

拉曼谱学

——峰强中的信息

(第二版)

吴国祯 著



科学出版社

拉曼谱学——峰强中的信息

(第二版)

吴国祯 著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书的核心思想是从拉曼峰强的角度,来理解拉曼谱图背后的物理、化学过程和图像。主要介绍作者所创立的从拉曼峰强求取键极化率的思路和方法。本书的内容都是建立在实验的基础上的,我们的工作将表面增强拉曼和分子晶体拉曼相变的工作提高到一个定量的层面。此外,还包括拉曼旋光、拉曼激发虚态及其弛豫过程中的电子结构信息。

本书适合物理、化学和谱学领域的理论和实验工作者、大学教师、研究生和高年级本科生阅读和参考。

图书在版编目(CIP)数据

拉曼谱学:峰强中的信息 / 吴国祯著. —2 版. —北京:科学出版社,2013

ISBN 978-7-03-036708-2

I. ①拉… II. ①吴… III. ①拉曼光谱-研究 IV. ①O433

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 028500 号

责任编辑:钱 俊 鲁永芳 / 责任校对:桂伟利

责任印制:钱玉芬 / 封面设计:东方人华

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

张立印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2007 年 4 月第 一 版 开本: B5 (720×1000)

2013 年 3 月第 二 版 印张: 20

2013 年 3 月第二次印刷 字数: 381 000

定价: 88.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

再版前言

五年来本书初版(2007年)受到读者的广泛欢迎,据知己销售告罄。本次再版除了更正上一版的一些错误外,主要是重写了第19章,增加了第20章、第21章的内容(初版的第18章和第20章)。

本书的中心思想是发掘拉曼峰强所蕴涵的物理图像和意义。所谓的峰强,一般即指拉曼谱图(在波数、频率域)中拉曼谱峰的面积。本书中的大多数章节所指的峰强,均为此意。然而,我们知道拉曼信号也可以表示为时间域上的函数,它和频率、波数域(通称为频谱域)上信号的关系是傅里叶变换,即时间域的峰强 $I_j(t)$ 和频谱域的峰强 $I'_j(\nu)$ (ν 是波数、频率)的关系为

$$\int I'_j(\nu) e^{i2\pi\nu t} d\nu = I_j(t)$$

因此,当 $t = 0$, 这个式子就约化为

$$\int I'_j(\nu) d\nu = I_j(t = 0)$$

因此,频谱域上的总峰强,即峰的面积,正是当 $t=0$ 时,时间域的峰强 $I_j(t=0)$ 。换句话说,我们将拉曼频谱域谱峰的面积作为谱峰的强度所求取到的物理参数,如键极化率,实际上是拉曼激发过程中,初始时的键极化率。有了这个概念后,我们自然会想到,可以运用傅里叶变换的方法,从实验所测得的频谱域上的拉曼谱图,求得时间域上的拉曼峰强,从而求得拉曼过程中不同时间的物理参数(如键极化率)。这样,我们不仅可以从频谱域上的总峰强,即峰的面积,求得拉曼过程初始时的键极化率,也可以求得不同时间上的键极化率。本次再版的第19章的核心内容就是采用这个方法,做了大量关于时间分辨的键极化率的工作。

我之所以会想到研究拉曼峰强这个课题,还在于受“表面增强拉曼谱峰峰强随吸附电极的不同电位而起变化”实验的现象所启发。我在20世纪80年代初期从事表面增强拉曼的工作时,就提出了这个课题。简单地说,问题就是,这个实验的现象——表面增强拉曼谱峰峰强随吸附电极的不同电位而起变化——背后的物理图像是什么? 因此,在相当长的时期里,我们的工作都集中在表面增强拉曼的领域,集中在求取有关的键极化率,从而了解这些体系的物理过程和图像。然而,那时我只有谱峰面积峰强的概念。

