

分子光谱学专论

吴征铠 唐敖庆 主编

山东科学技术出版社

分子光谱学专论
吴征铠 唐敖庆 主编

*

山东科学技术出版社出版
(济南市玉函路 16 号 邮编 250002)

山东科学技术出版社发行
(济南市玉函路 16 号 电话 2014651)
山东新华印刷厂临沂厂印刷

*

787mm×1092mm 1/16 开本 25.75 印张 4 插页 440 千字
1999 年 5 月第 1 版 1999 年 5 月第 1 次印刷

印数：1—1000

ISBN 7—5331—2001—9
O·67 定价 55.00 元

山东省泰山科技专著出版基金会

名誉会长	赵志浩	宋木文	陆懋曾	伍 杰
	卢鸣谷	董凤基	宋法棠	
会 长	陈光林	石洪印		
副 会 长	宋桂植	何宗贵	吕可英	车吉心
	孙肇琨	王为珍(常务副会长)		
秘 书 长	王为珍(兼)			
副秘书长	尹兆长			
理 事	(以姓氏笔画为序)			
	王为珍	王凤起	尹兆长	刘韶明
	李道生	李德泉	张传礼	陈 刚
	蒋玉凤			
评审委员会	(以姓氏笔画为序)			
	王思敬	卢良恕	师昌绪	吴阶平
	杨 乐	何祚庥	汪成为	高景德
	唐敖庆	蔡景峰	戴念慈	

山东省泰山科技专著出版基金会
赞助单位

山东省财政厅
山东省出版总社
山东省科学技术委员会
山东科学技术出版社
山东泰山酿酒饮料集团总公司
 董事长兼总经理 张传礼
山东金泰集团股份有限公司
 董事长兼总裁 刘黎明

我们的希望

进行现代化建设必须依靠科学技术。作为科学技术载体的专著，正肩负着这一伟大的历史使命。科技专著面向社会，广泛传播科学技术知识，培养专业人才，推动科学技术进步，对促进我国现代化建设具有重大意义。它所产生的巨大社会效益和潜在的经济效益是难以估量的。

基于这种使命感，自 1988 年起，山东科学技术出版社设“泰山科技专著出版基金”，成立科技专著评审委员会，在国内广泛征求科技专著，每年补贴出版一批经评选的科技著作。这一创举已在社会上引起了很大反响。

1992 年，在山东省委、省政府的支持下，在原“泰山科技专著出版基金”的基础上，由山东省出版总社、山东省科学技术委员会和山东科学技术出版社共同成立了“山东省泰山科技专著出版基金会”，并得到企业界的热情赞助，为资助学术专著的出版提供了更加可靠的保证。

但是，设基金补助科技专著出版毕竟是一件新生事物，也是出版事业的一项改革。它不仅需要在实践中不断总结经验，逐步予以完善；同时也更需要社会上有关方面的大力扶植，以及学术界和广大读者的热情支持。

我们希望，通过这一工作，高水平的科技专著能够及早问世，充分显示它们的价值，发挥科学技术作为生产力的作用，不断推动社会主义现代化建设的发展。愿基金会支持出版的著作如泰山一样，耸立于当代学术之林。

泰山科技专著评审委员会

1992 年 12 月

图书在版编目 (CIP) 数据

分子光谱学专论/吴征铠, 唐敖庆主编 . - 济南: 山东
科学技术出版社, 1999.5

ISBN 7 - 5331 - 2001 - 9

I . 分… II . ①吴… ②唐… III . 分子光谱学 - 研究 - 文
集 IV . 0561.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(1999)第 15597 号

