trans} &= \left(\sum_i A_{klr}^T \alpha_{rs}^B A_{ksp} \frac{\partial (T_{ki})_{pq}}{\partial Z_{k\mu}} A_{lqt}^T \alpha_{tu}^B A_{ium} \right) + \left(\sum_i A_{kmr}^T \alpha_{rs}^B A_{ksp} \frac{\partial (T_{ki})_{pq}}{\partial Z_{k\mu}} A_{lqt}^T \alpha_{tu}^B A_{iul} \right) \\ &+ \left(\sum_i A_{kmr}^T A_{klf}^T \beta_{rfs}^B A_{ksp} \frac{\partial (T_{ki})_{pq}}{\partial Z_{k\mu}} A_{lqt}^T \mu_{it}^B \right) + \left(\sum_i A_{imr}^T A_{ilf}^T \beta_{rfs}^B A_{isp} \frac{\partial (T_{ki})_{pq}}{\partial Z_{k\mu}} A_{kqt}^T \mu_{kt}^B \right) \end{aligned}$$

當 $\mu = 4, 5, 6$

$$\begin{aligned} &\frac{\partial \Pi^M_{lm}}{\partial Z_{k\mu}} \\ &= \frac{\partial}{\partial Z_{k\mu}} \left(\sum_i A_{ilp}^T \alpha_{pq}^B A_{iqm} \right) \end{aligned}$$

又 $\frac{\partial}{\partial Z_{k\mu}} (A_{ilp}^T \alpha_{pq}^B A_{iqm}) = \left(\frac{\partial A_{klp}^T}{\partial Z_{k\mu}} \alpha_{pq}^B A_{kqm} + A_{klp}^T \alpha_{pq}^B \frac{\partial A_{kqm}}{\partial Z_{k\mu}} \right) \delta_{ik}$ 代入上式，化簡後可得

$$\frac{\partial \Pi_{lm}^M}{\partial Z_{k\mu}} = \left(\frac{\partial A_{klp}^T}{\partial Z_{k\mu}} \alpha_{pq}^B A_{kqm} + A_{klp}^T \alpha_{pq}^B \frac{\partial A_{kqm}}{\partial Z_{k\mu}} \right)$$

其中

$$\frac{\partial A_k^T}{\partial Z_{k\mu}} = \frac{\partial A_k^T}{\partial \phi_k} \frac{\partial \phi_k}{\partial Z_{k\mu}} + \frac{\partial A_k^T}{\partial \theta_k} \frac{\partial \theta_k}{\partial Z_{k\mu}} + \frac{\partial A_k^T}{\partial \psi_k} \frac{\partial \psi_k}{\partial Z_{k\mu}}$$

$$\frac{\partial A_k^T}{\partial \phi_k} = \begin{pmatrix} -\cos \psi_k \sin \phi_k - \cos \theta_k \cos \phi_k \sin \psi_k & \sin \psi_k \sin \phi_k - \cos \theta_k \cos \phi_k \cos \psi_k & \sin \theta_k \cos \phi_k \\ \cos \psi_k \cos \phi_k - \cos \theta_k \sin \phi_k \sin \psi_k & -\sin \psi_k \cos \phi_k - \cos \theta_k \sin \phi_k \cos \psi_k & \sin \theta_k \sin \phi_k \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\frac{\partial A_k^T}{\partial \theta_k} = \begin{pmatrix} \sin \theta_k \sin \phi_k \sin \psi_k & \sin \theta_k \sin \phi_k \cos \psi_k & \cos \theta_k \sin \phi_k \\ -\sin \theta_k \cos \phi_k \sin \psi_k & -\sin \theta_k \cos \phi_k \cos \psi_k & -\cos \theta_k \cos \phi_k \\ \cos \theta_k \sin \psi_k & \cos \theta_k \cos \psi_k & -\sin \theta_k \end{pmatrix}$$

$$\frac{\partial A_k^T}{\partial \psi_k} = \begin{pmatrix} -\sin \psi_k \cos \phi_k - \cos \theta_k \sin \phi_k \cos \psi_k & -\cos \psi_k \cos \phi_k + \cos \theta_k \sin \phi_k \sin \psi_k & 0 \\ -\sin \psi_k \sin \phi_k + \cos \theta_k \cos \phi_k \cos \psi_k & -\cos \psi_k \sin \phi_k - \cos \theta_k \cos \phi_k \sin \psi_k & 0 \\ \sin \theta_k \cos \psi_k & -\sin \theta_k \sin \psi_k & 0 \end{pmatrix}$$

當 $\mu = 4$ ，

$$\frac{\partial \phi_k}{\partial Z_{k4}} = \frac{1}{\sqrt{I_x}} \frac{\sin \psi_k^0}{\sin \theta_k^0}, \quad \frac{\partial \theta_k}{\partial Z_{k\mu}} = \frac{1}{\sqrt{I_x}} \cos \psi_k^0, \quad \frac{\partial \psi_k}{\partial Z_{k\mu}} = \frac{1}{\sqrt{I_x}} \frac{\sin \psi_k^0 \cos \theta_k^0}{\sin \theta_k^0}$$

當 $\mu = 5$ ，

$$\frac{\partial \phi_k}{\partial Z_{k5}} = \frac{1}{\sqrt{I_y}} \frac{\cos \psi_k^0}{\sin \theta_k^0}, \quad \frac{\partial \theta_k}{\partial Z_{k5}} = -\frac{1}{\sqrt{I_y}} \sin \psi_k^0, \quad \frac{\partial \psi_k}{\partial Z_{k5}} = -\frac{1}{\sqrt{I_y}} \frac{\cos \psi_k^0 \cos \theta_k^0}{\sin \theta_k^0}$$