除了表面增强拉曼的领域,另一个容易联想到的领域就是相变,因为在相变过

程中,拉曼谱峰的消失、产生是突显的。所以,在 20 世纪 90 年代,我们也做了不少这个领域方面的工作(第 14~17 章)。另外与拉曼峰强有关的领域是旋光拉曼,即手性分子对于左、右圆偏振光具有不同的拉曼峰强。因此,在八九十年代我也做了该领域的尝试。这个工作的实验方面是不成功的,主要的原因是手性分子对于左、右圆偏振光的拉曼峰强的差别是非常小的,只有万分之一或更小,因此测量的难度可想而知(当然,还有其他的原因)。然而,我也因此熟悉了这个领域,特别是其关于机理和理论的方面。

关于从峰强求取键极化率的工作,在相当长的时间里,我并不曾想到这个方法对于一般单体的体系,如固体、液体的分子样品,也有其可观的发展内涵。我一直(先入为主)以为拉曼初始时的键极化率(就是从频谱域上的总峰强,即峰的面积,求得的键极化率)会和分子(电子基态)键上的电荷密度成正比。这个想法看起来合乎逻辑,因为键上的电荷密度越大,求得的键极化率也会越大,但后来被证明是错误的。这个突破源自对 2-氨基吡啶的键极化率的求取(第 19.1 节)。图 19.2 是在 514.5 nm 和 632.8 nm 激发下的(初始时)键极化率,以及用量子理论方法所求得基态时的键电荷密度。其中,最为突显的是,不论在 514.5 nm 还是 632.8 nm 激发下的 C3—N7 键极化率为最大。然而,理论方法所求得基态时的 C3—N7 键电荷密度却是最小的(原子的编号见图 19.1)。

这个事例确切无疑地说明,拉曼峰强所包含的信息和基态时的电荷信息有所不同。这就意味着拉曼峰强包含着和基态不同的,也就是拉曼激发态,以及其弛豫过程的各种信息。有了这个认识后,我们就知道,应该从拉曼的峰强着手,来研究拉曼的过程,这不仅对表面增强的工作,对普遍的拉曼领域也是如此。也就是说,从拉曼的峰强,可以了解有关拉曼的激发过程。可见,这个研究领域涉及拉曼的基础理论。

一般我们对分子、原子的本征态是熟悉的,微观的分子、原子的能级是不连续的。这些本征态类似于一个装着水的盆子中的驻波。然而,“本征态”的存在现象或说是量子化,不应该被理解为,当分子、原子和不足以将其从基态激发到其他的本征态能量的光子相遇时,即非共振拉曼时,分子、原子中的电子也不会受到扰动(这里,我们着重指非共振拉曼的事例)。这好比,我们将一个小石子扔进盆子中时,虽然不一定正好能形成驻波,然而水波受到扰动是必然的。拉曼现象正体现这个扰动的过程,并且通过电子和核耦合的作用,将这个电子受扰动的信息传播到拉曼谱峰中。整个拉曼过程,以及它的弛豫就是所谓的“拉曼激发虚态(Raman excited virtual state)”。因此,“拉曼激发虚态”固然不是一个本征态,但不能说它不是一个物理的过程(任何(非本征)态都可以表示为(完备的)本征态的线性组合。但这不应被理解为只有本征态才是物理的存在,而非本征的态就不是物理的存

在)。“拉曼激发虚态”的信息就隐藏在拉曼的峰强中。可见,我们是可以从拉曼的峰强中萃取得到拉曼激发态的电子结构信息,而这个电子的结构和基态是不同的,并且在拉曼过程中,电子的扰动还是相当突显的,是不可以被忽略的。

有了图 19.2 来自实验(峰强)的结果,以及上述的理解,我很快(在 2006 年初)写了一份研究“拉曼激发虚态”的申请书给国家自然科学基金。因为固然人们早有“拉曼激发虚态”的名词和说法,但是对于它的物理图像,从文献中可知,还是非常不明朗的,而我们采用拉曼峰强求取键极化率会是这个领域的一个有效的方法。申请结果,三位评审专家中,有两位持反对的意见,我把他们的理由也列在此,并附上我的点评。

