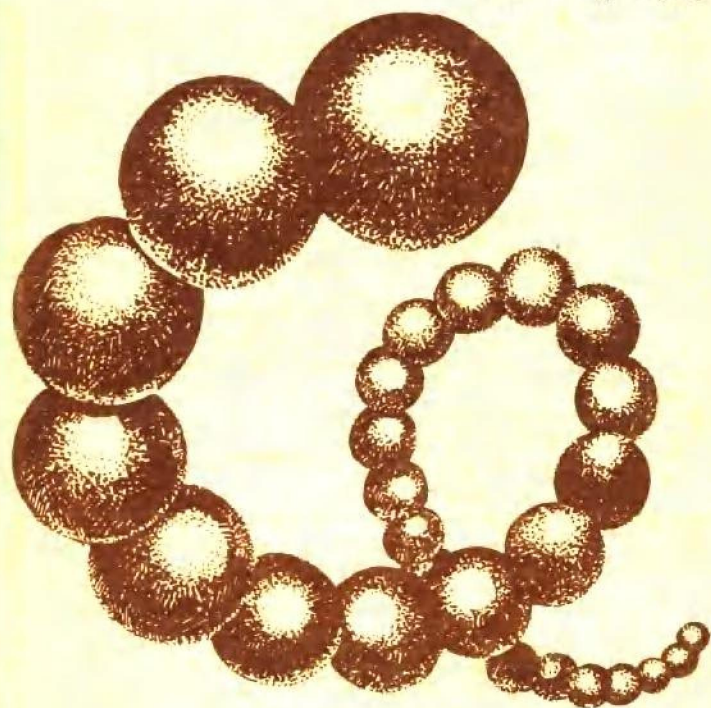


〔英〕P.W.阿特金斯 著



量子

物质结构概念手册

科学出版社

0049343 8

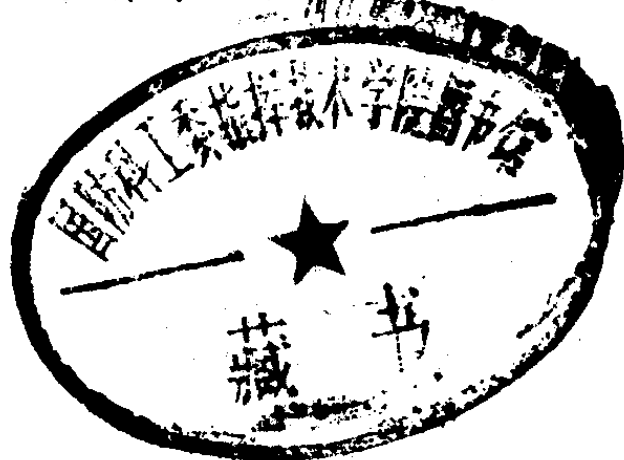
1 容 内

量 子

物质结构概念手册

〔英〕P. W. 阿特金斯 著

王作新 潘强余 王作庆 译



科学出版社

1986

内 容 简 介

本书的特点是不用数学而借助图象和模型讲述量子理论和物质结构中常见的基本概念,尽可能使读者从物理意义上理解它们,培养读者对微观世界的直觉。

本书包括物质结构、量子化学和光谱学等学科中常见的基本概念约200条。不少条目中以方框形式引入一些基本公式,帮助理解正文中的概念,大部分条目后都有习题,每个条目都附有参考资料。书后还有27个常用表,便于查阅。

本书可供高等院校化学系和物理系的学生、研究生和教师以及有关的科研人员参考。

P. W. Atkins

QUANTA

A Handbook of Concepts

Oxford, 1979

量子
物质结构概念手册

[英] P. W. 阿特金斯 著

王作新、潘强余、王作庆 译

责任编辑 白明珠

科学出版社出版

北京朝阳门内大街157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

1986年12月第 一 版 开本: 787×1092 1/32

1986年12月第一次印刷 印张: 19 1/8 插页: 2

印数: 0001—3,900 字数: 440,000

统一书号: 13031·3348

本社书号: 4090·13—4

定价: 5.05 元

3F44/07
前言

这是一本试图不用数学来讲述量子理论的书。

当然,我同意量子理论具有不可回避的数学结构;我同意这个理论的高度精确性及丰富的内容不用数学是很难表达出来的;我也同意,人们只有牢固地掌握它的数学基础才能对量子理论做出有价值的贡献。然而,我也相信并非每个人都追求这种数学的精确性——不是每个人都对此感兴趣,实际上也没有那么多时间。