250000

目 录

导 论	1
第一篇 分子对称性与分子光谱	9
第一章 综论	11
§ 1 分子点群	12
§ 2 CNPI 群和 MS 群	14
第二章 分子的 Hamiltonian 群	19
§ 1 分子的 Hamiltonian	19
§ 2 Hamiltonian 群	20
§ 3 Hamiltonian 群的表示	24
§ 4 基函数	25
§ 5 H ₂ 和 D ₂	26
§ 6 NH ₃ 和 ND ₃	28
第三章 CNPI 和 MS 群	31
§ 1 CNPI 群和分子点群	31
§ 2 等价平衡构型	32
§ 3 MS 群	33
§ 4 CNPI 群和 MS 群的关系	36
§ 5 相关表	39
第四章 非刚性分子的光谱举例	42
§ 1 CH ₃ BF ₂ 分子及其光谱	42
§ 2 CH ₃ - CH ₃ 分子及其光谱	48
§ 3 N ₂ H ₄ 分子及其光谱	51
第二篇 多原子分子振转光谱的量子化学计算	55
第五章 多原子分子振转动能算符的表达式	57
§ 1 Eckart 条件下分子振转动能算符的表达式	57
§ 2 多原子分子振转动能算符的严格量子力学表达式	65
§ 3 三原子分子振转动能算符的统一表达式	70
第六章 三原子分子振转高激发态的理论研究	79
§ 1 三原子分子的势能函数	79
§ 2 确定振转高激发态能级和波函数的 SCF - CI 方法	82
§ 3 求解振转问题的 SCF - CI 方法	90

第三篇 李代数方法在分子振转光谱研究中的应用	101
第七章 综论	103
§ 1 用李代数方法求解振转光谱的实例	103
§ 2 李代数方法在分子光谱研究中的应用	107
§ 3 动力学对称性简介	108
第八章 振子模型理论方法在分子振转光谱研究中的应用	112
§ 1 振子模型理论方法在双原子分子振转光谱研究中的应用	112
§ 2 振子模型理论方法在三原子分子振转光谱研究中的应用	117
第九章 李代数方法在多原子分子振转光谱研究中的应用	128
§ 1 n 个耦合非谐性振动子模型及其应用	128
§ 2 局域模李代数方法在分子振转光谱中的应用	131
第四篇 红外光谱与 Raman 光谱	143
第十章 红外光谱	145
§ 1 红外光谱发展的历史回顾	145
§ 2 色散型与 Fourier 变换红外光谱仪器的比较	149
§ 3 Fourier 变换红外光谱仪的基本原理	150
§ 4 Fourier 变换红外光谱的特点	153
§ 5 Fourier 变换红外光谱仪的基本组成与功能	158
§ 6 FTIR 反射光谱及其应用	163
§ 7 表面增强红外光谱	191
§ 8 红外光谱在分子组装体系中的应用	194
第十一章 Raman 光谱学	209
§ 1 Raman 光谱学的历史	209
§ 2 Raman 光谱的基本原理	211
§ 3 Raman 光谱法的特点	217
§ 4 Raman 光谱仪器及样品装置	218
§ 5 Raman 光谱若干分析应用技术	222
第十二章 表面增强 Raman 散射及其在化学中的应用	236
§ 1 综论	236
§ 2 增强基底的制备	237
§ 3 SERS 的理论模型	240
§ 4 SERS 的主要应用	244
§ 5 表面增强超 Raman 效应	264
第五篇 纳米材料与二维有序薄膜体系的分子光谱研究	271
第十三章 纳米结构材料的光谱学研究	273

§ 1 综论	273
§ 2 无机半导体中的激子	275
§ 3 纳米晶(零维系统)的电子能级与光谱	277
§ 4 限域条件下的量子行为	285
§ 5 纳米有序组装体系	293
§ 6 纳米结构材料线性与非线性光学	297
第十四章 二维有序薄膜体系的分子光谱研究	304
§ 1 综论	304
§ 2 磷脂双分子膜的构型与构象分析	305
§ 3 磷脂双分子膜的相变特性	313
§ 4 磷脂类双分子膜脂链构象分布的定量研究	316
§ 5 金属离子对磷脂双分子膜的影响	322
第十五章 近场扫描光谱学	332
§ 1 远场光学的空间分辨极限	332
§ 2 近场扫描光谱技术	336
§ 3 应用	346
第六篇 辐射与原子分子体系相互作用	357
第十六章 辐射与原子分子体系相互作用的理论基础	359
§ 1 电磁场的经典理论	359
§ 2 辐射场的量子化	364
§ 3 辐射场与原子分子体系间的相互作用	366
§ 4 处理辐射问题的密度算子理论	367
§ 5 原子分子体系中电子对辐射的吸收与发射	372
§ 6 黑体辐射	381
§ 7 电四极矩与磁偶极矩跃迁	382
§ 8 散射的 Kramers 理论	384
后 记	399

