

固体的光散射讲座

第二讲 分子振动及其喇曼光谱

庄志诚

(上海交通大学理化中心)

分子的振动能量是量子化的, 这些不连续的能量可用对应的一组振动量子数表示. 当光和分子相互作用时, 分子从一个振动量子态跃迁到另一个量子态所产生的光谱(喇曼谱和红外谱), 我们称它为分子振动光谱. 喇曼谱与红外谱, 都是用来研究分子振动、分子碰撞所导致的能级跃迁、分子与光子以及其他粒子之间的相互作用等物理过程, 从而提供对分子或固体的某些信息并推断分子或固体的空间构型及其对称性. 喇曼光谱术已成为分析分子振动和晶格振动的重要实验手段. 振动喇曼谱的理论是分子光谱学的一个重要方面.

激光出现以后, 大大推动了喇曼光谱实验和理论研究的发展, 新仪器、新设备又起了非常重要的促进作用.

本文主要以分子振动力学与分子对称性为基础, 简要地介绍振动光谱的基本概念和物理图象, 以及群论对振动谱的分析方法.

一、分子振动及其对称性

分子是一种微观体系, 体系中各原子间存在相互作用力, 并且依靠力的作用按一定的构型结合成分子.

分子振动是指分子内部各原子在其平衡位置附近作微振动, 它的所有原子都参与分子中每一种振动方式. 因此, 振动是相当复杂的. 从实验所得的喇曼光谱和红外谱带的频率、强度和偏振等特征, 直接反映了分子的结构和性质, 并表明分子振动不仅与分子的构型有关, 而且

存在着振动的规律性.

由分子振动理论分析指出: 具有确定的动能和势能的分子, 当引入简正坐标后, 分子的振动就可分解为许多简单振动的叠加, 借以求得不同简正频率的简正振动模. 简正振动通过某些处理方法, 可以划分为各种不同的振动对称类, 从而得到分子中的基本振动方式和振动规律性. 尤其是, 当考虑分子的对称性, 采用振动对称性分析时, 我们又能解决有关分子振动的若干复杂问题.

分子振动有内振动和外振动之分, 当分子作为一个整体振动时, 它象刚体一样地运动, 称为分子的外振动(或固体中晶格振动). 外振动有两种类型: (1) 分子的质心作平移运动(对应于固体中声学波), 有描述分子重心的三个坐标; (2) 分子绕质心转动(等价于固体中光学波), 有三个转动位置坐标(对于线性分子, 仅有两个转动自由度). 如果分子中有 m 个原子, 每个原子有三个自由度, 这分子共有 $3m$ 个自由度. 因此, 描述分子在空间中的运动有 $3m$ 个独立坐标. 除去分子的外振动, 与分子内振动相关的自由度为 $3m - 6$ (线性分子为 $3m - 5$).

分子的振动形式有伸缩振动和变形振动. 变形振动包括变角、扭曲、面内摇摆和面外变形等, 并可直观地按分子构型作出各种振动图解.

1. 简正振动和简正坐标

分子中各原子运动是互相牵连、相互耦合的. 因而, 对于一个复杂分子的振动, 可设想为一组耦合振子的集合. 在简单的情况下, 当原

子间的相互作用力为准弹性时, 这些振子是简谐振子, 它们的简谐振动就是分子的简正振动, 而谐振子的坐标称为简正坐标。

分子中 m 个原子具有动能和势能, 势能依赖于原子位移的偏离程度。当原子作微振动时, 其势能在平衡位置附近可用泰勒级数展开, 表述为

$$V = V_0 + \sum_{i,\alpha} \left(\frac{\partial V}{\partial u_\alpha(i)} \right) u_\alpha(i) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \sum_{\alpha,\beta} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial u_\alpha(i) \partial u_\beta(j)} \right) \times u_\alpha(i) u_\beta(j) + \dots, \quad (1)$$

其中 $u_\alpha(i)$, $u_\beta(j)$ 分别表示第 i, j 原子的位移分量 ($\alpha, \beta, \gamma = x, y, z$), 由于势能在平衡位置具有最小值, 且取平衡位置为能量的原点, 因而(1)式的第一、二项为零。在简谐近似下, 则势能表述为

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \sum_{\alpha,\beta} f_{\alpha\beta}(i, j) u_\alpha(i) u_\beta(j), \quad (2)$$

$$f_{\alpha\beta}(ij) = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial u_\alpha(i) \partial u_\beta(j)} \right) (i, j = 1, 2 \dots 3m).$$

