



面向 21 世纪 课 程 教 材
Textbook Series for 21st Century

谱学导论

范康年 主编



高等教育出版社
HIGHER EDUCATION PRESS

面向 21 世纪课程教材
Textbook Series for 21st Century

谱学导论

范康年 主编
陆 靖 屠 波 吴性良 等编
朱万森 王怀明 孙尧俊



高等教育出版社
HIGHER EDUCATION PRESS

内容提要

本书是教育部“高等教育面向 21 世纪内容和课程体系改革计划”的研究成果,是面向 21 世纪课程教材和教育部理科化学“九五”规划教材。本书作者将原分散在物理化学、有机化学、无机化学和分析化学中关于谱学的有关内容,按功能横向设置的思路,融基本原理、实验方法、仪器概况和解谱方法于一体编写而成的。全书共有正文 7 章和附录及插图光盘。一、分子光谱基础;二、红外和拉曼光谱;三、紫外-可见吸收光谱;四、磁共振谱;五、质谱法;六、X 射线衍射与荧光光谱;七、电子能谱。

本书可作为化学专业本科生的基础课教材,也可供相关专业的人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

谱学导论/范康年主编. —北京:高等教育出版社,
2001.7

研究生教材

ISBN 7-04-009739-7

I. 谱… II. 范… III. 光谱学—研究生—教材
IV. 0433

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 027286 号

谱学导论

范康年 主编

出版发行 高等教育出版社

社 址 北京市东城区沙滩后街 55 号

邮政编码 100009

电 话 010-64054588

传 真 010-64014048

网 址 <http://www.hep.edu.cn>

<http://www.hep.com.cn>

经 销 新华书店北京发行所

印 刷 北京外文印刷厂

开 本 787×960 1/16

印 张 21.5

版 次 2001 年 7 月第 1 版

字 数 390 000

印 次 2001 年 7 月第 1 次印刷

插 页 2

定 价 26.90 元(含光盘)

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

前 言

在量子理论的基础上,人们通过理论和实验相结合的方式,逐步建立了许多探测物质微观结构的实验方法,特别是谱学方法。随着计算机科学和电子技术的迅速发展,实现这些谱学方法的仪器更是日新月异,达到了相当高的水平,许多仪器已成为科学研究中的常规测试工具。

随着谱学方法及仪器的发展和普及,近20年来许多谱学内容,特别是分子光谱(如紫外-可见光谱、红外光谱和拉曼光谱)、核磁共振、质谱等实验方法在大学基础课教材中都得到了反映。例如,物理化学教材中引入了介绍这些实验方法的原理及理论基础;无机化学和有机化学教材讲授了这些方法在测定无机物和有机物分子结构中的具体应用,特别是有机化学中专门有关于波谱解析的章节;而在分析化学中更是把介绍这些方法和测试技术作为仪器分析的发展新方向。以上情况说明大学基础课程能及时反映当代科学技术发展的新成就,这是非常可喜的现象。但是从另一方面看,各门基础课都介绍谱学相关内容,虽然各有侧重点,可为了使学学生能学懂,须从基本原理、实验技术讲起,直至具体应用,重复讲授现象就比较严重,使教学课时大量增加。同时由于受到课时限制,每门课又无法将它讲透,因此就出现了新的矛盾。

随着教育改革的深入,教学内容和课程结构的改革也得到了充分的重视。教育部化学教学指导委员会十分重视以上问题,在多次全体会议中进行了讨论,特别是在教育部立项的“03-8 化学类课程结构和教学体系改革”项目中把这个问题列为专门课题进行研究。经过多次研讨逐步形成了一种共识,即从多门单独课程中把关于微观结构测定的内容抽出来,形成一门比较系统的适合化学类本科学生学学习的基础课,用以介绍微观结构测定的实验原理、方法和应用。复旦大学化学系领导十分重视这一项教学内容和课程结构的改革,从1996年起就组织有关教师进行探索,经过5年来的教学实践逐步形成了目前的课程结构和内容。由于本书所介绍的微观结构测定方法中谱学方法占有相当大的比重,而所介绍的内容深度也只能满足大学本科学学生对这些方法的基本了解,所以定名为《谱学导论》。

