

# 分子振动光谱学 原理与研究

吴国桢 编著

本书出版受华夏英才基金支持

清华大学出版社

# (京)新登字 158 号

## 内 容 提 要

本书概要、系统地介绍了分子振动光谱学的基础理论知识以及相关的研究性内容。

全书共分 15 章,从量子力学基础开始,系统介绍分子的转动、振动、点群、拉曼效应、分子对称、多光子现象以及高分辨率光谱学等。研究性的内容包括:表面增强拉曼效应、晶体振动、键极化率、振动模与李代数、旋光性和展望。基础理论的每章备有习题及解答以便于自学。对于在物质结构领域工作、学习的高等院校师生以及科研工作者均有参考价值。对于在光谱应用分析领域的工作者来说,本书对于提高其基础理论水平亦将很有裨益。

书 名: 分子振动光谱学 原理与研究

作 者: 吴国祯 编著

出版者: 清华大学出版社(北京清华大学学研大厦,邮编 100084)

<http://www.tup.tsinghua.edu.cn>

印刷者: 清华大学印刷厂

发行者: 新华书店总店北京发行所

开 本: 850×1168 1/32 印张: 8.125 字数: 203 千字

版 次: 2001 年 11 月第 1 版 2001 年 11 月第 1 次印刷

书 号: ISBN 7-302-04995-5/O·271

印 数: 0001~2000

定 价: 23.00 元

# 目 录

绪论	1
<b>第 1 章 量子力学基础</b>	<b>9</b>
1.1 量子状态与算符	9
1.2 不含时微扰论	14
1.3 含时微扰论	15
1.4 光的作用	16
1.5 爱因斯坦的光吸收和辐射理论	19
1.6 谱线的形状与宽度	20
参考文献	22
习题	23
<b>第 2 章 分子的转动</b>	<b>25</b>
2.1 概述	25
2.2 玻恩-奥本海默近似	26
2.3 刚体转子	28
2.4 谱线	31
2.5 对称性	32
2.6 简谐振子	33
2.7 分子振动-转动谱线	34
2.8 离心力效应	36
2.9 非简谐振动效应	37
2.10 多原子分子的转动光谱	38

---

参考文献 .....	40
习题 .....	41
<b>第 3 章 分子的振动 .....</b>	<b>43</b>
3.1 简正振动模 .....	43
3.2 简正坐标 .....	45
3.3 选择定则 .....	49
3.4 一般坐标 .....	50
3.5 共振现象 .....	54
3.6 具有若干旋转稳定点的分子 .....	55
3.7 分子内旋转运动 .....	56
3.8 官能团频率 .....	59
参考文献 .....	60
习题 .....	60
<b>第 4 章 分子键力常数的计算与 <math>\text{SCN}^-</math> 离子在电极   表面的吸附 .....</b>	<b>63</b>
4.1 引言 .....	63
4.2 $\text{SCN}^-$ 吸附在银电极表面的振动分析 .....	64
参考文献 .....	66
<b>第 5 章 点群的表示及其应用 .....</b>	<b>67</b>
5.1 分子的对称性与群的定义 .....	67
5.2 群的分类 .....	69
5.3 群的一些性质 .....	69
5.4 点群 .....	72
5.5 群的表示 .....	73
5.6 特征标 .....	74

---

5.7	特征表	74
5.8	可约表示的约化	76
5.9	基	77
5.10	以简正坐标为基的表示	78
5.11	以原子位移为基的表示的约化	80
5.12	分子振动的分析	81
5.13	不可约表示基的寻找	83
5.14	对称坐标	83
5.15	直积群	86
5.16	简正振动波函数的对称性	87
5.17	选择定则	92
5.18	相关	93
5.19	关于点群的说明	94
	参考文献	96
	习题	96
<b>第 6 章</b>	<b>分子晶体的振动与群之相关</b>	<b>98</b>
6.1	分子晶体的振动	98
6.2	单胞群、位群、平移群	102
6.3	分子点群、位群及单胞群之相关及其物理意义	105
	参考文献	110
<b>第 7 章</b>	<b>拉曼效应</b>	<b>111</b>
7.1	散射现象	111
7.2	拉曼效应	114
7.3	拉曼效应的量子观点	116
7.4	选择定则	118
7.5	极化率	121

