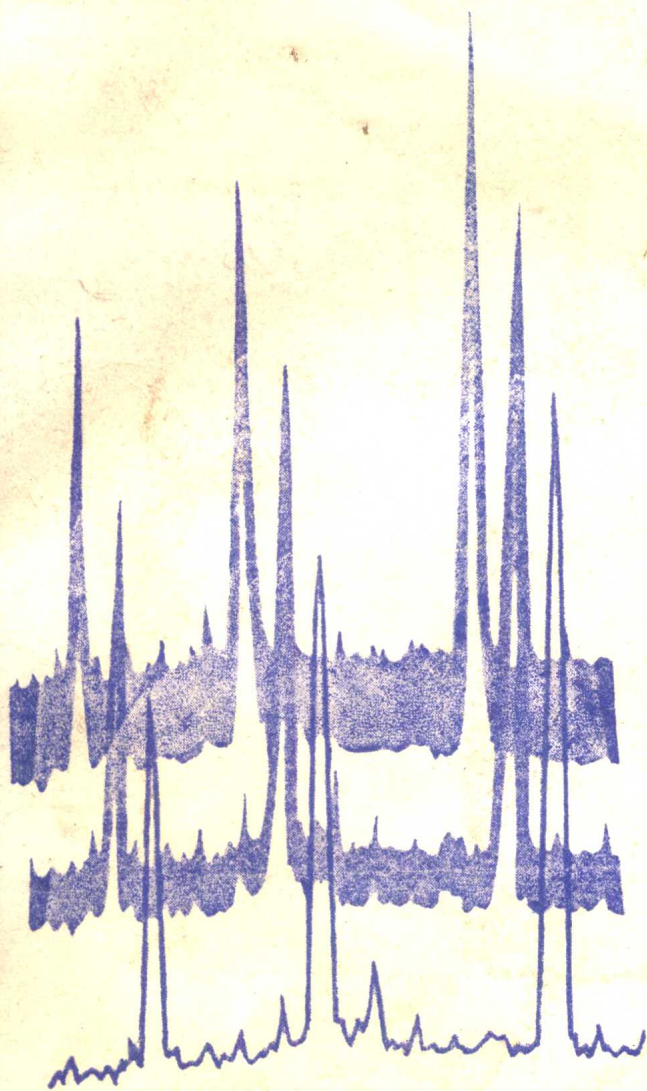

夏慧荣 王祖赓 编著

郑一善 校

华东师范大学出版社

分子光谱学和激光光谱学导论



分子光谱学和激光光谱学导论

夏慧荣 王祖赓 编著

郑一善 校

华东师范大学出版社

分子光谱学和激光光谱学导论

夏慧荣 王祖贻 编著

华东师范大学出版社出版

(上海中山北路 3663 号)

新华书店上海发行所发行 吴县光福印刷厂印刷

开本: 850×1168 1/32 印张: 14 字数: 360千字

1987年4月第一版 1989年4月第一次印刷

印数: 1—2,000本

ISBN7-5617-0298-1/N·007 定价: 3.35元

序 言

分子光谱是研究分子结构、分子内部运动以及分子之间相互作用的有力工具。分子光谱方法在物理学、化学、生物学、生物化学、生物物理学、天文学、医药卫生以及工农业生产等方面都有着广泛的应用。半个世纪以来,人们已对大多数双原子分子光谱以及许多多原子分子光谱,在实验和理论两方面作了详细的研究,积累了相当丰富的资料。激光的问世,使分子光谱的研究发生了根本性的变革。借助激光光谱途径所获得的光谱数据、揭示的分子特性、证实的基本物理规律以及它展现的广阔应用前景,都达到了前所未有的程度。

