

第 3 章 分子的振动

3.1 简正振动模

N 个原子分子的总位移自由度为 $3N$, 其中 3 个自由度为分子的平移自由度, 其余 3 个(分子为非线形)或 2 个(分子为线形)自由度为转动自由度, 所以分子为 N 个原子的振动自由度为 $3N-6$ 或 $3N-5$ (视分子为线形与否)。

分子振动的动能可以写为

$$T = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^N m_{\alpha} \left[\left(\frac{d\Delta x_{\alpha}}{dt} \right)^2 + \left(\frac{d\Delta y_{\alpha}}{dt} \right)^2 + \left(\frac{d\Delta z_{\alpha}}{dt} \right)^2 \right] \quad (3.1)$$

式中, $\Delta x_{\alpha}, \Delta y_{\alpha}, \Delta z_{\alpha}$ 定义为

$$\Delta x_{\alpha} = x_{\alpha} - (x_{\alpha})_e$$

$$\Delta y_{\alpha} = y_{\alpha} - (y_{\alpha})_e$$

$$\Delta z_{\alpha} = z_{\alpha} - (z_{\alpha})_e$$

$(x_{\alpha})_e, (y_{\alpha})_e, (z_{\alpha})_e$ 为原子 α 在平衡时的坐标; $x_{\alpha}, y_{\alpha}, z_{\alpha}$ 为其在某瞬时的坐标; m_{α} 为原子 α 的质量。

为了方便, 定义一组新的坐标 q_i :

$$q_1 = \sqrt{m_1} \Delta x_1, \quad q_2 = \sqrt{m_1} \Delta y_1, \quad q_3 = \sqrt{m_1} \Delta z_1, \quad q_4 = \sqrt{m_2} \Delta x_2, \quad \dots$$

于是式(3.1)变为

$$T = \frac{1}{2} \sum_i^{3N} \dot{q}_i^2 \quad (3.2)$$

振动的势能 V 可以考虑写为 q_i 的函数,

$$V = V(q_1, q_2, \dots, q_{3N})$$

并依 q_i 次幂展开, 得

$$V = V_0(0, \dots, 0) + \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial V}{\partial q_i} \right)_0 q_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 q_i q_j + \dots \quad (3.3)$$

在平衡时, 势能是最低的, 并处于势能曲线的谷底, 所以

$$\left(\frac{\partial V}{\partial q_i} \right)_0 = 0$$

同时, 可选择

$$V_0 = 0$$

并略去高次项(即简谐近似),则式(3.3)变为

$$V = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j f_{ij} q_i q_j \quad (3.4)$$

式中,

$$f_{ij} \equiv \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0$$

为力常数。

动能 T 和势能 V 既已写为 \dot{q} 和 q 的函数,则从拉格朗日(Lagrangian) $L = T - V$ 的运动方程

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right) - \frac{\partial L}{\partial q_i} = 0, \quad i = 1, 2, \dots, 3N$$

可得下式

$$\ddot{q}_i + \sum_{j=1}^{3N} f_{ij} q_j = 0, \quad i = 1, 2, \dots, 3N \quad (3.5)$$

现在设

$$q_i = q_i^0 \cos(\omega t + \epsilon)$$

代入式(3.5),可得

$$\sum_{j=1}^{3N} (f_{ij} - \delta_{ij} \omega^2) q_j^0 = 0, \quad i = 1, 2, \dots, 3N \quad (3.6)$$

为了 q_i 有不全为零之解,下面的行列式需为零,

$$\begin{vmatrix} f_{11} - \omega^2 & f_{12} & \cdots & f_{1,3N} \\ f_{21} & f_{22} - \omega^2 & \cdots & f_{2,3N} \\ \vdots & & & \\ f_{3N,1} & \cdots & \cdots & f_{3N,3N} - \omega^2 \end{vmatrix} = 0$$

或简写为

$$\det |f_{ij} - \delta_{ij} \omega^2| = 0 \quad (3.7)$$

这个行列式有 $3N$ 个解。设其中一个解为 ω_k^2 , 将 ω_k^2 代入式(3.6), 则可求得 $q_{i,k}^0$ 间的比值。经常可加一归一化条件, 从而将 $q_{i,k}^0$ 确定下来:

$$\sum_i q_{i,k}^0{}^2 = 1 \quad (3.8)$$

现将归一化了的 $q_{i,k}^0$ 以 L_{ik} 表示。

可见对应每个 ω_k , 有一组 L_{ik} , 这就是说每个原子都以相同的频率 ω_k , 并以不同的振幅 L_{ik} 在振动。这样的振动称为简正振动模(normal mode)或简称为振动模。式(3.7)会有 6 个(或 5 个)解为 0, 它们对应着平移和转动的运动。

