

# 分子振动

红外和拉曼振动光谱理论

E. B. 小威尔逊

〔美〕 J. C. 德修斯 著

P. C. 克罗斯

胡皆汉 译

李长治 校

## 内 容 简 介

本书是一本经典著作，主要介绍红外和拉曼振动光谱的理论。  
全书共 11 章。前几章介绍分子振动的理论及其有关的基本概念和数学方法。重点讨论了矩阵代数和群论、振动选择定则和谐带强度、势能函数、解久期行列式的方法以及振动分析的实例等。书末有附录。

本书可供高等院校化学系和物理系高年级学生、研究生以及从事教学和科研工作的有关人员参考。

E. B. Wilson, Jr., J. C. Decius, P. C. Cross

MOLECULAR VIBRATIONS

*The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra*

Dover, 1980

## 分 子 振 动

红外和拉曼振动光谱理论

E. B. 小威尔逊

[美] J. C. 德修斯 著

P. C. 克罗斯

胡皆汉 译

李长治 校

责任编辑 白明珠

科学出版社出版

北京朝阳门内大街 137 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

\*

1985 年 11 月第 一 版 开本：850×1168 1/32

1985 年 11 月第一次印刷 印张：14 1/8

印数：0001—3,000 字数：370,000

统一书号：13031·3015

本社书号：4491·13—4

定价：4.00 元

## 译 者 的 话

《分子振动》一书是多原子分子振动光谱理论方面的名著。著者都是有名的分子光谱理论家，特别是 E. B. Wilson, Jr. 对分子振动光谱理论的发展有着卓越的贡献，他所创建的 **GF** 矩阵方程一直是解决分子振动问题的基本方程之一。国际上最新的多原子分子光谱专著及论文，在阐述分子振动理论时仍多引证此书。本书1955年初版所述的理论体系已很成熟，因此1980年再版时，未做修改而重印(个别印刷错误除外)。

我国分子光谱工作者的队伍已相当可观，提高这支队伍的理论素质是当前的一项迫切任务。鉴于目前国内多原子分子振动光谱理论方面的专著极少，译者将此书译成中文，以便介绍给国内读者。

鄢国森教授审校了本书初译稿的前五章，沈梅芳同志抄写了初译稿，金仲植同志抄写了全书的定稿，在此表示深切的谢意。由于译者文字和学识水平有限，译文中错误在所难免，欢迎读者批评指正。

此外，胡皆汉和王国祯编著的《红外与拉曼光谱的计算原理与计算机程序》(1984)一书，其中有本书中所没有的计算分子振动的计算机程序，读者可将这两本书结合起来阅读和应用。

## 序 言

近年来建立了一个非常重要的理论体系，使人们有可能了解和利用大量多原子分子的红外和 Raman 光谱。本书的目的是，从该理论的最简单的形式开始，一直到在较复杂的应用中很实用的那些相当精致而又有力的定理，来介绍该理论的基本原理。为了使本书的篇幅适当，只对振动光谱作了详细的论述。然而，振动光谱(与转动光谱相对比)却占据了已发表的红外和 Raman 光谱资料的大部分。这里介绍的理论适用于气体，对于液体来说，是一个有用的近似，但对于晶体，则需要作一些引伸。

本书的论述是打算给出一个一致的体系，但这并不意味着要写成详尽的文献评述，因为当今文献的数量实在太多。个别分子则仅作为例子而予以介绍，整个目标是引导读者熟悉一系列愈来愈有力的足够完整的数学方法，使读者不仅能使用这些工具来分析实验数据，而且能了解它们的来源，有将这些方法加以扩展并使其适用于新问题的能力。

最初几章对于读者在数学上的要求是容易达到的，但为了更有效地处理较大的分子，就需要有更有力的工具，如矩阵代数和群论，书中对于这些工具均加以介绍和阐明。本书是这样安排的，对有兴趣借助对称性的考察和选择定则来对光谱线进行归属的读者，可阅读有关这些问题的章节，而不需要去看那些有关同位素效应或进一步计算力常数的章节。