---

7.6	沃尔克斯坦键极化率理论 .....	123
7.7	共振拉曼效应 .....	124
7.8	高次拉曼效应 .....	125
	参考文献 .....	126
	习题 .....	126
<b>第8章</b>	<b>振动态——电子态的耦合与拉曼效应</b> .....	<b>128</b>
8.1	引言 .....	128
8.2	拉曼极化率 .....	128
8.3	非共振拉曼极化率 .....	130
8.4	共振拉曼极化率 .....	131
8.5	$M^+TCNQ^-$ 的共振拉曼谱 .....	132
	参考文献 .....	135
<b>第9章</b>	<b>键极化率的计算</b> .....	<b>136</b>
9.1	引言 .....	136
9.2	分子键极化率的计算 .....	139
9.3	表面增强拉曼峰强 .....	141
9.4	表面增强吸附分子键极化率的计算 .....	142
	参考文献 .....	148
<b>第10章</b>	<b>分子的对称</b> .....	<b>149</b>
10.1	置换反演群 .....	149
10.2	分子的对称群、点群和转动群 .....	151
10.3	分子波函数的对称分类 .....	154
10.4	选择定则 .....	159
	参考文献 .....	161
	习题 .....	162

<b>第 11 章 局域模、简正模的李代数表示</b> .....	163
11.1 引言.....	163
11.2 局域模、简正模及其坐标 .....	164
11.3 振动的二次量子化表达形式.....	166
11.4 振动的李代数算符表达式.....	168
11.5 表示耦合作用的算符 $I_x, I_+^2 + I_-^2$ 的由来.....	171
11.6 振动的半经典表达式.....	172
11.7 半经典的 $I_x(\psi), \bar{I}_x(\bar{\psi})$ 轨迹 .....	173
11.8 结语.....	174
参考文献.....	175
<b>第 12 章 多光子光谱学</b> .....	176
12.1 多光子现象.....	176
12.2 费恩曼图.....	177
12.3 双光子效应和偶极矩近似.....	179
12.4 瑞利散射.....	180
12.5 布里渊散射.....	181
12.6 拉曼散射.....	182
12.7 双光子吸收.....	183
12.8 三光子散射.....	184
习题.....	185
<b>第 13 章 高分辨率光谱学</b> .....	187
13.1 激光的产生.....	187
13.2 消多普勒效应的光谱学.....	188
13.3 激光引致谱线变窄.....	193
13.4 双共振现象.....	194

---

13.5 傅里叶光谱方法·····	194
参考文献·····	197
<b>第 14 章 旋光性</b> ·····	<b>199</b>
14.1 引言·····	199
14.2 磁过程、四极矩过程与电偶极矩的作用·····	203
14.3 分子振动旋光性的模型·····	205
14.4 分子振动旋光性的电荷流动模型·····	206
14.5 结语·····	208
参考文献·····	209
<b>第 15 章 展望</b> ·····	<b>210</b>
15.1 拉曼峰强与分子晶体相变的工作·····	210
15.2 分子高激发振动态的行为·····	217
参考文献·····	224
<b>习题解答</b> ·····	<b>225</b>
<b>附录 点群特征表</b> ·····	<b>237</b>