第一位专家的反对意见是:“这个课题非常新颖和有趣,所涉及的问题是以前没有涉及的。申请者在该领域有着非常深厚的积累,并在自然科学基金的支持下取得了很多有重要意义的研究成果。但我对申请人所设研究目标的可行性有保留。从拉曼光谱的理论可知,拉曼散射峰的强度是与拉曼散射的初态、终态有关的,单从结构的角度看拉曼的强度信息中只有一半来自虚态的电子结构信息。从量子力学的观点来说,拉曼过程是经过所有激发中间态的总和。因此说,虚态是个经典的概念,它等同于所有激发中间本征态波函数的叠加。申请人所能得到的不过是激发中间态的平均值,对认识拉曼光谱的本质帮助不大。”

点评:这个反对的意见显示着一种从理论到理论,从概念到概念的思维方式,而不是从物理实验结果的角度来思考、认识新的观察!其实,不论经典还是量子的观点,物理的本质才是我们最终关心的。

第二位专家的反对意见是:“申请者认为拉曼过程中的激发态,虽然称为虚态,但确是一个电子的激发态,只不过它不是本征态而已。评审者认为‘虚态’是个假想态,而不是一个真实态。这只是一个便于理解的概念,如有利于和电子吸收光谱、共振拉曼光谱对比。从理论上,如果可以先定出虚态,并以此来研究拉曼光谱的性质,那是很有意义的。但从实验的强度出发研究虚态——假想态的电子结构,意义不大。”

点评:这个反对的意见显示着一种否认实验是第一性,理论、概念是第二性的观点,是从理论、概念的固有思维来“否定”实验的观察!

第三位专家的意见则持赞成的:“谱学方法,即利用各种光谱手段探测原子、分子中的电子结构和分子的空间结构、性质,已经成为现代化学中最为常用的工具。此项目拟通过拉曼谱峰强从实验上确定超极化率或键极化率,从而认识电子的激发态,特别是参与拉曼散射过程的虚电子态的性质,而且后者难以从其他方法得到。这是有学术价值的研究课题。申请者多年从事与本项目直接相关的研究工作,已经取得具有创新性的成果和前期积累,提出的整体研究方案确实可行,经费

预算合理。建议支持此项目。”

点评：这是说到点子上了。

我们毕竟生活在“世俗”的世界里，虽然第三位评审专家的意见是对路的，但是少数。而基金委的资助认定是以“票数”来确定的，因此，这个申请并未获得同意。好在隔年的申请就获得了资助。

拉曼现象从发现到现在已经有 80 多年了，有关的文章数以万（或数十万）计。很高兴，我和我的学生们从拉曼的峰强出发，另辟蹊径，把（非共振）拉曼的过程分析得相当清楚了，再版的第 19 章充分说明了这些成果。图 19.2 的工作是我的博士生王焕茹做的。有意思的是，当时让她做这个工作是为了（期待）核实从拉曼峰强求得的键极化率和量子理论方法所求得基态时的键电荷密度是否是一致的。结果，如前所述，就是不一致的。科学工作的新进展往往是在无意之间获得的，也往往是在否定之前主观固有的，不是来自实验的观察，是错误的思维、想法之后而产生的。这些没有经过实验验证的（错误）想法往往是在我们不经意之间形成的，它来自我们的固有成见。然而，它也往往披着所谓的理论外衣，而为我们所疏忽、所不知晓，让我们误以为是。这个经历让我深深体验到何谓科学的精神：实验是第一性，任何的主观思维（或说是理论框架、概念和言语）都必须以实验的结果为最终的判定。固然懊悔先前的“自以为是”，然而这个经历，对我而言也是弥足珍贵的，它让我深刻体验了何谓科学的精神。诚然，类似的经历，在科学的历史上也是无独有偶的。例如，弱相互作用也曾长期“被认为”是左右对称的，直到李政道、杨振宁指出这是没有实验的根据，而是人们主观的“认定”。后来的实验就说明了这个先前的认知是错误的。

