

分子光谱导论

郑一善 编著

上海科学技术出版社

1.8-15
0

分子光谱导论

郑一善 编著

上海科学技术出版社

內 容 提 要

本书内容包括分子光谱的基本概念,双原子分子的转动和振动,红外光谱的解释,电子态和电子跃迁,多原子分子的光谱,联合散射效应,群论对分子光谱与分子结构的应用等。

本书可作为综合大学及高等师范院校物理专业光学专门组“分子光谱”课程的教材。也可作为光谱分析工作者参考之用。

分 子 光 谱 导 论

郑一善 编著

上海科学技术出版社出版 (上海瑞金二路450号)
上海市书刊出版业营业许可证出093号

上海新华印刷厂印刷 新华书店上海发行所发行

开本 850×1168 1/32 印张 10 16/32 插页 5 排版字数 257,000
1963年12月第1版 1963年12月第1次印刷 印数 1—3,500

统一书号 13119·143 定价(十四) 1.95 元

90730

2688/60

序 言

紅外和联合散射光譜能深刻地反映分子内部所进行的各种物理过程以及分子結構方面的各种特征,因而分子的轉动、振动和电子光譜的研究,对于解决分子結構与化学分析中的各种問題极为有效。

近三十年来,人們对双原子分子光譜进行了系統的研究,在丰富而正确的实验基础上,已建立起一套完整可靠的理論。在多原子分子光譜方面,也有了一定的基础,但由于这种分子类型的繁复,目前所能进行的理論与实验工作仍然沒有止境。与多原子分子的电子态相关联的問題則更为复杂,近年来已成为光譜学家討論的中心。

分子光譜方面的外文书籍为数甚多,但中文著作則尙付缺如。本书系根据作者先前讲授分子光譜时所編的讲义經修改补充而成,主要内容系介绍分子光譜的基本概念、双原子及多原子分子的紅外光譜和电子态与电子跃迁等。

书中对联合散射光譜着重于介绍它与紅外光譜之間的关系,指出这两种光譜在分子光譜研究中能提供相互补充的知識,从而推动我們用理論方法去建立分子結構方面的学說。由于近年来联合散射效应的重心已逐渐向化学領域轉移,目前它在物理学方面似乎已沒有化学方面来得重要,因而在本书中所占篇幅亦較少。在另一方面,鉴于群論对分子光譜与分子結構的应用的重要性,它几乎已成为从事这种科学研究必不可少的工具,因而本书在这一方面的介绍占有一定的篇幅,冀能为讀者要求进一步深入理解做好准备。

討論分子光譜时一定会用到量子力学,为了适应一般讀者的

(2) 序 言

物理及数学基础,书中对一些简单的典型例子作了詳細的討論,而比較繁复的問題則仅介紹量子力学結論,指出其参考文献,由讀者自行钻研.

晚近,由于紅外光譜分析的迅速发展,紅外綫技术的应用已不仅限于科学技术方面,它将成为文化生活以及国防軍事中不可缺少的工具.有关这一方面的内容,近年来已陸續有专著报导,且限于本书篇幅,故未予介紹.

本书匆促写成,限于作者的学識水平,书中不无缺点、遺漏或錯誤之处,甚望讀者不吝指正,以便及时修改.

郑一善 1962年12月

目 录

序言

第一章 引言	1
1.1 原子和分子的能量	1
1.2 譜帶系的一般結構	6
1.3 譜帶的精細結構	9
1.4 紅外帶光譜	14
参考文献	18
第二章 双原子分子的轉动和振动 紅外光譜的解釋	19
一、用剛性轉子和綫諧振子解釋紅外光譜的主要特征	19
2.1 剛性平面轉子	19
2.2 轉軸自由的剛性轉子	29
2.3 双原子分子作为一个綫諧振子	47
二、紅外光譜的細節的解釋	59
2.4 双原子分子作为一个非諧振子	59
2.5 非剛性轉子	71
2.6 振动轉子	74
2.7 双原子分子作为对称陀螺	86
2.8 量子状态的热分布 轉动振动光譜中譜綫的強度	92
2.9 同位素效应	98
2.10 双原子分子波函数的对称性和它們对光譜的轉动結構所产生的影响	100
参考文献	118
第三章 电子态和电子跃迁	120
3.1 电子能量和分子的总能量	120
3.2 电子跃迁的振动結構	125
3.3 电子譜帶的轉动結構	128
3.4 电子譜帶中振动及轉动結構的強度分布	131
3.5 电子态和电子跃迁的細節	140
参考文献	155