## 绪 论

分子光谱学是一门研究分子的运动及其与光的相互作用的科学,或者也可以说是以光-电磁波为手段来研究分子的运动的一门科学。可见分子光谱学的内涵有两个组成部分,一是光的本身性质及分子的结构、运动,二是它们之间的相互作用。在光的强度不是很强的情况下,光波本身可以用经典的电磁波理论来描述。而在光为高强度时,必须以量子的概念来描述。换句话说,这时光的粒子特性显得非常突出,不能被视为单纯的波动物理现象了。至于分子的结构及其运动,由于构成分子的粒子——电子与原子核——是微观的粒子,因此它们的运动状态必须以量子力学来描述。所以,我们可以明确地说,已经从理论上解决了分子光谱学的问题,因为不论分子还是光,它们的运动规律已经为人们所掌握了。但问题的关键在于运动规律的掌握不等于具体问题的完全解决。其中最主要的原因是,即便是最简单的氢分子,它的量子力学的描述也是很难得到的。至于一般的分子,问题就更难办了。问题的核心在于分子是由多个电子和原子核所组成,这样的多体问题,在量子力学方程中是解不出来的。由于这个原因,研究分子与光的相互作用,或说是分子光谱学,在很大程度上需要依靠实验手段来取得有关的数据,当然,同时也不排除用理论分析的方法来对所取得的数据进行分析,以阐明实验观察中所隐含的物理以及化学的意义。所以说分子光谱学是一门实验性和理论性都很强的科学,要做好此领域的工作,必须有实验和理论两方面的素养,缺一不可。

前面谈及的分子是由电子和原子核所构成的多体体系,它的

总运动是很复杂的。复杂但不是杂而无章。体系一个最大的特征在于电子的质量要比核的质量小很多,只有万分之一或更小。换句话说,电子的运动速率要比原子核的运动速率快千万倍以上。当原子核只运动一点点时,电子却已经在分子里运动了好几千万个周期了。因此可以设想,当分子因核的运动而处于不同构形时,电子的运动状态总是能跟上核运动的变化。这就是说当核在运动时,电子总能在瞬间调整其运动使其满足核在任何瞬时的运动状态的要求。反之,如果因为某种原因,譬如光的吸收,使得电子的运动状态改变了,这时由于核的运动速率要比电子的慢很多,所以核将一时还保持着原来的构形及运动状态。也不难设想由于电子的运动速率比核的运动快上千万倍,因此任何有关改变电子运动所需的能量将比改变核运动所需的能量大很多。

核的运动还可详细划分为其相互距离作周期性变化的振动运动和分子整体绕某个轴的旋转运动。读者或许已经知道当分子含有  $N$  个原子时,对线形分子而言有  $3N-5$  个振动模、2 个旋转模、3 个移动模;对非线形分子而言,则有  $3N-6$  个振动模、3 个旋转模、3 个移动模。移动模是指分子在空间作整体的简单平移移动,我们不再讨论它了。类似于分子中电子运动的速率比核的运动速率快很多,分子的振动速率也要比分子的转动速率快很多,当分子振动了几百个周期,才在空间旋转一周。因此我们也可以粗略地将这两类运动分开来处理,同时任何有关改变分子振动的能量也将比改变分子的旋转能量大上千百倍。

综上所述,我们可将分子的运动划分为电子的运动、分子的振动和旋转运动(有关核的自旋运动暂且不予讨论)。因此分子光谱学也依研究对象的不同,划分为电子光谱学、振动光谱学和转动光谱学。如此划分完全是人为的权宜之计。在任何时刻,我们都必须牢牢记住,这些运动只是分子运动的几个侧面,但其间的联系是紧密的。不能设想分子的任何一个层次的运动能和其他层次的运

动截然无关。因此分子光谱学虽然分为几支,但一个好的分子光谱学工作者,不能只专一样,而对其余分支完全陌生。学习分子光谱学的读者也一样,不能只了解电子的运动理论,而不懂得分子的振动或转动理论。可见分子光谱学是一门相当复杂的科学,它牵涉到很多层面的领域。有人说分子光谱学就是一门分子物理学,从某个角度来说,这样的提法是不过分的。

