

Raman 实验及其对称性

群表示论在光谱分析中的运用

林海轩

复旦大学物理学系

12 月 24 日

目录

1 引言

- Raman 效应简介
- 群表示论与 Raman 光谱分析
- 课题意义

2 实验原理与现象

- CCl_4 分子 Raman 光谱的扫描
- Stokes 散射与反 Stokes 散射

3 谱图与群论对称性分析

- CCl_4 分子对称性分析
- 振动模式与不可约表示的关系
- 使用定理分析 CCl_4 Raman 光谱
- Raman 活性的选择定则判据, 振动模式和不可约表示的对应

引言

目录

1 引言

- Raman 效应简介
- 群表示论与 Raman 光谱分析
- 课题意义

2 实验原理与现象

- CCl_4 分子 Raman 光谱的扫描
- Stokes 散射与反 Stokes 散射

3 谱图与群论对称性分析

- CCl_4 分子对称性分析
- 振动模式与不可约表示的关系
- 使用定理分析 CCl_4 Raman 光谱
- Raman 活性的选择定则判据, 振动模式和不可约表示的对应

Raman 效应简介



Figure 1: C. V. Raman
(1888-1970)

1928 年, 印度物理学家 C. V. Raman 在液体中首次观测到入射光频率发生位移的散射谱线^[1], 其因此获得 1930 年的 Nobel 物理学奖.

1934 年, Placzek 把极化率张量的一阶导数与散射强度、去偏振比联系起来, 首次给出了 Raman 选择定则的理论解释与定量强度公式^[2].

Raman 效应简介



Figure 1: C. V. Raman
(1888-1970)

1928 年, 印度物理学家 C. V. Raman 在液体中首次观测到入射光频率发生位移的散射谱线^[1], 其因此获得 1930 年的 Nobel 物理学奖.

1934 年, Placzek 把极化率张量的一阶导数与散射强度、去偏振比联系起来, 首次给出了 Raman 选择定则的理论解释与定量强度公式^[2].

目录

1 引言

- Raman 效应简介
- 群表示论与 Raman 光谱分析
- 课题意义

2 实验原理与现象

- CCl_4 分子 Raman 光谱的扫描
- Stokes 散射与反 Stokes 散射

3 谱图与群论对称性分析

- CCl_4 分子对称性分析
- 振动模式与不可约表示的关系
- 使用定理分析 CCl_4 Raman 光谱
- Raman 活性的选择定则判据, 振动模式和不可约表示的对应

群表示论与 Raman 光谱分析

今天, 群表示论被意识到是定量刻画对称性的优美数学语言, 被广泛用于理论与实验物理研究^[3-5].

在 Placzek 的理论中^[2], 分子的 Raman 光谱依赖于分子不等价振动模式的分解, 这种对不等价模式的刻画, 恰好源自于分子的对称性 – 分子点群 – 故而使用群表示理论研究十分合适.

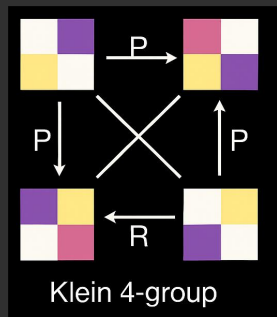


Figure 2: 群论刻画对称性示意图

群表示论与 Raman 光谱分析

今天, 群表示论被意识到是定量刻画对称性的优美数学语言, 被广泛用于理论与实验物理研究^[3-5].

在 Placzek 的理论中^[2], 分子的 Raman 光谱依赖依赖于分子不等价振动模式的分解, 这种对不等价模式的刻画, 恰好源自于分子的对称性 – 分子点群 – 故而使用群表示理论研究十分合适.

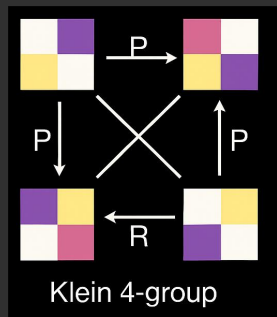


Figure 2: 群论刻画对称性示意图

本次汇报, 聚焦于如何论述如何用群表示论语言, 分析分子的 Raman 活性和相应的振动模式.

目录

1 引言

- Raman 效应简介
- 群表示论与 Raman 光谱分析
- 课题意义

2 实验原理与现象

- CCl_4 分子 Raman 光谱的扫描
- Stokes 散射与反 Stokes 散射

3 谱图与群论对称性分析

- CCl_4 分子对称性分析
- 振动模式与不可约表示的关系
- 使用定理分析 CCl_4 Raman 光谱
- Raman 活性的选择定则判据, 振动模式和不可约表示的对应

实验原理与现象

目录

1 引言

- Raman 效应简介
- 群表示论与 Raman 光谱分析
- 课题意义

2 实验原理与现象

- CCl₄ 分子 Raman 光谱的扫描
- Strokes 散射与反 Strokes 散射

3 谱图与群论对称性分析

- CCl₄ 分子对称性分析
- 振动模式与不可约表示的关系
- 使用定理分析 CCl₄ Raman 光谱
- Raman 活性的选择定则判据, 振动模式和不可约表示的对应

CCl₄ 分子 Raman 光谱的扫描

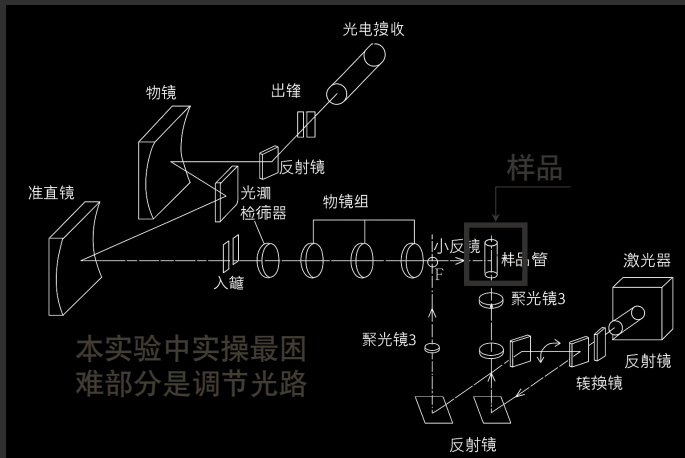
[返回 A₁](#)