〔 2 〕 目 录

第四章 多原子分子的光譜	156
4.1 概說	156
4.2 多原子分子的振动	158
4.3 綫形 XY_2 型分子的价力势函数	180
4.4 綫形 XY_2 型分子简并振动方式 ν_2 的振动角动量	183
4.5 綫形 XY_2 型分子作为非諧振子时的能量	184
4.6 綫形 XY_2 型分子的零級轉动能量	187
4.7 轉振相互作用对綫形分子的能級所产生的影响	189
4.8 轉振相互作用对綫形 XY_2 型分子的轉动能量所产生的效应	191
4.9 两个互成正交的振动方式間的相互作用	192
4.10 綫形 XY_2 型分子的全部轉动哈密頓函数	194
4.11 綫形分子的轉振光譜	195
4.12 多原子分子作为剛性轉子	202
参考文献	213
第五章 联合散射效应(喇曼效应)	215
5.1 概說	215
5.2 联合散射效应的經典理論	218
5.3 联合散射效应的量子理論	222
5.4 綫諧振子的联合散射光譜	224
5.5 剛性轉子的联合散射光譜	226
5.6 联合散射譜帶的轉动精細結構	229
5.7 CO_2 , OCS , NH_3 , H_2O 等分子的联合散射光譜	232
参考文献	236
第六章 群論对分子光譜与分子結構的应用	238
6.1 群及其基本特征	238
6.2 对称性及对称点群	245
6.3 描繪分子中原子位置的坐标系	262
6.4 对称运算对原子坐标所产生的影响	264
6.5 矩陣簡介	266
6.6 对平面 XY_3 型分子所作几何运算的矩陣表象	271
6.7 述的特征	277
6.8 物理量的类别	278
6.9 展开定理	279

6.10 在复盖运算的作用下物理观察量的迹.....	281
6.11 振动坐标的可约表象的迹.....	288
6.12 应用群論測定分子的某些物理性质的方法.....	290
6.13 应用群論測定分子的定性特性的例子.....	292
6.14 弯曲 XY_2 型或 H_2O 型分子的振动問題.....	295
参考文献.....	307
附录一 物理常数表.....	309
附录二 一些双原子分子的常数.....	311
习题.....	313
附图.....	327

第 一 章

引 言^Ⅲ

1.1 原子和分子的能量

要理解分子結構，我們必須先对較簡單的原子結構具备一定的基础知識。懂得了原子光譜的原理以后，分子光譜的理解也就比較容易。因而讀者在进修本課程之前应对原子光譜作必要的复习^[2]。

如果我們通过一具直視分光鏡去观察加入了一些盐类的本生灯焰或寻常的氙放电管所发射的光，那么我們將看到原子光譜所具有的特征，就是在黑暗的背景上有許多条明銳的亮譜綫出現。这里，每一条亮譜綫和一定的頻率 ν 相当，是由某一元素的原子中某一电子跃迁所造成。这些亮譜綫的来源，可由著名的玻尔頻率条件加以說明：

$$E' - E'' = h\nu$$

式中 E' 和 E'' 分別表示电子在跃迁前后的总能量。許多年以来，在原子光譜学的范疇里，我們已对每一个元素进行了分析工作，并且正确地記錄了电子激发所发射出来的每一个可能发生的頻率（这种工作从大体上讲来，現在几乎已抵于完成）。这些数据已經整理后表为数学公式，根据这些公式，我們导出了原子能級的概念。上式中的 E' 和 E'' 就是原子最外层的电子在跃迁前后所可能占有的能級。对于单电离、双电离和高度电离的原子来讲，也同

样地做了这种分析工作。根据所有的这些数据，我們几乎已能对全部化学元素确定出它們的结构图象。

如果用直視分光鏡去观察本生灯焰中的藍色錐形部分或在空气中燃燒的炭弧之間白熾蒸汽所发射的光，那么我們就会見到另一种类型不同的光譜。前者系由 C_2 分子所发射，通常称为斯篋 (J. W. Swan) 光譜；而后者来自 CN 分子，它使电弧两极間的蒸汽发射出紫色光。如果仔細地把本书后面附图 I 的斯篋光譜加以观察，我們可以發現許多带状或襞褶形的花样代替了明銳的綫条，这种花样称为光譜帶或譜帶，它就是分子光譜的特征。在附图 I 中还見到每一个光譜帶的强度在紅色光（或折射率比較小一些的光）一端——称为譜带头，非常明銳，但它們都向紫色光（或折射率比較大一些的光）一端逐漸衰减。簡單地說，光譜帶的强度向紫色一端递降——因而这种光譜帶也称为递降譜帶。其他分子的光譜帶强度也能向相反方向递降。有时，并无譜带头形成（其中原因随后才能理解），因而递降方向不甚显著。附图 I 的另一个特征也非常显著，就是譜帶分成許多个自然的群：与原子綫光譜不易識別的情形不同，其間明显地有一定的关系或規律。誠然，有时这些譜帶的規律性并不显著，只有當我們对带头頻率作恰当的数学分析后才能决定（参看附图 IV 及 V）。

