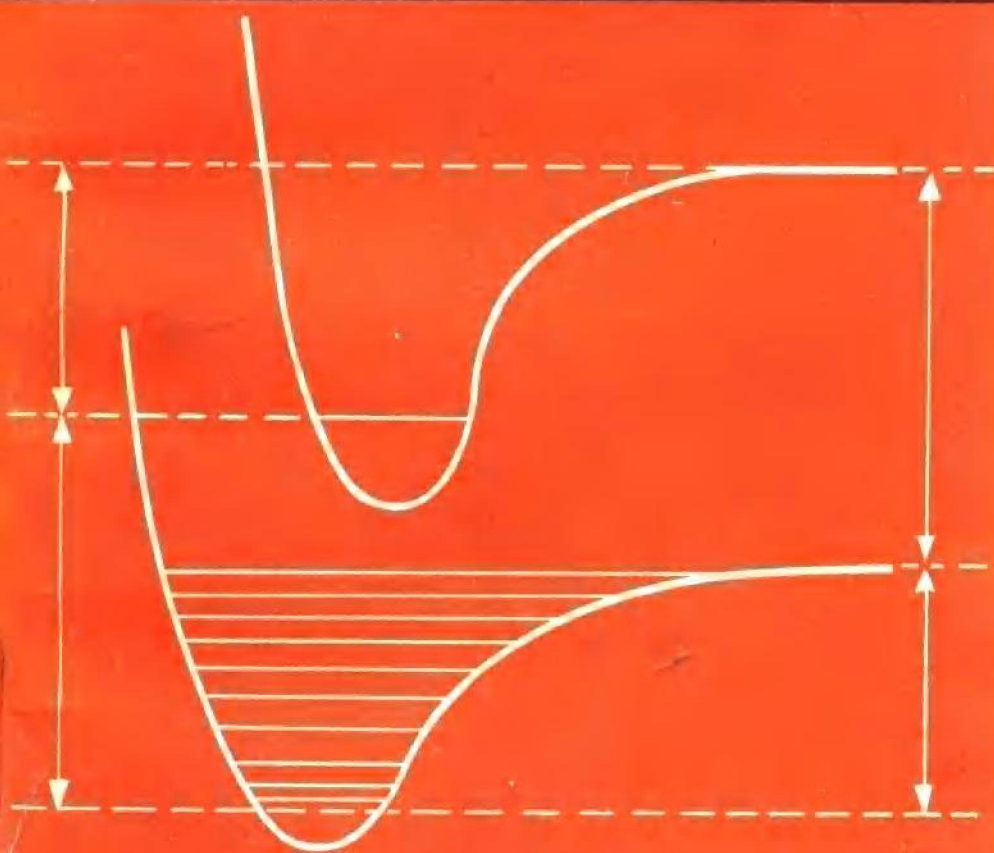


[美] Ira N. 赖文 著

# 分子光谱学

徐广智 张建中 李碧钦 译



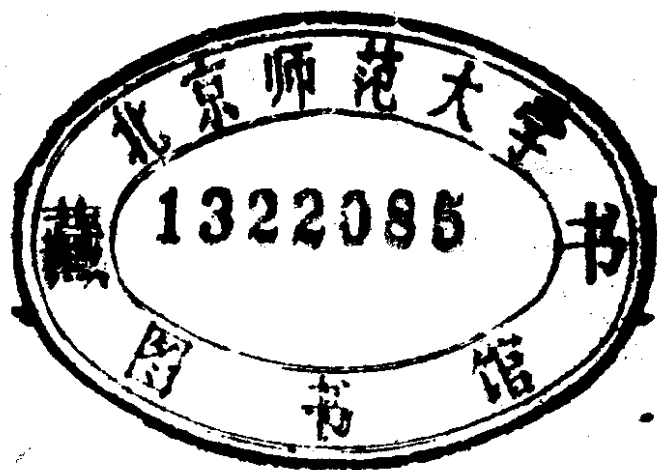
高等教育出版社

# 分子光谱学

[美] Ira N. 赖文 著

徐广智 张建中 李碧钦 译

741173/11



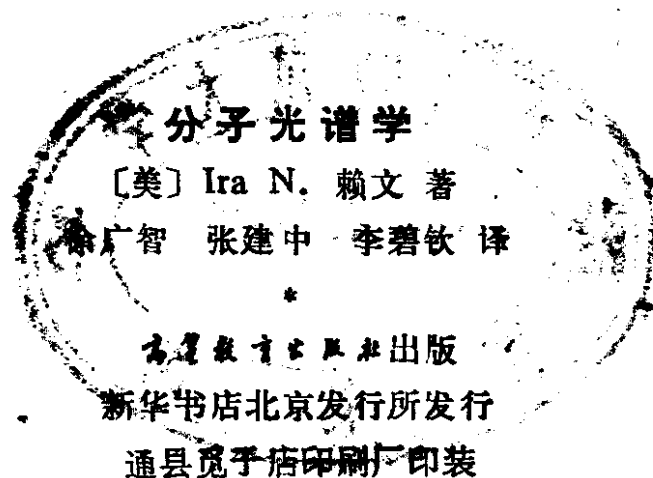
高等教育出版社

## 内 容 简 介

本书可作为高等学校“分子光谱学”课程教材或参考书,也是化学、物理学工作者的基础读物,对研究生特别适合。

全书分九章:第一、二、三章是量子力学基础、矩阵及含时态与光谱,第四、五、六、七、八章是双原子分子、多原子分子的转动、振动、电子光谱以及磁共振波谱,第九章是群论。

Ira N. Levine  
Molecular Spectroscopy  
John Wiley & Sons, Inc., 1975



开本 850×1168 1/32 印张 16.75 字数 405,000

1985年7月第1版 1985年7月第1次印刷

印数 00,001—7,000

书号 13010·0964 定价 3.80 元

## 译者的话

Ira N. Levine 所著“量子化学”第二卷的修改本“分子光谱学”是为大学高年级学生或研究生作教材而编写的。

其特点是：在内容的安排上，考虑到一般化学系学生的数理水平，因此以相当篇幅介绍量子力学基础，矩阵运算和群论；书中虽有很多数学推导，但仍做到了将基本概念交代清楚，使读者抓住要领；取材新颖，介绍了电子能谱、磁共振波谱；注意联系实际问题的，于每章之末附有大量习题，有利于读者熟悉掌握。