我们当中的大多数人,对量子理论的概念都有着自己的图象——我们用某种方式使轨道、跃迁等概念形象化——我们当中搞研究工作的人,多半是从他们研究的体系中抽取出形象的模型作为大致的轮廓来指导其研究工作。本书就包含着我对这些量子理论概念的思考方法。图象,就象一切类比和模型一样,只是真实情况的部分写照。但是,我希望它们包含了事物的核心,从而能使读者从物理意义上去理解每个概念,而不去管它的数学。

我希望不同程度的人都能感到本书是有用的。我时刻想到那些不同年级的化学系学生,他们在学习经常遇到一些不熟悉的、似懂非懂的或已忘得差不多的概念,我也想到那些为解释这些概念而忙碌着的老师们。我希望他们看了此书之后,会获得足够的知识,把概念搞清楚,甚至会激励他们去获取超出本书范围的知识。如果感到我讲解得还不够,我开列的文献会帮助这部分读者找到其他作者的解释。

在每个条目中,都尽量用通俗的语言来解释该标题的物

理内容。大多数情况都是通过例子进行说明的，在适当的场合采用反例。如果某条目中引用的知识是本书其它处已有的，或是在其它标题下讲解更合适，或是感到读者需要更多的基础，我就在该词的左上角标上一个不引人注目的记号“。”，表示在本书内可以找到它。由于现在我已记不清的某个理由，我把这个标记放在被标词的左上角了。被标词并不总是与一个确切的条目对应，但是，从其意义上可以毫不含糊地指出它是属于哪一个条目。由于有些概念隐藏在其它概念之中，不便查找，所以本书与大多数词典不同，书后编有索引，以利查索。

当我感到需要介绍数学时(例如，有时手头有一套公式，会有助于对内容的理解，比如 $^{\circ}$ 微扰理论的公式，有助于对微扰理论的理解)，在这些地方我采用了一套方框和表格系统。方框是有关条目的一部分，其中包括需要手头掌握的公式。把它们放在方框内，是为了介绍它们而又便于与正文的叙述部分隔开。表格则包含更详细的信息(阅读正文有时并不需要数学表示式)，我断定这些信息对本书是有助益的(使本书的用途不只局限在定性描述的水平上)，我断定这些信息也是正文不可缺少的部分。所有表格，其中也包括一些精选的实验数据表，都收在书末。我想它的重要性就在于让人们对物理量的大小和变化趋势有一个概念，有了这些数值就可以大致说出实验数据的范围。这些表不可能包罗万象，它只限于我们需要的范围。

几乎每个条目后都配有习题，习题的内容由浅到深，安排习题有两个目的。习题中的前一部分是让读者把注意力集中在该条目中讲述的关键问题上。大多数习题都可以参照该条目的内容回答出来。第二个目的是把少量数学内容以不引人注意的方式引入本书，习题中较难的部分(列为习题2)，要请

读者自己对此条目作数学注解。这类习题中有提示,引导读者得出结果。习题的答案大多数都在课文中、在方框中或表格内;如果没有,就在参考资料中指出可找到该答案的文献。

每个条目中都有标题为“参考资料”的一节,这是一个文献指南,从中可以找到一些参考书和文章,以便于读者进一步学习更多的知识,了解该问题发展情况以及本书没有谈到的数学处理。这一节的内容也不是应有尽有(所引的著作都是我认为有帮助的),但是,线索一经指出,文献的扩展就不难了。在本节中,我尽量按内容的复杂程度排列书目,以使读者能够循序渐进地渡过难点。不过,在这种安排中有两个重要的例外。首先是参考书 MQM,这是我著的“Molecular Quantum Mechanics”(Clarendon Press, 1970)一书的缩写,本书中的许多专题在该书中都讲得更加详细。在有关条目中它总是放在“参考资料”一节的开头。第二个例外反映出本书是“Oxford Chemistry Series”(牛津化学丛书)的一部分(尽管本书与此声望不符),我专辟一席之地以指导读者阅读该丛书中的其它书籍,在这些书中,各有关专题得到了发展,它们统一地记为 OCSn,并被集中地列在文献目录的开头。OPSn 是其姊妹篇“Oxford Physics Series”(牛津物理丛书)前几部书的记法,也都列在文献目录中。