可见, 考虑微振动情况, 势能为位移分量的二次函数, 而作用在原子上的力是位移分量的线性函数。由弹性理论指出, 在这种弹性力作用下, 分子中原子作简谐振动。

上述的势能形式在自然坐标中出现交叉项, 要使势能具有简单的形式, 可以引入一个新坐标系 $Q_1 Q_2 \dots Q_k$, 令

$$u_\alpha(i) = \frac{1}{\sqrt{2}} (Q_1 + i Q_2),$$

$$u_\beta(j) = \frac{1}{\sqrt{2}} (Q_1 - i Q_2), \quad (3)$$

代入(2)式, 简化为

$$V = \frac{1}{2} \sum_k \lambda_k Q_k^2. \quad (4)$$

$$\text{分子的动能为 } T = \frac{1}{2} \sum_k \dot{Q}_k^2.$$

利用坐标轴的旋转, 将新坐标 $Q_1 Q_2 \dots Q_k$ 替代原来坐标后, 使分子的动能和势能在新坐标系中都简化为平方项之和, 消去了势能中交

叉项。新坐标 $Q_1 Q_2 \dots$ 称为简正坐标。

在简正坐标系中, 分子的振动能量表式为

$$E = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3m-6} (\dot{Q}_k^2 + \lambda_k Q_k^2),$$

其中 λ 是实数, 利用拉格朗日方程, 可求得 $3m - 6$ 简正坐标所遵从的独立运动方程式, 即

$$\ddot{Q}_k + \lambda_k Q_k = 0. \quad (5)$$

(5)式是一个典型的谐振子运动方程式。振子的简正频率与 λ 常数有关, 其振幅和位相取决于初始条件, 详细的结果可通过求解振动的久期方程得到^[1]

由此可见, 在简谐近似下, 分子振动可看成由 $3m - 6$ 个振子的振动叠加, 分子作某一种简正振动时, 其所有原子均以同一简正频率作简谐振动。对于不同的简正振动, 一般对应于不同的振动频率。由于分子振动具有 $3m - 6$ 个简正坐标, 因此, 系统中有相应的 $3m - 6$ 个简正频率的简正振动模。

必须指出, 由于分子具有对称性, 因而, 可能出现 n 个振动模对应于同一简正振动, 此时, 我们叫做 n 度简并振动。例如 $n = 2$, 两度简并, 位能表达式为

$$\frac{1}{2} \lambda_1 (Q_1^2 + Q_2^2).$$

2. 分子的对称性

理论和实验证明, 分子的结构具有一定的空间构型, 原子在构型中的分布具有确定的对称性。

分子的构型借助于某一几何元素(点、线、面)进行某种几何变换, 在变换前后, 分子构型保持不变或者分子处于等价构型, 我们就说该分子具有对称性。其中的几何变换叫做对称操作, 而与对称作用相关联的几何元素叫做对称元素。对称元素的存在, 必须通过对称操作来表现, 故两者是一个有机的统一体。描述分子和固体中对称操作和对称元素有如下四种基本类型: (1) 真轴和真(实)转动, 以符号 C_n 表示, 脚标 n 为真轴的阶数(绕该轴旋转 $2\pi/n$, 构型保持不变); (2) 对称面和反映操作, 符号“ σ ”; (3) 非真轴和非真转动“ S_n ”; (4) 对称中心和

反演操作,符号为“ i ”。它们的实际意义可通过下面的实例,加以说明。

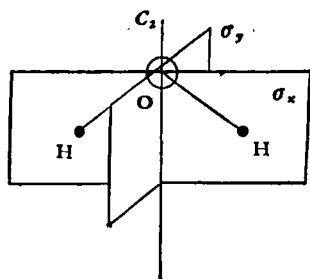


图1 xy_2 型分子对称性

例: H_2O 分子, 它的空间构型 xy_2 型见图1. 它有两个对称面: 分子本身所在的平面 σ_x 和与此平面垂直并通过 $\angle HOH$ 角平分线的平面 σ_y . 由图1直观地看出, 所有原子经过每一个对称面的镜面映射, 分子构型保持不变. 另外, 还有转动的对称元素 $C_2, C_2^2 (=E)$ 称恒等操作). 分子绕两对称面的交线——轴 C_2 旋转, 经 $\pi, 2\pi$ 转动, 分子处于等价构型和原始构型. 在这里, 水分子连续转动二次, 回复到原始构型. 实际上等价于一个恒等操作. 在 E 的作用下, 分子构型始终保持不变. 由此可知, 对 xy_2 型分子, 对称要素共有 $E, C_2, \sigma_x, \sigma_y$ 等四个对称类。

