



分子 光谱 理论

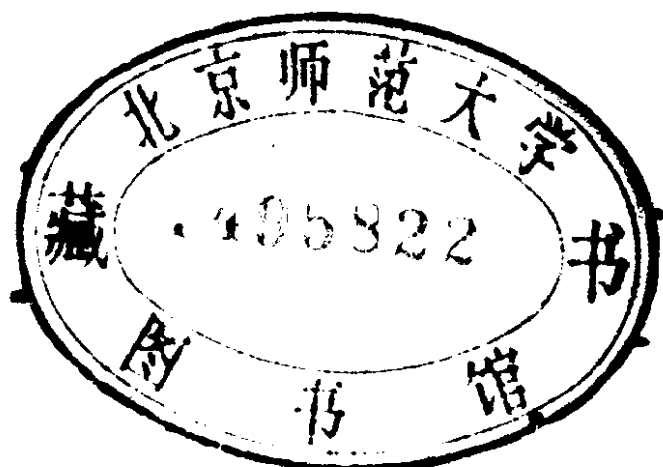
徐亦庄

清华大学出版社

分子光谱理论

徐亦庄

74.11.26



清华大学出版社

内 容 简 介

本书内容包括: 群论初步, 分子点群, 有限群的表示, 旋转群, 不可约张量算符, 光的发射与吸收, 分子内部运动的分析, 双原子分子的能级与波函数, 双原子分子的光谱, 多原子分子的转动能级与光谱, 多原子分子的振动能级与光谱, 多原子分子的电子能级与光谱, 拉曼光谱, 双群及其应用, 分子对称群等。

本书可供高等院校光学专业高年级及研究生作教材, 也可供其他有关师生和科研人员作参考。

分 子 光 谱 理 论

徐亦庄

☆

清华大学出版社出版

北京 清华园

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

☆

开本: 850×1168 1/32 印张: 14.5 字数: 376 千字

1988年8月第1版 1988年8月第1次印刷

印数: 0001—4000 定价: 平 2.85 元 精 5.35 元

平: ISBN 7-302-00266-5/O·52(课)

精: ISBN 7-302-00265-7/O·51(课)

序 言

本书系统地介绍了分子光谱理论中比较基础的内容。书中对分子运动如何分解为转动、振动与电子运动作了较详细的讨论。对分子能级与波函数的分类则系统地采用群论方法，从分子点群一直介绍到分子对称群，并用群论方法获得各种跃迁的选择定则。在此基础上选择一些典型分子光谱加以介绍，以说明理论的应用。作者希望读者掌握这些理论后，阅读分子光谱的文献可以容易一些。

为了便于没有学过群论的读者学习，本书在前五章简要介绍了分子光谱理论所需用的群论，这些内容对于学习后面的内容是足够的了。

徐亦庄 1987 年

目 录

第一章 群论初步	1
§ 1.1 引言	1
§ 1.2 群的概念	1
§ 1.3 共轭元素与类	5
§ 1.4 子群与陪集	7
§ 1.5 群的直接乘积	8
第二章 分子点群	10
§ 2.1 对称元素与对称操作	10
§ 2.2 C_p 群	13
§ 2.3 C_{ph} 群	14
§ 2.4 S_p 群	15
§ 2.5 C_{pv} 群	16
§ 2.6 D_p 群	19
§ 2.7 D_{ph} 群	21
§ 2.8 D_{pd} 群	23
§ 2.9 T 群、 T_d 群、 T_h 群	24
§ 2.10 O 群与 O_h 群	27
第三章 有限群的表示	30
§ 3.1 群的同构与同态	30
§ 3.2 群的表示	32
§ 3.3 可约表示与不可约表示	33
§ 3.4 特征标	34
§ 3.5 分子点群的表示	36