有几处我有意讲得比其它部分水平高些,特别是在低的定性水平上,我无法作出使我自己感到满意的解释时。总的来说,定性讲解是我的目的。不过,我得强调一句,这里使用“低”字并无贬意,因为,我相信对于化学家来说,对于亚微现象的行为具有物理直觉与他具有熟练地运用数学描述的能力是同样重要的。我采用“低”水平的描述,就是想培养这种直觉能力。我不想把注意力引到我认为是在较高水平上讲解的条目上。如果你们没有注意到它们是在较高水平,那就太好

了。如果注意到，并被弄糊涂了，那么关键词上的小圈°会把你们引向顺境。说到这里，我必须把话题转到自然界的一个令人苦恼的特点上去，在普通词典中，它把象 *aardvark*（一种南非产的食蚁土猪），*aasvogel*（一种南非产的兀鹰）这些不可能想象出来的东西不成比例地集中在部首A中，给阅读这个部首带来混乱和困难。上帝也同样固执地把困难都集中在《量子》的A部首中。我感到阅读A部首的条目比阅读B部首的条目难得多，可能你也有同感（我提醒你们，只阅读部首A——书籍浏览者往往喜欢翻阅这部分——会对条目的整个水平产生错误的印象）。

还应当提到两点，首先是向读者表示歉意，为了降低书的价格，书中所有的图都是我自己画的，是夏季于意大利在一个阳台上画的，图上的每个实然颤动、污迹或溅撒的斑点都是那些好奇的蚊子、蚂蚁或蚂蜂来访的见证。请读者对这些来访者的“业余作品”的外观不要见怪。第二点是对那些十分讨厌注释（就象本书的条目）的读者，对那些想要猎取更多材料的读者，也对那些寻求科学小品的读者谈的。这些读者应当看到，对将近200多个条目进行排列，差不多可以排出 10^{300} 个不同的方式，所以，由它们肯定能够写出一些象样的作品来。

写此前言的真实目的是为了提供一些篇幅表达我的最大愿望：向那些对本书出版作出贡献并付出艰苦劳动的人们表示谢意。（以下从略）

P. W. 阿特金斯

A

从头计算 (ab initio) 并非全部量子化学术语都来自拉丁文；象有教养的人们在争吵时使用几句拉丁文进行冷嘲热讽一样，量子化学中也只使用一小部分拉丁词，它们通常出现于计算机语言中。ab initio 大致的意思是指从头开始。它用于分子结构的计算，这种计算尽量不用经验参数，力图只根据基本原理，即 $^{\circ}$ Schrödinger 方程和 $^{\circ}$ 自洽场方法进行计算。

参考资料 Richards 和 Horsley (1970) 写了一本简短的从头计算法指南，通过一些例子加以说明。他们还讨论了此计算法与半经验法的关系，后者在 $^{\circ}$ 自洽场计算中引进了近似和经验参数。

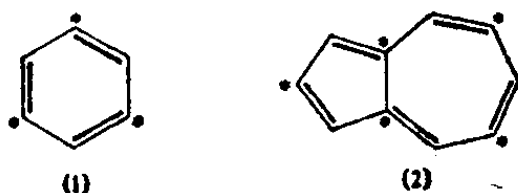
绝热过程 (adiabatic process) 在热力学和量子力学中都使用绝热过程这一术语，并且用法相似。在热力学中，专指体系与环境不交换热的过程（这意味着熵不变化，所以也叫做等熵过程）。在量子力学中，专指体系不跃迁到其它能态的变化过程。

例如，考虑一个具有可变核电荷的假想 $^{\circ}$ 氢原子。如果它开始时处于基态，并极缓慢地增加核电荷，则电子渐渐被拉向核，但原子仍停留在基态，而当 $Z = 2$ 时，体系变成了基态 He^+ 离子，这就是一个绝热过程。反之，若原子的核电荷突然改变（例如，在 β 衰变中发射一个电子），被束缚的电子则感到自己已处于一新的核势场中，但仍保持着原来的空间分布，此分布可由新原子 $^{\circ}$ 波函数的叠加来表示，经过这一脉冲或无辐

射跃迁, 体系被冲击到新体系的某些能态上去了。缓慢压缩方阱中的 σ 粒子是绝热跃迁的另一个例子, 因为开始时体系若处于方阱中第 n 能级, 只要压缩过程无限缓慢, 则在新的、较小的方阱中它仍处于第 n 能级。