概括说来, 描述分子对称性要素, 主要是对称操作和对称元素, 分子中存在的对称元数量愈多, 则分子对称性愈高. 由于分子的构型是一种有限的几何图形, 因而分子的对称元素是有限的. 对于一个分子, 总是可以通过转动反演操作列出分子的全部对称元素. 可以证明, 分子中所有的对称元素的集合满足封闭性、单值性和可逆性等性质。

3. 振动的对称性

简正振动是受分子的对称性制约的, 所有简正振动都不会破坏分子的构型, 简正振动只能对分子对称性呈现出对称或反对称性。

如果某一简正振动对应于分子的全部对称元素都是对称的话, 那么, 这样的振动叫做对称振动. 否则, 称反对称振动。

我们仍以水分子为例加以说明, 如前所述,

任一分子振动所具有的简正坐标为 $3m - 6$, 因而描述水分子振动的简正坐标有三个, 即三个简正振动模. 我们可以直接作出如下的相应的振动图解 (见图2)。

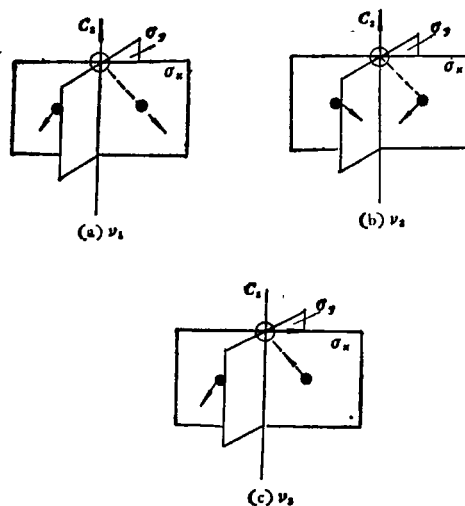


图2 xy_2 型分子的简正振动图

图2中(a), (b), (c) 分别对应于一种简正振动模. 箭头表示原子相对位移的方向. 可以清楚看到: (1) 简正频率 ν_1, ν_2 相对于 σ_x, σ_y 是对称的, 而对 C_2 也是对称的, 将它绕轴旋转 π 所得到的的是等价构型. 因而, 图2(a)和(b)相对于分子中所有对称操作是对称性的, 则简正振动 ν_1, ν_2 叫做对称振动. (2) ν_3 相对于 σ_y 是反对称的, 当H原子作镜面反射时, 原子的运动方向变为反方向、位相相反; 同样, 相对于 C_2 也是反对称的, 而对 σ_x 是对称的. 只要振动中出现一个反对称形式, 这种振动类型从属于反对称振动. 图2(c)为反对称性振动。

结果是: H_2O 分子中, 两种简正振动模 ν_1, ν_2 是对称型的, 另一种振动模 ν_3 是反对称型。

又例: 线型 CO_2 分子, 不难求得它的简正振动模的数目共有四个, 图解表示于图3中。

由图3看出: (1) 图3(a)为对称振动, (b)为反对称振动; (2) 图3(c)绕Z轴旋转 $\pi/2$ 可得图3(d), 因而两者仅仅是振动方向不同, 所对应的简正频率是相同的. 这种对应于相同频

率的两种互相正交的简正振动称为两重简并振动。

上例结果表明,在分子振动中,通常存在简并振动类。可以证明,简并振动仅发生在高于二阶真轴的分子中,所出现的简并度一般不超过真轴的阶次 n ;降低分子的对称性,可以消除振动的简并度。

由此可见,分子的基本振动的性质和类型取决于分子的对称性和分子结构。对于一个完全确定的原子数和对称性的分子,采用振动的对称性分析,可将分子的振动模划分为对称的、反对称及简并振动等类型,并且可以预期分子的各种振动光谱和谱线量。