本书的基本内容是遵照教育部下发的“化学专业本科基本培养规格和基本教学要求”以及“化学专业及应用化学专业化学教学基本内容”两个文件的精神,将原来分散于物理化学、仪器分析、有机化学和无机化学体系中关于微观结构测定的原理、实验方法和具体应用的内容融合起来,建立起的一个新体系。这个体

系内容上包括分子光谱(如紫外-可见光谱、红外光谱和拉曼光谱)、磁共振谱、质谱、X射线衍射和表面能谱等测定分子结构、晶体结构以及表面结构的方法,同时系统地讲授它们的基本原理、实验方法及应用,使学生在学后能对科学研究和生产实际中常用的微观结构测定方法有一个较全面了解。随着计算机科学和电子技术飞速发展,这些结构测试方法也越来越先进和系统,每种方法都可成为一门系统的课程,要在基础课中讲透所有方法是不可能的。本课程的宗旨是引导学生入门,使学生知道各种结构测试方法的基本原理和如何应用,特别要了解它们的应用范围。这样在今后的科学研究、生产实际中遇到有关微观结构测试的问题时,就能开拓思路,提高研究水平和工作效率。

由于本课程涉及的知识面广,我们认为,在课堂教学中不能面面俱到、过细过宽,重要的是使学生能理解方法的基本原理和学会实际应用。学生可通过对每章后所附的大量习题的练习,提高自学能力、分析问题能力和解决实际问题的能力。本课程实验性较强,最好在后续实验课(如各校开始开设的综合实验)中能接触到具体实验和仪器,这样更有利于巩固所学知识。

本书所介绍的各种结构测定方法有许多是相互联系和相互配合的,特别是分子结构测定要涉及到红外光谱、紫外光谱、核磁共振谱和质谱等方法,原讲义中在讲完质谱后配有以同学讨论和自行练习为主的波谱综合分析内容。由于这部分内容主要是课堂练习和习题,和其他章节并不协调,所以在成书时尝试将它放在附录中,可便于讲课教师灵活使用。

近五年的教学实践证明我们这一改革的直接效果是精简了学时,减少了重复。本课程的讲授时数为54学时(3个学分)。由于本课程的开设,我系普通化学、分析化学(包括仪器分析)、有机化学和物理化学各自都减少了20学时左右(即1个学分),而学生对本课程内容的学习也更系统,更有兴趣。由于本课程涉及到大量的图谱和实验原理,近两年来我们在讲授中配以多媒体教学,这样可取得更佳的教学效果。

本书在编写过程中,尽量注意其易读性,以便学生课后自学。同时本书在各章后,推荐了一些课外参考阅读材料,大部分取自易于获得的著作和期刊,藉以开拓学生的知识面,并加深对教学内容的理解。本书所用物理量和单位均采用国际单位制(SI)。

本书由范康年主编并审定全稿,主要执笔者有:陆靖(第一章),屠波(第二章和附录一),朱万森(第二章部分和第三章),孙尧俊(第四章核磁共振部分),吴性良(第五章),范康年(第六章和第七章部分)和王怀明(第七章)。陈士明和陆亚蒙分别为本书和原讲义的电子顺磁共振一节提供初稿,编者在此深表感谢。

本书包含大量插图和谱图,其中许多化合物的红外光谱和核磁共振图谱主要取自SDBS网站的数据库(<http://riodb.aist.go.jp/SDBS>),网上没有的部分

全由复旦大学化学系核磁共振实验室、X射线衍射实验室及综合实验室提供测试和相应图谱,编者在此表示感谢。

在本书编写过程中,高等教育出版社朱仁编审,南京大学化学学院忻新泉、姚天扬、苏州大学曹阳及山东大学印永嘉等各位教授对本书大纲提出了宝贵的建议,编者对于他们的关心和帮助表示衷心的感谢。还要感谢复旦大学马礼敦、杨芃源、王全瑞、朱元龙、翁林红和徐建华等教授、专家对本书原稿部分章节的审阅以及对编写所提供的宝贵资料和建议。