可惜的是，由于原稿准备得太早，以致未能完全遵守国际天文协会和国际纯粹与应用物理协会所属光谱联合委员会的有关建议。但是，只要可能，我们就采用 G. Herzberg 在他的被广为使用的书\*的第 II 卷 “Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Mole-

---

\* 指 “Molecular Spectra and Molecular Structure” 一书——译者注。

culcs”中所使用的一般惯例。

(以下从略)

E. B. 小威尔逊

J. C. 德修斯

P. C. 克罗斯

# 目 录

第一章 导言.....	1
1-1 红外光谱 .....	1
1-2 Raman 光谱 .....	3
1-3 分子模型 .....	4
1-4 振动和转动光谱的经典理论 .....	6
1-5 量子观点 .....	7
1-6 应用 .....	8
参考文献 .....	9
第二章 分子振动.....	12
2-1 转动和振动的分离 .....	12
2-2 经典力学中的微振动 .....	15
2-3 振动的简正模式 .....	18
2-4 简正坐标 .....	20
2-5 零频率的运动模式 .....	23
2-6 其它类型的坐标 .....	26
2-7 一个实例 .....	29
2-8 线型分子 .....	33
参考文献 .....	35
第三章 波动力学和分子振动.....	36
3-1 谐振子模型振动的波动方程 .....	36
3-2 谐振子能级的描述 .....	37
3-3 波函数的性质 .....	39
3-4 波动力学的选择定则 .....	40
3-5 谐振子模型的红外选择定则和强度 .....	41
3-6 感生偶极子的经典辐射强度 .....	45
3-7 Raman 强度的量子力学理论 .....	51
参考文献 .....	55
第四章 研究振动的更先进的方法.....	57

4-1	内坐标及其与原子位移的关系 .....	57
4-2	G 矩阵的造法和性质 .....	64
4-3	以内坐标表示的久期方程 .....	66
4-4	便于机器求解的久期方程的形式 .....	69
4-5	久期方程的直接展开 .....	71
4-6	一个例子: 非线性型三原子分子 .....	73
4-7	简正坐标的确定 .....	75
4-8	高、低频率的近似分离 .....	79
	参考文献 .....	80
<b>第五章 对称考虑</b> .....		<b>82</b>
5-1	分子的对称性 .....	82
5-2	对称操作群 .....	85
5-3	对称点群 .....	87
5-4	对称等价原子和子群 .....	90
5-5	势能和动能的对称性 .....	92
5-6	表示 .....	93
5-7	简正坐标的对称性 .....	98
5-8	不可约表示 .....	103
5-9	对称操作的类 .....	106
	参考文献 .....	108
<b>第六章 群论用于分子振动的分析</b> .....		<b>109</b>
6-1	特征标 $\chi_R$ 的确定 .....	109
6-2	简正模式的对称性和简并性 .....	113
6-3	久期方程的因子分解 .....	121
6-4	内对称坐标的造法 .....	125
6-5	外对称坐标 .....	133
6-6	以对称坐标表示的势能和动能 .....	136
6-7	相关表和 $n^{(\nu)} > 1$ 时内坐标组的处理 .....	146
6-8	多余坐标的除去 .....	152
	参考文献 .....	156
<b>第七章 振动选择定则和强度</b> .....		<b>158</b>
7-1	波函数的对称性 .....	159