Figure 3: Raman 实验装置示意图

CCl₄ 分子 Raman 光谱的扫描

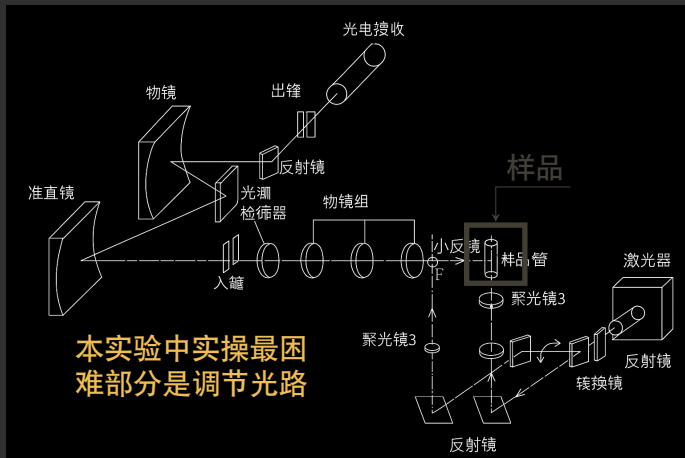
[返回 A₁](#)


Figure 3: Raman 实验装置示意图

CCl₄ 分子 Raman 光谱的扫描

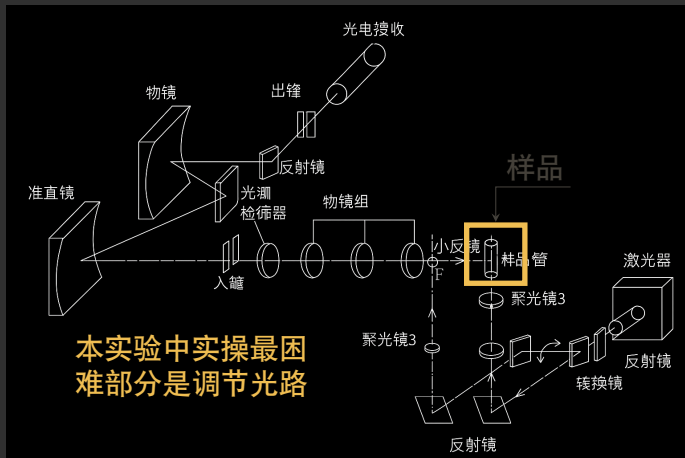
[返回 A₁](#)


Figure 3: Raman 实验装置示意图

CCl₄ 分子 Raman 光谱的扫描

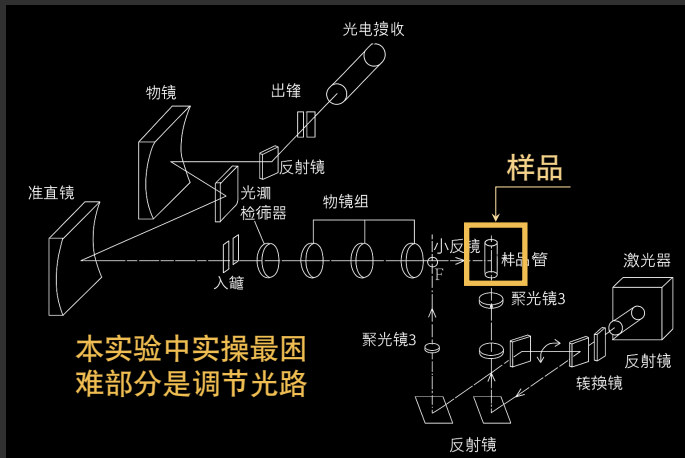
[返回 A₁](#)


Figure 3: Raman 实验装置示意图

实验中对 CCl₄ 样品扫描得到的谱图：

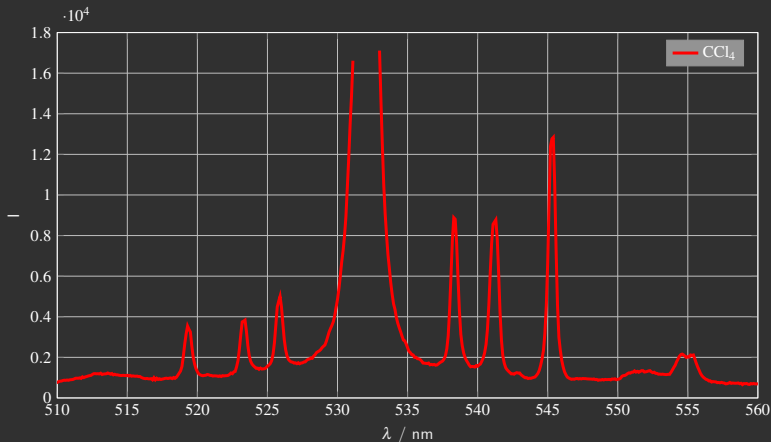


Figure 4: 实验中扫描得到的 CCl₄ 的 Raman 光谱图

目录

1 引言

- Raman 效应简介
- 群表示论与 Raman 光谱分析
- 课题意义

2 实验原理与现象

- CCl_4 分子 Raman 光谱的扫描
- Stokes 散射与反 Stokes 散射

3 谱图与群论对称性分析

- CCl_4 分子对称性分析
- 振动模式与不可约表示的关系
- 使用定理分析 CCl_4 Raman 光谱
- Raman 活性的选择定则判据, 振动模式和不可约表示的对应