分子光譜与原子光譜在外表上截然不同的原因何在，怎样解釋，这是我們要进一步加以說明的。正象一个原子那样，一个双原子分子也有电子云环绕着它。在这两种情况下，当束縛得最松的电子从一个可能的軌道跃迁到另一个可能的軌道时，都和輻射的发射或吸收相关联。然而，分子还有原子所沒有的两种能量：振动能量和轉动能量。对这两种能量进行分析时，我們必須引用量子論或量子力学。振动能量的变化經常和分子中的电子跃迁同时发生，要是分子所具有的振动能量减小，那么就与能量的发射相当；要是增大，那么就与能量的吸收相当。此外，所有的分子几乎都在

轉动。在气体分子中,正和不同的分子具有不同的綫速度分布相类似,同时也有不同的角速度分布存在,而且这两种分布都受温度的影响。和振动能量一样,轉动能量也是量子化的,因而与电子的和振动的跃迁发生的同时,轉动量子数也可能会发生变化,如果轉动量子数减小,这就是說有能量发射出来。相反地,如果它增大,便有能量被吸收。

所以,对于任何一个分子来讲,在任一瞬时,我們可以近似地写出它的总量子化能量如下:

$$E = E_{el} + E_v + E_r. \quad (1.1)$$

如果 E' 和 E'' 分别表示跃迁产生时較高和較低激发状态的能量,那么由于 $E' - E'' = h\nu$, 我們可写出

$$E' - E'' = (E'_{el} - E''_{el}) + (E'_v - E''_v) + (E'_r - E''_r),$$

而相应的頻率是

$$\nu = \nu_{el} + \nu_v + \nu_r. \quad (1.2)$$

这些項的数量級是 $\nu_{el} > \nu_v > \nu_r$ 。誠然,如果只是轉动能量发生变化,頻率 ν_r 是一个很小的数值,这样,分子所发射的輻射的頻率将位在远紅外区 [$400 \text{ 厘米}^{-1} (25.0\mu) \sim 16.7 \text{ 厘米}^{-1} (600\mu)$] ①。如果振动和轉动能量同时发生变化,那么頻率 $\nu_r + \nu_v$ 将增大到近紅外区 [也称为基本轉(动)-振(动)区, $4000 \text{ 厘米}^{-1} (2.5\mu) \sim 400 \text{ 厘米}^{-1} (25\mu)$] ②。如果,在这些变化的同时还有电子跃迁发生,那么 ν_{el} 的数值一般将升高到可見区或紫外区。

讓我們把这些基本原理引用到附图 I 上去說明这个典型的光譜帶是怎样形成的,这是一个电子的、振动的和轉动的变化同时发生的光譜。頻率 ν_{el} 称为譜帶系的“基綫”,虽則今后我們會見到它并不完全和任一特殊譜帶的“譜綫”或譜帶的“基綫”相符合,但它

① 作为光来测量的上限,現已展延到 $7 \text{ 厘米}^{-1} (1400\mu)$ 附近。

② 整个紅外区尚有极近紅外区 [也称为泛頻区, $13300 \text{ 厘米}^{-1} (0.75\mu) \sim 4000 \text{ 厘米}^{-1} (2.5\mu)$] 及微波区 [$16.7 \text{ 厘米}^{-1} (600\mu) \sim 10^{-2} \text{ 厘米}^{-1} (10^6\mu)$]。