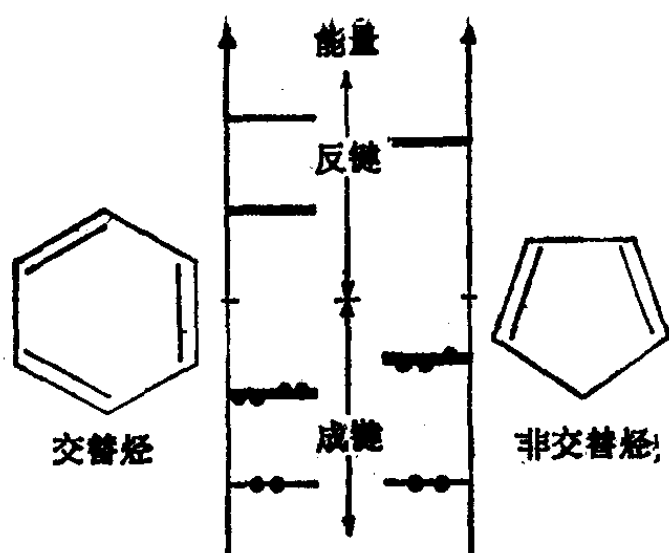
参考资料 看 MQM 第七章, Davydov (1965) 的 §76 用 σ 微扰理论讨论了绝热跃迁。他导出了运动的绝热条件 $|dV/dt| \ll (\Delta E)^2/\hbar$, 即微扰 $V(t)$ 的变化极慢, 致使 dV/dt 大大小于始态邻近的能级差时, 运动为绝热的。还可参看 Bohm (1951) 的 §50, 他用明白易懂的数学作了使人满意的讨论。Kolos (1970) 和 Nikitin (1970) 分别发表了综述分子的绝热和非绝热过程的文章。参看本书条目 σ 不相交规则。Smith 在 “Basic Chemical Thermodynamics” (OCS 8) 中讨论了热力学绝热过程。Gasser 和 Richards 在 “Entropy and Energy Levels” (OCS 19) 中讨论了熵与粒子在能级间分布的关系。热力学和量子力学都使用绝热一词, 它们之间联系的纽带为, 凡不改变粒子在各能态间分布的过程为等熵过程。

交替烃 (alternant hydrocarbon) 将烃链上的碳原子交替地标星号和不标星号, 全部标完后, 若既无两个标星号的碳原子相邻接, 又无两个未标星号的碳原子相邻接, 则此分子为交替烃。例如丙烯, 可标成 C^*-C-C^* 或 $C-C^*-C$; 又如苯 (1), 都是交替烃的例子, 而萘 (2) 可作为非交替烃的例子。



交替烃在电子结构上有许多特征:

(a) 一个能量为 $-E$ 的成键轨道必有一个能量为 $+E$ 的 σ 反键轨道与之对应。成键轨道和反键轨道对于零点能的排布是对称的 (图 A1)。



图A1 典型的交替烃(苯)和典型的非交替烃(环戊二烯)的能级图
(请注意交替烃能级分布的对称性)

(b) 碳原子总数 N 为偶数的叫做偶交替烃，对于偶交替烃，标星号的碳原子数 n^* 往往等于未标星号的碳原子数 n ，在这种情况下，分子有 $\frac{1}{2}N$ 个成键轨道和 $\frac{1}{2}N$ 个反键轨道。

若 n^* 不等于 n (如 $n < n^*$)，则在 n 个成键轨道和与其对称排布的 n 个反键轨道之间有 $|n^* - n|$ 个非键轨道。碳原子总数为奇数的叫做奇交替烃，在奇交替烃中，标星号的碳原子通常比未标的多一个 ($n^* = n + 1$)，因而在对称排布的 n 个成键轨道和 n 个反键轨道之间有一个非键轨道 ($n + n^* = N$)。

(c) 交替烃中电子的分布比非交替烃中均匀。此性质可用 Coulson-Rushbrooke 定理定量地表述出来，即处于基态的交替烃，每一个碳原子上的 π 电子^o 电荷密度为 1 (每一个碳原子上正好联系着一个 π 电子)。

(d) 对于奇交替烃，其相应的阳离子或阴离子的电荷密度不难从非键轨道的轨道系数推出，因为从非键轨道上取走一个电子就形成阳离子，加上一个电子就形成阴离子，而中性烃的电荷分布是均匀的。非键轨道的轨道系数可用下述视察法推出，首先按标星号原子数占多数的方式交替地标记各碳

