

# 分子光谱与分子结构

第一卷

## 双原子分子光谱

[加] G. 赫兹堡 著

科学出版社

# 分子光谱与分子结构

第一卷

双原子分子光谱

[加] G. 赫兹堡 著

王鼎昌 译

科学出版社

1958.2

## 内 容 简 介

本书是世界公认的光谱学方面的一部名著。本书从实验事实出发,论述双原子分子的光谱与结构。全书共分八章,阐述双原子分子的转动与振动,双原子分子的红外光谱与喇曼光谱,双原子分子的电子态与电子跃迁;并介绍了分析带光谱的实际方法与步骤,以及构造原理、电子组态和化学价理论、连续的与弥漫的分子光谱、离解与预离解,最后还介绍了分子光谱的一些实验结果及在物理学其他领域、化学与天体物理学上的应用。

本书特点是实验与理论密切结合,着重于阐明基本原理及其物理意义,而不纠缠于复杂的数学计算;同时兼顾教学与科研,初学者与专业工作者的需要。附录中表 39 (所有已知双原子分子各电子态的振动与转动常数表) 收集的数据完备,可作为分子光谱学教学与科研工作常用的参考手册。

本书可作为综合大学和师范院校物理系光学与光谱学专门化以及化学系有关专业的分子光谱课程的教学参考书,也可供从事分子光谱分析与分子结构研究工作的科研人员、工程技术人员参考。

G. HERZBERG

MOLECULAR SPECTRA AND MOLECULAR STRUCTURE

*I. Spectra of Diatomic Molecules*

D. Van Nostrand, 3rd Printing, 1953

## 分子光谱与分子结构

### 第 一 卷

### 双原子分子光谱

[加] G. 赫兹堡 著

王鼎昌 译

责任编辑 陈菊华

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

1983年8月第一版 开本: 787×1092 1/16

1983年8月第一次印刷 印张: 32

精 1—3,830 插页: 精 8 平 6

平 1—2,750 字数: 735,000

统一书号: 13031·2214

本社书号: 3028·13—3

定价: 布脊精装 6.20 元  
平 装 5.20 元

## 译者前言

格哈德·赫兹堡 (Gerhard Herzberg) 是当代公认的光谱学权威, 是兼擅理论与实验的著名物理学家, 由于在研究分子结构, 特别是自由基的电子结构和几何结构方面有杰出贡献, 曾荣获 1971 年诺贝尔化学奖。自由基, 即带有自由电子的分子碎片, 由于很容易和别的分子迅速发生强烈反应, 往往很难收集到足够数量的自由基来进行光谱分析。但赫兹堡研究出一种收集自由基的有效方法, 并对自由基的光谱与结构作了大量研究。由此大大推动了这一领域研究工作的发展。

赫兹堡教授是德国出生的加拿大科学家, 于 1904 年 12 月 25 日诞生于德国的汉堡, 后来曾在德国和英国学习与工作。他是为反对希特勒法西斯暴政, 在希特勒统治德国以后, 于 1935 年毅然离开德国的。他现在是加拿大国家科学研究院 (National Research Council) 的领导人之一, 同时是该院赫兹堡天体物理研究所所长。瑞典科学院诺贝尔奖金委员会在宣布授予赫兹堡此项奖金时, 除高度评价他的学术成就以外, 还特别指出: “在他的领导下, 他的实验室已成为世界上对分子进行光谱分析方面的著名中心。”

赫兹堡的名著《分子光谱与分子结构》是一部理论与实验并重, 从基础到前沿的集大成的科学杰作。全书主体部分共分三卷\*, 约二百余万言 (本书是其第一卷, 第二卷是《多原子分子的红外光谱与喇曼光谱》, 第三卷是《多原子分子的电子光谱与电子结构》), 内容丰富, 已成为大学物理系、化学系有关专业 (光谱与辐射、物质结构与量子化学等等) 的高年级学生、研究生和教师的教学参考书, 也是分子光谱学研究工作者和有关工程技术人员必备的用书与参考手册。为此我们决定将这部世界名著陆续翻译出来, 以供我国高等院校师生与科研人员参考。