在翻译过程中曾得到柳大纲所长、唐有祺教授的指导，胡亚东、崔孟元、柴璋、宋应琦同志给予了多方面的帮助。郭金梁同志参加了部分翻译工作。

由于译者水平所限，译文难免有错误和不当之处，恳请读者指正。

译者

一九八二年一月于北京

## 序 言

本书的意图是作为研究生和高年级大学生的分子光谱学教程。假定读者已具有某些量子力学知识，例如修过一学期的初等量子化学课程。

本书是以前出版的作者的“量子化学”第二卷的反复修改后的版本。此书第一章复习量子力学以及原子和分子的电子结构，所以本书可完全不依赖任何其它一书而使用。

撰写本书的目的在于使学生充分了解光谱方法的理论基础和懂得这些方法如何提供分子结构的信息。同时也包括了对实验光谱步骤的简短描述。

作者力图使本书的内容尽可能地清楚和合乎逻辑，并给出了详尽的推导，以便读者容易领会。本书顾及一般化学系学生的有限的数学和物理基础，但这并不意味着论述是肤浅的，本书的内容也绝不因此而有所逊色。

此新版本的主要改动如下：新增加了三章。第一章是复习和概述与分子光谱学有关的量子力学和电子结构的概念，这一章代替了关于多原子分子电子结构的一章，它是从“量子化学”第一卷复述下来的。第二章对矩阵的描述作了本质的扩充。以前，矩阵是放在最后一章。本书将矩阵提前安排，以便使矩阵的运用贯穿全书之始终。特别是非常冗长的涉及简正振动的运算就可用矩阵作简单明瞭的处理来代替。第七章是分子的电子光谱，连同前版的双原子分子的电子光谱一节，又新增添了两节，一节是多原子分子的电子光谱，一节是光电子能谱。除了矩阵、多原子分子的电子光谱、光电子能谱的新材料以外，还补充了下列内容：线宽和线形