图 19.2 的理解一旦破解，之后我们关于拉曼虚态的工作就顺势而为了。这样，接下来的博士生房超就不失时机地从事了这些工作，并且取得第 19 章的大部分结果，还重复了我们 20 年前的工作。不同的年代，不同研究生的工作，都显示结果的一致性，这使得我对我们的这个工作有着充分的信心。

我们的另一个有意义的结果是：拉曼初始时的键极化率固然和基态时的键电荷密度不同（不成比例），然而，拉曼过程结束时的键极化率确和基态时的键电荷密度趋于一致。换句话说，我们可以从拉曼峰强，通过求取弛豫后的键极化率“得到”基态时的键电荷密度的信息。这是以前从未被人们所提到过的，是我们首次的观察。本来，键电荷密度只是从波函数引申出来的概念，除了 X 光衍射确定结构的过程，所得到的晶体中的电荷分布多少反映了键电荷密度外，别的方法确实很难让我们得到键电荷密度。现在，我们知道拉曼的峰强就包含着键电荷密度这个信息。

键极化率的概念随着拉曼效应的发现，人们早就有了（如 20 世纪 40 年代 Wolkenstein 的工作）。然而，对其系统的研究，并且以其来理解拉曼激发虚态以

及拉曼的过程和机制,则是我们的工作成果。我希望读者能理解、认识到这些结果的意义。这也是本书的价值、特点所在。

再版所新加的第 20 章,为我们将拉曼峰强求取键极化率方法推广至拉曼旋光领域的成果。这部分的工作,很大程度上是和王培杰教授合作完成的。读者读了第 20 章后,可能会以为这个推广是必然的,然而,如果没有我们在 20 世纪八九十年代工作的积累,包括成功和失败的经验,则这个“推广”就不会是自然而然了。工作经验的积累是可贵的,但往往只有当事人才能真正体会到,所谓“如人饮水,冷暖自知”。我觉得有意义的是,八九十年代我们对表面增强拉曼键极化率的工作,经过几年的持平酝酿后,至 2005 年,因为对于拉曼虚态有了明确的认识,而有了大步的推进。如前所言,经过八九十年代对拉曼旋光工作的低潮,在 10 多年后,又得到“复苏”,而成为我们目前工作的前沿(第 20 章)。这当中,固然有运气,但更多的是我们的坚持。最后还要举的一个例子是,第 21 章的工作,特别是第 21.2 节中,求取 Δ_{cl} 符号的式子,我们在 1996 年时,就已经得到了(文章发表在 1998 年,见 Ma S, Wu G. Chin. Phys. Letters, 1998, 15: 753)。但是,那时我们还没有激发虚态电荷结构的明确概念,所以求得的 Δ_{cl} 符号和实验的对比,不是很理想。直到 10 多年后的最近(2011 年 7 月),我们对该公式中的净电荷加上了和虚态有关的键极化率的修正后,果然在 (+)-(R)-methyloxirane 的事例中,得到和实验测得的拉曼旋光谱一致的结果。特别重要的是,多年来,我们所求得的键极化率都是相对的,它们所对应的电荷到底是如何的呢? 这个对应关系,过去,我们一直都不清楚。现在,我们终于通过拉曼旋光谱的符号,确定了键极化率和电荷的大小对应关系,从而了解到分子中约 20% 的电子在拉曼的过程中受到激发或扰动,即有 20% 的电子参与了拉曼的过程。这是我这么多年来,在此领域工作的一个高峰。

一本著作的撰写,作者总倾向于按照结果的逻辑,加以叙述,然而,这样的表述不会是科研工作的原本过程。我在撰写这本著作的过程中,希望尽量把这些实际的、弥足珍贵的经历展现给读者,因为这些才是最本质的,对于读者而言,也才是最有意义的。然而,在每一章、每一节的书写过程中,我总是感到遗憾,不能完全地尽意。因此,借此再版前言,着重说明如上,以弥补这个缺憾。