原子,令各未标星号原子上轨道的振幅为零,再依次选定一个未标星号的原子,把与它连接的标星号原子的轨道系数相加,令这些系数之和等于零,即可求出全部轨道系数的相对大小;为了得出其绝对大小,需将轨道归一化。通过把这些系数平方便可求得该原子的电荷密度。

利用上述性质可以理解偶交替烃(如 $^{\circ}$ 苯)的稳定性,特别是原子数为 N 的偶交替烃,当每一个原子提供一个 π 电子时,更易理解其稳定原因: $\frac{1}{2}N$ 个成键轨道中,每一个轨道可填入两个电子($^{\circ}$ Pauli 原理),因此电子仅占据成键轨道。此结构的稳定性,在反应过程中进一步受到电荷分布均匀性的保护,因为均匀分布的电荷不给进攻试剂提供攻击中心。

习题 怎样区分交替烃和非交替烃? 下列烃中哪些是交替烃: 乙烯、丁二烯、环丁二烯、苯、萘、蒽、萘、环辛四烯、苄基、环戊二烯? 对于其中的交替烃你能预测一些什么性质? 叙述 Coulson-Rushbrooke 定理,用苯分子轨道的系数(第 34 页)证明苯中的电荷分布是均匀的,且与上述定理相符。用(d)中介绍的方法计算苄基中非键分子轨道的系数(求出的系数对 CH_2 基应为 $2/\sqrt{7}$,其它原子为 $\pm 1/\sqrt{7}$ 或 0)。由此推出阳离子 ϕCH_2^+ 和阴离子 ϕCH_2^- 的电荷分布。你能推测出苄基的某些化学反应性能吗?

参考资料 参看 Coulson 的 “The Shape and Structure of Molecules” (OCS 9)。Roberts (1961b) 的第九章, Streitwieser (1961) 的 §2.6, Pilar (1968) 和 Salem (1966) 对交替烃分子进行了有益的讨论。关于交替烃的专著有 Pauncz (1967), 光谱性质的描述有 Murrell (1971), 评论有 Hall 和 Amos (1969), 他们对文献作了进一步的指导。关于交替烃电子结构的计算可看 Parr (1963), 此书中重印了一些原始文章, 还可看 Dewar (1969), Pople 和 Beveridge (1970), Murrell 和 Harget (1972)。分子轨道系数和能量的数据表可查 Coulson 和 Streitwieser

(1965). Coulson-Rushbrooke 定理的证明看 Coulson 和 Rushbrooke (1940), 评论文章看 Coulson (1970).

角动量 (angular momentum) 在经典力学中, 一个物体的角动量为 $I\omega$, 其中 I 是转动惯量, ω 是角速度 (每秒转过的弧度), 若让一个大物体 (转动惯量大的) 达到一个快速转动的小物体的同样角动量, 只需要较慢地转动 (小角速度) 就可以了. 在经典力学中, 一个物体能以任何角动量转动, 而在量子力学中, 物体角动量的大小是^o量子化的, 其值限定为 $[j(j+1)]^{1/2}\hbar$, 其中 j 是非负 (零或正) 整数或半整数 ($0, \frac{1}{2},$

$1, \dots$). 这种角动量只有一个分量可以被确定 (也就是说, 我们只能就一根轴来谈物体的角动量), 其值限定为 $m\hbar$, 其中 $m = j, j-1, \dots, -j$, 这意味着与经典情况相反, 一个转动的物体对于任何一根选定的轴只能有一系列分立的取向, 这种取向的量子化叫做空间量子化.

一个角动量可以方便地用一个长度为 $[j(j+1)]^{1/2}$ 的向量来表示, 见图 A2. 它可取一系列分立的取向, 图 A3 中画出了一个 $j = 2$ 的物体的角动量; 这就是原子的角动量^o向量模型的基础. 由于此向量只有一个分量可以被确定 (通常规定它为 z 轴分量), 因而它的方位角 (即在 xy 平面内的取向) 是不确定的; 由可能的取向围成的圆锥面表示其^o进动特性.

^o轨道角动量 (由此粒子在空间的分布而产生的动量) 的量子数限定为整数; 习惯上用字母 l 表示轨道角动量量子数, 同样, 限定 l 为非负整数. 粒子的内禀角动量, 即^o自旋角动量, 也用量子数来描述, 它可以是整数或半整数, 电子自旋通常记为 s (核自旋记为 I).