(§ 3.5), 激光 (§ 3.6), 自旋弛豫 (§ 8.8), 爱因斯坦系数, 振子强度, 傅里叶变换 NMR, 激发态波函数的计算, Koopman 定理, 电离势、力常数和磁共振参数的从头算和半经验计算。

作者将群论放在最后一章。如希望在本课程中提前讲授群论, 可将 § 9.1—§ 9.8 安排到第六章的分子振动之前讲授, 而 § 9.9—§ 9.12 则结合第六章学习。

James Bolton 教授和 Harry King 教授审阅了本书前版的一原稿, 在本书中采纳了他们的很多宝贵意见。作者也要感谢 Frank Meeks 教授和 Kenneth Sando 教授, 他们审阅了本版较早的改写本。Vicki Chuckrow 教授对一些数学问题提供了有益的意见。对 Wiley-Interscience 的 Theodore Hoffman 博士的帮助致以衷心的感谢。

欢迎读者对本书提出任何改进意见。

Ira N. 赖文

1974.9 纽约 布鲁克林

# 目 录

<b>第一章 量子力学和电子结构</b> .....	I
§ 1.1 量子力学.....	1
§ 1.2 数学回顾.....	11
§ 1.3 单位.....	23
§ 1.4 箱中粒子.....	24
§ 1.5 谐振子.....	26
§ 1.6 轨道角动量.....	28
§ 1.7 角动量阶梯算符.....	30
§ 1.8 宇称.....	32
§ 1.9 变分法.....	34
§ 1.10 微扰理论.....	35
§ 1.11 中心力问题.....	38
§ 1.12 双粒子问题.....	39
§ 1.13 双粒子刚性转子.....	40
§ 1.14 氢原子.....	41
§ 1.15 自旋.....	43
§ 1.16 泡利原理.....	46
§ 1.17 多电子原子.....	48
§ 1.18 对称点群.....	55
§ 1.19 分子的电子结构.....	58
§ 1.20 哈特利-福克方法.....	66
§ 1.21 半经验方法.....	74
习题.....	81
<b>第二章 矩阵</b> .....	83
§ 2.1 矩阵.....	83
§ 2.2 本征值和本征矢量.....	94

§ 2.3 矩阵与量子力学·····	99
习题·····	111
<b>第三章 含时态和光谱·····</b>	<b>116</b>
§ 3.1 含时微扰理论·····	116
§ 3.2 辐射的吸收和发射·····	120
§ 3.3 选择规则·····	129
§ 3.4 光谱·····	136
§ 3.5 线形和线宽·····	140
§ 3.6 激光·····	142
习题·····	148
<b>第四章 双原子分子的振动和转动·····</b>	<b>150</b>
§ 4.1 双原子分子中核的运动·····	150
§ 4.2 非谐性、振动-转动相互作用及离心畸变·····	158
§ 4.3 双原子分子的势能函数·····	169
§ 4.4 转动和振动跃迁的选择规则·····	171
§ 4.5 双原子分子的转动光谱·····	174
§ 4.6 双原子分子的振动-转动光谱·····	177
§ 4.7 双原子分子波函数的宇称·····	183
§ 4.8 核自旋和泡利原理·····	187
§ 4.9 同核双原子分子的正态及仲态·····	192
§ 4.10 拉曼效应·····	195
§ 4.11 非 $^1\Sigma$ 态双原子分子的转动能量·····	198
习题·····	202
<b>第五章 多原子分子的转动·····</b>	<b>205</b>
§ 5.1 多原子分子的核的运动·····	205
§ 5.2 刚性转子的经典力学理论·····	207
§ 5.3 转动的哈密顿算符·····	213
§ 5.4 球陀螺·····	218
§ 5.5 对称陀螺·····	219