Stokes 散射与反 Stokes 散射

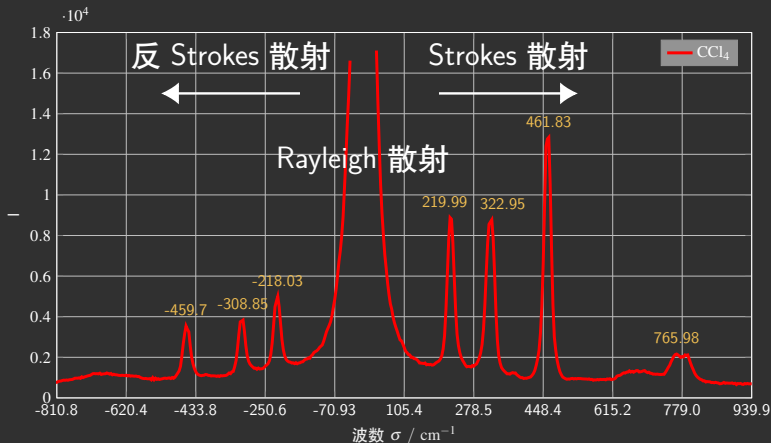


Figure 5: 保持图 4 图形不变, 横轴换用 Raman 位移 $\sigma = \frac{1}{532 (\text{光源波长})} - \frac{1}{\lambda}$

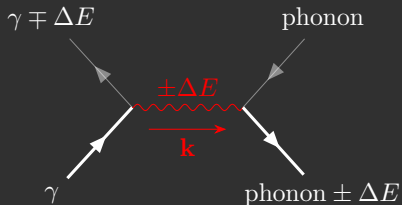
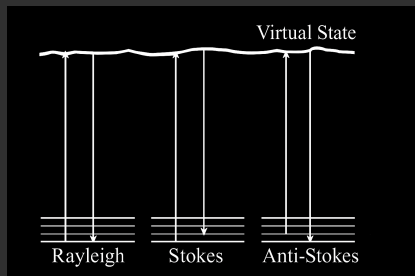


Figure 6: 左图: Raman 效应虚激发态; 右图: (反) Stokes 散射 Feynman 示意图

需要说明的是, 该过程的原理是声子共振跃迁而非电子. 因为振动, 多原子系统的电子能级会分裂为多个振动能级. 在电子基态上, 有很多振动能级 (声子基态, 声子激发态).

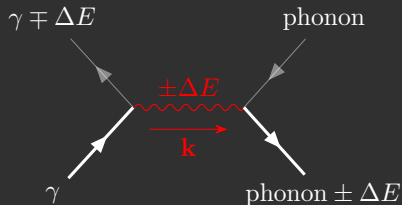
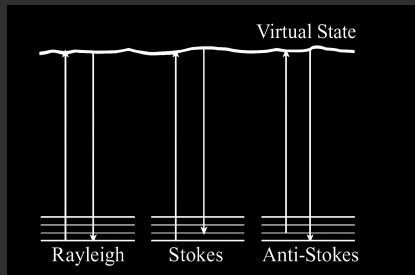


Figure 6: 左图: Raman 效应虚激发态; 右图: (反) Stokes 散射 Feynman 示意图

需要说明的是, 该过程的原理是声子共振跃迁而非电子. 因为振动, 多原子系统的电子能级会分裂为多个振动能级. 在电子基态上, 有很多振动能级 (声子基态, 声子激发态).

Raman 散射过程是一束光照在样品上. 由于光子本身是电磁场, 会诱导样品分子极化, 在 Placzek 的理论中, 我们把这样的极化描述成一个虚的吸收, 即电子从基态跃迁到虚激发态 (virtual state)^[2].

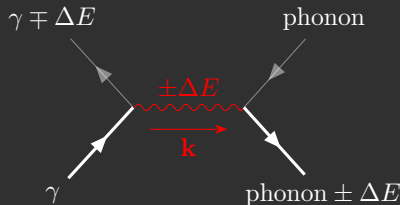
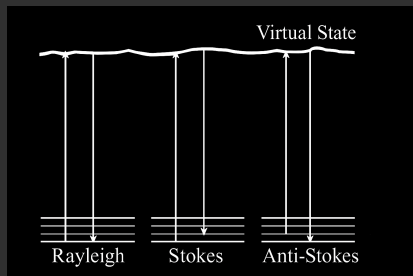
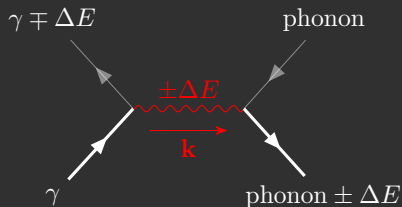
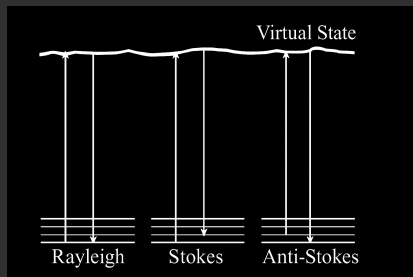


Figure 6: 左图: Raman 效应虚激发态; 右图: (反) Stokes 散射 Feynman 示意图

需要说明的是, 该过程的原理是声子共振跃迁而非电子. 因为振动, 多原子系统的电子能级会分裂为多个振动能级. 在电子基态上, 有很多振动能级 (声子基态, 声子激发态).

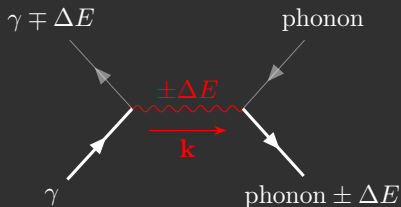
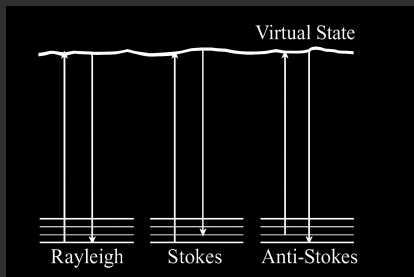
Raman 散射过程是一束光照在样品上. 由于光子本身是电磁场, 会诱导样品分子极化, 在 Placzek 的理论中, 我们把这样的极化描述成一个虚的吸收, 即电子从基态跃迁到虚激发态 (virtual state)^[2].