在本书的译校过程中, 译者曾得到加拿大撒斯凯契温大学校长克里斯金生博士 (Leo Kristjanson) 的大力帮助, 在此表示衷心感谢。赫兹堡教授本人对中译本的翻译与出版十分关心, 特地为中译本写来了序言, 多次和译者讨论分子光谱学的学术问题和中译本翻译中应注意的事项, 并要求译者对本书 1953 年英文第三版作某些相应的修改。例如, 为了和多原子分子光谱的标记符号不致发生矛盾, 并符合于相应的国际委员会审定的符号系统 [参看 1952 年国际光谱学联合委员会 (Joint Commission for Spectroscopy) 的决定, 见 *J. Opt. Soc. Amer.*, **43**, 425, 1953.], 中译本在全书范围内把分子的除自旋以外的总角动量量子数  $K$  (以及相应的角动量矢量) 一律改为  $N$ , 就是按照著者的意见办理的。

本书在文化大革命前曾排过一次版, 由于十年浩劫, 未能出版。这次重排之前, 译者又根据 1953 年英文版作了一次全面校订, 以进一步提高译文质量。由于译者浅学, 译文不当之处, 欢迎国内同行与读者们不吝批评指正。

王 鼎 昌

---

\* 作者与 K. P. 胡伯 (Huber) 博士合著的《双原子分子常数》为全书的第四卷, 1979 年由 Van Nostrand Reinhold Company 出版。——译者注

## 第一卷中文版序

我很高兴地知道,我的三卷《分子光谱与分子结构》很快要出版中译本,从而可供中国的物理学家们、化学家们和天文学家们使用.我曾经见到过我那本论述原子光谱与原子结构的小书的中译本\*,在某种程度上,它是研读这三卷篇幅较大的论述分子光谱与分子结构的专著的必须预先具备的基础条件.

自从本书第一卷英文版出版以来,在双原子分子光谱的理论方面并无重大改变,但是对个别分子却做了大量的细致的研究工作.这种研究工作的成果,都已总结在 K. P. 胡伯(Huber)博士和我本人合作编写的已于三年前出版的表\*\*中.

我希望第一卷的这个中译本能帮助中国读者们熟悉分子光谱学的基础知识,跟上当前这一学科领域内的活跃的研究活动,并真正能激励他们对双原子分子与多原子分子作进一步的研究.我希望中国读者将感到这几卷书对于在中华人民共和国开展强有力的光谱学教学与科研活动是有用的和有益的.

G. 赫兹堡

1982年3月18日

于加拿大,渥太华

---

\* 指作者的《原子光谱与原子结构》一书的中译本,汤拒非译,科学出版社1959年出版.——译者注

\*\* 指《分子光谱与分子结构,第四卷,双原子分子常数》一书.——译者注

## 新版序言

十一年前,我出版了《分子光谱与分子结构》的第一卷《双原子分子》,接着于1945年又出版了第二卷《多原子分子的红外光谱与喇曼光谱》。第一卷已经绝版多年,但从读者对它的需要来看,似有必要再出新版。虽然本书已经全部加以修订,并且补充了最新资料,但总的计划大体上仍然保持未变。关于这一计划,我从初版序言中摘引下面几段看来是合适的:

“我力求使本书对这一领域的初学者和对正在或想在这一领域中做研究工作的人来说都值得一读。为了帮助前者,对于那些对了解基本原理并不需要的节段,我经常使用了小号字体。同时,为了照顾这一领域中工作的人员,本书收入了大量参考文献。

“要对分子光谱与分子结构作一令人满意的描述,如果既不讲经验结果,又不对其理论背景加以彻底研究,在现在是不可能的。所以我尽可能多地介绍了分子光谱理论,而没有深入较难的数学细节。大量的本征函数图、势能曲线和能级图,都是用来说明与解释理论的。另一方面,我增添了很多精心选择的带光谱图与带系光谱图(其中有些是专门为此目的而摄制的),以便使读者对构成发展基础的实验材料有一精确的概念。

“虽然本书提供的大多数材料并不是新的,但是分析带光谱所必须遵循的实际步骤,看来以前在这类书中并没有专门讲过。关于带光谱在物理学其他部门、在化学和在天体物理学上的应用(参看最后一章),情形也是这样。我希望,本书的这两个特点将被认为是有益的。”