最后感谢国家自然科学基金委员会 2008~2010 年以及 2012 年主任基金的资助。

吴国桢
清华大学物理系
2012 年 7 月

初 版 前 言

这本书是我近 20 年来,在拉曼谱学领域工作的总结。其中一个核心思想就是,从拉曼峰强的角度来理解拉曼谱图背后的物理、化学过程和图像。

20 世纪 80 年代初期,我接触到了表面增强拉曼的领域,这是一种很特别的表面现象。一些含氮的有机物,吸附在经过粗糙化的金银电极的表面后,它们的拉曼散射截面会增大上百万倍。而其拉曼峰强,包括各个谱峰的相对峰强也会随着电极表面电位的不同而变化。我当时有一个直截想法就是,谱峰强度变化的背后是什么样的一个物理、化学图像呢?经过一番思考后,我提出了从拉曼峰强求取吸附分子键极化率的方法。这个方法的主要思路是从一组拉曼峰,而不是某单个峰的强度去理解物理和化学的图像。从实际的分析手段而言,此方法的一个关键点是定峰强“相角”的问题(和从 X 射线衍射峰强、定相角以及定结构很类似)。如何从众多的可能组合中,确定唯一的一组解呢?以后的工作说明,这固然不是个很容易的问题,但也不是不可以克服和解决的。我当时的想法就是,符合逻辑的必然就是可解的,客观的物理实际总会让(要求,限制)我们得到最后的解答。以后,一系列的工作确实验证了这个想法。因为能从拉曼的峰强求得分子化学键的极化率,这就使我们能够清楚了解,在整个物理、化学的过程中,每个化学键的极化率的变化情形。而所谓的键极化率其实就是键上电子活动行为的一种表征。

这个工作的进展,增强了我从拉曼峰强理解光散射过程中物理和化学图像的想法和信心。于是想到相变也会是一个能够用此角度来理解的领域。在相变过程中,随着低温相结构的消失、高温相的产生,它们的拉曼谱峰也随之减弱和增强。以后的工作表明,拉曼峰强明确地体现着相变的临界性质。此种研究手段对于极稀微掺杂晶体的相变非常适合,而这一切的背后物理图像就是掺杂离子的共振模效应的自相似机理。

和这个思想相配合的就是拉曼的旋光性。它是指手性分子对于左右旋偏振光的散射强度会有不同,但是只有万分之一,或更小。我曾试图在此领域做出努力,但是由于各种因素的制约,在经过了近十年的努力后,我放弃了。实验方面固然没有成功,但理论上的思考也还是有些结果。这就是旋光拉曼的经典理论。

此外,我也曾就此思路探讨过过饱和溶液结构的课题。但是,没有深入下去。

最近,我也试图从键极化率和量子力学计算得到的键电子密度的对比,探讨拉曼激发虚态的电子结构信息。这个工作尚是初步的,但似乎显示出宽广的前景。

以上这些工作的结果,就汇成了这本书的主题——从拉曼的峰强来研究散射过程的物理、化学背景图像。经常有一些学生和同行问:为什么既做表面增强拉曼,又做晶体相变的拉曼工作。这本书或许可以解释我的思路 and 思想。

本书的前四章,主要介绍分子的核和电子运动、分子振动和电子波函数的对称性、拉曼散射和分子晶体的振动与群之相关。这些在另一本书中(《分子振动光谱学——原理和研究》)也有过叙述。在此,我做些删节,补上了一些要点,并增加了电子的部分。这些材料的加入,主要是考虑到作为一本书的完整性,其中的一些概念在以后各章所叙述的内容中,都是不可或缺的。其中的很多部分,相信不少读者都已经耳熟能详了。如果是这样,就尽管可以省略,不阅读它们。

第5章主要介绍我从拉曼峰强求取键极化率的思路和方法。以后几章(第6~13章)讨论到的课题,包括有电荷的转移、表面距离效应、 SCN^- 和其 Cr^{3+} 络合物的吸附态、紫晶的还原、非电荷转移效应、分子的内旋转、环境变化对构型的影响以及电荷转移的物理背景等。这些都是围绕着表面增强拉曼峰强的研究课题。