左图: Raman 效应虚激发态; 右图: (反) Stokes 散射 Feynman 示意图

对于非弹性散射:

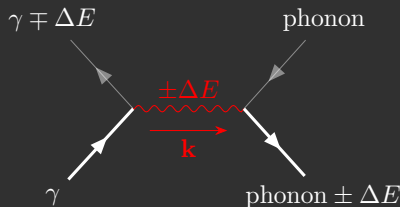
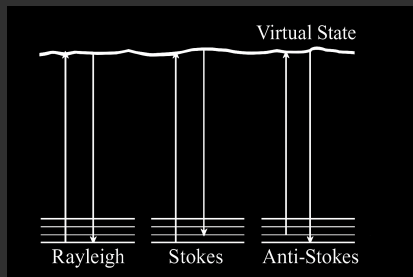
- Stokes: 初态为电子基态及声子基态, 散射时光子损失能量的过程对应的是回落到电子基态, 声子激发态, 光子能量给了声子;



左图: Raman 效应虚激发态; 右图: (反) Stokes 散射 Feynman 示意图

对于非弹性散射:

- Stokes: 初态为电子基态及声子基态, 散射时光子损失能量的过程对应的是回落到电子基态, 声子激发态, 光子能量给了声子;
- 反 Stokes: 初态为电子基态及声子激发态, 回落却是到电子基态, 声子基态, 声子的能量给了电子。



左图: Raman 效应虚激发态; 右图: (反) Stokes 散射 Feynman 示意图

对于非弹性散射:

- Stokes: 初态为电子基态及声子基态, 散射时光子损失能量的过程对应的是回落到电子基态, 声子激发态, 光子能量给了声子;
- 反 Stokes: 初态为电子基态及声子激发态, 回落却是到电子基态, 声子基态, 声子的能量给了电子。

谱图与群论对称性分析

目录

1 引言

- Raman 效应简介
- 群表示论与 Raman 光谱分析
- 课题意义

2 实验原理与现象

- CCl₄ 分子 Raman 光谱的扫描
- Stokes 散射与反 Stokes 散射

3 谱图与群论对称性分析

- CCl₄ 分子对称性分析
- 振动模式与不可约表示的关系
- 使用定理分析 CCl₄ Raman 光谱
- Raman 活性的选择定则判据, 振动模式和不可约表示的对应

CCl₄ 分子对称性分析

CCl₄ 分子中心碳原子为 sp^3 杂化, 分子构型为正四面体, 结构对称性用点群 T_d 描述¹.

我们可以利用轨道-稳定化子定理巧妙地求出其阶数:

$$T_d = |\text{Orb}(\text{Cl})| |\text{Fix}(\text{Cl})| = 24. \quad (1)$$

因为作用可迁, 所以 $|\text{Orb}(\text{Cl})| = \#\{\text{Cl}\}$, 而 $\text{Fix}(\text{Cl}) = \{1, i\} \cup \{1, i\} \otimes \{C_3, C_3^{-1}\}$ 共 6 个元素.

¹Schönflies 符号, T 代表 tetrahedron, d 代表 dihedral.

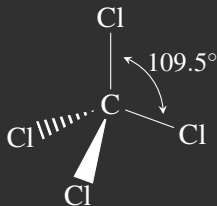


Figure 7: CCl₄ 分子结构式

CCl₄ 分子对称性分析

CCl₄ 分子中心碳原子为 sp^3 杂化, 分子构型为正四面体, 结构对称性用点群 T_d 描述¹.

我们可以利用轨道-稳定化子定理巧妙地求出其阶数:

$$T_d = |\text{Orb}(\text{Cl})| |\text{Fix}(\text{Cl})| = 24. \quad (1)$$

因为作用可迁, 所以 $|\text{Orb}(\text{Cl})| = \#\{\text{Cl}\}$, 而 $\text{Fix}(\text{Cl}) = \{1, i\} \cup \{1, i\} \otimes \{C_3, C_3^{-1}\}$ 共 6 个元素.

¹Schönflies 符号, T 代表 tetrahedron, d 代表 dihedral.

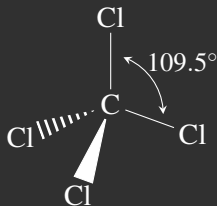


Figure 7: CCl₄ 分子结构式

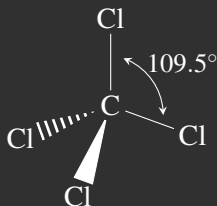
从而, 根据 **Burnside 定理**, 24 维的群代数在其自身上的左正则表示蕴含所有不可约表示, 且不可约表示 Γ_i 的简并度恰为 $\dim \Gamma_i$,

$$\mathbb{C}[T_d] \simeq \bigotimes_i (\dim \Gamma_i) \Gamma_i. \quad (2)$$

等式两边同时取模, 整数分解

$$24 = 1^2 + 1^2 + 2^2 + 3^2 + 3^2 \quad (3)$$

表明, T_d 共有 5 中不等价不可约表示 (其中一种为平凡表示).



CCl₄ 分子结构式

根据特征标正交完备定理, 我们容易求出 T_d 群的特征标表:

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$	linear functions	quadratic functions
A_1	+1	+1	+1	+1	+1	—	$x^2 + y^2 + z^2$
A_2	+1	+1	+1	-1	-1	—	—
E	+2	-1	+2	0	0	—	$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
T_1	+3	0	-1	+1	-1	(R_x, R_y, R_z)	—
T_2	+3	0	-1	-1	+1	(x, y, z)	(xy, xz, yz)

$\Gamma_{4Cl}^{a.s.}$	4	1	0	2	0	$\Rightarrow A_1 \oplus T_2$
-----------------------	---	---	---	---	---	------------------------------

Table 1: T_d 群特征标表.