从本书初版以来的十一年中,双原子分子光谱这门学科已生气勃勃地发展,虽然发展速度不如前二十年,其中大多数的进展都是巩固提高,缓慢进化的,而不是革命。但把分子注与微波新工具应用于研究双原子分子问题所取得的惊人进展,则是例外。

自然,在这个新版里,我写进了近年来的这些进展。此外,还根据本书初版某些评论者的建议,我进一步扩充了一些理论性节段,增加了新的几节来讨论射频(微波)光谱(第二章内)、超精细结构(第五章内)和电子跃迁强度(第六章内),并且全部重写了其他许多节段。为了改进讲法和收入最新的材料,我仔细推敲了每一个句子和每一幅插图。因而熟悉本书旧版的读者,将发现许多经过细致修改和润色之处。新版增添了二十六幅新图,其中有些是这一学科的文献中以前没有给出过的,例如,表明对称陀螺分子本征函数的图57等等。

初版中的分子常数表只包括当时已知的所有双原子分子的基态。根据许多光谱学家的建议,并鉴于已有的包括激发态的表如今都已过时,我决定承担起颇为艰难的任务,重新编制所有已知双原子分子的所有已知态的详表。这个表列为附录表39,长达80页。我不遗余力地使这个表尽可能地全面和完善(参看该表引言,第394页)。这个表收入了直到1949年9月份的文献资料,在某些情形中还收入了直到1950年2月份的文献资料。

本书手稿是1948年8月间脱稿的,仅在极少数情形下,才有可能在校样上收入后来的进展。

……初版本的参考文献 I 和 II 仍然保留,新增的参考文献 III 开列了所有从那时以来发表过的文献或初版本中未引用过的较早文献。

G. 赫兹堡

1950年2月

于安大略省渥太华市

# 目 录

绪论	(1)
概述	(1)
物理常数	(2)
单位与换算因子	(2)
第一章 原子结构基本知识概述	(4)
第一节 玻尔理论	(4)
能量的定态	(4)
辐射	(5)
光谱项	(6)
连续光谱	(6)
第二节 波动力学(量子力学)	(7)
基本方程	(7)
$\psi$ 函数的物理解释	(9)
本征函数的正交性和归一化	(9)
微扰论	(10)
海森伯测不准原理	(11)
动量与角动量	(11)
空间量子化	(12)
电子自旋	(13)
辐射的发射与吸收	(13)
第三节 具有数个电子的原子; 矢量模型	(16)
个别电子的量子数	(16)
泡利原理	(17)
角动量矢量的量子理论加法	(18)
整个原子的量子数与角动量; 项的符号	(19)
磁场或电场的影响	(20)
选择定则	(21)
核自旋	(21)
第二章 观察到的分子光谱及其用经验公式的表示方法	(22)
第一节 可见光谱与紫外光谱	(22)
粗糙结构	(22)
精细结构	(34)
强度分布	(38)
第二节 红外光谱	(39)
近红外光谱	(39)
远红外光谱	(42)



第三节	射频(微波)光谱	(43)
微波吸收光谱		(43)
磁共振光谱		(44)
第四节	喇曼光谱	(45)
喇曼效应的本性		(45)
大喇曼位移		(45)
小喇曼位移		(47)
<b>第三章</b>	<b>双原子分子的转动与振动; 红外光谱与喇曼光谱的解释</b>	<b>(49)</b>
第一节	用刚性转子模型与谐振子模型解释红外光谱与喇曼光谱的主要轮廓	(49)
(1)	刚性转子	(49)
当作刚性转子的分子		(49)
能级		(50)
本征函数		(51)
光谱		(52)
(2)	谐振子	(55)
当作谐振子的分子		(55)
能级		(56)
本征函数		(57)
光谱		(59)
(3)	和观察到的红外光谱的比较	(60)
(4)	刚性转子与谐振子的喇曼光谱	(61)
光的散射与喇曼效应的经典理论		(61)
喇曼效应的量子理论		(63)
振动喇曼光谱		(64)
转动喇曼光谱		(65)
小结		(67)
第二节	红外光谱和喇曼光谱的较精细结构的解释	(67)
(1)	非谐振子	(67)
当作非谐振子的分子		(67)
经典运动		(68)
能级		(68)
本征函数		(70)
红外光谱		(70)
喇曼光谱		(72)
振动频率与力常数		(73)
连续项谱与离解		(73)
势能曲线的数学表示		(75)
(2)	非刚性转子	(77)
能级		(77)
光谱		(78)
(3)	振动转子	(79)