7-2	合频能级的对称性 .....	160
7-3	泛频能级的对称类型 .....	163
7-4	一般振动能级的对称类型 .....	168
7-5	电矩分量的对称性 .....	169
7-6	极化率分量的变换性质 .....	171
7-7	红外吸收的选择定则的确定 .....	172
7-8	Raman 效应的选择定则 .....	175
7-9	基频的绝对红外吸收强度 .....	176
	参考文献 .....	182
<b>第八章 势能函数</b> .....		183
8-1	一般的二次势能函数 .....	183
8-2	中心力近似 .....	187
8-3	价力近似 .....	188
8-4	简单力函数的修正 .....	191
8-5	同位素效应 .....	196
8-6	势能的非谐项 .....	207
8-7	量子力学共振 .....	211
8-8	有几个平衡位置的分子振动 .....	214
8-9	有内旋转的分子 .....	216
	参考文献 .....	220
<b>第九章 解久期行列式的方法</b> .....		224
9-1	特征值和特征矢量 .....	224
9-2	久期行列式的对称化 .....	227
9-3	以久期行列式的直接展开求解 .....	231
9-4	久期行列式的间接展开 .....	232
9-5	以行列式的估值法求解 .....	234
9-6	Rayleigh 原理 .....	235
9-7	联立方程的求解 .....	239
9-8	矩阵迭代法 .....	243
9-9	微扰法 .....	247
9-10	电路模拟的应用 .....	249
	参考文献 .....	257



第十章	振动分析的实例: 苯分子	259
10-1	苯分子的结构和对称性	259
10-2	简正坐标和内坐标的对称类	260
10-3	选择定则	263
10-4	同位素取代苯和乘积规则	266
10-5	观察频率的归属	270
10-6	以内坐标表示的势能和动能	272
10-7	对称坐标	278
10-8	因子分解的势能矩阵和动能矩阵	281
10-9	久期方程的展开	286
10-10	某些力常数和频率的计算	287
	参考文献	294
第十一章	转动和振动的分离	295
11-1	经典动能	295
11-2	动能的 Hamilton 算符的形式	298
11-3	关于量子力学 Hamilton 算符的一般定理	300
11-4	分子的量子力学 Hamilton 算符	302
11-5	实用的近似	305
	参考文献	306
附录 I	坐标系和 Euler 角	308
附录 II	2-2 节求简正振动所用方法的证明	311
	参考文献	312
附录 III	Hermite 多项式和包含谐振子波函数的某些积分	313
附录 IV	对所有取向的方向余弦的平均	316
附录 V	矩阵表示法概要	317
	参考文献	327
附录 VI	$\mathbf{G}$ 矩阵元素的造表	328
	参考文献	332
附录 VII	$\mathbf{G}$ 矩阵与动能的关系	333
附录 VIII	简正坐标问题的矩阵处理	335
附录 IX	高频率和低频率的分离	337
附录 X	群表示的一些性质: 特征标表和相关表	338

X-1	循环群 $C_n$ 的特征标的推导	338
X-2	特征标的正交性关系	339
X-3	二面体群 $D_n$ 的特征标	342
X-4	同构群和直积群	346
X-5	对称类的表示法	348
X-6	组合的对称类: 不可约表示的直积	362
X-7	简并基频的泛频	363
X-8	相关表	364
	参考文献	380
附录 XI	不可约表示矩阵的正交性	381
附录 XII	久期行列式因子分解的证明	387
附录 XIII	子群中的不可约表示的约化	390
附录 XIV	简并基频的泛频的对称类	392
	参考文献	399
附录 XV	极化率分量 $\alpha_{xx}$ , $\alpha_{xy}$ 等的变换	400
附录 XVI	转动能量和选择定则	402
	参考文献	411
	内容索引	412

# 第一章 导 言

在多原子分子红外吸收光谱和 Raman 效应的研究工作中，已经积累了大量的实验资料。虽然分析这些材料的理论工具已经很好地发展，而且可以获得的结果是非常有意义的，但是在这些材料中只有很少一部分进行过分析。出现这种状况的一个原因是，解释复杂分子的光谱需要花费大量的劳动，但另外还有一个障碍，即对象群论这样的数学工具不熟悉，而分子动力学理论的最有效的形式是以群论来表述的。但只要考虑了这些数学方法的必需部分，那么了解多原子分子振动光谱和转动光谱理论的困难就会大大减少。