§ 3.6	点群的不可约表示	39
§ 3.7	不可约表示基函数系的正交性	44
§ 3.8	表示的直接乘积	46
§ 3.9	群的直接乘积的表示	49
§ 3.10	共轭复表示	51
	参考文献	52
第四章	旋转群	53
§ 4.1	C_{∞} 群	53
§ 4.2	$C_{\infty v}$ 群与 $D_{\infty h}$ 群	55
§ 4.3	三维旋转群 ($O^+(3)$ 群)	59
§ 4.4	$D^{(l)}$ 的直接乘积	65
§ 4.5	旋转反演群 ($O(3)$ 群)	68
§ 4.6	$D^{(l)}$ 分解为点群的不可约表示	70
§ 4.7	$D_{mm}^{(l)}$ 函数的一些性质	71
	参考文献	73
第五章	不可约张量算符	74
§ 5.1	态函数与力学量算符的变换	74
§ 5.2	对称哈密顿算符及定态波函数分类	75
§ 5.3	守恒定律	78
§ 5.4	点群的不可约张量算符	79
§ 5.5	旋转群的不可约张量算符	82
§ 5.6	旋转群不可约张量的性质	84
§ 5.7	笛卡儿张量分解为不可约张量	86
§ 5.8	不可约张量的乘积	89
§ 5.9	维格纳-艾卡脱定理的应用	92
第六章	光的发射与吸收	95
§ 6.1	引言	95
§ 6.2	爱因斯坦系数	96

§ 6.3	光的吸收与受激发射·····	98
§ 6.4	偶极与四极跃迁·····	102
§ 6.5	普遍选择定则·····	107
§ 6.6	辐射的偏振与角分布·····	109
§ 6.7	双光子吸收的选择定则·····	113
	参考文献·····	114
第七章	分子内部运动的分析·····	115
§ 7.1	引言·····	115
§ 7.2	分子内部运动的哈密顿算符·····	116
§ 7.3	分子坐标系·····	118
§ 7.4	分子系统的角动量·····	122
§ 7.5	轨道角动量与自旋的合成·····	129
§ 7.6	玻恩-奥本海默近似 ·····	132
	参考文献·····	135
第八章	双原子分子的能级与波函数·····	136
§ 8.1	双原子分子的分子坐标系·····	136
§ 8.2	双原子分子电子系统波函数的对称型·····	138
§ 8.3	单电子波函数与组态·····	142
§ 8.4	近似单电子波函数与能级(异核双原子分子)·····	148
§ 8.5	近似单电子波函数与能级(同核双原子分子)·····	151
§ 8.6	分离原子的光谱项与分子光谱项的关系(异核双 原子分子) ·····	154
§ 8.7	分离原子的光谱项与分子光谱项的关系(同核双 原子分子) ·····	158
§ 8.8	电子能量与位能曲线·····	159
§ 8.9	核在吸引位能作用下的运动·····	163
§ 8.10	非谐振子 ·····	169
§ 8.11	非刚性转子 ·····	172

§ 8.12	双原子分子的位能函数	174
§ 8.13	自旋轨道耦合	179
§ 8.14	电子运动与转动的耦合	181
§ 8.15	转动波函数的修正	186
§ 8.16	双原子分子波函数的宇称	189
§ 8.17	核自旋的影响	192
	参考文献	195
第九章	双原子分子的光谱	196
§ 9.1	电偶极选择定则	196
§ 9.2	纯转动光谱	201
§ 9.3	振转光谱	204
§ 9.4	电子光谱的振动结构	207
§ 9.5	弗兰克-康登原理	212
§ 9.6	电子振动光谱的转动结构	215
第十章	多原子分子的转动能级与光谱	221
§ 10.1	引言	221
§ 10.2	分子转动惯量的性质	221
§ 10.3	对称陀螺的转动能级与波函数	224
§ 10.4	不对称陀螺的能级与波函数	228
§ 10.5	线性分子的转动能级与波函数	234
§ 10.6	电偶极跃迁的选择定则	235
§ 10.7	纯转动光谱	238
	参考文献	239
第十一章	多原子分子的振动能级与光谱	240
§ 11.1	引言	240
§ 11.2	古典理论	240
§ 11.3	简正振动举例	244
§ 11.4	简正坐标的对称性	247

