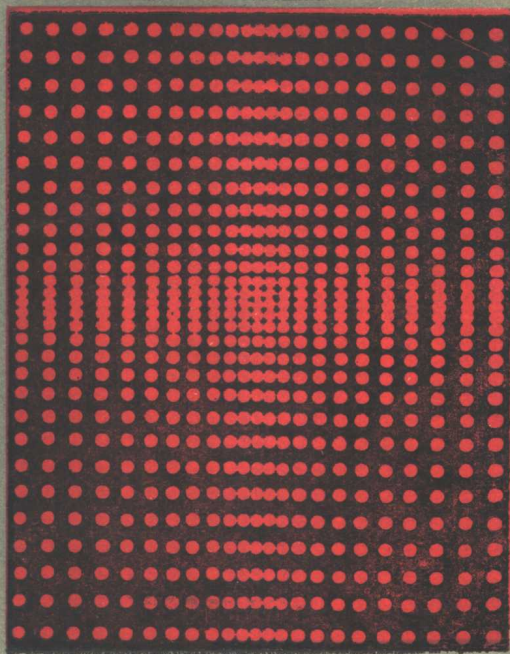


FENZI GUANG PUXUE

● 分子  
光谱学



·张允武等编著·中国科学

出版社

# 分子光谱学

张允武 陆庆正 刘五申 编著

中国科学技术大学出版社

1988·合肥

# 分子光谱学

张允武 陆庆正 刘玉申 编著

责任编辑：伍传平 封面设计：罗 洪

\*

中国科学技术大学出版社出版

(安徽省合肥市金寨路96号)

中国科学技术大学印刷厂印刷

安徽省新华书店发行 各地新华书店经售

\*

开本：850×1168/32 印张：11.25 字数：288千

1988年8月第1版 1988年8月第1次印刷

印数：1—2500册

ISBN 7-312-00053-3/O·26

书号：13474·26 定价：2.30元

## 内 容 提 要

本书是一本分子光谱学教材，出版前曾在中国科学技术大学有关专业本科生和研究生中使用多年。书中概略介绍了分子光谱学研究概况及一般原理，着重介绍单原子和多原子分子转动光谱、振动光谱和电子光谱以及喇曼光谱，并涉及了量子化学和群论的基础知识。本书可供有关专业本科生和研究生作为分子光谱学教材使用，也可供分子光谱学工作者参考。

## 前 言

本书是作为教材编写的，取材于国际上出版的有关著作，总结了我们的教学实践。

分子光谱学的内容十分丰富，本书着重介绍双原子和多原子分子转动光谱、振动光谱和电子光谱的最基本的和最常用的知识，在材料选取上注意了这门学科的系统性，并力求把分子光谱学的理论和实验很好地结合起来。分子光谱理论涉及量子化学和群论的基础知识，为使本书简明扼要，我们偏重于有关理论的应用，略去了冗长的数学推导。

本书内容大致可分为四个部分。第一部分介绍一般原理（第一、二章），包括光谱仪原理、辐射的吸收和发射、线形与线宽等内容。第二部分介绍双原子分子光谱（第三、四章），包括转动光谱、振动光谱和电子光谱。第三部分介绍多原子分子光谱（第五、六、七、八章），主要讨论转动光谱和振动光谱，电子光谱十分复杂，只作简单介绍。最后一部分介绍喇曼光谱（第九章）。

本书的第一稿是在1981年完成的。它作为教材已被中国科学技术大学近代化学系化学物理专业的本科生和研究生使用五届，内容不断得到了充实和提高。这次是在1984年修改稿的基础上进一步修订而成的。