若体系含有来源不同的两种角动量, 其总角动量也是量

子化的，且其大小限定为 $[j(j+1)]^{1/2}\hbar$ ， j 的取值限定为 $j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1, \dots, |j_1 - j_2|$ ，其中 j_1 和 j_2 为两个组分角动量的量子数。这一组数字序列叫做 Clebsch-Gordon

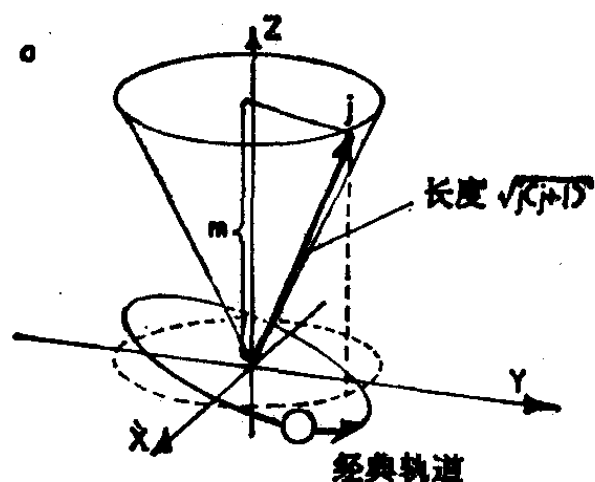


图 A2¹⁾ 经典角动量及其向量表示，此向量在 z 轴上有确定的投影

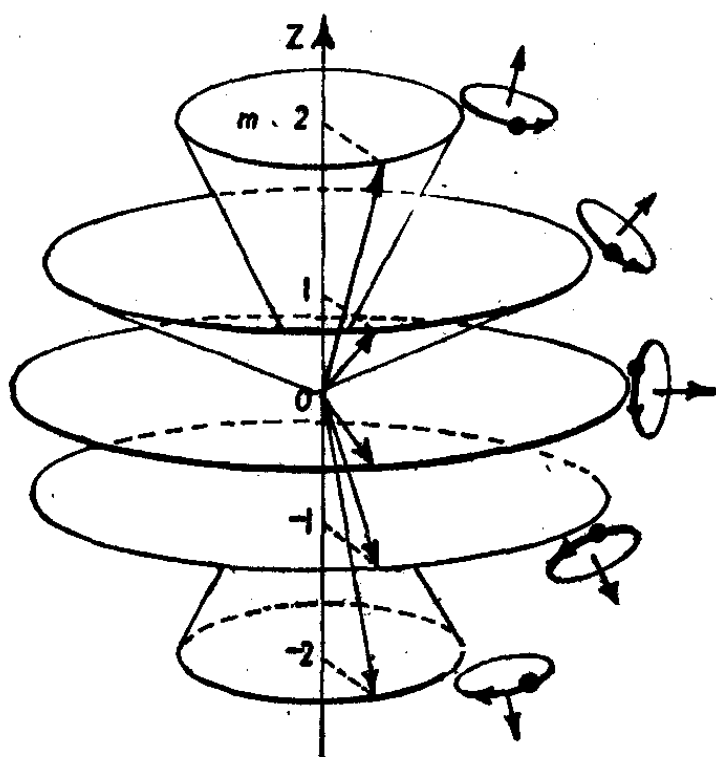


图 A3 根据量子力学，一个 $j = 2$ 的角动量在空间只有五种取向（即 $2j + 1$ 个），而按经典力学它可有任意取向。图中示出了这五个分立的取向

1) 原书将图 A2 与图 A3 次序排错了——译者注。

序列。例如，一个自旋 $s = \frac{1}{2}$ ，在 $l = 1$ 时轨道上的电子所构成的体系，就是一个有两种来源的角动量体系，其总角动量的取值为 $j = 1 + \frac{1}{2}, 1 + \frac{1}{2} - 1$ ，或 $\frac{3}{2}, \frac{1}{2}$ ，至于取哪个值，要由两个角动量的相对取向而定，若两者平行，总角动量就大 $\left(j = \frac{3}{2}\right)$ ，若两者反平行，总角动量就小 $\left(j = \frac{1}{2}\right)$ 。当体系有多个角动量源时，总角动量也是量子化的，它可由下法构成：先耦合 j_1 和 j_2 ，得到的角动量再与 j_3 耦合，依此类推，每一步都与 Clebsch-Gordon 序列一致。