在分子光谱学和激光光谱学教学以及科研的基础上,我们编写了本书。我们企图将分子光谱的最基本规律以及分子激光光谱学的基础和新成就,归纳综合后奉献给读者。

本书的前七章侧重于分子光谱学的基本规律,同时兼顾激光在分子光谱中的若干应用;后五章侧重于分子激光光谱学的一些主要原理、方法、成就和应用。我们希望本书能作为物理学和化学等有关专业高年级大学生、研究生的教科书或参考书,也能为从事分子光谱、激光光谱、激光物理以及物质结构等方面研究工作的科技人员提供一本有用的参考书。本书在各章节写作处理上有详有略,对大多数章节的原理阐述及实例分析力求简洁明瞭,以期在一定篇幅内包含更多的信息;个别章节中的原理阐述比较详细,以便不熟悉的读者阅读;有些典型例子的分析和讨论较细致,以期对初学者有所启发并加深印象。有关原子分子物理学以及量子力学的基本知识,在本书中不再赘述。

作者首先要衷心感谢我国著名光谱学家、华东师范大学物理

系郑一善教授。是他将我们引入了光谱学的大门,近30年来对我们进行了多方面的亲切指导。他热情地建议撰写本书,并对本书进行了仔细的校阅。

作者还要感谢诺贝尔奖金获得者、美国斯坦福大学物理系教授、华东师范大学名誉教授 A.L.Schawlow 博士。我们曾分别在他的实验室中进行过分子与激光光谱方面的研究。他所给予的悉心指导和亲切关怀,是我们难以忘怀的。回国后多年来,他仍对我们作了多方面的鼓励,包括在极其繁忙之际,他还仔细地审阅了本书的写作意图及详细纲要。

作者还要感谢联邦德国汉诺威大学量子光学研究所的 B.Wellegehausen 教授,他不仅与作者进行了成功的合作研究,而且提供了许多有用的资料。

在此,作者还要感谢我校光学研究室的同事以及国外和我们共同进行研究工作的其他合作者,因本书中所涉及的某些研究成果是作者与他们共同完成的。

作者还要特别感谢国家自然科学基金委员会,本书中所涉及的不少研究成果是在自然科学基金资助下获得的。

最后作者要感谢华东师范大学出版社的有关同志,没有他们的努力,本书是不可能很快地与读者见面的。

本书一定存在许多不足之处,我们热忱地希望读者能对本书提出宝贵的意见。

华东师范大学物理系

夏慧荣 王祖康

1987年6月

目 录

绪 论	1
第一章 分子能态及光谱	5
§1.1 分子能态	5
§1.2 分子跃迁及光谱	9
§1.3 谱线的加宽及线型	11
第二章 分子的对称性和群论	18
§2.1 对称元素和对称操作	18
§2.2 分子的点群	22
§2.3 群的矩阵表象	28
§2.4 群的不可约表象	32
§2.5 群的直积表象	39
§2.6 一些点群的特征标表	41
第三章 分子的纯转动红外光谱	46
§3.1 双原子分子的刚性转子模型	46
§3.2 双原子分子的非刚性转子模型	50
§3.3 多原子分子的刚性转子模型	52
§3.4 线型分子的转动光谱	55
§3.5 对称陀螺分子的转动光谱	56
§3.6 不对称陀螺分子的转动光谱	60
§3.7 基于纯转动跃迁的受激辐射	64
第四章 分子的红外振动光谱	67
§4.1 双原子分子的谐振动及红外光谱	67
§4.2 双原子分子的非谐振动及红外光谱	72
§4.3 分子的简正振动	77
§4.4 多原子分子振动能级和波函数	80
§4.5 分子简正振动对称类型和方式	85
§4.6 非线性对称三原子分子	91
§4.7 等边对称三原子分子(X_3)	97
§4.8 线型对称三原子分子	100

