

# 分子振动光谱学基础

吴国祯 编著

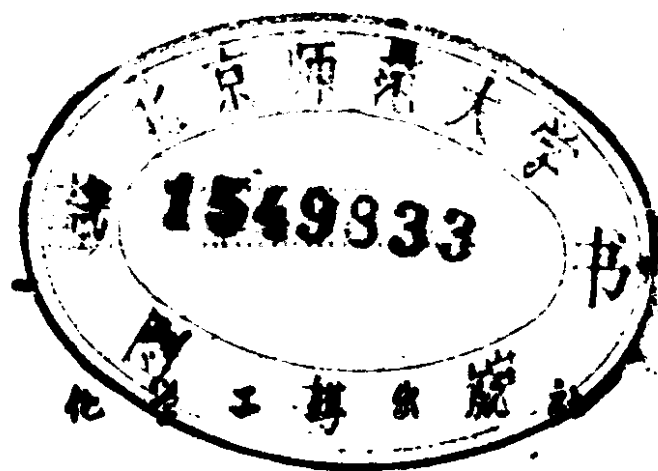
化学工业出版社

05613/0

# 分子振动光谱学基础

吴国祯 编著

JY1/68/08



## 内 容 提 要

本书概要、系统地介绍了分子振动光谱学的基础理论知识。

全书共分八章，从量子力学基础开始，系统介绍分子的转动、振动、点群、拉曼效应、分子对称、多光子现象以及高分辨率光谱学等。每章备有习题及解答，便于自学。对于在物质结构领域工作、学习的高等院校师生以及科研工作者均有参考价值。对于在光谱应用分析领域的工作者来说，本书对于提高其基础理论水平亦将很有裨益。

### 分子振动光谱学基础

吴国祯 编著

责任编辑：任惠敏

封面设计：任 辉

化学工业出版社出版发行

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

豆各庄装订厂装订

新华书店北京发行所经销

开本 $787 \times 1092^{1/32}$ 印张 $6^{1/8}$ 字数139千字

1990年7月第1版 1990年7月北京第1次印刷

印 数 1-1,620

ISBN 7-5025-0742-6/TQ·423

定 价4.20元

## 前 言

分子光谱学是一门研究分子的运动及其与光的相互作用的科学，或者也可以说是运用光-电磁波为手段来研究分子的运动的一门科学。可见分子光谱学的内涵有两个组成部分，其一是光的本身性质以及分子的结构、运动，其二是它们之间的相互作用。在光的强度不是很强的情况下，光波本身可以用经典的电磁波理论来描述。自然，在高强度光强时，必须以量子的概念来描述光。换句话说，这时光的粒子性质显得非常突出，再也不能视为单纯的波的物理现象了。至于分子的结构及其运动，由于分子构成的粒子——电子与原子核——是微观的粒子，它们的运动状态必须以量子力学来描述。因此，我们可以明确地说，分子光谱学从理论上讲已经解决了，因为不论分子还是光子，它们的运动规律已经为人们所掌握了。有这样的想法，自然是合乎逻辑的。问题的关键在于运动规律的掌握不等于具体问题的完全解决。其中最主要的原因是，即便是最简单的氢分子，它的量子力学的描写也是很困难的。至于化学中的一般分子，那问题就更难办了。问题的核心在于分子是由多个电子和原子核所组成，这样的多体问题，在量子力学方程中是解不出来的。由于这个原因，研究分子与光的相互作用，或说是分子光谱学，在很大程度上需要依靠实验手段来取得有关的数据，同时也不排除用理论分析的方法来对所取得的数据进行分析、推论，以阐明实验观察所隐函的物理以及化学的意义。所以说分子光谱学是一门实验性和理论性都很强的科学，要做