[回到 \$\Gamma_{4H}^{a.s.}\$ 段落](#)

[回到 \$\Gamma_{trans}\$ 和 \$\Gamma_{rot}\$ 段落](#)

[回到 Raman 活性段落](#)

目录

1 引言

- Raman 效应简介
- 群表示论与 Raman 光谱分析
- 课题意义

2 实验原理与现象

- CCl_4 分子 Raman 光谱的扫描
- Stokes 散射与反 Stokes 散射

3 谱图与群论对称性分析

- CCl_4 分子对称性分析
- 振动模式与不可约表示的关系
- 使用定理分析 CCl_4 Raman 光谱
- Raman 活性的选择定则判据, 振动模式和不可约表示的对应

振动模式与不可约表示的关系

关于如何分析分子 Raman 活性及相应振动模式, 我们给出如下定理^[3]:

Theorem

定义如下线性空间:

- $V^{\text{a.s.}} = \text{span}\{X_i\}_{i=1}^N$ 是 $\mathbb{C}$ 上的线性空间, X_i 表示原子, N 表示分子中的原子总数;
- $V_{\text{vec}} = \{(x, y, z)\}$ 为位形矢量构成的线性空间;
- V_{trans} 为描述平移的矢量构成的空间;
- V_{rot} 为描述旋转的矢量构成的空间.

定义 $\Gamma^{\text{a.s.}}, \Gamma_{\text{vec}}, \Gamma_{\text{trans}}, \Gamma_{\text{rot}}$ 分别是分子点群在这些空间上的表示, 则分子振动的表示为

$$\Gamma_{\text{mol.vib.}} = (\Gamma^{\text{a.s.}} \otimes \Gamma_{\text{vec}}) \ominus \Gamma_{\text{trans}} \ominus \Gamma_{\text{rot}}. \quad (4)$$

振动模式与不可约表示的关系

关于如何分析分子 Raman 活性及相应振动模式, 我们给出如下定理^[3]:

Theorem

定义如下线性空间:

- $V^{\text{a.s.}} = \text{span}\{X_i\}_{i=1}^N$ 是 $\mathbb{C}$ 上的线性空间, X_i 表示原子, N 表示分子中的原子总数;
- $V_{\text{vec}} = \{(x, y, z)\}$ 为位形矢量构成的线性空间;
- V_{trans} 为描述平移的矢量构成的空间;
- V_{rot} 为描述旋转的矢量构成的空间.

定义 $\Gamma^{\text{a.s.}}, \Gamma_{\text{vec}}, \Gamma_{\text{trans}}, \Gamma_{\text{rot}}$ 分别是分子点群在这些空间上的表示, 则分子振动的表示为

$$\Gamma_{\text{mol.vib.}} = (\Gamma^{\text{a.s.}} \otimes \Gamma_{\text{vec}}) \ominus \Gamma_{\text{trans}} \ominus \Gamma_{\text{rot}}. \quad (4)$$

总自由度 ($3N$) - 整体平动 (3) - 整体转动 (3)

如何解读/证明这个定理？从维度的角度我们有

$$\Gamma_{\text{mol.vib.}} = \left(\Gamma_{\text{a.s.}} \otimes \Gamma_{\text{vec}} \right) \ominus \Gamma_{\text{trans}} \ominus \Gamma_{\text{rot}}. \quad (5)$$

$\dim = 3N - 6$

$\dim = N \times 3$

$\dim = 3$

$\dim = 3$

总自由度 ($3N$) - 整体平动 (3) - 整体转动 (3)

如何解读/证明这个定理？从维度的角度我们有

$$\Gamma_{\text{mol.vib.}} = \left(\Gamma_{\text{a.s.}} \otimes \Gamma_{\text{vec}} \right) \ominus \Gamma_{\text{trans}} \ominus \Gamma_{\text{rot}}. \quad (5)$$

Diagram illustrating the dimensions of the irreducible representations in the equation:

- $\Gamma_{\text{mol.vib.}}$ has dimension $\dim = 3N - 6$.
- $\Gamma_{\text{a.s.}}$ and Γ_{vec} together have dimension $\dim = N \times 3$.
- Γ_{trans} has dimension $\dim = 3$.
- Γ_{rot} has dimension $\dim = 3$.

如何从代数的角度理解? 设 Γ_{3N} 是在所有原子完全自由的位形空间上的表示, 那么要证明 $\Gamma_{3N} \simeq \Gamma^{\text{a.s.}} \otimes \Gamma_{\text{vec}}$, 即证明 $V_{3N} \simeq V^{\text{a.s.}} \otimes V_{\text{vec}}$. 用交换图表示就是:

$$\begin{array}{ccccc}
 \Gamma_{3N} & \blacksquare & \Gamma^{\text{a.s.}} & \blacksquare & \Gamma_{\text{vec}} \\
 \uparrow & & \uparrow & & \uparrow \\
 V_{3N} & \blacksquare & V^{\text{a.s.}} & \blacksquare & V_{\text{vec}}
 \end{array}$$

因为对任何一个原子 X_i 的任意一个坐标 μ , $i = 1, \dots, N$, $\mu = x, y, z$, 总是有

$$|X_i \mu\rangle = |X_i\rangle \otimes |\mu\rangle, \quad (6)$$

后两者恰好分别是 $V^{\text{a.s.}}$ 与 V_{vec} 的基, 得证. 此为原创性证明.

如何从代数的角度理解? 设 Γ_{3N} 是在所有原子完全自由的位形空间上的表示, 那么要证明 $\Gamma_{3N} \simeq \Gamma^{\text{a.s.}} \otimes \Gamma_{\text{vec}}$, 即证明 $V_{3N} \simeq V^{\text{a.s.}} \otimes V_{\text{vec}}$. 用交换图表示就是:

$$\begin{array}{ccccc}
 \Gamma_{3N} & \blacksquare & \Gamma^{\text{a.s.}} & \blacksquare & \Gamma_{\text{vec}} \\
 \uparrow & & \uparrow & & \uparrow \\
 V_{3N} & \blacksquare & V^{\text{a.s.}} & \blacksquare & V_{\text{vec}}
 \end{array}$$

因为对任何一个原子 X_i 的任意一个坐标 μ , $i = 1, \dots, N$, $\mu = x, y, z$, 总是有

$$|X_i \mu\rangle = |X_i\rangle \otimes |\mu\rangle, \quad (6)$$

后两者恰好分别是 $V^{\text{a.s.}}$ 与 V_{vec} 的基, 得证. 此为原创性证明.