在第一章里，将对主题的背景作一简短的概述，作为以后数学处理时的入门。

## 1-1 红 外 光 谱

由一个非电子激发分子的转动和振动所引起的吸收或发射光谱，通常是在红外区。具有电偶极矩的小分子，由于转动而发射或吸收的光，其频率约在 250 个波数<sup>1)</sup>以下。分子吸收或发射一个振动能量子后所出现的谱带大约是在 200 至 3500 $\text{cm}^{-1}$  的区域里，而由几个振动量子跃迁所引起的谱带出现在几百到上万波数之间，这些谱带有时还可在光谱的可见部分 (13000—26000 $\text{cm}^{-1}$ ) 观察到(见图 1-1)。

---

1) 在全书中符号  $\omega$  都用来代表波长  $\lambda$  的倒数。 $\omega$  的单位是厘米的倒数 ( $\text{cm}^{-1}$ ) 或波数，因为  $\omega$  代表每厘米长度上波的数目。由于频率  $\nu$  与  $\omega$  以关系式  $\nu = \omega c$  相联系，式中  $c$  是光的速度，所以常将频率说成  $\omega$  波数。实验工作者常以微米 ( $\mu$ ) 为单位的波长来表示所得的结果，1 微米等于  $10^{-4}\text{cm}$ 。若  $\lambda_{\mu}$  是以微米计的波长，则  $\omega = 10^4/\lambda_{\mu}$ 。最近已建议用符号 K (Kaysers) 来代替  $\text{cm}^{-1}$ 。

8610155

红外光谱既可用发射也可用吸收的方法来观察，不过后一方法更为普遍。在吸收实验中，从一适当光源发出的光通过一个装有要研究的气体的管子，由此再达到摄谱仪\*<sup>[1]</sup>。如果摄谱仪是低分辨率的，那么，所观察到的光谱就是一系列宽谱带，它们对应于一系列振动跃迁。然而，如果使用的是分辨率较高的摄谱仪，那么，这些谱带便会分裂为与转动能级相对应的一些谱线。实际上，在红外区，仅仅对少数轻分子( $H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $CH_4$ ,  $CO_2$  等)才做过用足够高分辨率的仪器去分辨转动结构的观察。图 1-1 表示观察到的一些光谱。

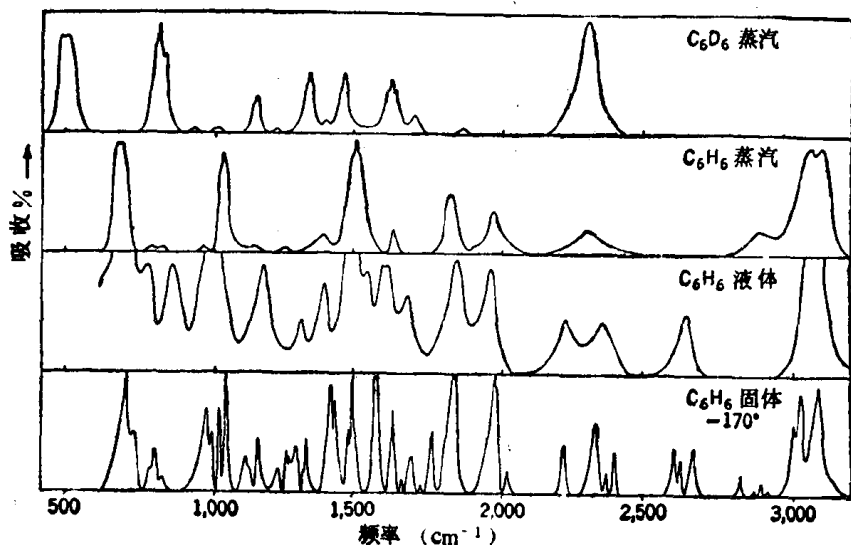


图 1-1 苯的红外振动吸收光谱

对液体和固体也进行了研究，并且得到有趣的结果，但除了它们给出的振动光谱与相应气体所得到的振动光谱非常吻合这一点外，本书不准备讨论液体和固体。书中对分离的分子之间的相互作用将忽略不计。