与中央的强谱带(相当于 $v'=0$ 到 $v''=0$ 的跃迁)相接近. 我们在光谱图的下面画出了两群振动能级, 上面的一群与较高的电子激发态相联属, 下面的一群与较低电子激发态相联属. 每一群中各别的能级则各与分子所具有的不同的振动能量相当. 较高和较低电子态的振动量子数则分别用 v' 和 v'' 表出. 如果跃迁从较高电子态中的一个较高振动能级(与分子具有较大的振动能量相当)跃迁到较低电子态中的一个较低振动能级(与分子具有较小的振动能量相当), 那么方程(1.2)中的 ν_v 显然是正的, 因而所产生的辐射的频率 $\nu = \nu_{el} + \nu_v$ 将位在谱带系基线 ν_{el} 的高频率一端. 如果振动能量在较高电子态比较低电子态的为低, 那么 ν_v 将是负的, 而相应的辐射频率 $\nu = \nu_{el} + \nu_v$ 将位在 ν_{el} 的低频率一端. 这样, 用单独电子跃迁就能解释光谱中所出现的整个谱带列. 在不同的分子中, 这样产生的跃迁可以和许多可能的振动变化中的任一个相联属. 不同的谱带基线由可能的 ν_v 值所引起的谱线频率 $\nu = \nu_{el} + \nu_v = \nu_0$ 来决定, 因而每一谱带由两个振动量子数所确定: 较高电子态的 v' 和较低电子态的 v'' , 通常我们称它为 $(v' \rightarrow v'')$ 谱带, 或简称为 (v', v'') 谱带. 这个谱带系基线两旁所有谱带的综合, 则称为该谱带系的粗结构.

如果就是这么简单, 那末每一谱带将仅由一条单独的谱线所组成. 然而, 当我们仔细观察每一个单独的谱带时, 发现它们都是由一群复杂的细谱线所组成, 这些细谱线是由于分子转动能量的变化所造成的, 它们称为谱带系的精细结构. 这些细谱线群集于每一谱带基线的两侧. 它们不能从附图 I 那样的照相中圆满地进行分析, 因为摄取那样的照相时所用的摄谱仪的色散本领和分辨本领是不够大的. 然而附图 II [CO 的埃斯通 (A. J. Ångström) 系中的 (0, 3) 谱带, 位在 $\lambda 5610$ 处] 和附图 III [CN 的 (13, 13) 谱带, 位在 $\lambda 3991.11$ 处] 中的照相分别说明了一个单独谱带的精细结构, 这是詹金斯 (F. A. Jenkins) 用大型光栅摄谱仪摄到的. 用

了这种高色散和高分辨本领的仪器,我們知道,在小型仪器中譜帶之所以形成襞褶形,即光强在一端非常明銳而向另一端衰减的原因,完全是由于这些精細譜綫的特殊分布情况所造成。事实上,我們可以想象在附图 I 中的每一个振动能級上都叠置着一堆轉动能級,且每一个这样的能級各有一个轉动量子数和它相联属。由电子的和振动的变化所确定的一个特殊譜帶,一般也有一个轉动能量的变化与之相联属。如果在跃迁中轉动能量减小——即由較高的轉动能級跃迁到較低的轉动能級,那么相应的精細譜綫将位在譜帶基綫的高頻率一端,反之,如果能量增大,則位在低頻率一端。从方程(1.2)看来,这是很明显的。很僥幸的是轉动量子数不能随意变化,通常它只能变更一个单位——即 ± 1 。因而,象附图 III 中所示譜帶的精細結構就是由两系譜綫所組成的,它們各組成一个光譜支,并分別称为 *P* 光譜支和 *R* 光譜支。在附图 II 中所示譜帶的精細結構里則有另一第三光譜支存在,这个光譜支称为 *Q* 光譜支,它与轉动量子数不发生变化的情况相当(这里虽然轉动量子数不变,但由于分子大小的变化,轉动能量仍然有变化,否則这个光譜支將出現为一条单独的譜綫)。

象附图 I 那样的全部譜帶系,系由与一单独电子跃迁相联属的所有可能的振动的和轉动的能量变化所造成。在任何光的发射过程中,有千千万万个原子参予着,每一个可能的跃迁組合,将按照一定的統計規律得到一定的权重,而在原子光譜中,和这样的一個譜帶系相对应的却只有由电子跃迁所产生的一个单独的頻率。

通常我們用来表示原子及分子中能量变化的单位是波数或电子伏特。波数 $\left(\frac{1}{\lambda}\right)$ 是一厘米內的波長数,一般系用 ν 表示,頻率, $\tilde{\nu} = c\nu$, 的单位比它要大得多,但在实用上很不方便。如果采用波数作为能量的量度单位,那么能量,也就是相应的輻射能量子的能量,和頻率之間的关系是

$$E_{\text{光譜}} = hc\nu \text{ 厘米}^{-1}.$$

从这里我們得出

$$1 \text{ 个波数单位 (厘米}^{-1}\text{)} = 1.986 \times 10^{-16} \text{ 尔格.}$$

如果我們采用电子伏特作为能量的单位, 那么这就是指电子經由一定的电压 V 加速后所取得的能量, 而 ν (厘米 $^{-1}$) 和 V (伏特) 之間的关系由下式表出

$$h\nu = eV \times 10^8 / c.$$

这就是說, 1 电子伏特 = 8066 波数单位.