从以上分析可知,要掌握好分子光谱学,首先要打好基础,它的基础就是量子力学。有了量子力学的基础,还得有量子化学的知识,因为量子化学是研究分子中电子运动的重要课题。然后还须通盘掌握有关分子振动和转动的理论。如果研究的对象是液态或固态物体,那么还得掌握有关液体或固体的理论知识。因此分子光谱学是一门多层次的科学,它不仅牵涉到化学也牵涉到物理。就每一个分子光谱学(基础性和应用性)工作者来说,工作要有重点,不可能面面俱到,但树立一个全局的观点是很重要的,对于初入门的人来说亦然。我们平常可能会听到人们谈及他是搞红外或搞紫外的等,这无非是依研究手段来划分工作。从上面的阐述,我们可以说这样的提法是不妥当的。科学的提法应该是按研究工作对象来划分,这样便有可能打破按研究手段来划分的圈地思想。事实上应该是根据研究对象的性质来决定研究手段的使用。

分子光谱学所牵涉到的范畴如上所述是相当广泛的,但是我们也不应该以为只有全面学习完了所有各个领域的知识才算真正了解、掌握了分子光谱学,然后才能开展研究工作。果真如此,那可能大半辈子也学习不完这些知识。这就要求我们在最短的时间内,先掌握最基本的、最关键的基础知识,有了这基础后,随着研究工作的需要,再逐步提高和逐步全盘地掌握各层次的理论、实验知识。

掌握好量子力学的基础知识是很关键的,有关量子力学的书品种很多。本书主要介绍有关分子的振动和转动的基础知识。只

要有了量子力学的基础知识,就可以阅读本书了,即便没有量子化学方面的知识也将不受影响。作者也曾试图将量子力学和量子化学的材料加进本书,但这样势必增加很多篇幅,而且不一定有良好效果。因此本书的编写就集中在有关分子的振动和转动的课题上。对于完全没有量子力学基础的读者,我建议先读一些量子力学的书,然后再阅读本书。即使不然,也得在阅读本书时,同时阅读有关量子力学的书。

本书第1章首先简略回顾了有关的量子力学基础知识,然后将重点集中在和分子光谱学有直接关系的光和分子体系作用的课题上。从实验的角度看,分子和光的作用的结果主要表现在测得的谱图上。对有关谱图的形状和其中所含有关物理过程的信息,将做重点介绍。

在第2章中,首先介绍分子中电子的运动及其如何与核的运动分开,即玻恩-奥本海默近似。然后介绍所谓的分子势能曲线,事实上是电子的能量,包括电子的动能、电子间的排斥能,电子与核相吸引的势能以及核间相互排斥的能量的总和。有了势能曲线的概念,便很容易了解到分子的振动、转动的具体物理图像了。在此基础上,本章详细介绍有关振动、转动以及它们和光相互作用的特点、性质。核的自旋量子数也会影响到分子的转动、振动乃至电子态的量子数。初看似乎难以理解,但如果从分子对称性的角度来看,却又是必然的,这点也将提及。然后,介绍分子的振动和转动总谱图以及如何从实验谱图求得有关分子结构的参数。

第3章介绍分子的振动分析。它是全书的一个核心组成部分,读者务必充分了解各种有关核坐标的定义、其间的变换关系以及简正振动分析的来龙去脉。不但要理解数学关系式的物理内含,还要在自己的脑海中建立起分子振动的几何图像。因为分子的振动,按照经典的简谐运动来看,是具有明确的几何图像的。准确建立这样的图像有利于深刻了解分子振动的理论与特点。

第4章立意在于让读者了解到有了前一章“分子的振动”的概念后,是可以将之“用”起来的。更重要的是面对一个实验结果要有明确的物理图像和思想。所举的例子是 SCN 离子吸附在银电极表面后,其振动模频率随银表面电位不同而变化。经过简正振动的分析,可以得到相当细致的  $\text{SCN}^-$  吸附在银表面的图像。

第5章介绍分子的点群及其在分子振动理论上的应用。分子经常具有一定程度的几何对称性,如何运用此对称性来简化对分子振动、转动的分析是本章的目标。分子对称性的概念很重要,它对电子态的分析也非常有用。本章只企图简要、明确地介绍点群在分子振动方面的应用原理。读者如想对此课题做更广泛的研究,有关的图书不胜枚举,如科顿所著的《群论及其在化学中的应用》一书就是很好的读物。本章中,也须注意最后一节的有关点群性质的补充。这是些补充内容经常且容易被忽略,从而导致对点群性质的误解。