§ 5.6	不对称陀螺	222
§ 5.7	多原子分子的纯转动光谱	227
§ 5.8	微波光谱	229
	习题	243
<b>第六章 多原子分子的振动</b>		<b>246</b>
§ 6.1	引言	246
§ 6.2	振动的经典力学	246
§ 6.3	对称性和简正振动	257
§ 6.4	振动的量子力学描述	260
§ 6.5	振动-转动及纯转动跃迁的选择规则	267
§ 6.6	红外光谱	272
§ 6.7	拉曼光谱	282
§ 6.8	简并和近乎简并的振动能级	283
§ 6.9	多原子分子波函数的宇称	293
§ 6.10	核自旋和泡利原理	297
	习题	304
<b>第七章 电子光谱</b>		<b>310</b>
§ 7.1	电子光谱	310
§ 7.2	双原子分子的电子光谱	312
§ 7.3	多原子分子的电子光谱	319
§ 7.4	光电子能谱	329
	习题	336
<b>第八章 磁共振波谱</b>		<b>338</b>
§ 8.1	磁共振	338
§ 8.2	核磁矩	338
§ 8.3	核磁共振	340
§ 8.4	NMR 化学位移	347
§ 8.5	NMR 自旋-自旋分裂	354
§ 8.6	除质子外的其它核的 NMR 波谱	375

§ 8.7	NMR 自旋-自旋耦合的起因	376
§ 8.8	自旋弛豫	381
§ 8.9	NMR 和速率过程	384
§ 8.10	核四极矩	386
§ 8.11	电子自旋共振	387
	习题	403
<b>第九章</b>	<b>群论</b>	<b>409</b>
§ 9.1	群	409
§ 9.2	乘法表	411
§ 9.3	坐标变换和矩阵	416
§ 9.4	表示	421
§ 9.5	特征标表	426
§ 9.6	基函数	433
§ 9.7	群论和量子力学	436
§ 9.8	群论和电子结构	441
§ 9.9	群论和分子振动	452
§ 9.10	群论和分子转动	464
§ 9.11	直积表示	465
§ 9.12	某些点群的特征标表	483
	习题	488
	<b>附录</b>	<b>492</b>
	<b>参考书目</b>	<b>497</b>
	<b>习题答案选</b>	<b>502</b>
	<b>索引</b>	<b>504</b>
	<b>英文索引</b>	<b>523</b>
	<b>人名索引</b>	<b>525</b>

# 第一章 量子力学和电子结构

## § 1.1 量子力学

在开始讨论分子光谱之前，我们在本章中将回顾和总结一下与分子光谱有关的量子力学以及原子和分子的电子结构的部分。由于假定读者已经学过量子化学课程，所以我们在本章不给出详细的推导。若读者对本章的任何讨论迷惑不解，对于详尽的论述可参阅 Levine, Gatz, Pilar 或 Pauling 和 Wilson 的著作(见参考书目)。读者不一定需要仔细地阅读第一章，简单浏览一下是一种好的想法，而且在学习以后诸章有必要时，可返回来参考它。

由  $n$  个粒子组成的量子力学体系的状态是用它的态函数  $\Psi(q, t)$  来描述，其中  $q$  表示这些粒子的  $3n$  个空间坐标和  $n$  个自旋坐标，而  $t$  为时间。函数  $\Psi$  必须是单值和连续的，此外，对于束缚态  $\Psi$  必须是平方可积的——就是说  $\int \Psi^* \Psi d\tau$  是有限的，其中  $\int d\tau$  表示对全部空间积分，包括对自旋变量求和。(虽然  $\int \Psi^* \Psi d\tau$  像是一个不定积分，但应理解为一定积分。)满足上述条件的函数称之为品优函数。

对于一个量子力学体系的每一物理性质都有一个量子力学算符与之对应。算符是将此物理性质的经典力学表达式中的每一个笛卡儿坐标  $x_i$  用乘  $x_i$  的算符代替，以及每一个线性动量分量  $p_{x_i}$  用算符  $(\hbar/i)(\partial/\partial x_i)$  代替来构成。用尖角号“ $\wedge$ ”表示算符，从而我们有

$$\hat{x}_i = x_i \quad (1.1)$$

$$\hat{p}_{x_i} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x_i} \quad (1.2)$$