1.2 譜带系的一般結構

在我們研究譜带系的粗結構时, 如果把附图 I 中的斯簧譜带系仔細地分析一下, 将是一个很好的开端. 这幅照相是用中型重火石玻璃稜鏡摄譜仪所摄得的光譜的放大象. 这个著名的光譜是 O_2 分子所发射的, 它可从烛焰光、本生灯焰的藍色錐形部分、氫中燃燒的炭弧和碳氫化合物的放电中观察到. 如果在具有炭电极的放电管中充有压力为 20~30 毫米汞柱高的氫, 并不时引入少量的氫, 則将見到譜带特別明亮. 在附图 I 中所画的两条粗的能級代表无振动的 O_2 分子的电子能級(严格地讲, 它們含有剩余的 $\frac{1}{2}$ 量子的零点振动能量在內). 較低的能級, $v''=0$, 与分子中电子的基态相联; 較高的能級, $v'=0$, 表明分子的外电子处于激发状态. 我們已讲过, 每一电子态可与振动能量的各种量子能級相联属, 这些能級的一部分有如附图 I 中諸橫綫所示.

因譜带系中每一譜带具有两个振动量子数而与从一个振动能級过渡到另一振动能級时的跃迁 $v' \rightarrow v''$ 相当, 所以各譜带基綫的波数, 在經測定后可以排列在表 I.2.1^① 所示的表格中.

如果分子都是簡諧振子, 那么按照理論計算的結果, 振动量子数只能变化 ± 1 或 0. 事实上沒有一个分子能滿足这样的条件,

① 这个表称为德斯拉特表(Deslandres table).

因而有許多 $v' \sim v''$ 的數值出現。在表 I·2·1 中, 相鄰各行(橫的)的波數差與附圖 I 中相鄰的 v' 能級間的間隔相同, 而相鄰各列(豎的)的波數差則與該圖中相鄰的 v'' 能級間的間隔相同。

表 I·2·1 斯賓譜帶系基綫的波數

波數下括弧內的數字(1~10)表示相對強度(估計數字)的大小

$v' \backslash v''$	0	1	2	3	4	5	6
	(1618.21) (1594.87) (1571.53) (1548.19) (1524.85) (1501.51)						
0 (1754.07)	19393.9 (10)	17755.7 (7)	16160.8 (3)	14589.3			
1 (1715.37)	21127.9 (9)	19509.7 (6)	17914.0 (6)	16343.3 (4)	14795.1		
2 (1676.67)	22843.3 (2)	21225.1 (8)	19630.2 (1)	18058.7 (5)	16510.5 (3)	14985.7 (1)	
3 (1637.97)		22901.8 (4)	21306.9 (7)	19735.4 (4)	18187.2 (3)	16662.2 (1)	15160.8
4 (1599.27)			22944.9 (5)	21373.3 (4)	19825.1 (2)	18300.3 (2)	16798.8 (2)

如果我們能夠把譜帶波數象上表那樣完全列出來, 那麼我們就能找到用以表征全部譜帶的表式。在上述例子中, 以下的式子是一個很好的近似表式

$$\nu = 19373.9 + (1773.42v' - 19.35v'') - (1629.88v'' - 11.67v''')$$

我們在前文中已講過, 上式中的二次項是由于分子振動的非諧振性所引起的。如果 O_2 分子是一個真正的簡諧振子, 那麼只有三序譜帶存在, 這三個譜帶序各與 $v' - v'' = \pm 1, 0$ 相當, 而可用下式表出

$$\nu = 19373.9 + 1773.42v' - 1629.88v''.$$

在附圖 I 中, 和 v 的一個特殊變化值(即 $v' - v''$ 的一個特殊數值)相當的譜帶形成一個自然的譜帶群, 這些群在光譜學的術語中稱為“譜帶序”或簡稱為“序”(sequences)。從同一初能級出發的許多譜帶稱為 v'' -級譜帶列(v'' -progression), 而終止於同一能級的譜帶則稱為 v' -級譜帶列(v' -progression)。因而在附圖 I 中有星