能级 .....	(79)
本征函数 .....	(82)
红外光谱 .....	(83)
喇曼光谱 .....	(86)
(4) 对称陀螺 .....	(86)
当作对称陀螺的双原子分子 .....	(86)
角动量 .....	(87)
能级 .....	(88)
本征函数 .....	(88)
红外光谱 .....	(89)
喇曼光谱 .....	(91)
(5) 量子态的热分布; 转动振动光谱中的强度 .....	(91)
振动 .....	(91)
转动 .....	(93)
(6) 转动能级的对称性 .....	(96)
正的和负的转动能级 .....	(96)
同核分子的对称转动能级和反对称转动能级 .....	(98)
核自旋的影响 .....	(100)
核统计法的影响 .....	(102)
正变态与仲变态 .....	(104)
同位素分子 .....	(106)
(7) 同位素效应 .....	(106)
振动 .....	(106)
转动 .....	(108)
<b>第四章 电子态与电子跃迁的初步讨论</b> .....	<b>(110)</b>
第一节 电子能量与总能量 .....	(110)
电子能量与势能曲线; 稳定的与不稳定的分子态 .....	(110)
总本征函数的分解 .....	(111)
总能量的分解 .....	(112)
第二节 电子跃迁的振动结构 .....	(113)
普遍公式 .....	(113)
几个例子; 图解表示 .....	(115)
吸收光谱 .....	(117)
发射光谱中个别前进带组的激发 .....	(119)
顺序带组(对角带组) .....	(120)
振动分析 .....	(122)
同位素效应 .....	(122)
同位素效应的应用 .....	(125)
第三节 电子谱带的转动结构 .....	(127)
若干普遍关系式 .....	(127)
谱带的各支 .....	(128)
带头的形成; 谱带的荫蔽(递降) .....	(129)

.....没有 $Q$ 支的谱带的并合关系式和转动常数的计算 .....	(133)
.....有 $Q$ 支的谱带的并合关系式和转动常数的计算 .....	(139)
.....谱带基线(零线)的测定 .....	(142)
.....不能完全分辨的谱带的各支中谱线编号的决定 .....	(144)
.....各支的选出 .....	(146)
.....同位素效应 .....	(147)
<b>第四节 电子带系中的强度 .....</b>	<b>(148)</b>
(1) 振动结构中的强度分布 .....	(148)
在吸收光谱中观察到的强度分布 .....	(148)
夫兰克-康登原理: 吸收光谱 .....	(149)
夫兰克-康登原理: 发射光谱(康登抛物线) .....	(151)
夫兰克-康登原理的波动力学表述 .....	(152)
振动总和定则与振动温度 .....	(155)
(2) 转动结构中的强度分布 .....	(156)
${}^1\Sigma \rightarrow {}^1\Sigma$ 跃迁 .....	(157)
其他跃迁 .....	(158)
强度更迭 .....	(160)
伍德共振系 .....	(161)
<b>第五章 关于电子态与电子跃迁的更详细的论述 .....</b>	<b>(163)</b>
<b>第一节 电子态的分类; 多重结构 .....</b>	<b>(163)</b>
轨道角动量 .....	(163)
自旋 .....	(164)
电子的总角动量; 多重项 .....	(165)
电子本征函数的对称性 .....	(167)
<b>第二节 转动与电子运动的耦合 .....</b>	<b>(168)</b>
(1) 几种洪德耦合情形 .....	(168)
洪德情形(a) .....	(168)
洪德情形(b) .....	(170)
洪德情形(c) .....	(173)
洪德情形(d) .....	(173)
洪德情形(e) .....	(174)
(2) 脱耦现象 .....	(174)
$\Delta$ 型双重分裂 .....	(174)
从情形(b)到情形(d)的过渡(L脱耦) .....	(177)
从情形(a)到情形(b)的过渡(自旋脱耦) .....	(178)
从情形(b)到情形(c)的过渡 .....	(182)
(3) 转动能级的对称性 .....	(183)
$\Sigma$ 态 .....	(183)
$\pi, \Delta, \dots$ 等态 .....	(185)
<b>第三节 电子跃迁的几种类型 .....</b>	<b>(186)</b>
(1) 选择定则 .....	(186)
普遍的选择定则 .....	(186)