§4.9	振动波函数的对称性	104
§4.10	红外振动光谱选择定则	107
§4.11	红外振动光谱在定性和定量分析中的应用	110
§4.12	红外光谱实验概述	114
第五章	分子的红外振-转光谱	119
§5.1	双原子分子的振动转子模型	119
§5.2	双原子分子的对称陀螺模型	126
§5.3	双原子分子波函数的对称性及其对光谱转动结构所产生的影响	128
§5.4	线型多原子分子的红外振-转光谱	138
§5.5	对称陀螺分子的红外振-转光谱	144
§5.6	球陀螺分子的红外振-转光谱	150
§5.7	不对称陀螺分子	151
§5.8	基于振-转跃迁的激光	153
第六章	分子的电子光谱	155
§6.1	分子的量子数	155
§6.2	角动量的耦合	157
§6.3	选择定则	162
§6.4	双原子分子的振动带系及其分析	166
§6.5	分子的离解能和光离解受激辐射	176
§6.6	双原子分子电子带的转动结构	180
§6.7	基于电子跃迁的受激辐射	185
§6.8	分子的里德堡态	195
第七章	分子的喇曼光谱	202
§7.1	喇曼散射及实验观察	202
§7.2	喇曼效应的经典理论	203
§7.3	喇曼效应的量子理论	206
§7.4	分子的纯转动喇曼光谱	207
§7.5	分子的振动喇曼光谱	212
§7.6	分子的振-转喇曼光谱	216
§7.7	受激喇曼散射	219
§7.8	相干反斯托克斯喇曼散射(CARS)光谱	226
第八章	分子光谱的选择性简化和标识	230

§8.1	引言	230
§8.2	激光感应荧光光谱	234
§8.3	布居数调制光谱技术	245
§8.4	偏振标识光谱	253
§8.5	超声分子束光谱	266
§8.6	等频双光子吸收光谱	270
第九章	分子的超精细光谱	272
§9.1	引言	272
§9.2	分子的电四极矩超精细结构	273
§9.3	分子磁偶极矩超精细光谱	285
§9.4	同位素光谱效应	295
§9.5	反冲效应	303
§9.6	核激发光谱效应	304
§9.7	同分异构分子光谱效应	306
第十章	高分辨率激光光谱学及其在分子光谱研究中的应用	309
§10.1	引言	309
§10.2	密度矩阵运动方程	310
§10.3	无多普勒加宽的饱和光谱学	313
§10.4	无多普勒加宽的双光子光谱学	344
§10.5	无多普勒加宽的偏振光谱学	364
§10.6	其他无多普勒光谱技术	368
第十一章	相干瞬态光谱学及其在分子光谱研究中的应用	371
§11.1	引言	371
§11.2	光学布洛赫方程和光学跃迁的矢量模型	372
§11.3	分子再辐射信号	376
§11.4	一般实验装置	380
§11.5	光学章动现象	381
§11.6	光学自由感应衰变	385
§11.7	光子回波	391
§11.8	瞬态光谱技术在分子结构和分子光谱研究中的应用	396
第十二章	分子的灵敏探测	404

§12.1	引言	404
§12.2	腔内吸收法	404
§12.3	非共振荧光检测技术	409
§12.4	光声光谱技术	412
§12.5	光电流光谱技术	416
§12.6	电离光谱技术	418
§12.7	频率调制光谱技术	421
§12.8	探测技术的选择	424
附录A	若干物理常数	427
附录B	分子转动能量和光谱公式	428
附录C	分子振动能量和光谱公式	430
附录D	分子喇曼光谱公式	432
附录E	双原子分子电子光谱公式	433
附录F	无多普勒加宽激光光谱学技术一览表	434
	主要参考资料	436

绪 论

光谱是人们洞察原子和分子内部结构、运动规律以及物化特性的门户。在激光发明以前,已形成了理论较为完善、分析技术日趋成熟、研究结果甚为丰富的光与原子分子线性相互作用的光谱学,我们常称它为常规光谱学。至今,常规光谱学仍然是研究物质结构的有力工具。光谱定性、定量分析在化学研究、科学技术以及工业生产等方面均占有一定的地位。