第14~17章,都是围绕着分子晶体及其掺杂体系相变过程中,拉曼峰强变化临界行为的研究。它们是,掺杂晶体相变拉曼峰强的临界行为、 $\text{NO}_3^- \nu_1$ 模拉曼峰强的临界行为和其热力学解释、临界指数的逾越现象以及掺杂离子的共振模及其标度性。其中的重点是极其稀微掺杂的临界效应会很灵敏地反映在峰强上。

第18章和第19章(即第二版的第21章和第18章)就是拉曼旋光的经典理论和过饱和溶液的结构。

第20章(即第二版的第19章)是关于从峰强以研究拉曼谱学的前景与展望。值得注意的是运用键极化率的方法可以将激发的“虚态”的电荷转移情况展现出来。这足以说明这个思路和方法的广阔前景。

和拉曼峰强紧密相联系的是,有关电子行为的表征,或说是核和电子运动的耦合。20世纪60年代初期,Albrecht 曾有过一个非常明确的拉曼理论。他的理论就牵涉核和电子相互作用的描述,本书搜集在附录A里,以备用。

本书章节基本上各自独立,读者可按兴趣任意挑选阅读。但是第14~17章的内容相互连贯,它们之间的逻辑性和推理性有很明确的关联,因此建议读者逐一阅读。

本书的内容都是建立在实验的基础上的。本书重点是在介绍如何从谱峰的强度着手分析数据,从而构建其背后的物理和化学图像。事实上,实验的原理固然是普适的,但具体的细节,每个实验室都不会是完全一样的。所以,在书中,对于实验细节过多地叙述,也是意义不大的。因此,本书对于实验的原理和要点,固然有所交代,至于具体细节,就不多着笔墨了。

从本书中读者们能体会到,我们的工作将表面增强拉曼和分子晶体拉曼相变

的工作提高到一个定量的层面。读者可以看到整个问题的讨论都是在数量和定量的层面上进行的。

应该说,谱学界的人都会同意,谱峰蕴涵着诸多值得人们去发掘的信息。但是在文献上对此均未给予足够的认识。其中的原因可能在于不容易找到一个合适和有效的工具和切入点。我希望此书的出版,能引起人们对此问题的重视,并相信从谱峰着手确实是值得的,而且这也是一个尚待努力的领域。一个可以立即想到,而在这本书的第20章中只简单触及的领域就是共振拉曼。自然,共振拉曼是一个很经典的课题。但是我相信,如果依照本书中所依循的思路,专注于峰强的观点,特别是键极化率的求取方法,很可能会从定量的层面得到过去人们所不曾认识和了解到的物理和化学的内涵。我希望在未来的岁月中,这个空白点能够被填满。

在这20多年的工作中,我和我的学生都有共同体会:虽然遇到困难,但只要是合乎逻辑、合乎物理思路的想法,总会找到一条解决问题的出路。确实,这是这些年来,我们分享的一个最宝贵的经历。这或许就是所谓的科学精神吧。学生们的工作也是整个成果的不可或缺的一部分。与此项工作有关的学生有20世纪80年代的田伯刚、俞基群、刘国海、黄毅、戚绩伟;90年代以后的钟发平、周勇、丁贤德、马树国、王焕茹、王培杰、刘照军、赵彦牧和房超等。令我欣慰的是他们在这个指导思想下的工作,都取得了令人满意的成果。

20多年来,国家自然科学基金对此项工作的资助,也是令人不能忘怀的。它们有:金属表面增强拉曼光谱学(1985~1987,2002~2004);拉曼旋光实验技术及分子手性结构研究(1988~1992);分子晶体及其掺杂体系临界拉曼峰强的研究(1997~1999)。感谢基金委对我们一直以来的支持。