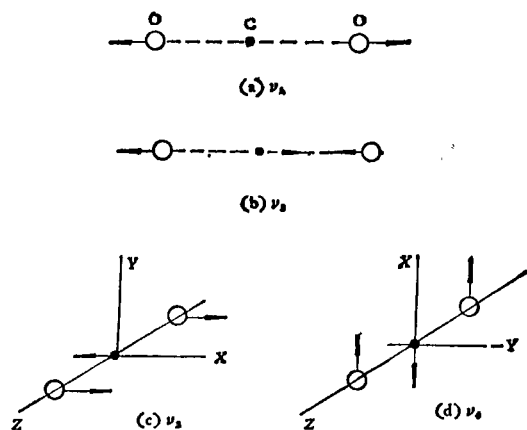


图3 线型 CO_2 分子的简正坐标图

二、对振动谱定性分析的群论方法

1. 群的基本概念

一个分子的全部不重复对称元素的集合,在数学上构成一个“群”,我们称为对称操作群,简称对称群。如果对称元相交于(通过)一个公共交点,而这个点在任何操作的作用下,其位置保持不变,这样的对称群称为点群。点群常用 $C_n, C_{nh}, C_{nv}, D_n, D_{nh}, D_{nd}, S_n, T_d, O_h$ 等表示,不同的群符号表示一组不同群元的集合,如群 C_{2v} 包括 $E, C_2, \sigma_x, \sigma_y$ 等群元(群阶 g 为 4)。群 C_{3v} 由群元 $E, 2C_3(C_3, C_3^2), 3\sigma_v(\sigma^{(1)}, \sigma^{(2)}, \sigma^{(3)})$ 组成群阶 $g = 6$ (后面我们要用到

物理

它)。有关群和群元可查阅群论表列。

构成群的一组群元 ($E, A, B, C \dots$) 必须满足如下条件:

(1) 群中任意两个元素 A, B 的合成得到的元素 C 仍然为群中的元素即

$$A \cdot B = C, C \in G. \quad (\text{封闭性}) \quad (6)$$

表1 C_{3v} 群乘法表

C_{3v}	E	C_3	C_3^2	$\sigma^{(1)}$	$\sigma^{(2)}$	$\sigma^{(3)}$
E	E	C_3	C_3^2	$\sigma^{(1)}$	$\sigma^{(2)}$	$\sigma^{(3)}$
C_3	C_3	C_3^2	E	$\sigma^{(2)}$	$\sigma^{(1)}$	$\sigma^{(3)}$
C_3^2	C_3^2	E	C_3	$\sigma^{(3)}$	$\sigma^{(3)}$	$\sigma^{(1)}$
$\sigma^{(1)}$	$\sigma^{(1)}$	$\sigma^{(2)}$	$\sigma^{(3)}$	E	C_3	C_3^2
$\sigma^{(2)}$	$\sigma^{(2)}$	$\sigma^{(3)}$	$\sigma^{(1)}$	C_3^2	E	C_3
$\sigma^{(3)}$	$\sigma^{(3)}$	$\sigma^{(1)}$	$\sigma^{(2)}$	C_3	C_3^2	E

它的物理含义是一组对称操作的集合中, B, A 先后对分子作用的总效果与群元 C 的单独作用相同,或者说,总可以在群中找到一个元,使 $A \cdot B = C$, 不难证明,群元间的这种关系可以用乘法表列出(见 C_{3v} 为例的乘法表 1)。

(2) 群元的合成法满足结合律(群的单值性):

$$(A \cdot B) \cdot C = A \cdot (B \cdot C). \quad (7)$$

(3) 群中任意元素 A , 它必存在一个逆元 A^{-1} , 使满足:

$$A A^{-1} = A^{-1} A = E \quad (\text{可逆性}). \quad (8)$$

(4) 群中必存在恒等元 $E, E \in G$. 元 E 对任一群元的作用结果,使后者保持不变,即

$$E \cdot A = A \cdot E = A. \quad (9)$$

以上四项运算规则均可由乘法表验证,可以得知,并非任意一组元素的集合都可以构成群,构成群的群元必须按上述的规则有机地组合在一起,呈现封闭性、单值性及可逆性等性质。

2. 群表示和不可约表示的基矢

从某种意义上说,群元就是分子中的对称操作,分子点群借助于向量空间的性质可以方便地用矩阵形来表示,简述如下: 当分子体系选用向量空间 L_n 描述时, L_n 中每一个矢量标志体系的一个“态”。“张成” n 维向量空间的任何一组线性无关的矢量,称 L_n 的基,而这些矢

量被称为基矢。基矢的选取可以任意的。为了简单起见,我们常取正交归一化的基矢 e_1, e_2, \dots 构成 L_n 中的完备系, 这样, L_n 中任一矢量 u 可按 $\{e_i\}$ 完备系展开, 写成

$$u = \sum_{i=1}^n u_i e_i. \quad (10)$$

(10) 式表示 L_n 中任一矢量可由所有基矢的线性组合表示之。式中 u_i 是 u 沿 e_i 的分量。

由群的定义得知, 群元 R 作用于任一矢量 $u \in L_n$, 所得出的矢量 u' 仍属于 L_n , 表述如下:

$$Ru = u' \quad u' \in L_n. \quad (11)$$

要了解 R 对矢量的作用, 只要求得 R 对 L_n 中基矢的作用就足够了, 所以, 上式变成为

$$Re_i = e'_i = \sum_{j=1}^n e_j r_{ji} \quad (i = 1, 2, \dots, n), \quad (12)$$

其中 r_{ji} 表示 e'_i 沿 e_j 的分量。因此, R 对矢量的作用可以理解为, 仅仅是将基矢 $\{e_i\}$ 变换为一组新的基矢 $\{e'_i\}$; 将正交归一基变为另一正交归一基的变换, 这称为么正(或正交)变换, 相应的算符称么正(或正交)算符。