本书可作为理工科大学化学系有关专业的高年级学生和研究生分子光谱学课程的教材使用，也可作为分子光谱学工作者的参考书。

作者在编写本书的过程中，得到了辛厚文、马兴孝、孔繁敖、

俞书勤等同志的热情帮助，盛六四同志为本书编写了习题，张叙同学绘制了全书插图，使用过本书的同学们曾提出过许多宝贵意见，在此一并致谢。

由于我们水平有限，本书一定有不足和错误之处，望读者不吝指正。

张 允 武

1987年5月

于中国科学技术大学

# 目 录

前 言	( i )
第一章 引 言	( 1 )
1.1 分子光谱的分类	( 2 )
1.2 光谱仪原理	( 4 )
1.3 吸收光谱	( 9 )
第二章 辐射的吸收和发射	( 11 )
2.1 含时微扰理论	( 11 )
2.2 辐射的吸收和发射	( 14 )
2.3 选择定则	( 22 )
2.4 线形与线宽	( 26 )
第三章 双原子分子的振动和转动光谱	( 32 )
3.1 玻恩-奥本海默(Born-Oppenheimer)近似	( 32 )
3.2 双原子分子作为刚性转子	( 34 )
3.3 双原子分子作为振动转子	( 37 )
3.4 非谐性、振动-转动相互作用和离心畸变	( 43 )
3.5 转动和振动跃迁的选择定则	( 51 )
3.6 双原子分子的转动光谱	( 53 )
3.7 双原子分子的振动-转动光谱	( 57 )
3.8 双原子分子波函数的宇称	( 65 )
3.9 同核双原子分子的核交换对称性	( 70 )
3.10 同核双原子分子的正态和仲态	( 77 )
第四章 双原子分子的电子光谱	( 82 )
4.1 双原子分子电子谱项的分类及确定	( 82 )
4.2 分子转动与电子运动的耦合	( 94 )

4.3	选择定则 跃迁的例子	(104)
4.4	电子光谱的振动结构	(112)
4.5	电子谱带中振动结构的强度分布	(119)
4.6	电子光谱的转动结构	(126)
4.7	离解与预离解	(132)
<b>第五章</b>	<b>多原子分子的转动光谱</b>	<b>(139)</b>
5.1	刚性转子的惯量主轴	(139)
5.2	转动哈密顿与本征值	(145)
5.3	转动能量和转动波函数	(150)
5.4	对称陀螺转动能级的对称性和统计权重	(158)
5.5	转动光谱	(164)
5.6	微波谱及其在化学中的主要应用	(170)
<b>第六章</b>	<b>多原子分子的振动光谱 (一)</b>	<b>(179)</b>
6.1	多原子分子的简正振动	(179)
6.2	线形三原子分子的振动	(184)
6.3	多原子分子简正振动的对称类	(193)
6.4	内部坐标和内部对称坐标	(201)
6.5	$F$ 和 $G$ 矩阵及其分解	(210)
6.6	同位素乘积规则	(222)
<b>第七章</b>	<b>多原子分子的振动光谱 (二)</b>	<b>(230)</b>
7.1	振动本征函数和振动能级	(230)
7.2	振动波函数的对称性	(238)
7.3	振动跃迁的选择定则	(247)
7.4	线形多原子分子的红外光谱	(258)
7.5	陀螺分子的红外光谱	(267)
7.6	相互作用	(276)
<b>第八章</b>	<b>多原子分子的电子光谱</b>	<b>(283)</b>
8.1	多原子分子电子态的分类及确定	(283)
8.2	分子振动与电子运动的相互作用	(294)



8.3	电子跃迁的选择定则	(300)
8.4	线形分子的电子光谱	(304)
8.5	非线性分子的电子光谱	(310)
<b>第九章</b>	<b>喇曼光谱</b>	<b>(316)</b>
9.1	喇曼效应	(316)
9.2	喇曼效应的理论解释	(318)
9.3	双原子分子的喇曼光谱	(323)
9.4	多原子分子的喇曼光谱	(328)
9.5	振动喇曼光谱的退偏振度及其应用	(332)
<b>附录</b>		<b>(338)</b>
1.	常用对称点群的特征标表	(338)
2.	基本物理常数	(347)
3.	能量单位换算因子	(348)
4.	一些原子核的核自旋	(349)
<b>参考文献</b>		<b>(350)</b>

# 第一章 引言

分子光谱学是研究分子与辐射相互作用的科学，内容包括分子的吸收光谱、发射光谱、喇曼光谱等。通过对这些光谱的研究，可以了解分子的能量状态、状态跃迁、跃迁强度等方面的信息，从而获得关于分子结构的知识。分子光谱是研究分子结构最重要的手段之一。可以毫不夸张地说，今天所掌握的有关分子结构方面的知识，大部分来自分子光谱学的研究成果。