§ 11.5	确定简正坐标对称型的方法	250
§ 11.6	外对称坐标	255
§ 11.7	内坐标	259
§ 11.8	简正坐标的变换	260
§ 11.9	量子力学理论	262
§ 11.10	波函数的对称型	266
§ 11.11	非谐振子	272
§ 11.12	振动角动量	276
§ 11.13	振动角动量的数学表示式	278
§ 11.14	振动与转动的耦合	283
§ 11.15	振转能级	286
§ 11.16	电偶极跃迁选择定则	288
§ 11.17	振转光谱	292
	参考文献	295
第十二章	多原子分子的电子能级与光谱	296
§ 12.1	电子态的分类	296
§ 12.2	单电子波函数与电子组态	297
§ 12.3	分子轨道的近似表达式	300
§ 12.4	分子轨道随键角的变化	304
§ 12.5	电子振动能级与波函数	306
§ 12.6	电子振动相互作用	307
§ 12.7	电子振转波函数与能级	311
§ 12.8	线性分子波函数的对称性	314
§ 12.9	C_{3v} 分子波函数的对称型 (Wilson 方法)	320
§ 12.10	C_{3v} 分子波函数的对称型 (Hougen 方法)	326
§ 12.11	电偶极跃迁的选择定则	331
§ 12.12	非对称分子电子光谱的振动结构	335
§ 12.13	线性 YXY 分子的光谱	338

§ 12.14 非平面 XY_3 分子的光谱	341
参考文献	343
第十三章 拉曼光谱	344
§ 13.1 古典理论	344
§ 13.2 半经典理论	351
§ 13.3 极化率近似	355
§ 13.4 振动拉曼光谱	359
§ 13.5 转动拉曼光谱	361
§ 13.6 共振拉曼效应	368
§ 13.7 非线性效应	372
§ 13.8 共振散射	375
参考文献	380
第十四章 双群及其应用	381
§ 14.1 引言	381
§ 14.2 旋转群的双群	381
§ 14.3 旋转反演群的双群	383
§ 14.4 分子点群的双群	384
§ 14.5 多原子分子电子态的分类	388
§ 14.6 时间反演	389
参考文献	396
第十五章 分子对称群	397
§ 15.1 刚性分子与非刚性分子	397
§ 15.2 排列群	400
§ 15.3 分子的完全核排列群	403
§ 15.4 完全核排列反演群与分子对称群	404
§ 15.5 分子对称群与点群的对应关系	406
§ 15.6 非刚性分子电子波函数的分类	410
§ 15.7 赛凡茨 (Sayvetz) 条件	411

§ 15.8 非刚性 NH_3 分子的振动转动与反演	415
§ 15.9 NH_3 的核自旋波函数	419
§ 15.10 线性分子的分子对称群	421
参考文献	422
附录 1 分子点群的特征标表	423
附录 2 分子点群不可约表示直接乘积表	435
附录 3 $D^{(j)}$ 矩阵	442
附录 4 克莱伯希-戈当系数	445
附录 5 方向余弦用 $D_{m'm}^{(l)}(\phi, \theta, \chi)$ 表示	451

第一章 群论初步

§ 1.1. 引言

在研究分子光谱的过程中,人们发现分子的结构、分子的能级与定态波函数要用群论方法来分类。因此,在本书中对了解分子光谱所需的群论知识作了扼要而系统的介绍。重点放在群论的应用上,有一些定理的证明则略去了。为了使读者能尽快地接触分子光谱理论,本书先在前四章中介绍一些最必要的群论,以后随着分子光谱理论的发展,再适当补充一些群论知识。

§ 1.2. 群的概念

设有一集 G , 它所含元素为 $a, b, c, d, \dots$ 。这些元素服从一定的“乘法”规则。 a 与 b 相乘即写成 $a \cdot b$ 。这里, $\cdot$ 即表示乘。此乘积常简写成 ab 。以后可以看到,这里的“乘法”可以有各种意义。