考虑 $\omega_k \neq 0$, 方程(3.5)的一般解为

$$q_i = \sum_{k=1}^{3N-6} C_k L_{ik} \cos(\omega_k t + \epsilon) \quad (3.9)$$

式中,

$$i = 1, 2, \dots, 3N-6$$

自然对于线形分子, 上式 $3N-6$ 应相应地改为 $3N-5$ 。 C_k 为任意常数。

3.2 简正坐标

除了 q_{ik} 坐标外, 今定义称作简正坐标(normal coordinate) Q_k 的新坐标。在此坐标下, 振动的动能和势能将会表示为

$$T = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-6} \dot{Q}_k^2, \quad V = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-6} \lambda_k^2 Q_k^2 \quad (3.10)$$

或以矩阵表示为

$$T = \frac{1}{2} \mathbf{P}_Q^T \mathbf{P}_Q$$

$$V = \frac{1}{2} \mathbf{Q}^T \mathbf{\Lambda} \mathbf{Q}$$

式中,

$$\Lambda_{ki} = \lambda_k^2 \delta_{ki}$$

$$\mathbf{P}_Q = \begin{bmatrix} \dot{Q}_1 \\ \dot{Q}_2 \\ \vdots \\ \dot{Q}_{3N-6} \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{P}_Q^T = [\dot{Q}_1, \dot{Q}_2, \dots, \dot{Q}_{3N-6}]$$

$$\mathbf{Q} = \begin{bmatrix} Q_1 \\ Q_2 \\ \vdots \\ Q_{3N-6} \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{Q}^T = [Q_1, Q_2, \dots, Q_{3N-6}]$$

q_i 和 Q_k 之间可以有一个线性变换关系:

$$q_i = \sum_{k=1}^{3N-6} l_{ik} Q_k \quad (3.11)$$

从式(3.10),并运用拉格朗日运动方程式,如上节所述,可得 Q_k 的运动方程:

$$\ddot{Q}_k + \lambda_k^2 Q_k = 0 \quad (3.12)$$

设其解为

$$Q_k = Q_k^0 \cos(\lambda_k t + \varepsilon)$$

代入式(3.11),得

$$q_i = \sum_k^{3N-6} l_{ik} Q_k^0 \cos(\lambda_k t + \varepsilon)$$

与式(3.9)比较,可取 $l_{ik} = L_{ik}$, $\lambda_k = \omega_k$ 。这表示以 Q_k 为坐标的振动具有简正振动的频率 ω_k 。 Q_k 和 q_i 的关系则为

$$q_i = \sum_{k=1}^{3N-6} L_{ik} Q_k$$

或以矩阵表示为

$$\begin{aligned} \mathbf{q} &= \mathbf{LQ} \\ \mathbf{Q} &= \mathbf{L}^{-1} \mathbf{q} \end{aligned}$$

由式(3.10),可得分子振动的薛定谔方程为

$$\sum_{k=1}^{3N-6} \left[-\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial Q_k^2} + \frac{1}{2} \omega_k^2 Q_k^2 \right] \psi_{\text{vib}} = E_{\text{vib}} \psi_{\text{vib}}$$

以下采用分离变量方法来解此微分方程。设

$$\psi_{\text{vib}} = \phi_{V_1}(Q_1) \phi_{V_2}(Q_2) \cdots \phi_{V_{3N-6}}(Q_{3N-6}) \equiv |V_1 V_2 \cdots V_{3N-6}\rangle$$

代入式(3.13),得

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial Q_k^2} + \frac{1}{2} \omega_k^2 Q_k^2 \right) \phi_{V_k}(Q_k) = E_{V_k} \phi_{V_k}(Q_k)$$