复旦大学化学系李振华、王云、唐海榕、罗成和李艳茶为本书初稿打字,金幼铭绘图,作者对他们的辛勤劳动深致谢意。

在本书编写过程中,参考了国内外出版的一些相关教材和著作,并从中得到了许多启发和收益。

本书的编写是教学改革的一种尝试,整个讲述体系、材料取舍、内容深浅等方面都带有探索性,尽管我们做了一些努力,限于作者水平和时间紧迫,书中错漏和不当之处恐难避免,祈盼读者指正,以便再版时更正。

编者

2001.3.18 于复旦园

责任编辑	秦凤英
封面设计	张楠
责任绘图	朱静
版式设计	周顺银
责任校对	王雨
责任印制	陈伟光

目 录

第一章 分子光谱基础	1
§ 1.1 多原子分子的结构和对称性	1
1.1.1 对称元素和对称操作	1
1.1.2 群和分子点群	2
1.1.3 群表示及其性质	3
§ 1.2 分子内粒子运动和光谱特征	5
1.2.1 核运动和电子运动的分离	5
1.2.2 分子光谱的分布和特征	7
1.2.3 跃迁概率和选律	8
1.2.4 线形和线宽	11
§ 1.3 转动光谱	12
1.3.1 质心平动的分离	12
1.3.2 双原子分子的刚性转子模型	14
1.3.3 非刚性转子模型	15
1.3.4 多原子分子的转动光谱	17
1.3.5 转动光谱的应用	19
§ 1.4 振动光谱	20
1.4.1 双原子分子的振动方程	20
1.4.2 简谐振子模型	20
1.4.3 非简谐振子模型	21
1.4.4 振动光谱的精细结构——振转光谱	24
1.4.5 多原子分子的振动模式	26
§ 1.5 电子光谱	30
1.5.1 双原子分子的电子能级及其表示方法	30
1.5.2 电子光谱选律	31
1.5.3 电子光谱的精细结构——电子振转光谱	33
1.5.4 富兰克-康顿原理	34
1.5.5 多原子分子电子光谱	35
§ 1.6 拉曼光谱	36
1.6.1 拉曼散射效应	36
1.6.2 拉曼光谱选律及其与红外光谱的互补性	37
1.6.3 转动拉曼光谱	38
1.6.4 振动拉曼光谱	38

1.6.5 共振拉曼光谱	39
§ 1.7 光谱的动力学性质——瞬态光谱	41
1.7.1 含时薛定谔方程	42
1.7.2 时间分辨光谱测量	43
§ 1.8 分子光谱的定量分析基础	46
1.8.1 光吸收定律——比尔定律	46
1.8.2 分子光谱定量分析中的定量方法	47
习题	50
参考阅读材料	51
第二章 红外和拉曼光谱	53
§ 2.1 红外光谱仪	53
2.1.1 色散型红外光谱仪	54
2.1.2 傅里叶变换红外光谱仪	55
§ 2.2 红外光谱的测量	56
2.2.1 红外样品的制样	56
2.2.2 测试条件对红外谱带的影响	58
§ 2.3 红外光谱的特征吸收峰	60
2.3.1 影响特征吸收峰的结构因素	60
2.3.2 各类官能团的特征吸收峰	62
§ 2.4 红外光谱的应用	73
§ 2.5 拉曼光谱仪及应用简介	76
2.5.1 仪器简介	76
2.5.2 特点及应用概况	77
习题	78
参考阅读材料	83
第三章 紫外-可见吸收光谱	85
§ 3.1 紫外-可见光谱仪	85
3.1.1 紫外-可见光谱仪的主要组成部分	85
3.1.2 紫外-可见光谱仪的类型	86
§ 3.2 影响紫外光谱的因素	87
3.2.1 紫外光谱吸收带的分类	87
3.2.2 测试条件对紫外-可见吸收谱带的影响	88
§ 3.3 有机化合物的紫外光谱	89
3.3.1 共轭烯烃的紫外吸收	89
3.3.2 共轭烯酮的紫外吸收	90
3.3.3 芳香化合物的紫外吸收	92
3.3.4 杂环化合物的紫外吸收	92
§ 3.4 无机化合物紫外光谱	93