式中

$$\hbar \equiv h/2\pi, \quad i = \sqrt{-1}$$

$h$  为普朗克常数。

如  $\hat{A}$  是对应物理性质  $A$  的算符, 则在任一量子力学体系中, 对此性质  $A$  的任何一次测量必然给出一结果, 它是算符  $A$  的一个本征值。  $\hat{A}$  的本征值  $a_i$  和本征函数  $\varphi_i$  用满足关系式

$$\hat{A}\varphi_i = a_i\varphi_i \quad (1.3)$$

的数字和函数来定义。

若我们选取大量的恒等体系, 每一体系都具相同的态函数  $\Psi$ , 对每个体系测量  $A$ , 一般讲, 对不同的体系将会得到不同的结果。(这是经典力学与量子力学的显著的区别之一。)  $A$  的平均值用  $\langle A \rangle$  表示, 假设由下式给出

$$\langle A \rangle = \int \Psi^* \hat{A} \Psi d\tau \quad (1.4)$$

式中积分遍及整个空间, 并且  $\Psi$  是归一化的。[为从实验求  $\langle A \rangle$ , 我们应将在每一个都处于相同状态  $\Psi$  的  $N$  个恒等体系中对  $A$  进行多次测量的结果作平均,  $N$  是非常大的数目。即  $\langle A \rangle = \sum_i a_i / N$ , 其中加和是遍及所有的测量值  $a_1, a_2, \dots, a_N$ 。此式等价于

$$\langle A \rangle = \sum_a P(a) a$$

式中求和遍及  $A$  的所有可能值。  $P(a)$  是对性质  $A$  之测量值为  $a$  的几率。]

假定态函数  $\Psi$  随时间的变化由含时薛定谔方程

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi \quad (1.5)$$

给出。其中  $\hat{H}$  为体系的哈密顿(或能量)算符。 $\hat{H}$  是将笛卡儿坐标和线性动量表达的体系能量的经典力学表示式按上述变换而得到的算符。因此对单粒子三维体系, 经典力学哈密顿函数是动能  $T$  和势能  $V$  之和:

$$H = T + V = (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)/2m + V(x, y, z, t) \quad (1.6)$$

式中  $p_x, p_y, p_z$  为线性动量的分量[见方程(1.144)], 势能由

$$-\partial V/\partial x = F_x, \quad -\partial V/\partial y = F_y, \quad -\partial V/\partial z = F_z \quad (1.7)$$

定义。其中  $F_x, F_y, F_z$  是作用在粒子上的力的分量。将经典物理量用算符取代, 则给出哈密顿算符

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{T} + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V(x, y, z, t) \\ \hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(x, y, z, t) \end{aligned} \quad (1.8)$$

式中  $\nabla^2 \equiv \partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2$ , 为拉普拉斯算符。对一个  $n$ -粒子体系, 哈密顿算符为

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 + V(x_1, y_1, z_1, \dots, x_n, y_n, z_n, t) \quad (1.9)$$

$$\nabla_i^2 \equiv \partial^2/\partial x_i^2 + \partial^2/\partial y_i^2 + \partial^2/\partial z_i^2 \quad (1.10)$$

将(1.5)式对时间积分, 则引入了一个任意常数。如果知道时间  $t_0$  的  $\Psi$ , 就能求出此常数, 从而可决定随后任意时刻的  $\Psi$ 。

与物理性质相对应的量子力学算符必须是线性和厄米的。一线性算符  $\hat{A}$  满足

$$\hat{A}(f+g) = \hat{A}f + \hat{A}g \quad (1.11)$$

$$\hat{A}(cf) = c\hat{A}f \quad (1.12)$$

式中:  $f$  和  $g$  是任意函数;  $c$  为任意常数。一线性算符  $\hat{A}$  对所有的品优函数  $f$  和  $g$  都满足

$$\int f^* \hat{A}g d\tau = \int g(\hat{A}f)^* d\tau \quad (1.13)$$

则称为厄米算符, 式中积分遍及所有空间。

一个厄米算符的本征函数  $\varphi_i$  构成一个完备系。这就意味着, 任一品质函数  $f$ , 满足与  $\varphi_i$  相同的边界条件, 皆可展开成