式中,

$$k = 1, 2, \cdots, 3N - 6$$

这里简谐振动方程的解为

$$\begin{aligned} E_{V_k} &= \hbar \omega_k \left(V_k + \frac{1}{2} \right) \\ \phi_{V_k}(Q_k) &= N_{V_k} e^{-\alpha_k Q_k^2 / 2} H_{V_k}(\sqrt{\alpha_k} Q_k) \end{aligned}$$

式中, $\alpha_k = \omega_k / \hbar^2$, $H_{V_k}(\sqrt{\alpha_k} Q_k)$ 为厄米(Hermite)多项式, V_k 为简正振动模 k 的振动量子数。因此,振动体系的总能量 E_{vib} 为

$$\sum_k E_{V_k} = \sum_k \hbar \omega_k \left(V_k + \frac{1}{2} \right)$$

综上所述,对分子的振动可以有下述的重要概念:尽管多原子分子的振动是很复杂的,但在力场的简谐近似下,可以将其分解为一些简正振动模。这些振动模的运动方式是每个原子在其平衡位置作简谐振动,其振幅虽然不同,但是它们频

率、相位都是一样的或相差 π 。这些振动模彼此互相独立。当用简正坐标表示时，这些振动模就简化为一维简谐振子。

每一组量子数 (V_1, \dots, V_{3N-6}) 对应着一个能级，能级之间的跃迁可以有多种组合。例如一个三原子的分子具有 3 个振动模。设 $\omega_1 < \omega_2 < \omega_3$ ，则能级之间的跃迁可以有：

$(000) \rightarrow (100)$ ，称作基频跃迁；

$(100) \rightarrow (010)$ ，称作差频跃迁；

$(100) \rightarrow (200)$ ，称作热频跃迁；

$(000) \rightarrow (200)$ ，称作倍频跃迁；

$(000) \rightarrow (110)$ ，称作组频跃迁；

此外，还有其他多种组合。

因为，我们会有(见习题 3.1，在一定的条件下， $L^{-1} = L^T$)

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

因此，若以箭头来表示分子中原子在简正振动模中位移的方向与大小(为 L_{ik})，则可用同样的图来表示上式这一变换关系。例如 H_2O 有 3 个振动模，其频率分别为 $\omega_1 = 3657\text{cm}^{-1}$ ， $\omega_2 = 1595\text{cm}^{-1}$ ， $\omega_3 = 3756\text{cm}^{-1}$ ，此 3 个振动模可以图 3.1 来表示。自然，求得图 3.1 的先决条件，需 L_{ik} 为已知。求 L_{ik} 的方法即称为简正模式分析(normal mode analysis)或简正振动分析。

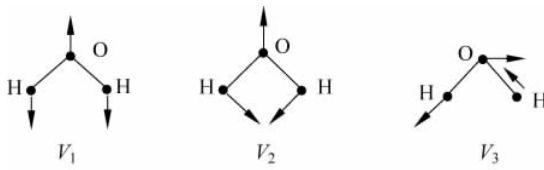


图 3.1 水分子的 3 个振动模

3.3 选择定则

从始态：

$$| \phi_1 \rangle = | V_1 V_2 \dots V_{3N-6} \rangle$$

至终态：

$$| \phi_F \rangle = | V'_1 V'_2 \dots V'_{3N-6} \rangle$$

的跃迁规律视跃迁积分(transition moment integral)

$$\mu_{F1} = \langle \phi_F | \mu | \phi_1 \rangle$$

为零与否。上式中 μ 为电矩 (electric moment), 大小随着分子振动而变化, 因此, μ 为 Q 的函数, 即 $\mu = \mu(Q)$ 。将 $\mu(Q)$ 按 Q_k 展开为

$$\mu(Q) = \mu(0) + \sum_{k=1}^{3N-6} (\partial\mu/\partial Q_k)_0 Q_k + \dots$$

略去 Q_k^2 及其他高次项, 并假定 $\mu(0) = 0$, 则

$$\begin{aligned} \mu(Q) &= \sum_{k=1}^{3N-6} (\partial\mu/\partial Q_k)_0 Q_k \\ \mu_{\text{FI}} &= \sum_{k=1}^{3N-6} (\partial\mu/\partial Q_k)_0 \langle V'_k | Q_k | V_k \rangle \prod_{j \neq k} \langle V'_j | V_j \rangle \end{aligned}$$