第6章是介绍点群的概念在固体(晶体)中的体现。重点介绍位群、空间群以及它们和分子点群之间的关系。这些内容对于研究固体,特别是分子晶体的振动,包括相变是不可或缺的。

第7章介绍拉曼效应。前面提及分子中的电子运动和核的运动有着紧密的联系。拉曼效应充分展示了这个特点。拉曼效应的过程是首先一个光子被分子所捕获,分子因吸收光子而使得电子跃迁到高的量子状态,这个新量子状态是不稳定的。当电子从高的量子态降至基态并将能量以光的形式发射出去时,它有时不会回至原来的振动态或转动态。换言之,分子以振动或转动能的方式吸收了一部分光的能量。自然,也有可能振动的能量被释放入发射出的光中。应了解,在此全部过程中,电子的运动状态虽然经历了许多变化,但核的位置、运动状态始终是变化很少的,因为电子的运动速率比核的运动快很多。如果被吸收光子的能量正好能将电子从基态跃迁至高的激发态,则电子在激发态停留的时间会

较长,这就使得拉曼散射过程发生的几率增加很多,相应地拉曼峰强也会增加很多,这就是共振拉曼效应。可见拉曼效应是个双光子过程,它不仅展示了分子振动或转动的信息,更重要的是它包含着分子振动态和电子态耦合的信息。从这个观点看,我们可从拉曼效应得到的信息要比红外效应的多得多。

**第 8 章**着重分析拉曼效应的核心过程——电子与核的相互作用的机制。所谓的共振拉曼效应就是这种机制的结果。

**第 9 章**介绍了近 20 年来人们所关注的表面增强拉曼效应。通过对其拉曼峰强的分析,我们可以得到很多有关该效应的机制与性质。作者在此着重强调拉曼峰强所隐含的物理或化学信息,这是不可忽视的。

**第 10 章**再深入阐述分子对称性的意义、内涵。初学群论的人往往误以为点群即是分子对称的全部内涵(主要内涵)。事实是点群只是将分子看做几何结构时所具有的几何对称性,分子的对称内涵要远远超过这个范畴。在本章中我们将准确阐明分子对称性的定义。有了这些了解后,再介绍如何处理具有不定几何构形分子的电子、振动、转动等问题。

**第 11 章**介绍了近年来逐渐为人们所重视的有关运用李代数来研究分子高激发振动态的课题。对于低激发振动态而言,传统的量子力学的薛定谔方法是合适的,它所体现的是简正振动模形式。然而对于高激发态,薛定谔方法很难再有效了。分子的高激发振动模式也不是单纯的简正模形式。由于非线性效应,它的模式异常复杂。而李代数的方法(运用二次量子化语言)提供了一个探讨分子高激发振动态的有效工具。