目录

1 引言

- Raman 效应简介
- 群表示论与 Raman 光谱分析
- 课题意义

2 实验原理与现象

- CCl_4 分子 Raman 光谱的扫描
- Stokes 散射与反 Stokes 散射

3 谱图与群论对称性分析

- CCl_4 分子对称性分析
- 振动模式与不可约表示的关系
- 使用定理分析 CCl_4 Raman 光谱
- Raman 活性的选择定则判据, 振动模式和不可约表示的对应

使用定理分析 CCl_4 Raman 光谱

我们先求出 $\Gamma^{\text{a.s.}}$, 因为分子点群对原子的对称置换作用只在化学环境等价的原子间进行, 即存在如下分解:

$$\underbrace{\text{span} \left\{ \begin{array}{c} \text{Cl} \\ | \\ \text{C} \\ / \backslash \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{array} \right\}}_{\Gamma^{\text{a.s.}}} \simeq \underbrace{\text{span} \left\{ \begin{array}{c} \text{Cl} \\ | \\ \text{C} \\ / \backslash \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{array} \right\}}_{\Gamma_{4\text{Cl}}^{\text{a.s.}}} \oplus \underbrace{\text{span} \left\{ \text{C} \right\}}_{\Gamma_{\text{C}}^{\text{a.s.}}}$$

那么碳原子对应的线性空间是一维的, 所以必定承载平凡表示:

$$\Gamma_{\text{C}}^{\text{a.s.}} \simeq A_1. \quad (7)$$

使用定理分析 CCl_4 Raman 光谱

我们先求出 $\Gamma^{\text{a.s.}}$, 因为分子点群对原子的对称置换作用只在化学环境等价的原子间进行, 即存在如下分解:

$$\underbrace{\text{span} \left\{ \begin{array}{c} \text{Cl} \\ | \\ \text{C} \\ / \backslash \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{array} \right\}}_{\Gamma^{\text{a.s.}}} \simeq \underbrace{\text{span} \left\{ \begin{array}{c} \text{Cl} \\ | \\ \text{C} \\ / \backslash \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{array} \right\}}_{\Gamma_{4\text{Cl}}^{\text{a.s.}}} \oplus \underbrace{\text{span} \left\{ \text{C} \right\}}_{\Gamma_{\text{C}}^{\text{a.s.}}}$$

那么碳原子对应的线性空间是一维的, 所以必定承载平凡表示:

$$\boxed{\Gamma_{\text{C}}^{\text{a.s.}} \simeq A_1.} \quad (7)$$

下面我们计算 $\Gamma_{4\text{Cl}}^{\text{a.s.}}$. 我们考虑四个氯原子在保持构型下的表示. 任意置换两个氯原子系统不变, 从而

$$T_d \simeq S_4 \quad (4\text{阶置换群}).$$

S_4 的生成元为 (12) 和 (1234) , 矩阵表示为

$$\begin{pmatrix} & 1 & & \\ 1 & & & \\ & & 1 & \\ & & & 1 \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} & & & 1 \\ 1 & & & \\ & 1 & & \\ & & 1 & \end{pmatrix}.$$

据此可以算出 T_d 每一个共轭类在四个氯原子的线性空间中的特征标. 依据特征标的正交完备性定理, 我们可以查表计算 $\Gamma_{4\text{Cl}}^{\text{a.s.}}$ 的直和分解.

T_d 群特征标表

下面我们计算 $\Gamma_{4\text{Cl}}^{\text{a.s.}}$. 我们考虑四个氯原子在保持构型下的表示. 任意置换两个氯原子系统不变, 从而

$$T_d \simeq S_4 \quad (4\text{阶置换群}).$$

S_4 的生成元为 (12) 和 (1234), 矩阵表示为

$$\begin{pmatrix} & 1 & & \\ 1 & & & \\ & & 1 & \\ & & & 1 \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} & & & 1 \\ 1 & & & \\ & 1 & & \\ & & 1 & \end{pmatrix}.$$

据此可以算出 T_d 每一个共轭类在四个氯原子的线性空间中的特征标. 依据特征标的正交完备性定理, 我们可以查表计算 $\Gamma_{4\text{Cl}}^{\text{a.s.}}$ 的直和分解.

T_d 群特征标表

$$\Gamma_{4\text{Cl}}^{\text{a.s.}} \simeq A_1 \oplus T_2. \quad (8)$$

下面我们计算 $\Gamma_{4\text{Cl}}^{\text{a.s.}}$. 我们考虑四个氯原子在保持构型下的表示. 任意置换两个氯原子系统不变, 从而

$$T_d \simeq S_4 \quad (4\text{阶置换群}).$$

S_4 的生成元为 (12) 和 (1234), 矩阵表示为

$$\begin{pmatrix} & 1 & & \\ 1 & & & \\ & & 1 & \\ & & & 1 \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} & & & 1 \\ 1 & & & \\ & 1 & & \\ & & 1 & \end{pmatrix}.$$

据此可以算出 T_d 每一个共轭类在四个氯原子的线性空间中的特征标. 依据特征标的正交完备性定理, 我们可以查表计算 $\Gamma_{4\text{Cl}}^{\text{a.s.}}$ 的直和分解.