为使 $\mu_{\text{FI}} \neq 0$, 则需对某个 m 模式有

$$(\partial\mu/\partial Q_m)_0 \neq 0$$

并且 $\Delta V_m = \pm 1$ 和 $j \neq m$ 时, $\Delta V_j = 0$ 。

这就是说在简谐近似下, 当分子吸收光子而引起振动跃迁时, 每次只允许 1 个振动模跃迁 1 个量子数, 而其余的振动模的量子数都保持不变。

3.4 一般坐标

在 3.1 节中提及两种坐标, q_i 和 Q_i 。 q_i 的方便处在于它很直观, 但对振动的分析却显繁琐。 Q_i 的方便处是它对振动的分析很方便, 缺点是不直观, 需通过简正振动分析才能了解其振动方式。在实际的简正振动分析过程中, 从 q_i 求得 Q_i 不是很方便, 经常采用别的坐标来着手简正振动分析。为此, 需对一般的坐标进行了解。

首先, 定义一般的坐标为 S_i (当然 S_i 也可以是 q_i 或 Q_i)。

设坐标 ξ_i 为

$$\xi_1 = \Delta x_1, \quad \xi_2 = \Delta y_1, \quad \xi_3 = \Delta z_1, \quad \xi_4 = \Delta x_2, \quad \dots$$

并设 ξ_i 至 S_i 的变换为

$$S_i = \sum_{\alpha=1}^{3N-6} B_{\alpha i} \xi_{\alpha}$$

动能 T 为

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N-6} m_i \dot{\xi}_i^2$$

与 ξ_i 对应的动量 P_i , 为

$$P_i = \frac{\partial T}{\partial \dot{\xi}_i} = \sum_{\alpha} \frac{\partial T}{\partial \dot{S}_{\alpha}} \frac{\partial \dot{S}_{\alpha}}{\partial \dot{\xi}_i} = \sum_{\alpha} P_{\alpha} B_{\alpha i}$$

式中 P_{α} 为与 S_{α} 对应的动量。

动能 T 可以写为

$$T = \frac{1}{2} \sum_i \frac{P_i^2}{m_i} = \frac{1}{2} \sum_i \frac{1}{m_i} \left(\sum_t P_t B_{ti} \right)^2 = \frac{1}{2} \sum_{u'} \left(\sum_i \frac{1}{m_i} B_{ui} B_{t'i} \right) P_t P_{t'}$$

若定义

$$G_{u't'} = \sum_i \frac{1}{m_i} B_{ui} B_{t'i}$$

则

$$T = \frac{1}{2} \sum_{u'} G_{u't'} P_t P_{t'}$$

同样, 势能 V 可以依 S_i 展开

$$V = \frac{1}{2} \sum_{u'} F_{u't'} S_t S_{t'}$$

上述两个方程可以矩阵符号表示为

$$T = \frac{1}{2} \mathbf{P}^T \mathbf{G} \mathbf{P}$$

$$V = \frac{1}{2} \mathbf{S}^T \mathbf{F} \mathbf{S}$$

3.2 节中曾说明以 \mathbf{Q} 和其所对应的动量 $\mathbf{P}_Q (= \dot{\mathbf{Q}})$ 为坐标时, 动能 T 和势能 V 具有很简单的形式, 即

$$T = \frac{1}{2} \mathbf{P}_Q^T \mathbf{P}_Q$$

$$V = \frac{1}{2} \mathbf{Q}^T \mathbf{A} \mathbf{Q}$$

从 \mathbf{Q} 到 \mathbf{S} 坐标的变换若为

$$\mathbf{S} = \mathbf{L} \mathbf{Q}$$

则

$$V = \frac{1}{2} \mathbf{S}^T \mathbf{F} \mathbf{S} = \frac{1}{2} \mathbf{Q}^T \mathbf{L}^T \mathbf{F} \mathbf{L} \mathbf{Q} = \frac{1}{2} \mathbf{Q}^T \mathbf{A} \mathbf{Q}$$

所以

$$\mathbf{A} = \mathbf{L}^T \mathbf{F} \mathbf{L}$$

另一方面,

$$P_{Q_k} = \frac{\partial T}{\partial \dot{Q}_k} = \sum_t \frac{\partial T}{\partial \dot{S}_t} \frac{\partial \dot{S}_t}{\partial \dot{Q}_k} = \sum_t P_t L_{tk}$$