本书的撰写,一部分完成于2005年5、6月我在香港浸会大学物理系非线性中心访问期间,在此也对该中心一并表示感谢。

吴国祯

清华大学物理系

2005年6月10日

目 录

再版前言

初版前言

第 1 章 分子的核和电子运动	1
1.1 简正振动模	1
1.2 简正坐标	3
1.3 一般坐标和简正振动分析	6
1.4 休克尔观点下的电子波函数	11
参考文献	14
第 2 章 分子振动和电子波函数的对称性	15
2.1 分子的对称性与群的定义	15
2.2 有关群的一些概念	17
2.3 点群	19
2.4 群的表示	20
2.5 特征值	21
2.6 特征表	21
2.7 可约表示的约化	23
2.8 基	23
2.9 不可约表示基的寻找	25
2.10 表示的直积	25
2.11 小结	25
2.12 以简正坐标为基的表示	26
2.13 以原子位移为基的表示的约化	27
2.14 分子振动的分析	28
2.15 对称坐标	29
2.16 简正振动波函数的对称性	31
2.17 电子波函数的对称性	33
2.18 选择定则	34
2.19 相关	36
参考文献	38

第3章 拉曼散射	39
3.1 光的散射	39
3.2 拉曼效应	42
3.3 选择定则	45
3.4 极化率	46
3.5 沃肯斯坦键极化率理论	47
3.6 共振拉曼效应	47
参考文献	48
第4章 分子晶体的振动与群之相关	49
4.1 分子晶体的振动	49
4.2 单胞群、位群、平移群	51
4.3 分子点群、位群及单胞群之相关及其物理意义	53
参考文献	56
第5章 键极化率的理论	57
5.1 引言	57
5.2 分子键极化率的计算	59
5.3 表面增强拉曼峰强	62
5.4 表面增强吸附分子键极化率的计算	64
参考文献	67
第6章 电荷的转移	68
6.1 吡嗪	68
6.1.1 引言	68
6.1.2 峰强的分析	68
6.2 哒嗪	71
6.2.1 引言	71
6.2.2 谱峰的观察	73
6.2.3 键极化率的求取	73
参考文献	75
第7章 表面距离效应	76
7.1 引言	76
7.2 实验	76
7.3 实验结果和观察	76
7.4 结语	80
参考文献	80

第 8 章 SCN^- 和其 Cr^{3+} 络合物的吸附态	81
8.1 引言	81
8.2 吸附在银表面的简正振动分析	81
8.3 键极化率	84
8.4 紫外的激发	86
8.5 简正振动分析	87
8.6 紫外条件下的键极化率	87
8.7 EHMO 的理解	88
8.8 金电极表面 514.5nm 的拉曼谱	89
8.9 Cr^{3+} 和 SCN^- 复合物在银电极上的拉曼增强谱峰	90
8.10 $\text{Cr}^{3+}/\text{SCN}^-/\text{Ag}$ 复合物的力常数	91
8.11 $\text{Cr}^{3+}/\text{SCN}^-/\text{Ag}$ 复合物的键极化率	92
8.12 结语	93
参考文献	94
第 9 章 紫晶的还原	95
9.1 引言	95
9.2 简正振动分析	96
9.3 键极化率的求取	97
9.4 推论	99
9.5 结语	100
参考文献	100
第 10 章 非电荷转移效应	101
10.1 引言	101
10.2 吡嗪在银电极上的键极化率	103
10.3 紫晶在银电极上的键极化率	104
10.4 金电极在 1.06 μm 激发下的键极化率	105
10.5 结语	106
参考文献	107
第 11 章 分子的内旋转	108
11.1 引言	108
11.2 谱峰的归属	108
11.3 银电极上的机理	109
11.4 金电极上的机理	111
11.5 结语	111