在量子力学中，可利用某些“算符之间的一组”对易规则定义角动量，任何一组满足对易规则 $[j_x, j_y] = i\hbar j_z$ 的算符都来构成一个角动量，如此定义出来的角动量都具有上面提到的共同性质。用这种方法，使角动量的理论可以扩充到处理体系的某些内禀性质，如“自旋和电荷”。

习题 量子化的角动量有什么特点？量子数为 $\frac{1}{2}, 1, 2$ 和 10^{24} 的角动量的大小为多少？画出能表示 $l=1, m=1, 0, -1$ 的角动量的向量，再画出具有这三个 m 值的粒子的经典运动。试考察自行车轮子的角动量的向量表示，自行车行走时是否可能严格地垂直于路面？达到什么速度时不允许有一点晃动？“光子的自旋为 1，其内禀角动量的大小为多少？一个电子的自旋角动量与其 d 轨道的“轨道角动量 ($l=2$) 耦合，能得到哪些角动量？由两个 p 电子，两个 d 电子、一个 p 电子和一个 d 电子、三个 p 电子进行耦合，其总轨道角动量能取得哪些状态？

参考资料 MQM 第六章对于角动量进行了详细的讨论。Kauzmann (1957) 作了有趣的讨论，且着重讨论经典与量子角动量之间的联系。从

一般中等易懂到高深难懂的专门讲解角动量量子理论的书有 Brink 和 Satchler (1968), Rose (1957), Edmonds (1957), Judd (1963), 以及 Beidenharn 和 van Dam (1965), 后者包含一些重要的原始文章. 角动量与转动物体的变化方式之间的关系在 MQM 第六章和 Tinkham (1964) 中作了讨论, 在有关角动量的书中, 后者对体系的对称性与其角动量之间的关系介绍颇为出色. 偶合得出的角动量在某一态的波函数, 可由偶合前各角动量所能处的各个态的波函数的组合来表示; 此组合系数叫做 "Wigner 系数. 角动量与体系的其它性质 (如电荷) 之间的关系, Lipkin (1965) 作了定量描述 Lichtenberg (1970) 的讨论更加详细, 但篇幅不大.

非谐性 (anharmonicity) 存在两类非谐性: 力学的和电学的. 当振子处于非纯抛物线势中时, 产生力学非谐性 (通常简称非谐性). 这时, 回复力不再严格地正比于位移, 能级也不再严格地等同于 $\circ$ 谐振子的能级, 若非谐性的性质是使大位移处的势降低, 则在大量子数处的能级将逐渐密集, 如图 A4 所示. 所以, 存在非谐性时, $\circ$ 振动光谱中的谱线不再是等间隔的了. 力学非谐性的另一效应是破坏了谐振子的 $\circ$ 选择定则, 既然分子振动是非谐性的, 就没有理由指望原来由谐振子得到的选择定则还能适用. 此时某些原来禁阻的跃迁变成允许的, 从而可以观察到一些基本跃迁的谐频 (相应于振子的量子数改变 $+2, +3$ 等), 这些跃迁的强度随此势的非谐性程度的增加而增加.

电学非谐性也能影响跃迁强度和使谐振子的选择定则失效, 当分子的偶极矩与位移之间呈非线性关系时, 就称之为电学非谐性. 通常计算选择定则的基本假定是, 分子伸缩时, 偶极矩随位移而线性变化 (也就是说, 偶极矩的变化是正比于位移的), 若非如此, 则其正确关系式中可能出现非线性项, 特别是出现位移的二次项, 从而导致振子按 $\Delta\nu = \pm 2$ 的规