\* 现在已多采用分光光度计——译者注。

## 1-2 Raman 光谱<sup>[2]</sup>

如果以可见或紫外区的单色光强烈地照射要研究的物质（如气体、液体或固体），那么，用摄谱仪就会观察到散射光<sup>[3]</sup>，得到一个光谱（见图 1-2），这个光谱有一条与人射光频率相同的强谱线（激发线），且在这条强谱线的两边还排列着位移频率由几个至大约 3500 波数的弱谱线。谱线的排列方式除强度外是围绕激发线而对称的，高频率一边谱线的强度比低频率一边要弱得多。事实上，高频率一边的谱线通常太弱，以致观察不到。低于激发线频率的谱线叫做 Stokes 线，其他谱线叫做反 Stokes 线。

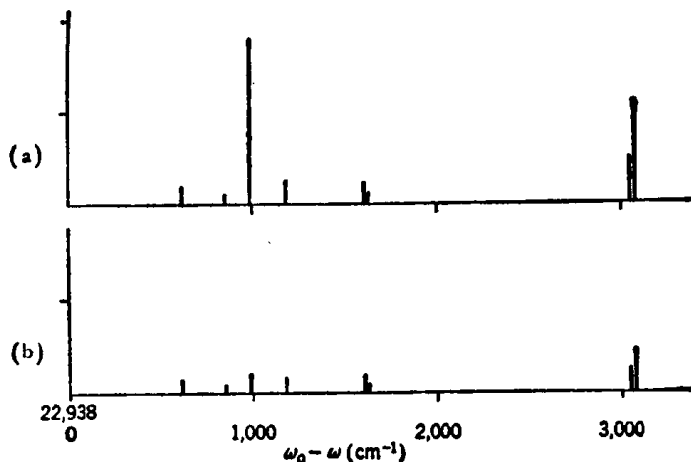


图 1-2 苯的 Raman 光谱图。线的高度表示谱线的相对强度，(a) 为平行于偏振方向上的光谱，(b) 为垂直于偏振方向上的光谱 ( $b/a = \rho_{\parallel}$ ，见 3-6 节)。标度为  $\text{cm}^{-1}$ ，Raman 位移是以汞激发线  $22,938.04\text{cm}^{-1}$  ( $4,358 \text{ \AA}$ ) 为起点进行量度的（这些资料在第十章讨论时用作例子，资料引自 Angus, Ingold and Leckie, *J. Chem. Soc.*, 1936, p. 925）

这些频率不同于激发线的谱线——Raman 线，起源于光量子和散射出光的物质分子之间的能量交换。出现在十分靠近激发线的谱线，是与振动能态不改变，而只改变分子的转动能态相关的，它们形成纯转动 Raman 光谱。远离激发线的谱线，实际上是未分

解的谱带,它们是与振动和转动能态的同时改变相联系的。

频率的位移,即 Raman 线和激发线的频率之差,与激发线的频率无关。通常用汞弧作照射,光源有许多强的汞线,可用来激发 Raman 光谱\*。对于一个给定的分子,在红外吸收观察到的频率常常与在 Raman 效应观察到的频率位移相符,但也并不总是这样,这要取决于分子的对称性,目前对这方面已有很好的了解。

使人射光偏振,或用其它方法,有可能在 Raman 光谱中测得每一个位移频率的退偏振度,它对解释实验结果很重要。退偏振度是散射光的垂直偏振分量与平行偏振分量强度之比,它们的偏振方向是分别对入射光的偏振方向而言的。