當 $\mu = 6$ ，

$$\frac{\partial \phi_k}{\partial Z_{k6}} = 0, \quad \frac{\partial \theta_k}{\partial Z_{k6}} = 0, \quad \frac{\partial \psi_k}{\partial Z_{k6}} = \frac{1}{\sqrt{I_z}}$$

$$\frac{\partial \Pi_{lm}^I}{\partial Z_{k\mu}} = \frac{\partial}{\partial Z_{k\mu}} \left(\sum_i \sum_{j \neq i} A_{ilr}^T \alpha_{rs}^B A_{isp}(T_{ij})_{pq} A_{jqt}^T \alpha_{tu}^B A_{jum} + \sum_i \sum_{j \neq i} A_{imr}^T A_{ilf}^T \beta_{rfs}^B A_{isp}(T_{ij})_{pq} A_{jqt}^T \mu_{jt}^B \right)$$

又

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial Z_{k\mu}} \left(A_{ilr}^T \alpha_{rs}^B A_{isp}(T_{ij})_{pq} A_{jqt}^T \alpha_{tu}^B A_{jum} \right) \\ &= \frac{\partial \Pi_{lm}^M}{\partial Z_{k\mu}}(T_{ij})_{pq} A_{jqt}^T \alpha_{tu}^B A_{jum} \delta_{ik} + A_{ilr}^T \alpha_{rs}^B A_{isp}(T_{ij})_{pq} \frac{\partial \Pi_{lm}^M}{\partial Z_{k\mu}} \delta_{jk} \\ & \frac{\partial}{\partial Z_{k\mu}} \left(A_{ilf}^T \beta_{rfs}^B A_{isp} A_{im}(T_{ij})_{pq} A_{jqt}^T \mu_{jt}^B \right) \\ &= \frac{\partial}{\partial Z_{k\mu}} \left(A_{imr}^T A_{ilf}^T \beta_{rfs}^B A_{isp} \right) (T_{ij})_{pq} A_{jqt}^T \mu_{jt}^B \delta_{ik} + A_{imr}^T A_{ilf}^T \beta_{rfs}^B A_{isp}(T_{ij})_{pq} \frac{\partial}{\partial Z_{k\mu}} \left(A_{jqt}^T \mu_{jt}^B \right) \delta_{jk} \end{aligned}$$

代入後化簡可得：



$$\begin{aligned} & \frac{\partial \Pi_{lm}^I}{\partial Z_{k\mu}} \\ &= \sum_i \frac{\partial \Pi_{lp}^M}{\partial Z_{k\mu}}(T_{ki})_{pq} A_{iqt}^T \alpha_{tu}^B A_{ium} + \sum_i \frac{\partial \Pi_{mp}^M}{\partial Z_{k\mu}}(T_{ki})_{pq} A_{iqt}^T \alpha_{tu}^B A_{iul} \\ &+ \sum_i \frac{\partial}{\partial Z_{k\mu}} \left(A_{kmr}^T A_{klf}^T \beta_{rfs}^B A_{ksp} \right) (T_{ki})_{pq} A_{iqt}^T \mu_{it}^B + \sum_i A_{imr}^T A_{ilf}^T \beta_{rfs}^B A_{isp}(T_{ik})_{pq} \frac{\partial}{\partial Z_{k\mu}} \left(A_{kqt}^T \mu_{kt}^B \right) \\ &= \frac{\partial \Pi_{lp}^M}{\partial Z_{k\mu}} \sum_i (T_{ki})_{pq} A_{iqt}^T \alpha_{tu}^B A_{ium} + \frac{\partial \Pi_{mp}^M}{\partial Z_{k\mu}} \sum_i (T_{ki})_{pq} A_{iqt}^T \alpha_{tu}^B A_{iul} \\ &+ \frac{\partial A_{kmr}^T}{\partial Z_{k\mu}} A_{klf}^T \beta_{rfs}^B A_{ksp} \sum_i (T_{ki})_{pq} A_{iqt}^T \mu_{it}^B + A_{kmr}^T \frac{\partial A_{klf}^T}{\partial Z_{k\mu}} \beta_{rfs}^B A_{ksp} \sum_i (T_{ki})_{pq} A_{iqt}^T \mu_{it}^B \\ &+ A_{kmr}^T A_{klf}^T \beta_{rfs}^B \frac{\partial A_{ksp}}{\partial Z_{k\mu}} \sum_i (T_{ki})_{pq} A_{iqt}^T \mu_{it}^B + \sum_i \left(A_{imr}^T A_{ilf}^T \beta_{rfs}^B A_{isp}(T_{ki})_{pq} \right) \frac{\partial A_{kqt}^T}{\partial Z_{k\mu}} \mu_{kt}^B \end{aligned}$$

參考文獻

- [1]M. Dolores Elola and Branka M. Ladanyi, J. Chem. Phys. 126, 084504 (2007).
- [2] 張世良，「簡單液體及水在短時間的動力學:瞬間正則模分析」，國立交通大學，博士論文，民國九十二年。
- [3]Branka M. Ladanyi and Shannon Klein, J. Chem. Phys. 105. 22 (1996).
- [4]K.H. Tsai, Ten-Ming Wu, Chemical Physics letters 417 (2006) 389-394.
- [5]Herbert Goldstein, classical mechanics.