号的譜帶形成了来自 $v'=0$ 的 v'' -級譜帶列;有三角号的譜帶形成了終止于 $v''=0$ 的 v' -級譜帶列,上述两群譜帶列分別由表 I·2·1 中的行与列表出,而“序”由对角綫表出.从譜帶系基綫沿行向右展开时我們見到波数逐漸减小;沿列向下展开时波数逐漸增大.从以上表征斯簧譜帶系的公式来看,这是必然的結果.通常我們可以找到这种类型的經驗公式

$$\nu_{v'v''} = \nu_{00} + (\omega'v' - \omega'x'v'^2) - (\omega''v'' - \omega''x''v''^2), \quad (1.3)$$

它在一定的正确程度上表出了大多数譜帶系中的譜帶.这里,式中 ω' 和 x' 表較高的——一起始的电子态的常数,而 ω'' 和 x'' 則表較低的——終了电子态的常数.

值得注意的是,当我们从譜帶系基綫向外展开时,譜綫强度一般都有下降的趨勢.虽則說这个趋向并不是永恒不变的,但在我們試图对新譜帶系給予它以恰当的振动量子数时,却常常是一个可以利用的特征.

象附图 I 那样的譜帶系,分析起来是很简单的(这就是說,对于这种譜帶系来讲,通常我們不难去排列出象表 I·2·1 那样的 $v' \sim v''$ 表来).但这并不是說分析所有的譜帶系都这样容易.有时不同的序并不各自展开,而往往会相互重迭.我們只要稍微回忆一下,就不难从方程(1.3)看出,如果 $\omega' - \omega''$ 比 ω' 或 ω'' 来得小,各序将不相互重迭而各自展开.在上述 C_2 分子的斯簧譜帶中, $1773.4 - 1629.9 = 143.5$ 与 1773.4 或 1629.9 相比是一个相当小的量,显然,它是滿足这个条件的.

如果把原子和分子的輻射作一对比,我們將見到原子光譜中的每一条譜綫和分子光譜中的一系列的精致譜帶相对应.当我们想起一个典型的原子由于各种电子跃迁会产生千百条光譜綫时,自然而然会联想到是否一个典型分子的光譜也含有千百个这样复杂而难于处理的譜帶系呢?很侥幸,事实上我們在分子中发现只有很少几个电子跃迁存在.即使以氮分子为例,它和氫分子一样,

电子跃迁比一般分子算是最多的，但我們所找得的光譜帶系也只有一、二十个或至多三、四十个而已。一般分子通常只有三、四个譜帶系。下面我們會了解到，这是因为电子跃迁往往产生很大的振动能量，使分子离解，結果把組成分子的原子完全扯开了。

1.3 譜帶的精細結構

即使在附图 I 中，也可以在离譜带头相当距离处看到精細結構所形成的痕迹。然而，一般地讲，当我们研究精細結構时，采用一架色散率大的光栅摄譜仪是必要的。例如附图 II 和附图 III 就是这种摄譜仪对两个很简单的譜帶所摄取的相片。具有附图 II 中所示精細結構的譜帶也在附图 IV 中表出，但后者系用玻璃稜鏡摄譜仪摄取的。把这两幅相片作一对比后，讀者可以看到两种仪器的分辨本领是截然不同的。

現在讓我們先用近似的定性方法来解釋精細結構是怎样形成的，这里只談一些基本原理，以后在第二章中还要詳細討論。附图 I 中的振动能級可以看做是属于非轉动分子的，实际上我們可以想象还各有一堆轉动能級与每一个这种能級相联属。为了使我們便于明了各种——电子的、振动的和轉动的——能級的相对大小起見，我們在图 1.3.1 中对一个特殊的譜帶系作出了这样的一个比例图。

当我们把分子的全部能量計入时，它的能态应被这些“精細”轉动能級之一所表征，而譜帶(v' , v'')的精細結構的形成，則可由較高的 v' 能态中的一个轉动能級跃迁到較低的 v'' 能态中的另一个轉动能級加以說明。每一轉动能級为一轉动量子数 J 所表征，这个量子数度分子所具有的角动量（单位为 $\frac{h}{2\pi}$ ）的数值。幸而，理論結果指出，对轉动能量的变化来讲，量子数 J 只能变化 ± 1 或沒有变化（以后将見到，在分子問題中，这种选择原理對我們所討論的許多量子数几乎都是适合的）。因此，一个簡單的譜帶可以有