好此领域的工作，必须有实验和理论方面的素养，二者缺一不可。

前面谈及分子是由电子和原子核所构成的多体体系，它的总运动是很复杂的。虽说复杂但不是杂而无章。其中一个最大的特征在于电子的质量要比核的质量小很多，只有万分之一或更小。换句话说，电子的运动速率要比原子核的运动速率快千万倍以上。当原子核只运动一点点时，电子却已经在分子里运动了好几千万回了。因此可以设想，当分子因核的运动而处于不同构形时，电子的运动状态总是能跟得上核运动的变化。这就是说当核在运动时，电子总能在瞬间调整其运动使其满足核在任何瞬时对它的运动状态的要求。反之，如果因为某种原因，譬如光的吸收，使得电子的运动状态改变了，这时由于核的运动速率要比电子的慢很多，所以核将一时还保持着原来的构形及运动状态。也不难设想由于电子的运动速率比核的运动快上千万倍，因此任何有关改变电子运动所需的能量将比改变核运动所需的能量大很多。

将核的运动详细划分，还有核的相互距离作周期性变化的振动运动和分子整体绕某个轴的旋转运动。读者或许已经知道当分子含有 $N$ 个原子时，对线形分子而言有 $3N - 5$ 个振动模，2个旋转模，3个移动模；对非线形分子言，则有 $3N - 6$ 个振动模，3个旋转模，3个移动模。因为移动模是指分子在空间作整体的简单平移移动，所以我们就不再讨论它了。类似于分子中电子运动的速率比核的快很多，分子的振动的速率也要比分子的转动快很多，当分子振动了几百回，才在空间旋转一周。因此我们也可以粗略地将这两类运动分开来处理，同时任何有关改变分子振动的能量也将比改变分子的旋转能量大上千百倍。

综上所述，便知可将分子的运动划分为电子的运动、分子

的振动和旋转（还有有关核的自旋的运动，暂且不予讨论）。因此分子光谱学也依研究对象的不同，划分为电子光谱学、振动光谱学和转动光谱学。如此的划分完全是人为的权宜之计。在任何时刻，我们都必需牢牢记住，这些运动只是分子运动的几个侧面，但其间的关系是紧密联系的。不能设想分子的任何一个层次的运动能和其它层次的运动截然无关。因此分子光谱学虽然分为几支，但一个好的分子光谱学工作者，不能只专一样，而对其余的完全陌生。就一个学习分子光谱学的人来说也一样，不能只了解电子的运动理论，而不懂得分子的振动或转动理论。可见分子光谱学是一门相当复杂的科学，它牵涉到很多层面的领域。有人说分子光谱学就是一门分子物理学，从某个角度来说，这样的提法是不过分的。

从以上分析可知，要掌握好分子光谱学，首先要打好基础，它的基础就是量子力学。有了量子力学的基础，还得有量子化学的知识，因为量子化学是研究分子中电子运动的课题。然后还需通盘掌握有关分子振动和转动的理论。如果研究的对象是液态或固态，那还得掌握有关液体或固体的理论知识。因此分子光谱学是一门多层次的科学，它牵涉到不仅化学也牵涉到物理。仅管如此，就每一个分子光谱学（基础性和应用性）工作者来说，工作总会有个重点，不可能面面俱到，但树立一个全局的观点是很重要的，对一个初入门的人来说亦然。我们平常可能会听到人们谈及他搞红外或搞紫外的等，这无非是依研究手段来划分工作。从上面的阐述，我们可以说这样的提法是不妥当的。科学的提法应该是按研究工作对象来划分。这样便有可能打破按研究手段来划分的圈地思想。事实上应该是以研究对象的性质来决定研究手段的使用。

分子光谱学所牵涉到的范畴如上所述是相当广泛的，但是

我们也不应该以为只有全面学习完了所有各个范畴、领域的知识才算了解、掌握了分子光谱学，然后才能开展研究工作。果真如此，那可能大半辈子也学习不完这些知识。这就要求我们在最短的时间内，先掌握最基本的，最关键的基础知识。有了这基础后，随着研究工作的要求、需要，再逐步提高和逐步较全盘地掌握各层次理论、实验知识。