或以矩阵表示为

$$\mathbf{P}_Q = \mathbf{L}^T \mathbf{P}$$

将此式代入下式

$$\mathbf{T} = \frac{1}{2} \mathbf{P}_Q^T \mathbf{P}_Q$$

即得

$$\mathbf{T} = \frac{1}{2} \mathbf{P}^T \mathbf{L} \mathbf{L}^T \mathbf{P}$$

但是因为

$$\mathbf{T} = \frac{1}{2} \mathbf{P}^T \mathbf{G} \mathbf{P}$$

所以

$$\mathbf{G} = \mathbf{L} \mathbf{L}^T$$

或

$$\mathbf{L}^T = \mathbf{L}^{-1} \mathbf{G}$$

将上式代入下式

$$\mathbf{\Delta} = \mathbf{L}^T \mathbf{F} \mathbf{L}$$

便得

$$\mathbf{\Delta} = \mathbf{L}^{-1} \mathbf{G} \mathbf{F} \mathbf{L}$$

可见 \mathbf{L} 将 $\mathbf{G} \mathbf{F}$ 经相似变换(similarity transformation)对角线化了。上式可写为

$$\mathbf{G} \mathbf{F} \mathbf{L} = \mathbf{L} \mathbf{\Delta}$$

或

$$\sum_{i'} (\mathbf{G} \mathbf{F})_{i' i} L_{i' k} = L_{i k} \Delta_{k k}$$

或

$$\sum_{i'} [(\mathbf{G} \mathbf{F})_{i' i} - \delta_{i' i} \omega_k^2] L_{i' k} = 0$$

可见简正振动分析的过程是,首先按定义求得 \mathbf{G} ,然后再求 \mathbf{F} 矩阵(有关 \mathbf{F} 矩阵元的详细说明见后),最后将 $\mathbf{G} \mathbf{F}$ 对角线化,所得对角线元即为 ω_k^2 ,而其本征向量 \mathbf{L} 就包含了简正坐标 \mathbf{Q} 的内容(因为 $\mathbf{L}^{-1} \mathbf{S} = \mathbf{Q}$)。

S_i 可方便地取为键角、键长,此即称为内坐标(internal coordinates),习惯上以 R 表示。

例如 H_2O 的内坐标可能有多种取法,如图 3.2 所示。应当注意这里 α 或 r_1, r_2, r_3 均指的键角或键长的变化量。

若以 $\{r_1 r_2 \alpha\}$ 为坐标,则势能 V 在二次近似下可以写为

$$V = \frac{1}{2} (F_{11} r_1^2 + F_{22} r_2^2 + F_{33} \alpha^2 + 2F_{12} r_1 r_2 + 2F_{13} r_1 \alpha + 2F_{23} r_2 \alpha)$$

此处

$$F_{i' i} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial S_i \partial S_{i'}} \right)_0$$



图 3.2 水分子的内坐标

如略去 F_{12}, F_{13}, F_{23} 等交叉项, 并注意到

$$F_{11} = F_{22} \equiv F_r$$

则势能可以简单地表示为

$$V = \frac{1}{2} (F_r r_1^2 + F_r r_2^2 + F_\alpha \alpha^2)$$

这种近似法称为共价键力场(valence bond force field) 近似。

至于求 \mathbf{G} , 可以从定义

$$G_{ii'} = \sum_i \frac{1}{m_i} B_{ii} B_{i'i}$$

求得, 但这种方法较繁琐, 可用其他较快和较方便的方法求得, 见参考文献[3.1]的 4.1 节, 4.2 节和附录 VI。

习题 3.1 总结了两个坐标间各种变量的关系。熟悉它们之间的关系是很方便的。

对于一个 N 原子分子, 可选定一组键伸缩、键角弯曲、键面外弯曲和键扭转坐标作为内坐标 \mathbf{R} 。在这些内坐标中, 经常存在若干冗余的内坐标, 即内坐标总数大于分子简正模的数目 $3N-6$ 。为了去除其中的冗余内坐标, 可以根据分子的结构和对称性, 从这些内坐标构建出一组 $3N-6$ 个相互独立而无冗余的坐标。此坐标一般满足一定的对称性, 称为对称坐标(5.14 节)。