60年代初激光的问世,使光谱学发生了令人惊奇不已的巨大变革,並形成了崭新的激光光谱学学科分支。从光与分子相互作用

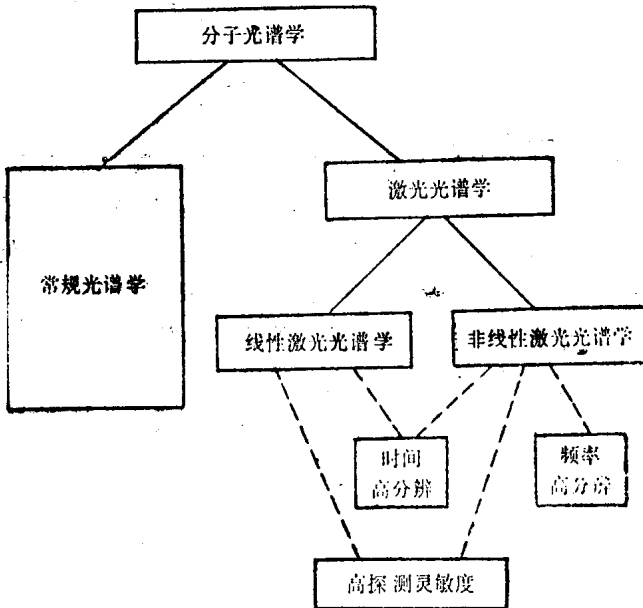


图1 分子光谱学技术途径

用机理以及光谱技术特点等方面,可将分子光谱学分为三类:常规光谱学;线性激光光谱学;非线性激光光谱学,如图1所示。这三类技术途径所能完成的分子光谱研究任务各有不同,互有交叠,不能或不便以其中的一个完全取代另一个。对于分子光谱研究者来说,了解这三种技术途径的研究范围以及相互关系是十分必要的。在此基础上,可根据不同的任务和目标加以选用或综合运用。

常规光谱学是研究分子光谱的最基本技术。其特点是可在相当宽的波段范围内获得分子光谱,其中包括在紫外和可见波段区获得反映分子中电子运动状态改变时伴随着分子构架运动状态变化的电子谱带系(参看第六章)、在红外区获得与分子振转能态跃迁相联属的振转谱带结构(参看第五章)以及在远红外区获得仅涉及分子转动能态变化的纯转动光谱(参看第三章)。在研究复杂分子时,群论(参看第二章)已成为人们剖析光谱的重要工具。大量常规分子光谱研究已为远比原子光谱复杂的分子光谱形成了一套成熟的分析方法,并积累了大量光谱数据。从中可以估算简单分子的几何结构常数和键力常数,又为复杂分子积累了鉴定其化学键和功能基特征频率的资料。倘若人们感兴趣的仅是化学反应全过程中各阶段特定产物的含量变化,上述特征频率犹如分子或基团的“指纹”,为人们提供了追踪线索(参看第四章)。然而,常规光谱学有着不可克服的局限性。由于光源往往具有黑体(或灰体)辐射的宽频带特性,因而光谱分辨率受到仪器光谱性能的限制,且光谱扫描速度受到光谱仪器中色散元件的机械传动速度的限制,不能想像可在比一秒更短的时间内获得光谱。再则,由于光源的单色亮度极低,因而大量存在着的分子高位能态和禁戒跃迁能态超出了实验观察的可能。光源的低单色亮度还导致极低的光谱分析灵敏度。

从光谱学角度来看,激光与常规光源大不相同。即使用输出功率仅毫瓦至瓦级的激光器进行分子光谱研究,由于它具有以下几项可同时实现的特性:(1)极高的单色性和相干性;(2)极好的