• x •

适用于情形(a)和情形(b)的选择定则	(187)
只适用于情形(a)的选择定则	(188)
只适用于情形(b)的选择定则	(189)
只适用于情形(c)的选择定则	(189)
只适用于情形(d)的选择定则	(189)
几种更普遍的情形	(190)
(2) 容许的电子跃迁	(190)
标记方法	(190)
$^1\Sigma \rightarrow ^1\Sigma$ 跃迁	(190)
$^3\Sigma \rightarrow ^3\Sigma$ 跃迁	(191)
$^3\Sigma \rightarrow ^1\Sigma$ 跃迁	(194)
$^1\Pi \rightarrow ^1\Sigma$ 跃迁	(195)
$^1\Sigma \rightarrow ^1\Pi$ 跃迁	(199)
$^3\Pi \rightarrow ^3\Sigma$ 跃迁	(199)
$^3\Sigma \rightarrow ^3\Pi$ 跃迁	(206)
$^3\Pi \rightarrow ^3\Sigma$ 跃迁	(206)
$^3\Sigma \rightarrow ^3\Pi$ 跃迁	(207)
多重性较高的 $\Pi \leftrightarrow \Sigma$ 跃迁	(208)
$^1\Pi \rightarrow ^1\Pi$ 跃迁	(209)
$^3\Pi \rightarrow ^3\Pi$ 跃迁	(210)
$^3\Pi \rightarrow ^1\Pi$ 跃迁	(212)
多重性较高的 $\Pi \rightarrow \Pi$ 跃迁	(213)
$\Pi \leftrightarrow \Delta$ 跃迁	(214)
$\Delta \rightarrow \Delta$ 跃迁	(214)
洪德情形(c)和(d)中的谱带结构	(214)
多重谱带分析技术概说	(215)
(3) 禁戒的电子跃迁	(215)
违反近似选择定则的一些情形	(216)
四极辐射与磁偶极辐射	(217)
受迫偶极辐射	(219)
第四节 微扰	(220)
观察到的现象	(220)
一般原理	(221)
微扰的选择定则	(223)
转动微扰	(225)
振动微扰	(230)
势能曲线的相交和不相交定则	(231)
第五节 塞曼效应和斯塔克效应	(234)
分子能级在磁场中分裂的概述	(234)
$^1\Sigma$ 态的塞曼分裂	(234)
洪德情形(a)中的塞曼效应	(235)
洪德情形(b)中的塞曼效应	(237)
其他情形	(238)

共振荧光的偏振 .....	(239)
磁转动光谱 .....	(240)
斯塔克效应 .....	(241)
<b>第六节 超精细结构</b> .....	(242)
没有外场时的超精细结构 .....	(242)
超精细结构的塞曼效应 .....	(245)
<b>第六章 构造原理、电子组态和化学价</b> .....	(248)
<b>第一节 从两个分离原子的态定出项簇</b> .....	(248)
两个不同原子 .....	(249)
两个相同原子 .....	(252)
<b>第二节 从联合原子的态定出项簇</b> .....	(254)
两个不同原子 .....	(254)
两个相同原子 .....	(254)
<b>第三节 从电子组态定出项簇</b> .....	(254)
(1) 个别电子的量子数 .....	(254)
轴对称电场中的单个电子 .....	(254)
数个电子 .....	(261)
(2) 分子中的泡利原理 .....	(261)
(3) 从罗素-桑德斯耦合情形中的电子组态导出项型(项类) .....	(263)
非等效电子的项 .....	(263)
等效电子的项 .....	(264)
具有等效电子和非等效电子的电子组态 .....	(265)
两个相同原子 .....	(265)
(4) 其他耦合类型的项型(项类)的导出 .....	(266)
$(\omega, \omega)$ 耦合 .....	(266)
$(\Omega_c, \omega)$ 耦合 .....	(267)
其他耦合类型 .....	(267)
(5) 分子的项簇, 一些例子 .....	(267)
概说 .....	(267)
$H_2$ 和氢化物 .....	(268)
两个原子核电荷相等的分子 .....	(273)
其他分子 .....	(274)
<b>第四节 分子电子态的稳定性; 化学价</b> .....	(276)
(1) 同极键联(原子键联) .....	(277)
用海特勒与伦敦的方法处理 $H_2$ 分子 .....	(278)
海特勒-伦敦理论在若干较复杂情形中的推广 .....	(281)
两个核电荷相等的分子的键联电子与反键联电子的理论 .....	(284)
两个不相等的核电荷 .....	(291)
(2) 异极键联(离子键联) .....	(294)
离子分子 .....	(295)
过渡情形 .....	(296)
电离度与极性 .....	(297)