公式(12)实际上是 n 个线性方程组, 它可改写为

$$\begin{aligned} (e_1 e_2 \dots e_n) \xrightarrow{R} (e'_1 e'_2 \dots e'_n) &= R(e_1 e_2 \dots e_n) \\ &= (e_1 e_2 \dots e_n) \begin{pmatrix} r_{11} & r_{12} & \dots & r_{1n} \\ r_{21} & r_{22} & \dots & r_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ r_{n1} & r_{n2} & \dots & r_{nn} \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (13)$$

这里的 $[r_{ij}]$ 是 R 在基 $\{e_i\}$ 下的一个矩阵表示。

当群元与矩阵一一对应时, 所有的矩阵的集合也构成一个群(利用矩阵性质可以证明: 一组阶数相同的非奇异方阵的运算同样满足乘法表), 符号用 $D(G)$ 表示。当一组矩阵 $D(G)$ 与群 G 具有同样的结构时, 则群 $D(G)$ 与 G 同构, 并且 $D(G)$ 是 G 的一种矩阵表示, 简称群表示。

必须指出, 群的一种表示与所选取的一组基矢相对应。群表示反映了当群元作用于这一组基矢时对应的 n 维空间完成了一种线性变换。矩阵 $[r_{ij}]$ 取决于 L_n 的维数, 或者说, 与群表示的基矢的数目相同。

对于同一群, 选取不同的基矢可得出不同的群表示, 但是, 不同的群表示又可通过相似变换后而变为等价表示, 这种相似变换的物理意义是: 经相似变换操作, 一组斜坐标轴变到正交坐标轴。

对于某一群表示 $D(R)$, 选取适当的相似变换, 可以得到一组新的矩阵形式与 $D(R)$ 等价, 并且这种新的矩阵可被划分为对角方块因子 $D^{(i)}(R)$, 即

$$D(R) = \begin{pmatrix} D^{(1)}(R) & & & \\ & D^{(2)}(R) & & \\ & & \ddots & \\ & & & D^{(p)}(R) \end{pmatrix} \quad (14)$$

实现完全约化后, 其各表示成分 $D^{(1)}(R)$, $D^{(2)}(R) \dots D^{(p)}(R)$ 称群的不可约表示, 它们各自维数显然比原表示的低; 而原表示, 或者说由可以被对角化的矩阵所示的表示, 我们称为可约表示。

以上我们通过矢量在对称操作作用下的么正变换得到群所相应的矩阵群。这样, 我们对所要研究的分子点群采用有明确的数字形式的矩阵群来表示, 并且讨论后者的性质来揭示群所存在的许多性质, 这就是群表示的实在意义。群表示又可完全约化成不可约表示的直和, 因此, 群的不可约表示的性质起着重要的作用。

事实证明, 讨论和分析分子振动谱的过程中, 群的不可约表示直接与分子振动频率的振动方式有关。

当分子的简正振动遵从公式(4)运动方程时, 对于简正坐标 Q_k , 若对应的频率 ω_k 是非简并的, 当 R 对 Q_k 作用后变为 Q'_k 即

$$RQ_k = Q'_k, \quad (15)$$

由于变换后必须满足同样的方程(4), 因而它仍然对应于同一频率 ω_k 。所以, Q_k 必须是群 G 的一个不可约表示的基矢。

如果某个频率 ω_k 是 f 度简并的, 即 $Q_k^{(1)}, Q_k^{(2)}, \dots, Q_k^{(f)}$ 等坐标对应于同一频率, 且

$$RQ_k^{(i)} = \sum_{k'=1}^f D_k^{(i)}(R) Q_k^{(k')}. \quad (16)$$

(16)式表示在 R 的作用下, 得 f 个 $Q_k^{(i)}$ 的线性

组合的方程,若要仍能满足(4)式,显然,只有当 $Q_k^{(i)}$ 构成群 G 的第 i 个不可约表示的基矢才能满足上述条件。可见,第 i 个不可约表示的基矢是由一组简并的简正坐标组成。