光谱学的发展历史是很长的。如果从牛顿1665年用三棱镜把太阳光分为7色算起，已经有三百多年了。然而，光谱学的较大发展主要是在近百年内实现的。1860年，基尔霍夫 (Kirchhoff) 和本生 (Bunsen) 首先将元素的特征谱线用于化学成分分析。1885年以后，许多科学家深入地研究了原子发射谱线之间的定量关系，如巴耳末 (Balmer)、里德伯 (Rydberg)、里兹 (Ritz) 等，得到了一些光谱经验公式，如著名的频率关系  $\nu = R\epsilon \times \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$  等。原子谱线是分立的，谱线间隔的变化与整数有关，这正是后来量子理论的实验基础之一。二十世纪初，量子力学的创立，使现代光谱学的理论发展起来。用量子力学处理原子、分子的能级和跃迁，得到了很好的结果。分子光谱的研究首先是从双原子分子开始的。三十年代以后，多原子分子光谱才发展起来。对分子光谱做出突出贡献的有洪特 (Hund)、缪利肯 (Mulliken)、赫兹堡 (Herzberg) 等人。赫兹堡的《分子光谱与分子结构》一书，有四卷，近三百万字，对分子光谱学的理论和实验进行了精辟的阐述，并提供了大量的光谱数据，是这门科学的杰作。六十年代，激光的出现改变了传统光谱学的面貌，使

光谱学向高分辨、超精细方向发展，并且计算机用于光谱数据的处理，可以更快更好地得到物质结构的信息。

光谱学主要是一门实验科学，它的发展与技术的进步密切相关；光谱学又是与理论结合很好的一门科学，许多光谱实验事实正是理论工作者感兴趣的课题。光谱还是一门用途广泛的技术，在化学成分分析和物质结构测定方面，为我们提供了大量可靠的数据。

## 1.1 分子光谱的分类

我们知道，原子光谱是线状的，它产生于原子的电子能级的跃迁。不同元素的原子有不同的特征谱线。原子光谱一般在可见或紫外区。

分子的运动包括整体的平动、转动，核的振动及电子的运动。粗略地说，分子的总能量  $E_{\text{总}}$  可看成是这些运动的能量之和

$$E_{\text{总}} = E_{e, i} + E_{v, i} + E_{r, i} + E_{t, i} \quad (1.1)$$

式中  $E_{e, i}$ ,  $E_{v, i}$ ,  $E_{r, i}$ ,  $E_{t, i}$  分别代表电子能、振动能、转动能和平动能。除平动能之外前三项都是量子化的，叫分子的内部运动能。分子光谱产生于分子内部运动状态的改变。分子能态的跃迁会吸收或发射一定的能量，表现为一定频率  $\nu$  的光子的吸收或发射，它们之间的关系满足大家熟知的玻尔频率条件

$$\Delta E = E' - E'' = h\nu, \quad (1.2)$$

式中  $h$  是普朗克常数， $E''$  和  $E'$  分别代表始态和终态的能量。若略去平动能的改变，从 (1.1) 和 (1.2) 式，我们有

$$\nu = \nu_{e, i} + \nu_{v, i} + \nu_{r, i} \quad (1.3)$$

分子的  $E_{e, i}$ ,  $E_{v, i}$ ,  $E_{r, i}$  间隔有数量级的差别，分别大约是  $1\text{eV}$ ,  $10^{-2}\text{eV}$ ,  $10^{-4}\text{eV}$ ，所以  $\nu_{e, i} \gg \nu_{v, i} \gg \nu_{r, i}$ ，在一个电子态中有许多振动能级，一个振动能级中又有许多转动能级。当分子的电子能态改变时，实际上将伴随着振动能和转动能的改变。这样，分子

的电子光谱就很复杂了，会形成许多谱带，所以经常说分子光谱是带光谱。分子的电子光谱波长约在  $1\mu\text{m}$ — $2000\text{Å}$  即可见和紫外区，见图 1.1。

如果电子态不变，振动态改变时也会伴随转动态的改变，产生的振动光谱也是带光谱。分子的振动光谱波长为  $50$ — $1\mu\text{m}$ ，位于红外区，所以一般说红外光谱，就意味着是分子的振动光谱。

如果单纯地转动能态发生改变(在同一电子态、同一振动态)，则产生转动光谱，波长为  $10\text{cm}$ — $50\mu\text{m}$ ，位于远红外区或微波区。