T_d 群特征标表

$$\boxed{\Gamma_{4\text{Cl}}^{\text{a.s.}} \simeq A_1 \oplus T_2.} \quad (8)$$

根据前三页的内容我们知道了:

$$\Gamma^{\text{a.s.}} \simeq \Gamma_{4\text{Cl}}^{\text{a.s.}} \oplus \Gamma_{\text{C}}^{\text{a.s.}} \simeq (A_1 \oplus T_2) \oplus A_1 \simeq 2A_1 \oplus T_2$$

为了 Γ_{trans} 和 Γ_{rot} , 我们利用不可约表示的对称化基函数. T_d 群特征标表

根据前三页的内容我们知道了:

$$\Gamma^{\text{a.s.}} \simeq \Gamma_{4\text{Cl}}^{\text{a.s.}} \oplus \Gamma_{\text{C}}^{\text{a.s.}} \simeq (A_1 \oplus T_2) \oplus A_1 \simeq 2A_1 \oplus T_2$$

为了 Γ_{trans} 和 Γ_{rot} , 我们利用不可约表示的对称化基函数. T_d 群特征标表

Γ_{trans} 对称性等同 (x, y, z) , Γ_{rot} 对称性等同 (R_x, R_y, R_z) , 从而

$$\boxed{\Gamma_{\text{trans}} \simeq T_2}, \quad \boxed{\Gamma_{\text{rot}} \simeq T_1}. \quad (9)$$

根据前三页的内容我们知道了:

$$\Gamma^{\text{a.s.}} \simeq \Gamma_{4\text{Cl}}^{\text{a.s.}} \oplus \Gamma_{\text{C}}^{\text{a.s.}} \simeq (A_1 \oplus T_2) \oplus A_1 \simeq 2A_1 \oplus T_2$$

为了 Γ_{trans} 和 Γ_{rot} , 我们利用不可约表示的对称化基函数. T_d 群特征标表

Γ_{trans} 对称性等同 (x, y, z) , Γ_{rot} 对称性等同 (R_x, R_y, R_z) , 从而

$$\boxed{\Gamma_{\text{trans}} \simeq T_2}, \quad \boxed{\Gamma_{\text{rot}} \simeq T_1}. \quad (9)$$

最后利用计算分子振动表示的定理, 我们有

$$\begin{aligned} \Gamma_{\text{mol.vib.}} &= (\Gamma^{\text{a.s.}} \otimes \Gamma_{\text{vec}}) \ominus \Gamma_{\text{trans}} \ominus \Gamma_{\text{rot}} \\ &= [(2A_1 \oplus T_2) \otimes T_2] \ominus T_2 \ominus T_1 \\ &= 2 \underbrace{T_2}_{A_1 \otimes T_2} \oplus \underbrace{T_1 \oplus T_2 \oplus E \oplus A_1}_{T_2 \otimes T_2} \ominus T_2 \ominus T_1 \\ &= A_1 \oplus E \oplus 2T_2. \end{aligned}$$

根据前三页的内容我们知道了:

$$\Gamma^{\text{a.s.}} \simeq \Gamma_{4\text{Cl}}^{\text{a.s.}} \oplus \Gamma_{\text{C}}^{\text{a.s.}} \simeq (A_1 \oplus T_2) \oplus A_1 \simeq 2A_1 \oplus T_2$$

为了 Γ_{trans} 和 Γ_{rot} , 我们利用不可约表示的对称化基函数. T_d 群特征标表

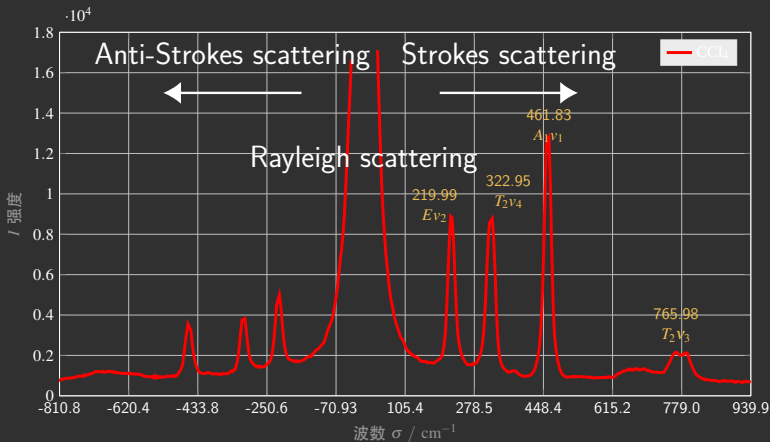
Γ_{trans} 对称性等同 (x, y, z) , Γ_{rot} 对称性等同 (R_x, R_y, R_z) , 从而

$$\boxed{\Gamma_{\text{trans}} \simeq T_2}, \quad \boxed{\Gamma_{\text{rot}} \simeq T_1}. \quad (9)$$

最后利用计算分子振动表示的定理, 我们有

$$\begin{aligned} \Gamma_{\text{mol.vib.}} &= (\Gamma^{\text{a.s.}} \otimes \Gamma_{\text{vec}}) \ominus \Gamma_{\text{trans}} \ominus \Gamma_{\text{rot}} \\ &= [(2A_1 \oplus T_2) \otimes T_2] \ominus T_2 \ominus T_1 \\ &= 2 \underbrace{T_2}_{A_1 \otimes T_2} \oplus \underbrace{T_1 \oplus T_2 \oplus E \oplus A_1}_{T_2 \otimes T_2} \ominus T_2 \ominus T_1 \\ &= A_1 \oplus E \oplus 2T_2. \end{aligned}$$

ν_i , $i = 1, 2, 3, 4$ 代表四种不等价不可约的振动模式, 其中两种的不可约表示恰好一样为 T_2 .



ν_3 模式为反对称弯曲, 力常数大, 所以 Raman 位移大. Fermi 共振使得 ν_3 发生分裂^[6].