当集 G 满足下列四条件时,我们说集 G 构成一个群。这四个条件是:

(1) G 中任意二元素的乘积仍为 G 中的一个元素。也就是说,如果 $a, b \in G$, 有 $ab \in G$ 。

(2) G 中有一单位元素,用 e 表示。即

$$ea = ae = a_0$$

(3) G 中每一元素 a 都有一逆元素 a^{-1} , 它们满足关系式

$$a^{-1}a = aa^{-1} = e_0$$

逆元素 a^{-1} 也包含在 G 中。

(4) 元素相乘服从结合律, 即

$$(ab)c = a(bc)_0$$

当集 G 构成一群时, 我们常写成

$$G \equiv \{e, a, b, \dots\}_0$$

群包含不同元素的个数叫群的阶, 常用字母 g 表示。群阶有限时, 我们称此群为有限群, 群阶无限, 则称之为无限群。

要表明一个有限群的性质, 通常可列出它的元素的乘积表。例如, 已知一群

$$G \equiv \{e, a, b\}_0$$

并有下面的乘积表:

	e	a	b
e	e	a	b
a	a	b	e
b	b	e	a

在上表中, 每一元素是方块左边同列元素与方块上边同行元素的乘积。例如, 表中心 b 即等于 a 与 a 的乘积:

$$a^2 = b_0$$

从这个表可见: 任意两元素乘积属于 G , e 为单位元素, b 与 a 互为逆元素。也就是说, 这个表反映了群的性质。

群元素乘积的次序一般是不可任意颠倒的。因此, ab 的逆元素一般应写成 $b^{-1}a^{-1}$ 。因为

$$abb^{-1}a^{-1} = aa^{-1} = e_0$$

如果群的任意二元素 a 与 b 都满足

$$ab = ba,$$

则此群叫阿贝尔群。

下面我们举几个具体群。其中有一些群简单得似乎不值一提,但在光谱理论中将会发现是有用的。

例 1. 群 A 只包含一个元素,即 1。这里“乘法”为普通数的乘法。

例 2. 群 C_2 包含两个元素 1 与 -1 。“乘法”仍为普通数的乘法。此时有乘积表

表 1.1

	1	-1
1	1	-1
-1	-1	1

例 3. 群 C_4 包含四个元素 $e^{m\pi i/2}$, 这里 $m = 0, 1, 2, 3$ 。“乘法”为普通数的乘法,这四个元素即为 1, i , -1 , $-i$ 。乘积表如下:

表 1.2

	1	i	-1	$-i$
1	1	i	-1	$-i$
i	i	-1	$-i$	1
-1	-1	$-i$	1	i
$-i$	$-i$	1	i	-1

显然群 A , C_2 , C_4 都是阿贝尔群。

例 4. 群 D_3 包含下列六个矩阵

$$e = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}, a = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}, b = \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{bmatrix},$$

$$c = \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{bmatrix}, d = \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix},$$

$$f = \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix}.$$

这里“乘法”为矩阵乘法。此时乘积表如下：

表 1.3

	e	a	b	c	d	f
e	e	a	b	c	d	f
a	a	e	d	f	b	c
b	b	f	e	d	c	a
c	c	d	f	e	a	b
d	d	c	a	b	f	e
f	f	b	c	a	e	d

由乘积表可见，群 D_3 不是阿贝尔群。

例 5. 平面旋转群。令 $\mathbf{r} = (x, y)$ 表示一平面矢量， $R(\alpha)$ 表示旋转操作，它使 $\mathbf{r}$ 绕原点转过 α 角成为新矢量 $\mathbf{r}'$

$$\mathbf{r}' = R(\alpha)\mathbf{r}. \quad (1)$$

对应于不同的 α 值，得不同的旋转操作。由于

$$R(2\pi + \alpha) = R(\alpha), \quad (2)$$

所以我们规定 α 的范围为

$$0 \leq \alpha < 2\pi. \quad (3)$$

定义乘积 $R(\alpha_2)R(\alpha_1)$ 为先以 $R(\alpha_1)$ 作用于 $\mathbf{r}$ 上，再以 $R(\alpha_2)$ 作用于 $[R(\alpha_1)\mathbf{r}]$ 上。即

$$[R(\alpha_2)R(\alpha_1)]\mathbf{r} = R(\alpha_2)[R(\alpha_1)\mathbf{r}]. \quad (4)$$