上述各类光谱使用的光谱仪也各不相同，因此又可按使用的仪器来分类：

**微波谱** 使用微波谱仪，主要部件是速调管、波导、晶体探测器等。微波谱相当于分子的转动光谱。

**红外光谱** 常用红外分光光度计，它的主要部件是灼热的陶瓷光源，食盐棱镜或光栅，热偶探测器等。这种光谱相当于分子的振动光谱。

**可见和紫外光谱** 可见和紫外摄谱仪或分光光度计，主要部件是钨带灯或氢灯，玻璃或石英棱镜或光栅，光谱干板或光电倍增管等。这种光谱相当于电子光谱。

在第九章将讲到喇曼光谱，它属于振—转光谱，不过使用的光谱仪器是可见或紫外光谱仪。

由图 1.1 可见，分子光谱复盖了四个谱区，波长相差数个量级。由于分子光谱的波长范围过于宽广，使用同一个波长单位十分不便，习惯上在可见和紫外区使用埃 ( $\text{Å}$ )，在红外区使用微米 ( $\mu\text{m}$ )，在微波区使用厘米 ( $\text{cm}$ )。

我们知道，光的频率  $\nu$ 、波长  $\lambda$  和光速  $c$  之间的关系为

$$\nu\lambda = c. \quad (1.4)$$

由于  $c$  会随辐射传播介质不同而改变，对于给定频率的辐射，波长会随传播介质不同而改变。如果用  $c_v$  和  $c_A$  分别代表辐射在真空和空气中的传播速度，我们有  $c_v = nc_A$ ， $n$  为给定温度和气压下

空气的折射率。于是对于给定频率的辐射  $\lambda_v = n\lambda_a$ 。大多数光谱仪都是在空气中使用的，测得的波长是  $\lambda_a$ 。在精确测量中，需要把  $\lambda_a$  换算成  $\lambda_v$ 。

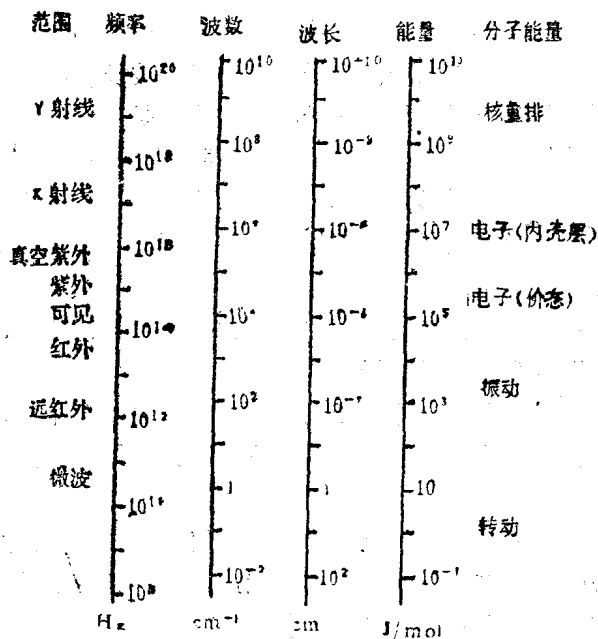


图 1.1 电磁波谱的范围和分子能量的关系

在光波区域，测量光的波长要比测量光的速度精确。在光谱中经常使用波长的倒数来表示频率： $\sigma = 1/\lambda = \nu/c$ ，叫做波数，它等于单位长度 (cm) 内波的数目，单位是  $\text{cm}^{-1}$ 。波数还用来度量能量， $E = h\nu = hc\sigma$ ，是很小的单位，用于分子、原子体系是合适的。附录中给出了各种能量单位之间的换算关系。

## 1.2 光谱仪原理

### 1. 光谱仪的一般描述

光谱仪是用以获得光谱的仪器。最简单的光谱仪是分光镜，

它把可见光分成由人们肉眼能观察的光谱。任何可用于光谱分析的光谱仪都带有记录仪器，它能给出光谱线的波长和谱线强度。摄谱仪借助照相干板来记录光谱，所得的光谱是按波长排列的一系列黑度不同的谱线。分光光度计在不同的波长上定量地测量光的强度，记录式分光光度计能给出光强度随波长变化的曲线（光谱图）。

光学光谱仪主要有三个基本部件：（1）光源，通常是二次光源，即被待测光照亮了的狭缝；（2）色散元件，通常是光栅或棱镜，为了使光束聚焦，需要配上辅助透镜和反射镜；（3）辐射探测器，它对色散元件产生的光谱要有足够的响应。