### 1-3 分子模型

在企图解释观察到的真实分子的红外和 Raman 光谱时,对该分子需要采用一个确定的简化模型,然后再计算该模型应显示的光谱。这个模型的细节包含大小、价键的劲度等这样一些参量,它们能在一定范围内根据其它实验事实而加以修改,直至与实验符合得最好为止。常常试图使选择参量的数目比实验量的数目小得多,这样,理论的成功就能因其与实验相符而得到验证。

本书中将采用的模型是由一定的力维系在一起的质点所组成的。用这些质点来代表原子,赋予它们以质量和一定的电性质,并且在对待它们时就好象全部质量都是集中于一点的。假设原子在象一束光这样的外电场作用下可能被电极化,还假设,在这种相互作用下,原子有的可能被永久极化,有的可能未被永久极化,这样就使整个分子有一个总的电矩<sup>D</sup>。当质点(以后称原子)改变其相

---

\* 现在已多采用激光为光源——译者注。

- 1) 电中性分子的电矩  $\mu$  是一个矢量,它的方向是负电荷电中心和正电荷电中心的连线方向,其大小为连线的长度乘以总的负电荷或总的正电荷,而正、负电荷是相等的。当发生由电场引起的电位移原子或分子的电矩改变时,就说该原子或分子被电场极化了。若电场强度为  $\epsilon$ , 感生电矩为  $\mu$ , 则  $\mu = \alpha\epsilon$ ,  $\alpha$  定义为各向同性分子的极化率。

对位置时,该模型的极化率和电矩都可能变化。最后,原子可能具有一个内自由度或核自旋,由此引起某些对称性限制。

质点间的力可粗略地想象为一些近似地服从 Hooke 定律的无重量的弹簧,它们维持这些原子,使其彼此保持在某些构型中。这对想象虽然有用,然而并非对所有情况都足够一般。例如,它不适用于象己烷分子中可能发生的围绕着单键的限制转动。这些原子间作用力的性质仍然是要研究的一个主要问题,这将在第八章中加以讨论。寻找一个势能函数,使其所涉及的参量数很少,同时又能与实验符合得很好,这样的研究工作还未完结。

模型服从量子力学定律的陈述是说明模型细节的一个基本内容。但是,因为原子是较重的质点(与电子相比),下面的一点有时是对的,即恰当的运用经典力学可给出对于量子力学是好的近似结果。

由于这种模型把原子考虑为具有一定电性质的质点,这就与事实有明显的不符,因为许多实验要求原子是由电子和核所构成的。有可能来调和这两种观点。如果要建立由电子和核所组成的某个分子的波动方程,则有这样一种做法<sup>[4]</sup>,即把该方程分离为两个方程,其中一个决定电子的运动并给出原子间的作用力,而另一个则是诸原子的振动和转动方程,它与这里所采用的模型的方程相同。所以原则上原子间的力能够预先从电子的波动方程计算出来,但是实际上这不是数学上所能办得到的(除  $H_2$  外),因此需要这样来假定力,使其得到与实验相符合的结果。所以,在理论上虽然有可能从一个包含电子和核以 Coulomb 力相互作用的并服从量子力学定律的模型开始,但实际上需要假定平衡构型与原子间力的性质。这样一来,似乎更需要从以原子为单位的模型开始。

把电子运动和核运动分离开仅是一种近似,在某些情况下,特别对于高电子态,这种近似可能会失效。若在这两类运动之间没有相互作用,就不会产生任何有价值的 Raman 效应,但是对最低的电子态,这种偶合是小的。

## 1-4 振动和转动光谱的经典理论

经典的电磁理论<sup>[1]</sup>要求一个加速的荷电质点发射辐射能量。根据这个原理，一个有电矩的转动着的分子将发射与转动有相同频率的光。因为转动速度的 Maxwell 分布，一团气体分子将发射一条具有最大强度的与最可几转动频率对应的频率带。事实上，经典理论的这个预言，已很好地被重分子和低分辨的实验所证实。