导 论

在 20 世纪中，由于量子力学、计算技术、激光、光学设备以及电子技术的兴起与发展，分子光谱学得到惊人的进展，从而成为人类认识分子的最重要手段之一。在分子光谱学勃然兴起的过程中，基本概念也随之有了发展和变化。分子光谱直到今天的发展势头并未停止，它所接触的领域也日益扩大。本书显然不可能包含分子光谱学的全部内容，只是选择了一般教科书中较少涉及的内容以及讲授者研究的部分专题进行论述。因此，在导论中，我将尽可能简单地介绍一下这个广阔领域的大概，以供读者参考。有些提法和论点也可能不是所有分子光谱学者都能同意的，请读者自己去判断。

1. 关于分子

自从量子力学兴起之后，分子的概念也逐步在扩大。它现在已包括原子、离子、自由基、巨分子、范氏化合物、络合物、簇合物、吸附态、凝聚态等。这是因为：它们都是原子核和电子组成的体系，其基本 Schrödinger 方程式是相同的，原子的特点是单核，离子则是电子数与核的总电荷数不等，自由基本身本来没有完整的定义，簇合物是介于原子和凝固态之间的原子集合，但它不具备凝聚态的性质（例如金属原子与簇合物均不导电），金刚石单晶则是典型的分子；其次，它们之间并没有十分鲜明可靠的分界，因为在量子力学中，键的概念本身并不鲜明，并且有单电子键、三电子键等的存在，范氏力本身也是由于电子云虽然分布并不均匀，但它可以达到相当远的距离，所以这种吸引力也并不和键力有本质的区别，只是较小而已，现在已经发现原来认为是惰性的元素也可以和它们自己以及许多原子或分子形成范氏化合物，它们的行为和普通分子很难说有什么不同，只是离解能较小；第三，上述的各物质的能量变化范围虽然相差很大（可能相差三四个量级或更大），但都属 eV 级，即从其能量变化范围为 $10^{-3} \sim 10^2$ eV，几乎是连续的，绝大多数在 $0.1 \sim 10$ eV，这和核反应的差别非常明显，在所有分子范围的变化中，核是守恒而保持不变的。

把这么多不同的物质都认为是分子有什么好处呢？首先，他们确实有上列所说的共同点；其次，它给物质及其变化以合理的分类。采用这一概念，将使原来的化学、原子分子物理、凝聚态物理、分子生物学等学科合为分子科学（它甚至可以包括天体化学、地球化学等）。和它并列的是核科学以及更下一个层次的基本粒子科学。这个认识在培养人才方面极为重要。中国的物理和化学分得太死，在大学中，物理系学生基本不读化学，更不读生物，以致眼光狭窄，思路不灵活，影响创新能力；或者把理论和实验对立起来，只知用数学和计算技术解决问题，而不能用从实验科学成就中来的十八般武艺去战胜自然，当然也影响他们对未来的科学发展的展望。