方向性；(3)极高的单色功率密度；(4)可快速调谐；(5)可调制性，从而给分子光谱学研究开创了崭新的局面。

一方面，可调谐激光器能简单地取代传统光源和光谱仪进行分子光谱分析(线性激光光谱技术)，最为常用的是染料激光器(整个可见区可调谐)和半导体激光器(红外区可调谐，范围为：几微米~几十微米)。虽然一次扫描波段范围比传统光源小，但激光的单色性可供获得很高的光谱分辨率，容易实现以物质线宽(分子热运动引起的多普勒加宽)为分辨极限，这比一般常规分子光谱分辨率大约高一百倍，从而允许揭示分子内振转角动量耦合及由此造成的能级位移和光谱分裂细节；激光波长扫描特性选择余地大，可以通过光电元件或由电流控制实现小范围快速调谐，有可能以微秒量级的时间区间对感兴趣的分子或自由基特征谱线扫描而获得瞬时光谱，从而允许人们对动态过程和短寿命能态进行时间分辨光谱分析或监测其谱线线型、线中心随实验条件的变化；激光能量在空间上的高度集中允许遥测分子光谱；激光的高单色性和高单色亮度为简化分子光谱(参看第八章)和发展灵敏探测方法(参看第十二章)提供了可能。可见，线性激光光谱学虽然在光与物质相互作用机理方面并没有超越常规光谱学的范畴，但大大扩展了分子光谱的研究内容，丰富了光谱分析成果。

另一方面，激光的相干性和高单色亮度使分子的非线性极化率大得足以观察和利用。光与物质相互作用机理上的突破以及所发展的相应实验技术，构成了相干非线性激光光谱学。其主要标志有下列三方面：(1)分子谱线的多普勒宽度可以消除，使光谱分辨率比线性激光光谱分辨率又提高二、三个量级(参看第十章)，从而揭示出掩盖于分子一条振转谱线多普勒轮廓下的超精细结构(参看第九章)；(2)可实现多光子跃迁，使高位分子能态的有效布居以及常规光谱学中许多禁戒跃迁得以实现，填补了分子能态及分子光谱数据的空白(参看第八、十章)；(3)激光能量在时间上可高度集中(持续时间已短于微微秒，正在向毫微微秒接近)，可将分子相

于制备于预选能级，进而由观察瞬态光谱现象研究分子能级间的弛豫过程，测定相应的分子参数(参看第十一章)。

国际上许多国家在分子激光光谱学研究方面都已取得许多研究成果，我国在该领域的研究进展也很大。例如，中国科学院物理所、大连化物所、上海光机所、安徽光机所、长春应化所、武汉物理所等研究单位，以及复旦大学、中山大学、四川大学、北京大学、吉林大学、哈尔滨工业大学和华东师范大学等高校，在可见和红外激光光谱学、分子激光喇曼光谱学、分子高分辨率光谱学、激光凝聚态光谱学、大气分子光谱学、激光分子同位素分离、激光光谱技术、分子反应动力学的研究和光泵分子激光器等方面，都已取得了可喜的成果。这些成果大多刊载在国内外有关学术刊物或会议文集中。还有很多单位在原子激光光谱方面也进行了卓有成效的工作。

本书拟在讲清分子各种光谱结构的来由及演迹特征的基础上，以各种必要的少数实例，向读者指明技术途径及可能实现的目标。分子光谱学有着广阔的研究天地，读者可以根据自己的任务和兴趣，从客观条件出发，获取各种有用的研究成果。

第一章 分子能态及光谱

§1.1 分子能态

分子由两个以上的原子所组成。与原子相比, 分子的电子结构更为复杂, 而且核的转动和振动也将对分子的能量有贡献。因此, 相对于原子的较为简单的线光谱来讲, 分子光谱要复杂得多。

量子力学对分子光谱和分子结构的近似处理步骤, 是恰当地把分子的电子运动与分子的核振动和转动加以分离, 同时又给出这些运动之间的相互联系。波恩和奥本海默从整个分子的薛定谔方程中, 就是这样将分子的电子运动与分子的核运动分离开来, 从而研究分子所具有的各电子态和在各该态中的振动和转动能态。