前节描述的分子模型，除了可作为一个整体平动，围绕着它的质量中心转动，还有振动。平动通常不会产生辐射。这是因为根据经典理论，辐射要有电荷的加速度。当分子有一电(偶极)矩时，而且只有在这个时候，转动才能引起辐射。如果分子中原子的振动使电矩发生变化，那么这些振动也可引起辐射。一个双原子分子仅有一个振动基频，因此如果它具有电矩和在振动中电矩发生变化时\*，它的红外发射光谱将有一系列的谱带，其中频率最低的对应于非振动分子的转动频率的分布，其它谱带是由组合起来的转动和振动而产生的，它们的各个中心分别对应于振动基频和它的泛频。一个多原子分子有多于一个的振动基频，因此它的光谱更为丰富多彩。

Raman 效应也能为经典理论所解释。入射光的电矢量在分子内感生出一个振荡的电矩，因而发射辐射。若分子处于静止，且有感生电矩，因而发出散射光，其频率便和入射光的频率相同。但是，若分子是转动或振动的，则情况未必如此，由于感生电偶极矩的振幅取决于分子的取向以及分子内原子的相对位置。因为转动与振动使构型发生周期性的改变，散射光被转动和振动的频率所“调制”，因此，除入射频率外，散射光还含有频率等于入射频率和分子运动频率之和与差的光。

这样，辐射的经典理论和经典力学就对红外和 Raman 光谱两

---

\* 原书意思不确切，译者稍加改动——译者注。



者的一般特点提供了一种解释。然而它不能说明光谱的细节，只能当作一个粗略的近似处理方法。

## 1-5 量子观点

当一些轻的分子用高分辨率的摄谱仪来观察时，前面讨论的谱带便分解为一系列排列紧密的谱线。经典理论不能解释这种现象。当然，这只能用量子理论来解释，在量子理论中分子被限制到一定的分立的转动和振动能级。只有当分子由一个定态跃迁到另一个能量不同的定态时，才能发生辐射。Bohr 频率定则给出在能态  $W_{n'}$  和  $W_{n''}$  间跃迁的辐射或吸收光的频率  $\nu$ ，它是

$$\nu_{n'n'} = \nu_{n'n''} = \frac{W_{n'} - W_{n''}}{h} \quad (1)$$

式中  $h$  是 Planck 常数<sup>1)</sup>。

并不是每一个跃迁都能够发生辐射的发射或吸收的，指出怎样的跃迁能够发生辐射的规律称为选择定则。

虽然经典理论不能正确地预言观察到的辐射是由发生在运动系统中的频率所组成，但在经典与量子理论所预言的频率间却有一个渐近的关系，即 Bohr 频率对应定理<sup>6)</sup>。按照这个定理，当增加初态和终态的量子数时，量子系统所发射的和所吸收的频率便逐渐接近于系统的经典频率。当量子数增加时，量子跃迁的强度也同样逐渐接近于经典计算的强度。

根据量子观点，有电矩的分子的红外光谱（可能扩展到微波区）的最低频率带，具有分立的谱线，它们中的每一条对应于分子没有振动（或者不如说，分子在它的最低振动能级）时的两个不同转动能级间的一个跃迁。较高频率的其它谱带对应于涉及转动和

---

1) 在整本书中，论述到跃迁现象时，量子数的排列上能态规定用  $n'$  表示，而下能态则用  $n''$  表示。当用双重下标指明某个跃迁时，符号的书写次序为由始到终。所以方程 (1) 说明，吸收过程  $n'' - n'$  的频率  $\nu_{n'n''}$  等于发射过程  $n' - n''$  的频率  $\nu_{n'n''}$ ，这个频率由  $(W_{n'} - W_{n''})/h$  所给出。