2. 分子态

在认识分子的历史中，最初只是去认识分子的组成，后来才发现同分异构，因而有

了有机化学的大发展。量子力学出现以后，最先知道氢原子有若干定态，其后对 H_2^+ 分子的逐步近似解中，开始了分子的电子态的概念的建立，并且在分子光谱中得到证实。即使在分子的能量最低态(基态)中，核的某些运动也是量子化的(如振动和转动运动)，它们也可用各种量子数表示。当然，在电子激发态中也会有振动、转动运动。在每一个态中，由于电子和核的质量差别大，近似地说，电子在核框架中形成了分布并不均匀的电子云。而反过来，电子的不同量子数的运动决定核框架的几何结构，核在这几何结构的平衡位置上振动，整个框架也围绕分子的重心转动。每一电子的空间运动需要用三个量子数去表征，加上电子还有一个自旋运动(核同样也有，但它对分子能量的影响很小，暂可忽略)一同去表征。电子间有耦合，与核的运动也有耦合，这样分子的电子态常用电子角动量之和(总角动量)和它在空间的分量的量子数来表征。电子自旋只有两个方向，它们也可以耦合起来，决定电子态的重数。据此可知，不同的态能量不同，几何结构也不同，显然化学性质也不一样。从这个意义上说，它们实际上也可以认为是不同的分子，不妨仿照同分异构叫它们为同分异能。所不同的是，同分异构的相对稳定性较高，可以在比较长时间存在，而同分异能则因为能量比基态大，它们的相对稳定性较低，寿命长短不一，长亦仅为秒级。由于电子态距基态的能差较大，故在常温下，仅极少数可以激发至第一激发态。在基态中，振动及转动均有不同程度的激发。按照玻氏分布，转动一般可达到平衡，即转动温度与平动温度可以相同。振动自由度在非线性多原子分子中有 $3N - 6$ 个，其振动频率大小各异，如某一频率符合 $h\nu \ll kT$ ，则按玻氏分布；如 $h\nu \gg kT$ ，则激发不符合玻氏分布，甚至仍在该振动的最低态，故有若干不同的振动温度。电子温度一般因不激发，振动温度为 0，这不可不注意。另外由于核自旋，在同核双原子分子中，呈现为核自旋方向平行及核自旋方向相反等类自旋异构体，如 H_2 有正氢及仲氢两种，而 CH_4 则有 3 种自旋异构体等。

分子态的数目极多，但研究它们很困难。因为光谱中光谱线仅表示两个态间的能量差，并且因为光谱能否观测到依赖于选择定则(吸收发射在跃迁时一定要有电极矩或磁极矩的变化，Raman 光谱则要求有极化率的变化)，所以只有少数的态可以测到。在激光出现之后，由于光强大增，许多非线性效应可以出现，因而可以用各种方法改变选择定则，如双共振法、多光子激发法以及利用光化学产物处于激发态等等巧妙构思。另一方面，采用超声分子束使分子的平动温度及转动温度降至 0K 附近，使初态简化，使用单频激光使分子激发至上一态而使转动振动选态。为了使所要研究的态的布居增加，可以使用 SEP 方法，以及使用高度灵敏及高选择性的探测手段等，这均大大有利于态的研究。

3. 现代分子光谱简介

3.1 分子光谱的种类

研究分子必须了解分子的态(即能级)的性质，所以任何能测出分子的能级差和分子几何构型以及了解分子态的各种参数的手段，都属于是分子光谱的范畴(英文 spectroscopy 一字并不一定指由光产生的谱，但从一开始即已译成光谱，不妨沿用而不必再造能谱这另一名词)。因为分子从一个态跃迁至另一个态可以通过光的作用，也可以通过和另一物质(如电子、中子)碰撞进行能量交换，所以现代分子光谱大致包括：由 X 射

线区的区域起, EXAFS、远紫外、紫外、可见、红外、微波、射频电子能谱、中子散射以及 NMR 和 ESR, 还包括外界场与光的双重作用等。各种方法互相补充, 其中 NMR 法最近发展至多维, 对复杂大分子的认识极有作用。还有荧光、磷光以及光的散射所得的 Raman 光谱。分子中的能级的大小差别极大。内层电子的激发以致电离所需能量最大可达 10^7 cm^{-1} 或更大, 而由核自旋在磁场中吸收的辐射产生的化学位移(即 NMR 的化学位移), 仅为 10^0 cm^{-1} 数量级。中子在极低温下(冷电子或超冷中子)与分子所交换能量的数量级最小至 10^{-6} 。这种微小的能量差是由于分子中的一些弱的相互作用所产生。举一个例子, C 元素中含有 1% 的 ^{13}C , 它具有核自旋, 在不同化学环境中有不同的化学位移, 现在可以据此测出分子中的 C 框架, 在有机化学中极有用途。与许多核自旋不为零的元素如 ^1H , N, P 等配合, 利用多维 NMR 方法是研究生物大分子及固态分子的极重要的手段。虽然广义的分子光谱逐渐为大家接受, 但它们无论在方法上或应用上均与经典的分子光谱不同, 加以范围太广, 仅在进展一类书中或在专门著作中专门介绍它们, 本书将甚少涉及。