$$f = \sum_i c_i \varphi_i \quad (1.14)$$

展开式的系数  $c_i$  是一组常数。

以上的讨论, 连同自旋的假设和泡利原理 (见 § 1.15 和 § 1.16) 可以作为量子力学的基本假设。

如果哈密顿中的势能  $V$  与时间无关, 则方程 (1.5) 有如下形式的解

$$\Psi(q, t) = f(t)\psi(q) \quad (1.15)$$

式中  $f$  只是时间的函数, 而  $\psi$  只是坐标的函数。为验证 (1.15), 我们将它代入方程 (1.5), 因  $\hat{H}$  对  $f(t)$  无影响, 故得  $-(\hbar/i)f'(t) \cdot \psi(q) = f(t)\hat{H}\psi(q)$ , 除以  $f\psi$ , 就给出

$$-\frac{\hbar f'(t)}{i f(t)} = \frac{\hat{H}\psi(q)}{\psi(q)} \quad (1.16)$$

因  $\hat{H}$  与时间无关, 所以等式的右边只是坐标的函数, 而左边只是  $t$  的函数。按通常分离变量的方法 (§ 1.2), (1.16) 的每一边必须等于一个常数, 我们称之为  $E$ 。于是,  $-(\hbar/i)(df/dt)/f = E$ , 积分后得  $f(t) = A \exp(-iEt/\hbar)$ ,  $A$  为任意常数。因可将  $A$  并入 (1.15) 式的函数  $\psi(q)$  中

$$f(t) = e^{-iEt/\hbar} \quad (1.17)$$

同理, 有  $\hat{H}\psi/\psi = E$ , 或

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (1.18)$$

这就是与时间无关的薛定谔方程, 或简称为薛定谔方程。因为哈密顿  $\hat{H}$  是由能量的经典力学表示式构成的, 故有  $\hat{E} = \hat{H}$ 。 (1.18) 中的数值  $E$  为能量算符的本征值。根据上述 (1.3) 的假设, 满足

(1.18)的数值  $E$  为体系可能的能量。形式为(1.15)的状态叫定态。对于定态

$$\Psi(q, t) = e^{-iE t/\hbar} \psi(q) \quad (1.19)$$

式中:  $E$  为此状态的能量;  $\psi$  是其波函数。

在量子力学中出现的积分的常用表示式为

$$\int \varphi_i^* \hat{A} \varphi_j d\tau \equiv \langle \varphi_i | \hat{A} | \varphi_j \rangle \equiv \langle i | \hat{A} | j \rangle \equiv A_{ij} \quad (1.20)$$

式中:  $\varphi_i$  和  $\varphi_j$  是函数;  $\hat{A}$  是算符, 积分遍及整个空间。常称(1.20)中的积分为  $\hat{A}$  的矩阵元。当积分中无算符时, 表示式为

$$\int \varphi_i^* \varphi_j d\tau \equiv \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle \equiv \langle i | j \rangle \quad (1.21)$$

注意

$$\langle i | j \rangle = \langle j | i \rangle^* \quad (1.22)$$

(1.13)式的厄米性质, 在括号和矩阵元表示法中为

$$\langle \varphi_i | \hat{A} | \varphi_j \rangle = \langle \varphi_j | \hat{A} | \varphi_i \rangle^* \quad (1.23)$$

$$A_{ij} = (A_{ji})^* \quad (1.24)$$

右括号有时用来表示量子力学中的函数。在这种表示法中, 函数  $f$  用符号  $|f\rangle$  表示, 即  $f = |f\rangle$ 。对于用本征值来表示的本征函数, 右括号表示法是方便的。如  $|nlm\rangle$  就表示量子数为  $n$ ,  $l$  和  $m$  的氢原子的定态波函数。

由(1.23)的定义可导出厄米算符的如下性质。厄米算符的本征值是实数。对应不同本征值的一个厄米算符的两个本征函数是正交的; 即如  $\hat{A}$  是厄米的, 且  $\hat{A}\varphi_1 = a_1\varphi_1$ ,  $\hat{A}\varphi_2 = a_2\varphi_2$ , 由于  $a_1 \neq a_2$ , 则

$$\langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle = \int \varphi_1^* \varphi_2 d\tau = 0 \quad (1.25)$$

如算符  $\hat{A}$  的  $n$  个线性无关的本征函数具有相同的本征值, 我们就讲本征值是  $n$  重简并的。(线性无关的定义见 § 1.2。)例如,