3.4.1 电荷转移吸收带	94
3.4.2 配位体场吸收谱带	94
§ 3.5 紫外-可见光谱的应用	96
§ 3.6 荧光光谱	98
习题	100
参考阅读材料	101
第四章 磁共振谱	102
§ 4.1 物质的磁性	102
4.1.1 物质的磁性	102
4.1.2 分子磁矩及与外磁场的相互作用	103
4.1.3 核磁矩及与外磁场的相互作用	104
§ 4.2 核磁共振的基本原理	105
4.2.1 核磁共振现象	106
4.2.2 化学位移	106
4.2.3 自旋-自旋耦合作用	108
4.2.4 弛豫	110
§ 4.3 核磁共振谱仪简介	110
4.3.1 连续波核磁共振谱仪(CW-NMR)	110
4.3.2 脉冲傅里叶变换核磁共振谱仪(PFT-NMR)	112
§ 4.4 ^1H 核磁共振	113
4.4.1 屏蔽效应	113
4.4.2 各类质子的化学位移	113
4.4.3 化学等价与磁等价	120
4.4.4 一级裂分	121
4.4.5 自旋体系分类和复杂裂分	123
4.4.6 几类常见的耦合及其耦合常数	124
4.4.7 ^1H 核磁共振谱图解析时用到的一些辅助手段	126
4.4.8 ^1H 核磁共振谱的应用	128
§ 4.5 核磁共振碳谱	133
4.5.1 引言	133
4.5.2 ^{13}C NMR 化学位移	134
4.5.3 ^{13}C 谱中的耦合问题	136
4.5.4 ^{13}C 核磁共振谱的应用	138
§ 4.6 其他核磁共振技术	140
4.6.1 固体高分辨核磁共振	140
4.6.2 二维核磁共振	141
4.6.3 三维 NMR 谱	143
4.6.4 脉冲梯度场(PFG Pulsed Field Gradient)	144

4.6.5 核磁共振成像	144
§ 4.7 电子顺磁共振谱	145
4.7.1 基本原理	145
4.7.2 仪器和方法	154
4.7.3 研究对象和应用举例	158
习题	165
参考阅读材料	167
第五章 质谱法	169
§ 5.1 质谱仪	169
5.1.1 基本原理	169
5.1.2 进样系统	171
5.1.3 离子源	171
5.1.4 质量分析器	175
5.1.5 检测及记录	178
§ 5.2 质谱图及其离子峰	179
5.2.1 质谱图与质谱表	179
5.2.2 主要离子峰的类型	179
5.2.3 有机化合物的碎裂	182
§ 5.3 质谱分析应用	190
5.3.1 有机质谱定性分析及图谱解析	190
5.3.2 质谱的定量分析	195
§ 5.4 质谱的联用技术	197
5.4.1 色谱-质谱联用	197
5.4.2 质谱-质谱联用(MS-MS)	200
习题	200
参考阅读材料	202
第六章 X射线衍射与荧光光谱	204
§ 6.1 X射线的产生、性质及特点	204
6.1.1 X射线的产生及性质	204
6.1.2 X射线与物质的相互作用	206
§ 6.2 晶体结构的周期性与对称性	208
6.2.1 结构周期性和点阵单位	208
6.2.2 结构对称性和晶系的划分	211
6.2.3 晶面的表示方法	214
§ 6.3 X射线单晶衍射法	216
6.3.1 衍射方向和晶胞参数	216
6.3.2 衍射强度和晶胞内原子分布	220
6.3.3 单晶衍射实验方法简介	223