目录

1 引言

- Raman 效应简介
- 群表示论与 Raman 光谱分析
- 课题意义

2 实验原理与现象

- CCl_4 分子 Raman 光谱的扫描
- Stokes 散射与反 Stokes 散射

3 谱图与群论对称性分析

- CCl_4 分子对称性分析
- 振动模式与不可约表示的关系
- 使用定理分析 CCl_4 Raman 光谱
- Raman 活性的选择定则判据, 振动模式和不可约表示的对应

Raman 活性的选择定则判据, 振动模式和不可约表示的对应

我们计算出的所有可能的分子振动的不可约表示, 并不一定全部具有 Raman 活性. 根据 Placzek [2] 的理论, 跃迁矩阵元为

$$\left\langle \psi' \left| \left[-\frac{|\Delta \vec{\alpha}|}{2} \cos(\omega \pm \omega_v)t \right] \mathbf{E}_i \cdot \mathbf{E}_s \right| \psi \right\rangle, \quad (10)$$

$\Delta \vec{\alpha}$ 是 Raman 极化率二阶张量的微变, 变换性质是二次的, 与对称化基函数 $x^2, y^2, z^2, xy, yz, zx$ 相同, 所以前面解出来的不可约表示必须对称性相符符合. 查表验算. [Td 群特征标表](#)

Raman 活性的选择定则判据, 振动模式和不可约表示的对应

我们计算出的所有可能的分子振动的不可约表示, 并不一定全部具有 Raman 活性. 根据 Placzek [2] 的理论, 跃迁矩阵元为

$$\left\langle \psi' \left| \left[-\frac{|\Delta \vec{\alpha}|}{2} \cos(\omega \pm \omega_v) t \right] \mathbf{E}_i \cdot \mathbf{E}_s \right| \psi \right\rangle, \quad (10)$$

$\Delta \vec{\alpha}$ 是 Raman 极化率二阶张量的微变, 变换性质是二次的, 与对称化基函数 $x^2, y^2, z^2, xy, yz, zx$ 相同, 所以前面解出来的不可约表示必须对称性相符符合. 查表验算. T_d 群特征标表

对于 CCl_4 , 恰好 A_1, E, T_2 都具有二次对称性, 因此都具有 Raman 活性.

Raman 活性的选择定则判据, 振动模式和不可约表示的对应

我们计算出的所有可能的分子振动的不可约表示, 并不一定全部具有 Raman 活性. 根据 Placzek [2] 的理论, 跃迁矩阵元为

$$\left\langle \psi' \left| \left[-\frac{|\Delta \vec{\alpha}|}{2} \cos(\omega \pm \omega_v)t \right] \mathbf{E}_i \cdot \mathbf{E}_s \right| \psi \right\rangle, \quad (10)$$

$\Delta \vec{\alpha}$ 是 Raman 极化率二阶张量的微变, 变换性质是二次的, 与对称化基函数 $x^2, y^2, z^2, xy, yz, zx$ 相同, 所以前面解出来的不可约表示必须对称性相符符合. 查表验算. T_d 群特征标表

对于 CCl_4 , 恰好 A_1, E, T_2 都具有二次对称性, 因此都具有 Raman 活性.

关于每个峰对应哪个不等价简振模式.

在简正坐标中, Hamilton 量

$$H = \sum_{i=1}^N \left(\frac{p_i^2}{2m_i} + \frac{1}{2} m_i \omega_i q_i^2 \right) \quad (11)$$

是对角的, 由此解出简正模 $\{Q_i\}$. 为了求出某个 Q_i 所属的不可约表示, 令群元 g 作用之, 收集展开系数 D_{ji} 为矩阵,

$$g \cdot Q_i = \sum_j D_{ji} Q_j,$$

物理含义是, 变换后, 其如何用其他等价简正模表出, 然后计算特征标, 查表比对.

关于每个峰对应哪个不等价简振模式.

在简正坐标中, Hamilton 量

$$H = \sum_{i=1}^N \left(\frac{p_i^2}{2m_i} + \frac{1}{2} m_i \omega_i q_i^2 \right) \quad (11)$$

是对角的, 由此解出简正模 $\{Q_i\}$. 为了求出某个 Q_i 所属的不可约表示, 令群元 g 作用之, 收集展开系数 D_{ji} 为矩阵,

$$g \cdot Q_i = \sum_j D_{ji} Q_j,$$

物理含义是, 变换后, 其如何用其他等价简正模表出, 然后计算特征标, 查表比对.

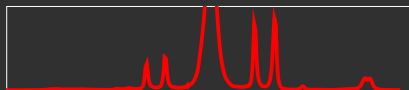
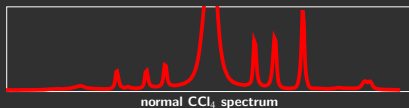
这个网站以动画的形式提供了 CH_4 分子所有简正模式及其所属表示:
www.chem.purdue.edu/jmol/vibs/ch4.html

这个网站提供了 Mathematica 编程动画演示: demonstrations.wolfram.com/InfraredAndRamanVibrationalSpectraOfMethane

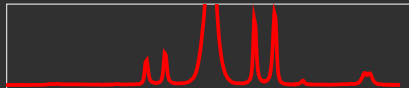
打开 Mathematica 演示

不足: 群表示论的缺陷是, 无法定量给出跃迁强度, 需要额外的理论计算.

A_1 峰的消失



Only add 1/2-slide, the parallel polarization scattering cross-section



The incident light's polarized parallel scattering cross-section, the outgoing light that only accepts the polarized perpendicular scattering cross-section

A_1 表示对应的 Stokes 和反 Stokes 峰消失.

与其为平凡表示有关.

返回实验装置图

参考文献

- [1] RAMAN C V, KRISHNAN K S. A New Type of Secondary Radiation [J/OL]. Nature, 1928, 121(3048): 501-502. DOI: 10.1038/121501c0.
- [2] PLACZEK G. Rayleigh-Streuung und Raman-Effekt[G]//MARX E. Handbuch der Radiologie: vol. VI: 2. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft, 1934: 209-374.
- [3] DRESSELHAUS M S, DRESSELHAUS G, JORIO A. Group Theory: Application to the Physics of Condensed Matter[M/OL]. Berlin, Heidelberg: Springer, 2008. DOI: 10.1007/978-3-540-32899-5.
- [4] ZEE A. Group Theory in a Nutshell for Physicists[M]. Princeton University Press, 2016.
- [5] HALL B C. Lie Groups, Lie Algebras, and Representations: An Elementary Introduction: vol. 222[M/OL]. 2nd. Springer, 2015. DOI: 10.1007/978-3-319-13467-3.

- [6] HOLLENBERG J L, CROSSWHITE H M. Fermi Resonance in the Raman Spectrum of Carbon Tetrachloride[J/OL]. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 1967, 23(2): 122-133. DOI: 10.1016/0022-2852(67)90018-9.

The End