现以双原子分子 $A-B$ 为例加以讨论。设它有 n 个电子, 那么分子的薛定谔方程可写为:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 - \frac{\hbar^2}{2m}\sum_{i=1}^n \nabla_i^2 + V\right)\psi = E\psi, \quad (1.1)$$

这里, ψ 是分子的电子和核的总波函数, E 是分子的总能量, $\mu = M_A M_B / (M_A + M_B)$ 是分子的两个核的折合质量 (其中的 M_A 和 M_B 表示分子的两个核的质量), m 表电子质量。上式括号中的第一项为核的相对运动能, 第二项为 n 个电子的动能, 势能 V 可表为:

$$V = V_{ee} + V_{eN} + V_{NN}, \quad (1.2)$$

V_{ee} 表电子-电子排斥能,

$$V_{ee} = \sum_{\substack{i,j=1 \\ i>j}}^n \frac{e^2}{r_{ij}}; \quad (1.3)$$

V_{eN} 表电子-核吸引能,

$$V_{eN} = - \sum_{i=1}^n \frac{Z_A e^2}{r_{iA}} - \sum_{i=1}^n \frac{Z_B e^2}{r_{iB}}; \quad (1.4)$$

V_{NN} 表核-核排斥能,

$$V_{NN} = \frac{Z_A Z_B e^2}{R}; \quad (1.5)$$

式中 Z_A 和 Z_B 表核电荷数, R 是核间距。

分子波函数 ψ 与电子坐标和核坐标有关,

$$\psi = \psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots, x_n, y_n, z_n, X, Y, Z)。 \quad (1.6)$$

这里 $x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots, x_n, y_n, z_n$ 是电子 $1, 2, \dots, n$ 相对于分子中某个原点(设在核A处)的坐标, X, Y, Z 是核B相对于核A的坐标。为简便起见,以 r ($r = r_1, r_2, \dots, r_n$)表电子的所有坐标,以 R 表核坐标 X, Y, Z 。波函数便可写成 $\psi = \psi(r, R)$ 。

由于原子核的质量要比电子质量大得多,可以认为在解电子问题时原子核处于固定的状态,也即核间距 R 仅以一个参数形式出现在波函数和方程中,核动能项 $(-\hbar^2/2\mu)\nabla^2$ 消失。因而,在 R 特定的情况下,电子波函数 $\psi(r, R)$ 和能量 $E(R)$ 可由下列方程解出:

$$\left(- \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 + V(r, R) \right) \psi(r, R) = E(R) \psi(r, R)。 \quad (1.7)$$

我们在参数 R 的范围内逐一取值,就可得到各个 R 值的分子的电子能 $E(R)$, 也即获得 $E(R)$ 对 R 的连续函数。图 1.1 表示某分子的三个电子态 $E'(R)$ 、 $E''(R)$ 和 $E'''(R)$ 。

上述三个电子态中最低的一个 $E'(R)$ 称为基态,其它两个态 $E''(R)$ 和 $E'''(R)$ 称为激发态。在 $R = r_1'$ 和 $R = r_1''$ 时, $E'(R)$ 和 $E''(R)$ 各具有最小值,它们为稳定态, r_1' 和 r_1'' 为分子处于平衡位置时的核间距。 $E'''(R)$ 为不稳定态,在不稳定态中的分子极易离解。图中所注出的 D_1' 为分子基态的离解能。如果分子振动具有超过离解能的能量,分子也很易离解。

在获得分子一系列电子态之后,我们便可进而考虑分子的核运动。分子总波函数 $\psi(r, R)$ 可写为:

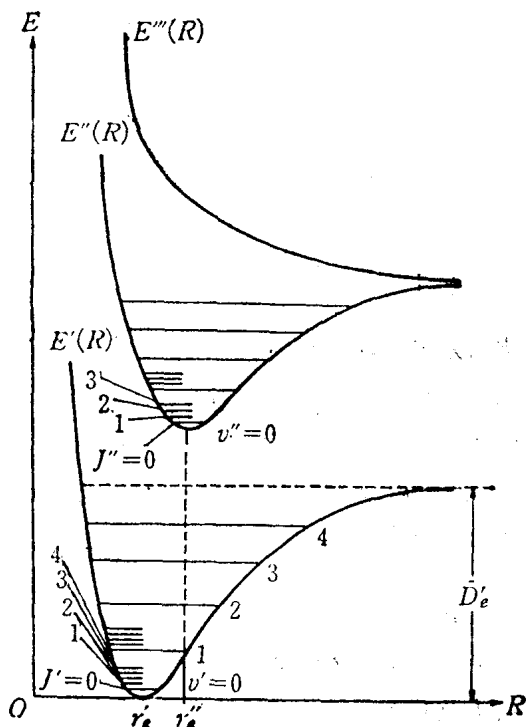


图 1.1 分子能级示意图

$$\psi(r, R) = \psi(r, R)\chi(R), \quad (1.8)$$

$\chi(R)$ 为仅与核坐标 R 有关的波函数。当我们考虑分子在某一电子态 $E(R)$ 中原子核的运动时, $E(R)$ 作为势能出现在原子核的波动方程中, 于是核的波动方程式为:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + E(R)\right)\psi(r, R)\chi(R) = E\psi(r, R)\chi(R). \quad (1.9)$$

由于电子波函数随核间距缓慢变化, 可假定

$$\nabla^2\psi(r, R)\chi(R) \simeq \psi(r, R)\nabla^2\chi(R). \quad (1.10)$$

在这近似下, 方程(1.9)成为

$$\psi(r, R) \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + E(R) \right) \chi(R) = E \psi(r, R) \chi(R). \quad (1.11)$$

由此得到的双原子分子核运动的薛定谔方程为：

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + E(R) \right) \chi(R) = E \chi(R). \quad (1.12)$$

如果引入球面坐标 (R, θ, ϕ) ，原子核运动的薛定谔方程便可表为：

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \left[\frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) + \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] + E(R) \right\} \chi(R, \theta, \phi) = E \chi(R, \theta, \phi), \quad (1.13)$$

上式除势能项外，与氢原子的薛定谔方程在形式上完全相同。正如我们所熟知的那样，可将核运动的波函数分为径向部分 $\mathcal{R}(R)$ 和角向部分 $\mathcal{S}(\theta, \phi)$ 。由于分子的势能与氢原子的不同，因而前者与氢原子的径向函数也不同；但后者与氢原子的角向函数相同。于是我们有

$$\chi(R, \theta, \phi) = \mathcal{R}(R) \mathcal{S}(\theta, \phi). \quad (1.14)$$

与氢原子的情况相对应，角向函数 $\mathcal{S}(\theta, \phi) = S_{JM}(\theta, \phi)$ 以分子总角动量量子数 J 及其 z 分量角动量量子数 M 来标记。因分子的总角动量的平方为 $J(J+1)\hbar^2$ ，其 z 分量为 $M\hbar$ ，从而可得核运动角向薛定谔方程为：

$$\begin{aligned} & -\frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \left(\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) S_{JM}(\theta, \phi) \\ & = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R^2} S_{JM}(\theta, \phi), \end{aligned} \quad (1.15)$$

上式的解 $S_{JM}(\theta, \phi)$ 给出分子转动波函数。核运动的径向薛定谔方程为：

$$\begin{aligned} & -\frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \frac{d}{dR} \left(R^2 \frac{d\mathcal{R}}{dR} \right) + \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R^2} \mathcal{R}(R) + E(R) \mathcal{R}(R) \\ & = E_v \mathcal{R}(R). \end{aligned} \quad (1.16)$$

上式的解 $\mathcal{R}(R)$ 给出分子的振动波函数。总能量 E 注以下标 v 。