**第 12 章**介绍多光子光谱学的普遍特点。分子光谱学虽然有许多分支,如红外吸收、瑞利散射、布里渊散射等,但本质上它们都是单光子、双光子或多光子的散射过程。有一个总的、统一的图像,对全面掌握各种光谱学势必有益,没有一个系统、清晰的概念

将会使内容显得杂乱而无章。

**第 13 章**介绍高分辨率光谱学。此章的原理虽然不难掌握,但其实验技术性很强。本章所述的有关实验的课题仅是抛砖引玉。详细的说明需读者阅读有关激光光谱学的专著。

**第 14 章**介绍旋光性,特别是拉曼旋光性。这个领域还处在新生阶段。随着科学技术的发展,人们完全有理由相信它会是一个有生命力的新领域,因为它揭示的是比红外与一般拉曼过程更高一个层次的光和分子的相互作用。

**第 15 章**作者简述自己关注的两个课题,作为有关拉曼或分子振动谱学未来发展的展望。其一是有关拉曼峰强物理内涵的挖掘。这个观点,目前在国内外学术界尚未能得到很好的重视。作者运用这个思想在研究表面增强拉曼的工作中(见第 9 章)取得了有意义、不平凡的结果。同样用这个思想,作者在有关分子晶体及其掺杂体系的相变工作中,亦得到有意义的结果。这章就介绍此项工作。另外一个课题就是在高激发态,分子的振动形态到底怎样?这是个目前未知的命题。实验技术的进展使得目前有关分子高激发振动的谱图逐渐多了起来。如何理解这些谱图?它们所隐含的有关分子高激发振动态的物理图像、内含又是什么?有迹象显示它们和混沌、分形结构有关。本章介绍作者在此领域的有关工作以及看法、观点。总之,它是个崭新的、引人入胜、富有生命力的领域,也开拓了分子振动光谱学与别的科学领域,即如非线性科学的相通渠道。人们应该认识到分子振动光谱学还在前进中,它远非成熟,还处在茁壮成长的发育期。

本书既名“原理与研究”,表示作者期望初学者能尽快掌握有用的基本原理,而不迷失在浩瀚的、似乎没有尽头的理论学习当中。对于教育与科研工作者,如研究生、教师,作者期望本书能起到学与用相结合、相促进的作用。这里的核心问题是:对于一个科研课题,要害就在于能否提出一个物理思想。作者期望这本书

的确能带给读者这些作者以为是弥足珍贵的东西。

我以为读者在阅完本书后将对分子振动、转动的光谱学有基础性的掌握。有了这个掌握后,根据每人工作范畴的特点,再去深入钻研,胸中就会比较有数了。在写此书的时候,是按着这个目标撰写的。我以为这样的学习方式才是行之有效的。学习的目标,在于掌握最基本的关键的和核心的东西,学习的目的完全为了创新、创造。如果把学习搞得复杂化、巨细无遗、面面俱到,钻在其中而不能自拔,就不是我们的愿望了。

本书可为大专院校具有初步量子力学基础的学生、研究生或科技工作者研习分子振动光谱学之用。本书的编写多少凝聚着几年来,我在这个领域学习、工作的心得和经验。正因为如此,本书一定有许多缺憾,因此我诚挚地要求读者以批评的眼光和独立的思考来阅读本书。

科学的发展是日新月异的,分子光谱学的进展也是如此。我谨愿以此书作为繁荣祖国科学文化,引来更多灿烂瑰宝的一小块抛砖。

吴国祯

1999年11月

于北京中关村



# 第 1 章 量子力学基础

本章主要回顾量子力学的最基本概念,然后着重叙述那些和分子光谱学有关的量子课题。本章虽然没有牵涉到具体的分子的电子、振动、转动内容,但它是以后各章有关分子运动内容的基础。

## 1.1 量子状态与算符

在量子力学中,一个物理状态可以用一个称作状态函数(state function)的量 $|a\rangle$ (或 $\langle a|$ )来表示。 $|a\rangle$ 有时也被称作状态向量(state vector)。这是因为 $|a\rangle$ 满足数学中向量的许多性质的缘故。例如,两个向量之和仍为一向量;一数乘以一向量仍为一向量。即有

$$\begin{aligned} |a\rangle + |b\rangle &= |c\rangle \\ c|a\rangle &= |d\rangle \end{aligned}$$

此处, $|a\rangle, |b\rangle, |c\rangle, |d\rangle$ 均为状态函数,而 $c$ 可为任意复数。

向量间除了有“+”这种运算的联系外,还有一个重要的性质,就是两个向量之内积(通常以符号“ $\cdot$ ”表示)为一实数。同样地,两个状态函数 $\langle a|, |b\rangle$ 之间亦可定义一内积运算,并用

$$\langle a|b\rangle \text{ 或 } \langle b|a\rangle$$

表示。与向量之内积不同, $\langle a|b\rangle$ 不一定为实数,它可为一般复数。如以积分形式来表示(这是量子力学中的一种表象),则有

$$\langle a|b\rangle = \int \varphi_a^* \varphi_b d\tau$$

式中, $\varphi_a^*, \varphi_b$ 为描述 $\langle a|b\rangle$ 状态之代数函数(称作波函数);符号