光谱仪的性能一般由下列三个指标来衡量：

**线色散** 表示光谱在谱图上被分开的程度，单位为 $\text{mm}/\text{\AA}$ 。常使用它的倒数， $\text{\AA}/\text{mm}$ ，其缺点是数值越小表示的色散越高。

**相对孔径** 它等于光谱仪暗箱透镜的有效直径除以它的焦距（无量纲），它决定光谱仪得到光的功率。相对孔径的倒数为 $f$ 数，其值可从 $f/0.5$ 到 $f/100$ 。较小 $f$ 数主要用在光源很弱的摄谱仪上，如拉曼光谱仪，较大的 $f$ 数则用于高分辨的长焦距光栅光谱仪。

**分辨本领** 定义为 $\lambda/\delta\lambda$ ， $\delta\lambda$ 是在波长 $\lambda$ 处所能观测到的最小波长间隔。它用来衡量光谱仪分辨谱线的能力，这个值越大，谱线越清晰。还经常使用“分辨”这个术语，指的是 $\delta\lambda$ ，其单位是 $\text{\AA}$ ，它是光谱仪在它的波长范围内的平均分辨能力，越小越好，一般棱镜光谱仪分辨是几个 $\text{\AA}$ ；有时用 $\delta\sigma$ 表示，其单位是 $\text{cm}^{-1}$ ，光栅光谱仪的分辨是几个 $\text{cm}^{-1}$ 。

## 2. 摄谱仪

常用的棱镜摄谱仪为 Littrow 型摄谱仪，它的光路原理如图 1.2 所示。图中  $P_1$  为一个背部镀银的  $30^\circ$  棱镜，是该摄谱仪的色散元件， $L$  是准直透镜，兼做暗箱的聚光透镜， $P_2$  是  $90^\circ$  棱镜，它把从狭缝  $S$  射入的光全部反射到透镜  $L$  上。这个光路系统

十分紧凑，可使用长焦距透镜，在照相干板  $B$  上得到很高的色散。

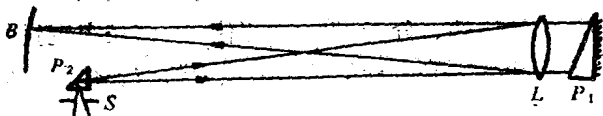


图 1.2 Littrow 型摄谱仪的光路原理图

图 1.3 是 Ebert 光栅摄谱仪示意图。从狭缝  $S$  来的光，经凹面镜  $M$  的下半部分反射后变成平行光束，然后照射到光栅  $G$ ，衍射光束再经过  $M$  的上半部分聚焦于干板  $B$  上。这个光路紧凑、对称，象差很小。有的光栅摄谱仪使用凹面光栅，兼有色散和聚焦两个功能，如 Paschen 型和 Eagle 型光谱仪等。

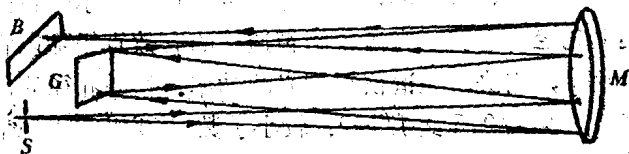


图 1.3 Ebert 摄谱仪原理图

### 3. 分光光度计

图 1.4 是红外分光光度计的一个典型光路。从光源发射出的红外光，经平面反射镜分成两束，一束经样品池，另一束经参比池和光楔，二者在扇形反射镜处再合为一条光束（空间上重合，时间上不重合），然后进入单色仪。从单色仪出射的单色光被反射镜会聚到热电偶探测器上。这种分光光度计的工作原理是：强度相等的两束光由于其中一束被样品吸收了一部分而变得不平衡，但可以改变光楔的位置使它们恢复平衡，因此，光楔的位置可作为样品吸收光强份额的度量。如果用记录器记下光楔位置与波长的函数关系，就获得了吸收光谱。多数红外分光光度计的波段范围为  $2.5 \sim 25 \mu\text{m}$  ( $4000 \sim 400 \text{cm}^{-1}$ )，有的也可到  $50 \mu\text{m}$