由此可见,不可约表示的基矢直接反映了体系中存在着对称及反对称等对称类使振动发生简并。因此,体系中的本质简并是由体系的对称性所导致的,降低体系的对称性才能消除体系的简并态。所以,不可约表示的基矢简并度标志着体系对称性的程度。

3. 特征标及特征标表

利用群表示来研究分子或固体结构对称性时,不必要了解群表示的矩阵形式,只要知道它们的特征性标志,即矩阵的对角元素之和,也就是矩阵的迹,我们称它为特征标,用 $\chi(R)$ 表示。

特征标有一个很好的性质,就是同一表示中同一类群元的特征标是相等的,而且矩阵的迹在相似变换下是不变的。

特征标和不可约表示是群表示理论中两个重要的概念,又是群论对振动谱分析或其他物理量的分类时要加以讨论的特征量,为此,我们不加证明地将它们的基本性质表述如下:

(1) 所有属于同一类群元的矩阵的迹是相同的,如 C_{3v} 中, C_3, C_3^2 属于同一类,则 $\chi(C_3) = \chi(C_3^2)$ 。 E 单独形成一类,它的迹 $\chi(E)$ 代表不可约表示的维数。

(2) 不可约表示的迹 $\chi^{(i)}(R)$ 与 $\chi^{(j)}(R)$ 之间存在如下的正交关系:

$$\sum \chi^{(i)}(R)\chi^{(j)}(R) = g\delta_{ij} \quad \delta_{ij} = \begin{cases} 1 & (i=j) \\ 0 & (i \neq j) \end{cases} \quad (17)$$

表 2 群 C_{3v} 特征标表*

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
$A_1(r^{(1)})$	1	1	1
$A_2(r^{(2)})$	1	1	-1
$E(r^{(3)})$	2	-1	0

* A 表示对称的一维表示; B 表示反对称的一维表示; E 表示二维表示; T (或 F) 表示三维表示; 下脚标 1, 2 代表它们相对于垂直对称面而言(或垂直于 C_2 轴), 对称或反对称。

(3) 不可约表示的迹的平方之和等于群的阶 g ,

物理

$$\sum |\chi^{(i)}(R)|^2 = g. \quad (18)$$

(4) 不可约表示的维数 l 平方和等于群的阶 g ,

$$\sum l_i^2 = g. \quad (19)$$

(5) 群中不可约表示的数目等于群中所含的类数目。

(6) 不可约表示的基矢必定是简并的,不同的不可约表示的基,一般是非简并的。

根据上述性质,可以方便地求得各种点群的特征标表,并由此可知迹表的由来,群的特征标表在有关群论书中可以查到,不必一一推导。实际上,只要懂得如何具体应用特征标表就可以了。

例: 求 C_{3v} 特征标表(示于表 2)。

C_{3v} 是一个 6 阶群,它的六个元分成三类 $E, 2C_3, 3\sigma_v$ 。由性质(5), C_{3v} 的不可约表示可分解为 3 个不可约表示 $r^{(1)}, r^{(2)}, r^{(3)}$ 。其维数分别以 l_1, l_2, l_3 表示。

由性质(4)得 $l_1^2 + l_2^2 + l_3^2 = 6$, 故只能取 $l_1 = 1, l_2 = 1, l_3 = 2$, 因而 C_{3v} 含有两个一维和一个二维不可约表示, $\chi^{(1)}(E) = 1, \chi^{(2)}(E) = 1, \chi^{(3)}(E) = 2$ 。

(a) 对于 $r^{(1)}$: 若取 $\chi^{(1)}(C) = 1, \chi^{(1)}(\sigma) = 1$, 代入性质(3), 证明

$$\chi^{(1)}(E) + 2\chi^{(1)}(C) + 3\chi^{(1)}(\sigma) = 6.$$

(b) 对于 $r^{(2)}$: 同样可以找到与 $r^{(1)}$ 正交的 $r^{(2)}$, 它们的迹为

$$\chi^{(2)}(E) = 1, \chi^{(2)}(C) = 1, \chi^{(2)}(\sigma) = -1.$$

(c) $r^{(3)}$ 由性质(2)列出两个方程组, 求解整理得

$$\chi^{(3)}(E) = 2, \chi^{(3)}(C) = -1, \chi^{(3)}(\sigma) = 0.$$

上述的结果与表 2 完全一致, 可见利用迹的性质把 C_{3v} 群的体系的物理量划分成三类。

三、分子振动喇曼谱

通过以上简要的推理, 我们得到了群表示的特征标表。特征标固然是群表示理论的一个非常重要的特性, 然而, 我们感兴趣的是应用它, 以求得分子和固体有关的物理信息。已经