3.2 分子光谱实验方法的新进展

此处仅指经典的即从紫外到远红外谱。近半个世纪中, 由于电子学及计算技术的发展, 最先是采用斩波和单频放大, 把从棱镜或从光栅分光所得的微弱单色光在光电管或热堆上将直流变成定额的交流而加以放大, 使红外光谱仪首先成为商品。后来才有人把光的干涉所得的信号, 利用 Fourier 转换(FT)得到全谱, 并且由于不采用狭缝而获得较高的信噪比。最近商品光谱仪可从 40000 cm^{-1} 到几 cm^{-1} , 最高分辨率达 0.001 cm^{-1} 。近三十年激光技术发展极快。由于激光光强极高, 所以可以产生非线性效应, 如双共振、多光子激发、超 Raman 光谱、CARS 等, 这是空前的。激光可以调制为极短脉冲, 最近已达 10^{-15} s 。因而可以用于极短时间的分子的光谱。激光本身又有相干性, 可以经多次反射而不散乱, 所以对弱吸收物质可以经多次反射吸收。 10^{-15} s 或更短脉冲的激光由于测不准原理, 它们的频率宽度大, 与分子相遇时, 可以同时激发一系列转动甚至振动能级, 经过 FT, 可以得出这一分子的转动或振动光谱。现已在重分子上应用, 得出其相干转动谱, 从而获得分子的转动常数与结构。由于光在激光腔中要多次反射, 如在腔中放入吸收分子, 使之产生吸收, 但又不使激光因损失太大而熄灭, 可以代替长程多次反射的吸收池而研究弱吸收光谱(如基态的高振动谱等)。由于激光可以调制到极小的线宽, 故也可以用于高分辨谱。最有名的是二极管激光器用于红外, 其分辨率可达 10^{-6} cm^{-1} 。激光作为研究光谱的工具极为有用, 已大致如上述。特别是在研究上, 很难为 FT 或光栅光谱仪所取代。但激光也有不少不足之处, 目前尚未能有连续可调从远紫外直至远红外的激光器, FEL 仍在研究中, X 射线激光也仅达几个 nm, 并且一般激光器均有价高寿命短等缺点。但可以预料, 在二三十年中可改观。由于超声分子束中转动温度特低, 振动温度也低, 所以它使转动光谱简化, 但又能保持一定的分子浓度, 现已被广泛采用。采用激光使之激发, 由于选择定则限制, 在上一态中仅有更少数转动态激发, 故收到初态的效果。对终态的分子, 采用激光诱导荧光法(LIF)或共振多光子解离法(REMPI)进行探测, 其灵敏度极高, 故研究态的反应也离不了激光。由于最近十多年来光谱工作者的不断创新, 所以进展极快。

3.3 从分子光谱中可能得到的信息

光谱常表现为一系列的各种形状的谱线，从它们的频率、强度、形状以及在外场中的变化，利用量子力学，可以得出极多信息。

频率是由两个态的能量差决定的。这一跃迁应是选择定则所允许的。在量子力学之前，光谱学者曾归纳出氢原子谱的许多系，因而才有 Bohr 理论。今日也应如此，即要善于发现各线间有无规律，如带状谱的头频率即有规律，转动谱有 Combination Difference, Rydberg 态则有某种形式的公式等。一般说来，这种归纳的规律只在较少的情况下没有出现例外，尽管有时实验是预先设计的，但也时有意外的结果。此时就要设法从各种可能加以解释，更重要的是设计新实验以证实所设想的是否正确。

谱线强度原先测量比较困难，但现在有较可靠的方法。它所含的信息不少，通常设计各种模型，用理论计算所得的谱线强度图对实验结果进行拟合。当然，拟合符合并不是模型绝对可靠，还须深入研究。