§ 6.4 X 射线多晶衍射法	227
6.4.1 特点和原理	228
6.4.2 粉末衍射图的获得	228
6.4.3 粉末衍射的应用	229
§ 6.5 电子衍射法简介	234
6.5.1 电子衍射法与 X 射线衍射法比较	234
6.5.2 电子衍射法测定气体分子的几何结构	235
6.5.3 低能电子衍射法在表面分析中的应用	237
§ 6.6 X 射线荧光光谱分析	239
6.6.1 X 射线荧光分析方法及应用	239
6.6.2 X 射线荧光光谱仪	241
习题	245
参考阅读材料	247
第七章 电子能谱	248
§ 7.1 电子能谱的基本原理	248
§ 7.2 紫外光电子能谱	250
7.2.1 谱图特征	251
7.2.2 振动精细结构	252
7.2.3 自旋-轨道耦合	253
7.2.4 自旋-自旋耦合	254
§ 7.3 X 射线光电子能谱	255
7.3.1 谱图特征	256
7.3.2 化学位移	257
§ 7.4 俄歇电子能谱	258
7.4.1 俄歇过程和俄歇电子能量	258
7.4.2 俄歇谱图	259
7.4.3 化学效应	260
§ 7.5 电子能谱仪简介	262
7.5.1 激发源	262
7.5.2 电子能量分析器	265
7.5.3 检测器	267
7.5.4 真空系统	267
7.5.5 样品处理	268
§ 7.6 电子能谱的应用	268
7.6.1 表面组成的分析	269
7.6.2 化学状态的鉴定	270
7.6.3 在催化研究中的应用	272
习题	274

参考阅读材料	275
附录一 波谱解析综合练习和习题	277
(一) 分子结构的波谱综合解析步骤	277
(二) 波谱解析综合应用练习	277
(三) 波谱解析综合应用习题	289
附录二 国际单位制(SI)	311
附录三 一些物理和化学的基本常数(1986年国际推荐值)	312
附录四 常用的换算因数	314
附录五 化学上重要点群的特征标表	315
部分习题参考答案	326

第一章 分子光谱基础

很早人们就知道,物质的特殊颜色可以用于测定物质的含量,这就是比色分析法的基础。在量子力学诞生以后,人们对于光和物质之间相互作用的认识有了本质的飞跃,光谱技术不仅在定性定量分析上得到了很大发展,同时也演变成了人们了解物质结构信息的主要工具之一。本章主要介绍分子光谱的理论基础。物质对光产生的吸收、发射或散射,其本质是光和物质分子的相互作用,将物质吸收、发射或散射光的强度对频率作图所形成的演变关系,就是分子光谱。根据光辐射的波长范围和作用形式的不同,分子光谱又包括紫外-可见光谱、红外光谱、微波谱、荧光光谱和拉曼光谱等。不同的光谱可提供物质分子内部不同运动的信息,由分子光谱了解物质的结构,这就是学习分子光谱的目的。

§ 1.1 多原子分子的结构和对称性

量子力学的基本原理告诉我们,只要知道了分子体系的波函数,就可以得到关于分子体系的任何信息。尽管写出一个分子的薛定谔(Schrödinger)方程并不困难,但是能够精确求解的微观体系却为数很少,绝大部分分子体系薛定谔方程的求解都依赖于近似方法。因此,利用分子的某些特殊性质对繁复的量子化学计算过程进行简化,就非常有必要了。其中,分子的对称性是可供利用的最重要的性质之一。下面简单介绍一些分子对称性及其数学表示的最基本知识,有关详细内容可参阅相关的参考书。

1.1.1 对称元素和对称操作

显然,诸如苯、甲烷、氨这样的分子都有对称性,但是怎样定量地描述分子的这种对称性高低呢?首先需要给出一个对分子对称性进行分类和描述的方法。以氨分子为例,它是正三角锥形状,N原子在正三角锥的顶点上,三个H原子位于三角锥基底正三角形的三个顶点上。设想,三个H原子构成的正三角形中心和N原子之间连成一条线,则当整个分子围绕这根线旋转120度后,我们不能分辨这个分子和它在旋转前有什么不同。这种在不改变分子中任何两个原子之间距离的前提下使分子复原的操作称为对称操作。对称操作赖以进行的几何元素称为对称元素。

分子可看成是一个有限图形,所以它的对称元素有旋转轴 C_n 、反映面 σ 、对

称中心 i 以及象转(旋转反映)轴 S_n 四种。与之相对应的对称操作是旋转 C_n^k 、反映 σ 、反演 i 以及象转 S_n^k 。此外为了数学上自洽的需要,还要加上一个恒等操作 E 。这些操作的具体内容是:

(1) 恒等操作 E 维持分子中任何一点都保留在原来位置上不动的操作。

(2) 旋转操作 C_n^k 使分子旋转 $2\pi k/n$ 角度后复原的操作。其中 n 和 k 都是整数, n 称为轴次, $n \geq 3$ 的旋转轴被称为高次旋转轴。当分子中含有多于一根旋转轴时,轴次最高的旋转轴为分子的主轴,其他是副轴。

(3) 反映操作 σ 将分子对某一平面进行反映后进入其等价构型,称该平面为分子的镜面,上述操作叫反映。与主轴垂直的镜面以 σ_h 表示,包含主轴的镜面以 σ_v 表示,平分两个相邻副轴的镜面以 σ_d 表示。

(4) 反演操作 i 将对称中心设在坐标原点,把分子中原来位于 (x, y, z) 的原子移到 $(-x, -y, -z)$ 而使分子复原的操作称为反演。

(5) 象转操作 S_n^k 将分子先旋转 $2\pi k/n$, 然后再对垂直于旋转轴的镜面进行反映,使分子进入等价构型的操作。

1.1.2 群和分子点群

对一组元素 $\{A, B, C, \dots\}$ 的集合,定义一种运算法则。集合中任何两个元素 A 和 B ,按照这种法则运算,所得到的结果 $D(D = AB)$ 满足封闭性、恒等元素、逆元素和结合律,称上述集合构成群(group)。这里所说的封闭性,指的是 D 一定是集合 $\{A, B, C, \dots\}$ 中的一个元素。恒等元素指集合 $\{A, B, C, \dots\}$ 中一定存在一个元素 E ,它和其他任何元素 A 的运算结果始终满足 $AE = EA = A$ 。对集合 $\{A, B, C, \dots\}$ 中的任何一个元素 A ,总存在另一个与之对应的元素 A^{-1} ($A^{-1} \in \{A, B, C, \dots\}$),使得 $AA^{-1} = E, A^{-1}$ 就是 A 的逆元素。集合中任何三个元素之间的运算满足结合律,即 $A(BC) = (AB)C$ 。

若定义两个对称操作之间的运算是两个操作的连续作用,容易验证,由分子全部对称操作所组成的集合构成了数学上的群。由于分子是一个有限图形,其所有对称元素都通过分子的质心,所以分子对称操作所构成的群被称为分子点群。按照分子中所包含对称元素的多少,可以将分子划归到一定的点群中。分子点群是对分子对称性高低的定量描述。

常见的分子点群有以下几类:

- (1) C_n 群:它只包含一根 C_n 旋转轴;
- (2) C_{nh} 群:在 C_n 群的基础上再增加一个垂直于 C_n 轴的 σ 反映面;
- (3) C_{nv} 群:在 C_n 群的基础上,增加 1 个通过 C_n 轴的反映面;根据对称操作的组合规则,一定存在 n 个通过 C_n 轴的反映面;
- (4) S_n 群:只包含一根 S_n 轴的点群;

(5) D_n 群: 在 C_n 群中加入 1 根垂直于 C_n 轴的 C_2 轴(C_n 轴是轴次最高旋转轴, 被称为主轴), 根据对称操作的组合规则, 一定存在 n 根垂直于 C_n 轴的 C_2 轴;

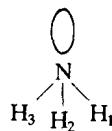
(6) D_{nh} 群: 在 D_n 群的基础上再加一个垂直于主轴的 σ 反映面;

(7) D_{nd} 群: 在 D_n 群的基础上再加上 n 个 σ_d 面, 形成 D_{nd} 群;

(8) T_d 群: 具有正四面体构型的分子属于 T_d 点群;

(9) O_h 群: 正八面体和立方体构型的分子属于 O_h 点群。

以 NH_3 为例, 从孤电子对到 N 是一根 C_3 轴, $\text{H}_1-\text{N}-$ 孤电子对、 $\text{N}-\text{H}_3-$ 孤电子对和 $\text{N}-\text{H}_2-$ 孤电子对分别构成了三个 σ_v 面, 所以它是 C_{3v} 点群。