(3) 范德瓦耳斯键联 .....	(299)
第五节 电子跃迁的强度 .....	(302)
普遍公式 .....	(302)
里德伯跃迁 .....	(304)
电荷迁移光谱 .....	(304)
若干其他的支里德伯跃迁 .....	(305)
<b>第七章 连续的分子光谱与弥漫的分子光谱: 离解与预离解</b> .....	<b>(307)</b>
第一节 连续光谱与谱带收敛限: 双原子分子的离解 .....	(307)
(1) 吸收光谱 .....	(307)
电离连续光谱 .....	(307)
离解连续光谱 .....	(308)
较高态连续 .....	(308)
较低态连续或较低态与较高态两者都连续 .....	(312)
(2) 发射光谱 .....	(316)
较高态连续(在二体碰撞中生成分子) .....	(317)
较低态连续 .....	(319)
较高态与较低态两者都连续 .....	(320)
第二节 弥漫的分子光谱, 预离解和若干有关问题 .....	(321)
(1) 自发无辐射分解过程的普遍讨论 .....	(321)
俄歇过程 .....	(321)
势垒的穿透 .....	(323)
(2) 分子中的无辐射分解过程 .....	(324)
谱带的弥漫 .....	(324)
光化分解 .....	(325)
带系的断裂 .....	(326)
预离解的三种不同的类型 .....	(327)
预电离 .....	(327)
倒预离解 .....	(328)
偶然预离解 .....	(328)
(3) 预离解的选择定则 .....	(329)
克罗尼希选择定则 .....	(329)
禁戒预离解 .....	(331)
预电离 .....	(332)
(4) 预离解中的夫兰克-康登原理 .....	(332)
预离解的情形 I .....	(332)
情形 III (转动所引起的预离解); 有效势能曲线 .....	(336)
情形 I 中的转动的影响 .....	(340)
(5) 预离解中的压强效应 .....	(342)
感生预离解 .....	(342)
压强所遏止的断裂 .....	(342)
(6) 其他的弥漫分子光谱 .....	(343)
第三节 离解热的测定 .....	(345)
(1) 离解限的测定 .....	(346)

(一) 谱带收敛限 .....	(346)
(二) 外推到收敛限 .....	(346)
(三) 吸收连续光谱的长波限 .....	(349)
(四) 预离解限 .....	(349)
(五) 原子荧光的激发 .....	(350)
(六) 光生离解 .....	(350)
(七) 化学发光 .....	(350)
(2) 离解产物的确定 .....	(351)
(一) 各个离解限的能量差 .....	(351)
(二) 应用维格纳-维特末相关定则 .....	(351)
(三) 应用不相交定则 .....	(351)
(四) 观察原子荧光 .....	(352)
(五) 用热化学数据 .....	(352)
(3) 若干例子 .....	(352)
O <sub>2</sub> .....	(352)
N <sub>2</sub> .....	(354)
<b>第八章 若干例子, 结果与应用 .....</b>	<b>(357)</b>
<b>第一节 能级图; 分子常数 .....</b>	<b>(357)</b>
若干经验关系式 .....	(358)
电离电势 .....	(362)
<b>第二节 在物理学其他部门中的应用 .....</b>	<b>(363)</b>
原子核物理 .....	(363)
顺磁性 .....	(365)
碰撞过程 .....	(366)
液态与固态的本性 .....	(367)
高温的测定 .....	(368)
各种热力学物理量的计算 .....	(369)
<b>第三节 在化学中的应用 .....</b>	<b>(373)</b>
自由基 .....	(373)
气体中的基本化学反应与化学发光 .....	(374)
光化初步过程 .....	(377)
化学平衡 .....	(379)
原子生成热与若干有关问题 .....	(379)
<b>第四节 在天体物理学中的应用 .....</b>	<b>(381)</b>
地球大气的吸收光谱 .....	(381)
地球大气的发射光谱 .....	(382)
行星大气 .....	(384)
彗星 .....	(386)
恒星大气 .....	(388)
星际空间 .....	(391)
<b>附录 所有已知的双原子分子的各个电子态的振动常数与转动常数(表 39).....</b>	<b>(394)</b>
<b>参考文献 .....</b>	<b>(476)</b>