由此可知，单位元素即为 $R(0)$ 。 $R(\alpha)$ 的逆元素即为 $R(-\alpha) =$

$R(2\pi - \alpha)$ 。因此,所有旋转操作 $R(\alpha)$ 组成一个群,叫平面旋转群。由于 α 可取连续值,故此群是连续群。由于

$$R(\alpha_2)R(\alpha_1) = R(\alpha_1 + \alpha_2) = R(\alpha_1)R(\alpha_2)。$$
 (5)

故平面旋转群是阿贝尔群。

例 6. 反演群。设 E^* 表示反演算符,则

$$E^*f(\mathbf{r}) = f(-\mathbf{r})。$$
 (6)

定义单位算符(也称恒等算符)为 E , 即

$$Ef(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r})。$$
 (7)

显然

$$(E^*)^2 = E。$$
 (8)

由此式得

$$(E^*)^{-1} = E^*。$$
 (9)

故 E^* 与 E 组成群,叫反演群。

上面六个例子说明本节关于群的定义是许多具体群的高度抽象。

习题 1.1 验证 D_3 群的乘积表,找出每一元素的逆元素。

§ 1.3. 共轭元素与类

我们称群 G 中两个元素 b 与 c 互相共轭,如果在 G 中能找到一元素 a , 使

$$a^{-1}ba = c。$$
 (1)

可以证明,如果 b 与 c 共轭, c 与 d 共轭, 则 b 与 d 也共轭。所有互相共轭的元素组合的集叫做类。

从一个元素 a 出发,可以找到全部与它共轭的元素。做出

$$b^{-1}ab, c^{-1}ac, \dots,$$

这里 $b, c, \dots$ 表示与 a 不同的元素。显然,它们都与 a 共轭,而且代表全部与 a 共轭的元素。但它们中间有一些是可能相同的, 用

这个方法可以得到一个类。如果这个类与群 G 不相等, 则在 G 中可以找到一个元素不包含在上面的类中。从此元素出发, 又可以得到一个类, 这个类与上面的类没有相同的元素。采用这种方法, 可以把群 G 分解为不同的类。应该指出单位元素 e 自成一类。这对于任何群都是成立的。

下面我们举几个例子。

例 1. 阿贝尔群 G 。令 a 与 b 表示群中任意两元素, 则总有

$$ab = ba. \quad (2)$$

由 (2) 式即得

$$b^{-1}ab = a. \quad (3)$$

在 (3) 式中 b 为任意元素, 这就证明 a 只与自己共轭。又因为 a 也是任意元素, 这就证明, 阿贝尔群中每一元素组成一类。

例 2. D_3 群。已知 e 自成一类。利用 § 1.2 中表 1.3, 得

$$a^{-1} = a, \quad b^{-1} = b, \quad c^{-1} = c,$$

$$d^{-1} = f, \quad f^{-1} = d.$$

再利用乘积表, 得

$$b^{-1}ab = bab = bd = c.$$

同理, 得

$$c^{-1}ac = b,$$

$$d^{-1}ad = c,$$

$$f^{-1}af = a.$$

这就表明 a, b, c 组成一类。最后可证 d 与 f 组成一类。即 D_3 群可分为三类。通常把属于一类的元素写在一起, 于是得

$$D_3: e; a, b, c; d, f$$

这里用符号 “;” 把不同的类分开。

习题 1.2 证明: 如果 a 与 b 共轭, b 与 c 共轭, 则 a 与 c 也共轭。

习题 1.3 说明平面旋转群如何分类。