( $200\text{cm}^{-1}$ )。

可见和紫外分光光度计的原理与此类似，不在此赘述。

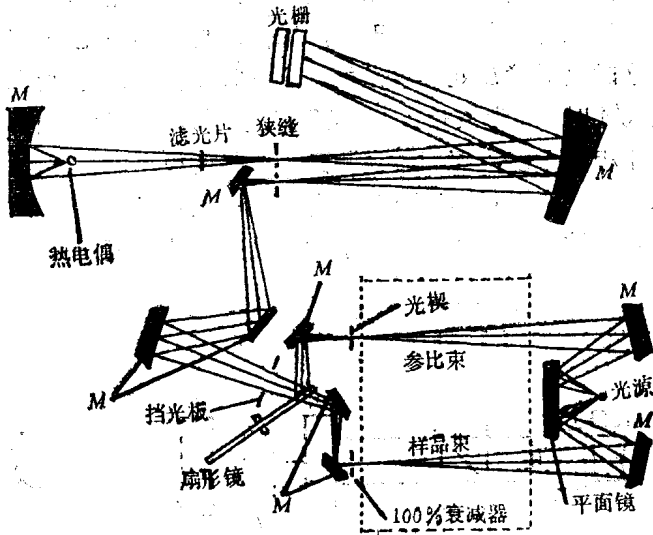


图 1.4 红外分光光度计原理图

#### 4. 傅里叶变换红外光谱仪

红外分光光度计使用真空热电偶作为探测器。这种探测器只能测量辐射的积分强度，不能分辨辐射的频率，因此需要使用单色仪来获得频率与强度的函数关系。我们知道，在声频范围内可以找到能同时测量频率和强度的探测器，相应的电子学也是现成的。若能把红外频率转换为声频，那么不使用单色仪也可同时获得频率和强度的信息。傅里叶变换红外光谱仪正是基于这种想法制成的，其主要部分就是我们熟知的迈克尔孙干涉仪，如图 1.5 所示。这种干涉仪主要有三个部件，即分束器  $B$ 、固定反射镜  $C$  和运动反射镜  $D$ 。从宽带红外光源  $A$  发出的光，经准直后照射到分束器上，被分为强度相等的两束光，它们经反射镜  $C$  和  $D$  反射后再相会于分束器，并产生干涉，其强度是增加还是相消决定



于运动反射镜的位置。产生干涉后的光束经过样品池，然后到达探测器。探测器采用三聚甘氨酸的硫酸盐或铋铈汞。

如果光源是单色光，当 $B$ 和 $C$ 及 $B$ 和 $D$ 的距离完全相等时，两束光是同相位的，产生相长干涉，探测器观测到的是一个信号极大值。这时反射镜 $D$ 处于零光程差位置 $2PD$ 。当 $D$ 运动到 $BD$ 比 $BC$ 大 $\lambda/4$ 时（ $\lambda$ 为波长），总光程差为 $\lambda/2$ ，两光束相位相差 $180^\circ$ ，产生相消干涉，探测器观测到一个强度极小值。因此，反射镜 $D$ 每产生一个 $\lambda/4$ 波长位移，就会产生一次相长或相消干涉，形成一个正弦波，它的频率决定于运动反射镜的速度。

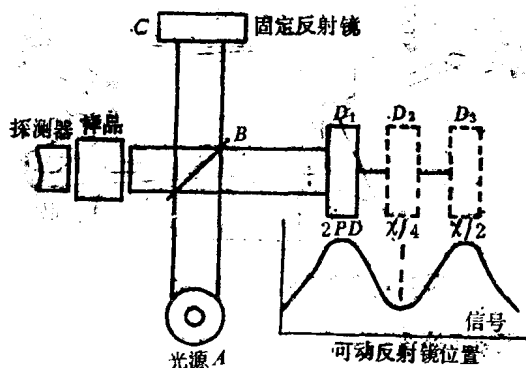


图 1.5 傅里叶红外光谱仪原理图

对于一个宽带红外光源来说，反射镜 $D$ 运动过程中每个频率都会发生上述过程，因此探测器给出的信号就是所有调制正弦波的和。我们注意到，所有频率在 $2PD$ 处都有极大值，因此在这点产生了一个很大的信号，而在这点的两侧信号陡然下降。我们可以把这种干涉仪视为一种编码手段，它把原始的红外频率变为一种特殊的形式，使其探测器能够观测到。傅里叶变换只是一种数学手段，它把这些单个频率再变为红外光谱的形式，使光谱学家们可以利用。

这种光谱仪具有高分辨、高灵敏度、抗杂散光干扰以及可实