## 结 论

**概述** 对于分子光谱的研究与理论诠释,在最近三十年以来有了很大的进步。结果,研究分子光谱已成为研究分子结构的最重要的手段之一,甚至也许就是研究分子结构的最重要手段。

从光谱可以直接导出分子各个分立的能级。从光谱还能够得到关于分子中电子的运动(电子结构)和原子核的振动与转动的详细知识。由于研究电子运动,我们已经得到了化学价的理论解释。从振动频率可以很准确地计算出分子中的原子间力和分子的高解热,而从转动频率则可得到关于分子中各个原子核的几何排列的精确知识,特别是可得到核间距的极其精确的数值。

通过这样得到的关于单个分子各种性质的知识,我们能够了解所研究气体的许多物理性质与化学性质,并且事实上,在许多场合下,它使我们能够预言诸如比热和顺磁磁化率等性质。同时,根据这种知识,还能够很精确地在理论上预言化学平衡,并阐明各种基本的化学过程。

对分子光谱进行研究而得到的一个更重要的结果,是证明了存在着许多以前在化学中不知道的或被认为不能自由存在的分子,其中包括  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{C}_2$ ,  $\text{He}_2$ ,  $\text{Na}_2$ ,  $\text{CP}$  和许多其他分子。这些分子的结构也已经确定了。

研究双原子分子的光谱对于原子核物理学也有很大意义,因为一定的原子核性质对双原子分子的光谱会有特征性的影响,所以这些性质能够从光谱中定出,而且,在某些情形中,还可以借助于光谱来探测各种稀有同位素。

最后,近年来又在天体物理学中开辟了应用分子光谱知识的一个新领域。我们不仅可以从分子光谱,探测出恒星、行星、彗星、高层大气和星际空间中存在的各种分子,并且还可以通过更详细的分析,对这些天体上的物理条件作出明确的结论。

本书第一卷所讨论的,是双原子分子的光谱和根据这些光谱所能对这些分子的结构作出的结论。至于多原子分子的光谱,则将在本书的第二卷和第三卷中讨论。第二卷<sup>[281]</sup>是讨论红外光谱和喇曼光谱,已经出版;第三卷将讨论多原子分子的电子光谱。因为要想彻底地研究分子光谱,必须先具备原子光谱和原子结构的一定知识,所以本卷的第一章将对原子理论的基本知识作一简短的概述。

关于产生和研究光谱的各种实验方法,我们不想在这里讨论。这方面的知识可参见: Sawyer[4b]; Harrison, Lord and Loofbourow[4c]; Meissner[4a]; Baly[2]; Brode[3]; Jenkins and White [6b]; Kayser-Konen [1]。

与分子有关的各物理量(能级、量子数、等等)的命名法,是以1930年的国际规则为标准的(Mulliken [515])。在本书中将始终采用这种国际命名法。

1) 方括号内的数字代表参考文献的号码(参看第477页)。



**物理常数** 各种基本物理常数的最佳值是一个颇有争论的问题。本书中采用杜蒙德和科恩<sup>[914]</sup>最近推荐的数值,它们是根据伯奇<sup>[809-811]</sup>导出的值定出的,实际上也与伯奇导出的数值相同,但是,我们采用了标准局所推荐的定义卡(热化学卡)(Mueller and Rossini, [1252]),以代替伯奇所用的 15° 卡。本书最常用的数值都列于表 1。这些数值与本卷第一版中所用的那些数值出入很小,第一版所用的数值取自伯奇的表<sup>[107-110]</sup>的较早的版本,在第二卷中也仍旧采用它们。