对立方盒中的粒子 (§ 1.4), 三个状态  $|n_x, n_y, n_z\rangle = |112\rangle, |121\rangle$  和  $|211\rangle$  都具有相同的能量, 所以此能级是三重简并的。因  $\hat{A}$  是线性的, 故一个简并能级的本征函数的任一线性组合是  $\hat{A}$  的一个本征函数, 其本征值与线性组合中的每一个本征函数的本征值相同。

当  $\hat{A}$  的本征函数  $\varphi_1$  和  $\varphi_2$  对应相同的本征值时 (即当  $a_1 = a_2$  时), 虽然 (1.25) 不一定成立, 但我们可以将  $\varphi_1$  与  $\varphi_2$  线性组合, 使其仍然是  $\hat{A}$  的具相同本征值的本征函数, 但它们是正交的。进行线性组合的一个方法, 如施米特 (Schmidt) 正交化法是

$$f_1 = \varphi_1, \quad f_2 = \varphi_2 - \frac{\langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle \varphi_1}{\langle \varphi_1 | \varphi_1 \rangle} \quad (1.26)$$

读者可以证明  $f_1$  和  $f_2$  是正交的。除非另有说明, 我们总是假定简并能级的本征函数都是正交的。

除连续态外 (连续态对应的本征值是一连续的取值范围, 而不是分立值), 我们总可以将本征函数乘以归一化常数使之归一化, 并且通常设本征函数是归一化的, 即

$$\langle \varphi_i | \varphi_i \rangle = 1 \quad (1.27)$$

从而厄米算符的本征函数形成一正交归一化集合:

$$\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (1.28)$$

式中克罗内克  $\delta$  (Kronecker delta) 由

$$\delta_{ij} = 1 \quad i = j; \quad \delta_{ij} = 0 \quad i \neq j \quad (1.29)$$

定义。

令  $\varphi_i$  表示一完备的、正交归一的函数集 (例如它们可以是某一厄米算符的本征函数)。将一任意的品优函数  $f$  用  $\varphi_i$  展开, 给出

$$f = \sum_i c_i \varphi_i \quad (1.30)$$



乘以  $\varphi_i^*$  后, 对整个空间积分, 得

$$\int \varphi_j^* f d\tau = \sum_i c_i \delta_{ij} = c_j \quad (1.31)$$

其中利用了(1.28)式, 而且克罗内克  $\delta$  使得求和号内只有一项不为零, 所以

$$c_j = \langle \varphi_j | f \rangle \quad (1.32)$$

此即欲求的展开系数的关系式。方程(1.30)变为

$$f = \sum_i \langle \varphi_i | f \rangle \varphi_i \quad (1.33)$$

用右括号表示法, 将  $f$  写成  $|f\rangle$ , 及  $\varphi_i$  写成  $|\varphi_i\rangle$ :

$$|f\rangle = \sum_i |\varphi_i\rangle \langle \varphi_i | f \rangle \quad (1.34)$$

如函数  $\varphi_i$  的完备系是具连续本征值的本征函数, 则(1.30)式中的求和应变成一积分。具有连续本征值的算符是动量的  $x$  分量  $p_x$ , 本征值方程是  $(\hbar/i)(\partial\varphi_k/\partial x) = k\varphi$ , 其中  $k$  是本征值。积分给出

$$\varphi_k = A e^{ikx/\hbar} \quad (1.35)$$

式中  $A$  为任意常数。当  $|x|$  趋于无穷时, 为避免  $\varphi$  变为无限大, 本征值  $k$  必须为实数, 此外, 无其它限制:

$$-\infty < k < \infty \quad (1.36)$$

从而展开式(1.30)变为

$$f(x) = \int_{-\infty}^{\infty} c(k) e^{ikx/\hbar} dk \quad (1.37)$$

对于既有分立的又有连续的本征值的算符, 则  $f$  由对分立本征函数求和加上对连续本征函数的积分所给出。

设(1.30)的完备系  $\varphi_i$  是厄米算符  $\hat{B}$  的本征函数系, 即  $\hat{B}\varphi_i = b_i\varphi_i$ 。而且假定(1.30)和(1.33)中被展开的函数  $f$  也是  $\hat{B}$  的本