1.1.3 群表示及其性质

在数学上, 图形可以用代数方法表示, 所以代数方程是图形的数学表示。图形经过对称操作后, 其数学表示就演变成另外一个代数方程。而两个代数方程之间可以通过矩阵运算得以转换。所以对称操作可以用代数方法的矩阵 R 来表示。

设 X 是另外一个矩阵, 则矩阵运算

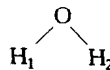
$$X^{-1}RX = R' \quad (1.1.1)$$

叫相似变换。对一个分子, 如果其所有对称操作的表示矩阵经过相似变换后都具有下列准对角形式

$$\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & 0 \\ a_{21} & a_{22} & 0 \\ 0 & 0 & a_{33} \end{pmatrix} \quad (1.1.2)$$

称该表示是可约的, 其中再不能约化的两个更小的矩阵表示(1 个二维和 1 个一维)称为不可约表示。将可约表示分解为不可约表示的过程叫约化。

但是对称操作矩阵表示的具体形式和对称操作的具体对象有关。为了避免由此带来的复杂性(而且事实上也没有必要去求解具体的矩阵), 只需要知道表示的特征标。特征标是对称操作表示矩阵的对角元之和。它的物理含义是, 在所指定的对称操作下, 操作对象保持不变的成分。以水分子为例, O 原子到两个 H 连线的中点是 C_2 轴, $\text{H}_1-\text{O}-\text{H}_2$ 构成了一个 σ_v 面, 通过 O 原子到两个 H 连线的中点并垂直于纸平面的是另外一个 σ_v 面, 所以 H_2O 是 C_{2v} 点群。以两个 $\text{H}-\text{O}$ 键为操作对象(被称为基), 经过 C_2 操作后, H_1-O 和 H_2-O 对换, 即它们在各自原来的位置上都没



有留下任何痕迹,所以特征标为零。同样对于垂直于纸面的 σ_v 反映操作, H_1-O 和 H_2-O 也是对换位置,所以特征标也是零。而对于纸平面内的 σ'_v 反映, H_1-O 和 H_2-O 都保留在各自原来的位置上,所以特征标是 2。综上所述, H_2O 分子以两个 $H-O$ 键为基,在 C_{2v} 点群各对称操作作用下的特征标是:

C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ'_v
χ_r	2	0	0	2

这是一个可约表示。利用特征标表及公式我们可以对该可约表示 Γ 进行约化:

$$a = \frac{1}{g} \sum_R \chi_r^*(R) \chi_a(R)$$

其中 a 是 Γ 中包含第 a 个不可约表示的数目, g 是群的阶数(群元素的个数), R 是对称操作 $\chi_a(R)$ 是第 a 个不可约表示的特征标。群论的有关书籍上提供了常见点群的特征标表,从中可以查阅到, C_{2v} 点群的特征标表是:

C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ'_v
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	-1
B_2	1	-1	-1	1

这样, Γ 中包含不可约 A_1 的个数是:

$$\frac{1}{4} [2 \times 1 + 0 \times 1 + 0 \times 1 + 2 \times 1] = 1$$

同样,包含 A_2 、 B_1 和 B_2 的个数分别是 0、0 和 1。于是我们知道可约表示 Γ 是由一个 A_1 和一个 B_2 组成的,写成:

$$\Gamma = A_1 \oplus B_2 \quad (1.1.3)$$

符号 \oplus 叫直和。

在分子光谱中,经常需要计算诸如 $\int \psi_a^* \mu_x \psi_b dx$ 形式的跃迁矩阵元的大小。由于这是一个多中心积分,计算通常是非常困难的。但是,在许多情况下,跃迁矩阵元的数值是零。依靠群论,我们往往不必通过计算就直接能对这一点作出判断。具体方法是:设跃迁前后分子的波函数分别是 ψ_a 和 ψ_b , 它们分别属于分子点群的不可约表示 Γ_a 和 Γ_b , 而偶极矩 μ_x 属于 Γ_μ 不可约表示。则跃迁矩阵