**单位与换算因子** 谱线的波长  $\lambda$  在红外光谱区是以微米为单位来计量的(1 微米 = 1/1000 毫米),在可见光谱区和紫外光谱区则是以埃为单位来计量的(1 埃 =  $10^{-8}$  毫米 =  $10^{-8}$  厘米)。在理论性的讨论中,频率  $\nu' = c/\lambda$  要比波长重要得多。通常都用波数  $\nu = \nu'/c = 1/\lambda$  来代替频率,波数与频率成正比,是用厘米<sup>-1</sup>(每厘米中波的数目)来计量的。波数可以用与波长相同的精确度给出,并且不受已知的光速精确度的限制。但是,为了有一个恒定的比例因子(1/ $c_{真空}$ ),必须采用真空中的波数,即真空中的波长的倒数。由于 2000 埃以上的谱线的波长通常是用空气中测定的数值,在取倒数之前,必须把它们换算成真空中的波长[即加上  $(n-1)\lambda_{空气}$ , 这里  $n$  是空气的折射率]。在 2000—10000 埃的区域中,利用凯泽的《波数表》<sup>[4531]</sup>,则可免掉这种换算。按照巴布科克的意见<sup>[762]</sup>,凯泽的波数表的使用范围可以扩展到 5 微米,此时只要把表中的数值取倒数,再加上一个很小的改正数就行了。当波长更长时,  $n-1$  很近于常数(在 15°C 和 760 毫米汞柱的压强下,  $n-1 = 2.726 \times 10^{-4}$ ),因此,很容易求出真空改正数。在 1940 年以前对红外区进行的研究工作中,常常把真空改正数略去不计。如果分子常数是从红外数据算出的,我们就必

表 1 一些物理常数

真空中的光速	$c$	$2.99776 \times 10^{10}$ 厘米/秒
普朗克常数 <sup>a)</sup>	$h$	$6.623 \times 10^{-27}$ 尔格·秒
电子的电荷	$e$	$4.8024 \times 10^{-10}$ 绝对静电单位
电子的质量(静止质量)	$m$	$9.1055 \times 10^{-28}$ 克
$O^{16}$ 原子的质量的 1/16	$M_1$	$1.6597 \times 10^{-24}$ 克
1 克分子中的原子数: 参考阿斯顿原子量标度 ( $O^{16} = 16$ ) 定出	$N_A$	$6.0251 \times 10^{23}$
参考化学原子量标度定出	$N_{化}$	$6.0235 \times 10^{23}$
玻耳兹曼常数	$k$	$1.38033 \times 10^{-16}$ 尔格/度
每克分子的气体常数 <sup>b)</sup> (化学值)	$R$	$\{ 8.31439 \times 10^7$ 尔格/度/克分子 $\{ 1.98719$ 卡/度/克分子
1 热化学卡 <sup>c)</sup> (定义值)	卡	4.18400 绝对焦耳

- a) 杜蒙德(DuMond)和科恩(Cohen)给出的  $h$  值是  $6.623 \times 10^{-27}$ , 这个改正了的值著者知道得太晚,未及在本书中采用。两个值之差小于随机误差。
- b) 气体常数是参照国际度量衡委员会所采用的标准大气压 1013250 达因/厘米<sup>2</sup> 定出的(参看 Rossini [50b]),而不是参照伯奇与杜蒙德所使用的标准大气压 1013246 达因/平方厘米定出的。
- c) 必须把这个定义卡与国际蒸汽表中所载的卡区别开,后者是工程师们采用的,并且按定义,1 国际工程蒸汽卡 = 4.18674 绝对焦耳。15° 卡是 1 卡<sub>15</sub> = 4.1855 绝对焦耳。

- 1) 这样做时,必须记住,凯泽的波数表是用现已过时的空气折射率数值算出的。如要进行很精确的计算,就必须采用巴塞尔和西尔斯<sup>[770]</sup>的比较新的值(参见 Birge [811])。