谱线宽度代表上下态之一的寿命。如从基态出发，则代表上一态的寿命。此时要先将各种外界加宽因素(如多卜勒展宽、碰撞展宽等)设法排除。

利用 Stark 及 Zeeman 效应也可获得分子与外场相互作用的信息。Raman 谱线的去极化比常与振动的对称性有关，从而给出有关振动对称性的信息。

3.4 量子力学与分子光谱

分子光谱学的理论是完全建立在量子力学上的。在量子力学之后才使分子光谱与分子内部运动联系起来。但分子运动十分复杂，而量子力学对多质点体系仅能作近似解。经数十年研究发展到今天，不运用量子力学已无法对分子光谱实验结果进行正确分析。今天的分子光谱工作者首先要有自己想解决的问题而不是盲目积累数据，这就要求对分子有深入的了解，善于发现问题，创造新实验方法，发展理论分析方法。

3.5 生物大分子及凝聚态

生物大分子是有关生命的分子。生物大分子也应遵守量子力学的基本方程，但也有在小分子中所没有的新问题。在小分子中，沿着化学键的力比较显著，用简单的价键力场的经典力学计算，即可算出相当接近实验结果的振动频率。但维持键角不变的力则明显地要小得多。尽管如此它也足以维持键角的相当稳定，这是因为任何力均产生于相互作用，小分子光谱的研究常在气态下进行，分子中的原子除与最近的原子有较强的力作用外，分子内不相邻的原子间的作用力则小得多，而分子间的相互作用力(范氏力)则更小，因而分子基本是自由的，分子内的原子团也几乎是独立的(除与其相连的且可以自由旋转的键外)。但在生物大分子中则不如此。分子中某些分子团的自由旋转受到分子中的另一部分的其它分子团的作用而使旋转受了限制，形成一种扰动，分子或可变成弯曲状，甚至形成螺旋状，在上一层与下一层螺纹间，可能有相当大的力作用，使分子形状维持一定的稳定。左旋的和右旋的天然结构，能量相同，但左—左及右—右间的相互作用和左—右间有较大差异。这可能是自然界中产物或全左或全右的一个可能原因。这种层间的相互作用研究的进行极为不易。但在它们没有得到很好理解时，要想解决生物大分子的性质恐怕是不易的。能否先找出一些模型小分子去研究？我认为，对这类相互作用的研究在 21 世纪能否有飞跃尚有待于这方面的工作者特别是光谱工作者的努力。

相互作用另一个研究得尚不透彻的是电子转移现象，特别是在较大的分子中，电子从分子内一个原子团转移到另一个原子团上是可能的。如电子转移几乎没有阻力，则可形成超导现象。现在已有多种类型的超导体，金属、氧化物、 C_{60} 的化合物等，似乎在不远的将来应可了解透而得到常温超导物质。关键还在对这类分子的深入认识，广义的光谱方法是有用的。

3.6 超低温下的光谱学

要深入研究分子内的相互作用，在常温下是难以进行的。因为它们的量子效应很小，常温下激发可以认为它们是连续的，但若 $h\nu > kT$ 时，量子效应就显著了。同时谱线可以是非常窄。用超冷中子散射法，应可能有很多信息出现。另一方面，如使振动态高激发时，亦可有很多的新信息，在振动高激发态时，能级十分密集，每一单位能量(1cm^{-1})中可能有 10^4 能级或更多，几近连续，此时即使有甚高分辨率的光谱设备也难以分清，在分子束中可能有些简化。

3.7 分子光谱与化学分析

光谱法在分析化学中被大量应用。在现代光谱中，灵敏度可以达到极高，LIF 法及 REMPI 方法只需 $10^5 \sim 10^6$ 个分子即能测到。飞行时间质谱也可以认为是分子的平动速度谱，它的灵敏度或可更高，选择性高也是分子光谱的特色之一。另外，由于激光的相干性，可以用来远距离(如在排气烟筒中)测有害气体浓度。利用 Raman 光谱可以在显微镜下测出微区中的分子(定性及定量)。在测短寿命分子时，短脉冲激光几乎是唯一手段。在进行现代的分子反应动力学或其它微观化学实验中也是如此。此外，在星际空间发现了许多奇异分子，也完全是依赖分子光谱进行研究。

从以上的简单而不全的介绍可以看出，分子光谱学在今天已成为一项应用极广而且覆盖的范围也是极广的科学。它本身虽然仍然是实验科学，但已与量子力学非常紧密地结合，也可以说它的发展是与量子力学的发展分不开的。