证实, 利用特征标的基本性质可以方便地将某些物理量、简正坐标划分为若干不同的类别; 同样, 利用它可以对偶极矩分量和极化率分量等物理量进行分类, 尤其是对分子光谱中很多重要方面, 都能应用群论求得, 并使问题得到简化。

1. 实例和方法

确定分子中喇曼谱和红外谱的分布, 利用群论的方法就可简易地得出分子简正振动的对称类和频率数目, 并预期推得分子振动谱的内容和性质。

一旦确定分子点群, 我们就可立即知道群元对称类及其特征标表。群的不可约表示 $D^{(i)}(R)$ 在分子群 $D(R)$ 中出现的次数, 可由下述公式求得:

$$a = \frac{1}{g} \sum_R \chi^{(i)}(R)\chi(R), \quad (20)$$

其中 g 是点群的阶数, R 为群元, $\chi^{(i)}(R)$ 和 $\chi(R)$ 分别表示在 $D^{(i)}(R)$ 与 $D(R)$ 中对称操作 R 所相应的迹。 $\chi^{(i)}(R)$ 已有现成的表可查, $\chi(R)$ 则可根据具体的分子结构求出。

计算 $\chi(R)$ 方法如下:

(1) 写出各个对称操作转动所对应的角度 θ ;

(2) 计算每一类操作所对应的量 $\pm 1 + 2 \cos \theta$ 。 $\pm 1 + 2 \cos \theta$ 是各个转动对称操作所产生的位移坐标变换矩阵的迹, 对于真转动取 $+1$, 非真转动取 -1 ;

(3) 计算 u_R , u_R 是每一操作 R 作用后不变的原子数;

(4) 计算 $\chi(R)$, 根据上述所得的数据代入如下公式:

$$\text{真转动: } \chi(R) = (u_R - 2)(1 + 2 \cos \theta),$$

$$\text{非真转动: } \chi(R) = u_R(-1 + 2 \cos \theta).$$

(21)

计算所得的 $\chi(R)$ 对 $\chi^{(i)}(R)$ 的分解, 实际上它反映了分子中 m 个原子的 $3m$ 个自由度对不同的简正振动的分类 (列于表 3)。由公式 (20) 计算得出, 每一个不可约表示 $D^{(i)}(R)$ 在群表示 $D(R)$ 中出现的次数。

表 3 $\chi(R)$ 对 $\chi^{(i)}(R)$ 的分解

C_{2v}	E	C_2	σ_x	σ_y
A_1	1	1	1	-1
A_2	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	-1
B_2	1	-1	-1	1
E_R	0	π	0	π
$\cos \theta_R$	1	-1	1	-1
$\pm 1 + 2 \cos \theta_R$	3	-1	1	1
u_R	5	1	3	3
$\chi(R)$	9	1	3	3

例: CH_2F_2 分子结构如图 4 所示。根据表 3 和计算所得 $\chi(R)$, 可得

$$a_{A_1} = \frac{1}{4} (1 \cdot 1 \cdot 9 + 1 \cdot 1 \cdot 1 + 1 \cdot 1 \cdot 3 + 1 \cdot 1 \cdot 3) = 4,$$

$$a_{A_2} = \frac{1}{4} (\dots\dots\dots) = 1,$$

$$a_{B_1} = \frac{1}{4} (\dots\dots\dots) = 2,$$

$$a_{B_2} = \frac{1}{4} (\dots\dots\dots) = 2.$$

结果: 所有简正坐标所对应的对称类数目为 $a_{A_1} = 4$, $a_{A_2} = 1$, $a_{B_1} = 2$, $a_{B_2} = 2$ 共 9 个。

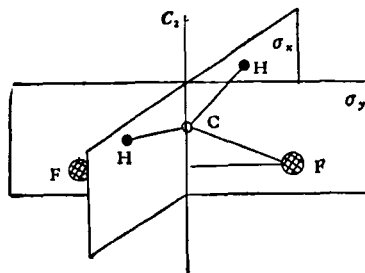


图 4 CH_2F_2 分子结构

简单证实 $3m - 6 = 3 \times 5 - 6 = 9$ 个振动模 (证毕)。

借助于 C_{2v} 的特征标表或根据选择定则, 可以方便列出与极化率分量、偶极矩分量相关的喇曼谱和红外谱: 喇曼谱为 $3A_1 + A_2 + B_1 + B_2$; 红外谱为 $A_1 + B_1 + B_2$ 。实验指出, 上述