律跃迁。由此可以看出，电学非谐性也能引起分子振动光谱的强度变化，变化规律与力学非谐性相似，但与后者不同，它不影响自身的能级。

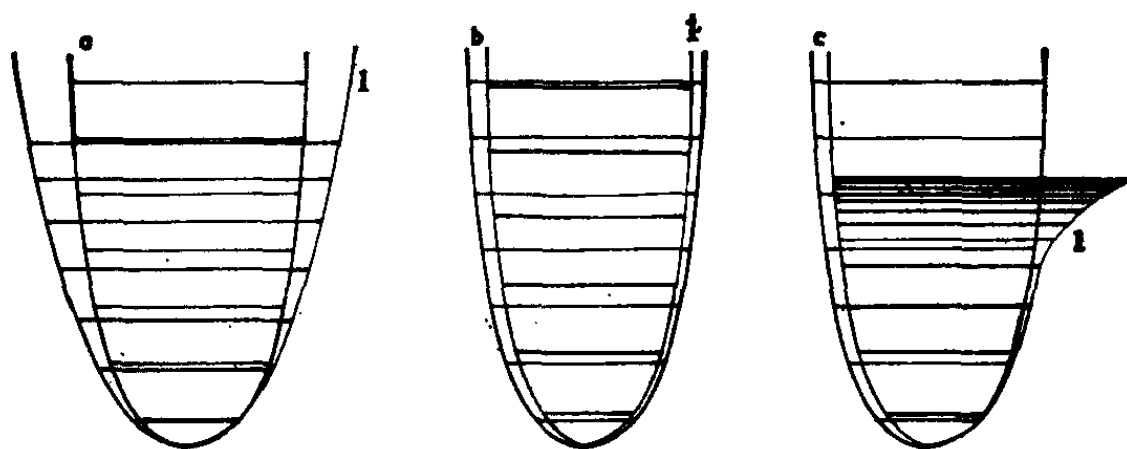


图 A4 非谐振势(用 1 标记的曲线)使谐振势的等间隔能级发生畸变。
(a) 一个较宽的势使能级间隔不等量地缩短，(b) 一个较窄的势使能级间隔加宽，(c) 具有化学键的复杂非谐振势

由于非谐性能将各种对称性的振动方式混合在一起，所以，它能进一步对分子^o振动(红外)光谱的强度产生影响。在谐振近似中，人们碰到的是振动的^o简正方式，即分子的一组独立的振动运动。当存在非谐性时，简正方式不再独立，一个振动方式的能量可以泄漏到其它振动方式中去。若用量子力学解释的话，就说由于一个简正方式的波函数与其它简正方式的波函数相混合，从而获得了其它简正方式的某些特性。Fermi 共振就是由于非谐性而引起各简正方式混合的一个重要例子。这种共振是借助于允许两个振动方式同时激发而实现的(在光谱上表现为组合谱带)，这是由于一个允许跃迁的振动方式恰有另一个振动方式的基本激发频率(在能量上)与它相近，而分子运动的非谐性又将此允许的基本振动方式的某些特性赋予这两个振动方式的混合体，从而使到达组合振动方式的混合变成允许的，其被允许的程度与非谐性的大小

有关，还与组合振动和基本振动的能量(按频率计)相近的程度有关，当它们^o共振时，达到最大。

非谐性还有另一种作用，这种作用是通过它对分子的转动惯量的影响，再影响到分子的转动和光谱。一个谐振的分子，不管它处于什么振动态，其平均大小都相同；而一个非谐振分子，当它激发到高能态时，体积略趋胀大(见图 A4c)，从而改变了转动惯量。转动惯量随振动态而变，这将影响到振-转光谱的^o分支结构。

习题 1. 有几种类型的非谐性？它们对什么有影响？若谐振势换成下述两种近似于抛物线的势后，讨论其效应：(a) 位移增加时，抛物线变宽的势，(b) 抛物线变窄的势。估计一般的键伸缩运动中有何种形式的非谐性？讨论平面分子的面外振动的势，着重讨论其非谐性。非谐性使哪些原先被禁阻的跃迁变成允许的？哪些跃迁是电非谐性允许的？电非谐性对振子的能量产生什么影响？非谐性对于由对称性决定的选择规则产生什么影响？群论对此作何解释？何谓组合谱带，Fermi 共振为何能增加其强度？一个允许的基本振动参与 Fermi 共振时，对其强度有何影响？对 Fermi 共振的能量有何影响？在 Fermi 共振中我们强调组合谱带的作用，而对其它简单基本谱带却不这样，试用群论说明其原因？(考虑分子能量中非谐性部分的对称性。)

2. 考虑一个具有 $\frac{1}{2} kx^2 + ax$ 形式的势，假设 a 较小，画出此势的图形来，再用二级^o微扰理论计算线性非谐性对此势的影响。证明电偶极矩与偏离分子平衡位置的位移的一次和二次项都有关(用 Taylor 展开)，而二次项将导致谐振子中被禁阻的跃迁发生跃迁。计算时用 492 页表 11 中列出的^o谐振子的性质。

参考资料 看 MQM 第十章，其中讨论了非谐性，还讨论了在 Fermi 共振中决定什么样的振动可以混合在一起时，对称性所起的支配作用。Woodward (1972) 在 § 18.5 和 § 22.10 中作了有益的定性讨论；Brand