设内坐标 \mathbf{R} (维数为 m , 大于 $3N-6$) 和对称坐标 \mathbf{S} 之间的变换关系为: $\mathbf{S} = \mathbf{B}_S \mathbf{R}$, 并且两坐标系中力常数 \mathbf{F}_R 和 \mathbf{F}_S 之间的变换关系为: $\mathbf{F}_R = \mathbf{B}_S^T \mathbf{F}_S \mathbf{B}_S$ 。由于 \mathbf{B}_S 矩阵的维数是 $3N-6 \times m$, 无法直接求逆矩阵, 所以要想由 \mathbf{F}_R 求出 \mathbf{F}_S , 必须进行以下变换。

由

$$\mathbf{F}_R = \mathbf{B}_S^T \mathbf{F}_S \mathbf{B}_S$$

得

$$\mathbf{B}_S \mathbf{F}_R \mathbf{B}_S^T = (\mathbf{B}_S \mathbf{B}_S^T) \mathbf{F}_S (\mathbf{B}_S \mathbf{B}_S^T)$$

由于 $\mathbf{B}_S \mathbf{B}_S^T$ 是一个 $3N-6$ 维的对称方阵, 其逆也是对称方阵, 因此有

$$\mathbf{F}_S = (\mathbf{B}_S \mathbf{B}_S^T)^{-1} \mathbf{B}_S \mathbf{F}_R \mathbf{B}_S^T (\mathbf{B}_S \mathbf{B}_S^T)^{-1}$$

或

$$\mathbf{F}_S = [\mathbf{B}_S^T (\mathbf{B}_S \mathbf{B}_S^T)^{-1}]^T \mathbf{F}_R [\mathbf{B}_S^T (\mathbf{B}_S \mathbf{B}_S^T)^{-1}]$$

经常用到的势能分布 (potential energy distribution, PED) 是指坐标 i 对于振动模式 k 的能量贡献: $L_{ik}^2 F_{ii} / \omega_k^2$ 。

3.5 共振现象

当两个振动能级 $|i\rangle$ 和 $|j\rangle$ 具有相近的能量 E_i^0 和 E_j^0 , 波函数分别为 ψ_i^0, ψ_j^0 , 并且可由某种微扰哈密顿量 H' 引起相互作用时, 这两个振动态将重新组成两个新的能态。如

$$H' = \left(\frac{\partial^3 V}{\partial Q_i \partial Q_j^2} \right)_0 Q_i Q_j^2$$

两个新态的振动能量可写为(习题 3.2)

$$E_+ = \frac{E_i^0 + E_j^0}{2} + \left[H'_{ij}^2 + \left(\frac{E_i^0 - E_j^0}{2} \right)^2 \right]^{1/2}$$

$$E_- = \frac{E_i^0 + E_j^0}{2} - \left[H'_{ij}^2 + \left(\frac{E_i^0 - E_j^0}{2} \right)^2 \right]^{1/2}$$

而其对应的波函数为

$$\psi_+ = a\psi_i^0 + b\psi_j^0$$

$$\psi_- = b\psi_i^0 - a\psi_j^0$$

这种共振 (resonance) 现象之一就是费米 (Fermi) 共振。例如 NCO^- 中 ν_1^0 和 $2\nu_2^0$ 的振动能级相近, 二者可由费米共振组成两个新的能级 ν_+ 和 ν_- 。这里要注意的是 $\nu_1^0, 2\nu_2^0$ 振动模事实上已无意义! 不然 ν_1^0 是基频, 而 $2\nu_2^0$ 是倍频, 前者谱线强度要比后者强得多。现在二者“相混”在一起, 结果具有相近的强度, 如图 3.3 所示^[3.2]。

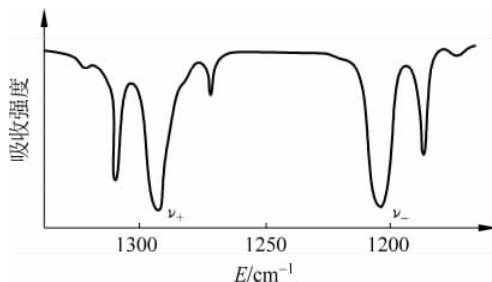


图 3.3 NCO^- 的 ν_1^0 和 $2\nu_2^0$ 经由费米共振, 组成两个新振动模 ν_+ 和 ν_-