的振动模的对称类均可在对应的谱线中找到。

2. 喇曼光谱选律

在振动光谱中,并非分子中所有振动谱都可出现,只是其中一部分可以呈现在喇曼谱中,即喇曼激活,这是因为喇曼谱对分子振动光谱具有相应的选律,且与红外谱选律有着本质上的不同。

按照喇曼光谱的量子理论,入射光量子 $h\nu_0$ (ν_0 为入射光子频率)与分子相碰撞时,光子中部分能量激发了处于能级 E_n (或 E_m) 的分子,使分子由 E_n (或 E_m) 态跃迁到 E_m (或 E_n) 态, $E_m > E_n$ 。这种非弹性散射过程的特点是:

(1) 分子中可能存在中间态(过渡态),被激发的分子经过中间态跃迁到另一个能级上(见图5)。

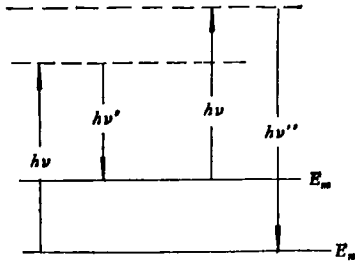


图5 $n \rightarrow m$ 和 $m \rightarrow n$ 跃迁的喇曼效应

(2) 散射光子不但偏离入射方向,而且其能量 $h\nu'$ 和 $h\nu''$ 满足能量守恒定律,即

$$h\nu' = h\nu_0 - (E_m - E_n) = h(\nu_0 - \nu_{mn}),$$

$$h\nu'' = h\nu_0 + (E_m - E_n) = h(\nu_0 + \nu_{mn}), \quad (22)$$

其中 $h\nu_{mn} = E_m - E_n$, 从而得到

$$\nu' = \nu_0 - \nu_{mn}, \quad \nu'' = \nu_0 + \nu_{mn}.$$

我们将 ν' , ν'' 散射光称为喇曼光谱, $\nu_k (= \nu_{mn})$ 为分子第 k 个简正振动频率。

喇曼光谱选律可由下列积分得到:

$$\int \phi_m \hat{\alpha} \phi_n d\tau,$$

式中 ϕ_m , ϕ_n 为终态和初态波函数, $\hat{\alpha}$ 表示与极

化率张量有关的作用算符。若积分值不为零,则是允许跃迁(喇曼激发);积分值为零,则是禁阻跃迁(光谱非活性)。实用时,尚须讨论极化率张量的不同分量 α_{ij} 相关的积分,分析 ϕ_m 与 ϕ_n 及相关的算符的对称性,判据上述积分值是否为零,从而得出喇曼光谱选律。

对于振动喇曼散射而言,所涉及的态都是同一电子态,若分属不同的振动态,用振动量子数 V' , V 描述相应的状态,我们把它们分别记为 $\phi_{V'}$ 及 ϕ_V , 如果初态是处于基态 $V=0$, 则可以证明,基态 ϕ_0 对于所有的简正振动都是全等对称的。因为基态的电子态一般是全对称的,所以

$$\hat{R}\phi_0 = \phi_0, \quad (23)$$

这表示全对称态 ϕ_0 的表示是恒等表示。

对于简正振动而言,各简正振动对应的波函数的对称态与简正振动的对称性是相同的,因此,我们可以根据简正坐标 Q 的对称性来确定第一振动激发态的对称性。

喇曼散射效应中 α 张量是一个二级张量。讨论喇曼光谱问题,即求二阶张量 α 在不同表示的基。对于一个转动操作 R , 可以知道,极性二阶对称张量相应的变换矩阵的迹为

$$\chi(R) = 2 \cos \theta_R (\pm 1 + 2 \cos \theta_R), \quad (24)$$

其中对真轴转动和非真轴转动分别取“+”或“-”号。利用上述公式可以求得某一个分子点群中可能产生的喇曼光谱。

参 考 文 献

- [1] 苟清泉, 固体物理学简明教程, 人民教育出版社, 1978年, 第3.1节。
- [2] H. Poulet and J. P. Mathieu *Vibration Spectroscopy and Symmetry of Crystals*, (1976), Chapter 3.
- [3] E. B. Wilson, Jr. C. Decuis and P. C. Cross *Molecular Vibration*, (1955), Chapter 5, 6.
- [4] A. W. Joshi, *Elements of Group Theory for Physicists*, (1977), Chapter 3--7.
- [5] Gerald Burns, *Introduction to Group Theory with Applications*, (1977), Chapter 1--5.