参考文献	111
第 12 章 环境变化对构型的影响	112
12.1 引言	112
12.2 谱峰的观察	114
12.3 键力常数	114
12.4 键极化率	115
12.5 吸附构型	115
12.6 EHMO 的理解	116
12.7 结语	116
12.8 溶液中的硫脲拉曼峰强分析	116
12.9 C—N 键极化率随浓度的变化	118
参考文献	119
第 13 章 电荷转移的物理背景	120
13.1 引言	120
13.2 EHMO 方法	120
参考文献	124
第 14 章 掺杂晶体相变拉曼峰强的临界行为	125
14.1 引言	125
14.2 KHF_2 和其氘代体系的相变	125
14.3 $\text{K}_{1-x}\text{Na}_x\text{HF}_2$ 体系	129
14.4 结语	133
参考文献	134
第 15 章 $\text{NO}_3^- \nu_1$ 模拉曼峰强的临界行为和其热力学解释	135
15.1 引言	135
15.2 临界指数的热力学分析	135
15.3 小结	139
15.4 分形的概念	139
15.5 氘代的例子	140
参考文献	145
第 16 章 临界指数的逾越现象	146
16.1 引言	146
16.2 掺杂对不同模式的 β, β' 的影响	151
16.3 K^+ 、 Na^+ 掺杂的比较	152
16.4 临界指数的逾越行为	153

16.5 结语	154
参考文献	155
第 17 章 掺杂离子的共振模及其标度性	156
17.1 引言	156
17.2 掺杂离子的特征间距 d_c 和其共振模	156
17.3 $\Delta\beta(\Delta\beta')$ 随 $d/M^{1/2}$ 的标度性	159
17.4 小结	161
17.5 NH_4NO_3 的负离子掺杂	161
17.6 正、负掺杂离子所在势场的比值	162
17.7 ν_1 模的标度性	162
参考文献	164
第 18 章 过饱和溶液的结构	165
18.1 引言	165
18.2 谱峰的观察	165
参考文献	167
第 19 章 关于拉曼激发虚态的电子结构	168
19.1 关于峰强在时间域的概念	168
19.2 关于拉曼激发虚态的电子结构	170
19.3 514.5 nm 激发下, 2-氨基吡啶、3-氨基吡啶拉曼激发虚态键极化率的弛豫过程	177
19.4 在 514.5 nm 和 632.8 nm 激发下, 2-氨基吡啶键极化率的不同	186
19.5 亚乙基硫脲分子键极化率的求取	188
19.6 亚乙基硫脲分子吸附在银电极表面的键极化率: 电荷转移和电磁增强机制	192
19.7 嘧啶在 632.8 nm 激发下的键极化率	199
19.8 甲基紫分子在 514.5 nm 激发下的键极化率	203
19.9 甲基紫分子在 514.5 nm 激发下, 在银电极表面吸附的键极化率	207
19.10 液态和吸附在银电极表面六氢吡啶的拉曼键极化率	212
19.11 吡啶液体和吸附在银表面的键极化率	218
19.12 哒嗪吸附在银电极表面的键极化率	224
参考文献	228
第 20 章 拉曼旋光下的键极化率	230
20.1 拉曼旋光下的键极化率	230

20.2	(+)-(R)-methyloxirane(环氧丙烷)的键极化率	232
20.3	(+)-(R)-methyloxirane 在 532 nm 激发下的键极化率和微分键极化率.....	238
20.4	L-alanine(L-丙氨酸)在 532 nm 激发下的键极化率和微分键极化率.....	241
20.5	(S)-phenylethylamine(苯乙胺)的键极化率和微分键极化率	245
20.6	反-2,3-环氧丁烷的键极化率和微分键极化率	251
20.7	关于高斯 G09W 计算结果的键极化率的分析	259
20.8	手性分子 2,3-丁二醇	265
20.9	蒽烯的非对称性.....	274
	参考文献.....	279
第 21 章	分子振动旋光的经典理论	280
21.1	引言.....	280
21.2	手性机制经典的理论.....	280
21.3	拉曼激发虚态的电荷分布.....	281
21.4	参与拉曼激发的电子数: methyloxirane 的事例	283
	参考文献.....	287
附录 A	Albrecht 理论	288
A.1	引言	288
A.2	拉曼极化率	288
A.3	非共振拉曼极化率	290
A.4	共振拉曼极化率	290
A.5	M ⁺ TCNQ ⁻ 的共振拉曼谱.....	291
	参考文献.....	293
附录 B	点群特征表	294