掌握好量子力学的基础知识是很关键的。有关量子力学的书，仿间很多。本书的编写主要在介绍有关分子的振动和转动的基础知识。只要有了量子力学的基础知识，就可以阅读本书了。即便没有量子化学方面的知识也将不受影响。作者也曾试图将量子力学和量子化学的材料加进本书，但如此，势必增加很多篇幅，而且不一定效果良好。因此本书的编写就集中在有关分子的振动和转动的课题上。对于完全没有量子力学基础的读者，我建议先读一些量子力学的书，然后再阅读本书。即便不然，也得在阅读本书时，同时阅读有关量子力学的书。

本书第一章，首先简略回顾一下有关的量子力学基础知识，然后将重点集中在和分子光谱学有直接关系的光和分子体系作用的课题上。从实验的角度看，分子和光的作用的结果主要表现在测得的谱图上。对有关谱图的形状和其中所含有关物理过程的信息，将做重点介绍。

在第二章中，首先介绍分子中电子的运动及其如何与核的运动分开，即博恩，奥本海默近似。然后介绍清楚所谓的分子势能曲线、事实上是由电子的能量、包括电子的动能、电子间的排斥能和与核相吸的势能以及核间相互排斥的能量的总和。有了势能曲线的概念，便很容易了解到分子的振动、转动的具体物理图象了。在此基础上，详细介绍有关振动、转动以及它们和光相互作用的特点、性质。核的自旋量子数也会影响到分

子的转动、振动乃至电子态的量子数、初看似乎难以理解，但如果从分子的对称性角度来看、却又是必然的，这点也将提及。然后，介绍分子的振动和转动总谱图以及如何从实验谱图求得有关分子结构的参数。

第三章介绍分子的振动分析。它是全书的一个核心组成部分，读者务必充分了解各种有关核坐标的定义、其间的变换关系以及简正振动分析的来胧去脉。不但要理解数学关系式的物理内含，还要在自己的脑海中建立起分子振动的几何图象。因为分子的振动，按照经典的简谐运动来看，它是具有明确的几何图象的。准确建立这样的图象有利于深刻掌握分子振动的理论与特点。

第四章介绍分子的点群及其在分子振动理论上的应用。分子经常具有一定程度的几何对称性，如何运用此对称性来简化对分子振动、转动的分析是本章的目标。分子对称性的概念很重要，它在对电子态的分析也非常有用。本章只企图最简要、明确地介绍点群在分子振动方面的应用原理。读者如想对此课题做更广泛的接触，有关的图书是不胜枚举，如科顿所著的《群论及其在化学中的应用》一书就是很好的读物。

第五章介绍拉曼效应。前面提及分子中的电子运动和核的运动有着紧密的关系。拉曼效应充分展示了这个特点。拉曼效应的过程是首先一个光子被分子所捕获。分子因吸收光子而使得电子跃迁到高的量子状态，这个新量子状态是不稳定的。当电子从高的量子态降至基态并将能量以光子形式发射出去时，它有时不会回至原来的振动态或转动态。换言之，分子以振动能或转动能的方式吸收了一部分光的能量。（应了解在此全部过程中，电子的运动状态虽然经历了许多变化，但核的位置、运动状态始终是变化很少的，因为电子的运动速率比核的运动



快很多。)如果被吸收光子的能量正好能将电子从基态跃迁至高的激发态,则电子在激发态停留的时间会较长,这就使得拉曼散射过程发生的机率增加很多,相应地拉曼峰强也会增加很多,这就是共振拉曼效应。可见拉曼效应是个双光子过程,它不仅展示了分子振动或转动的信息,更重要的是它包含着分子振动态和电子态偶合的信息。从这个观点看,我们可从拉曼效应得到的信息要比红外效应的多很多。

第六章再深入阐述分子对称性的意义、内涵。初学群论的人往往误以为点群即是分子的对称的全部内涵(主要内涵)。事实是点群只是将分子看做几何结构时所具有的几何对称性,分子的对称内涵要远远超过这个范畴。在本章中我们将准确阐明分子对称性的定义。有了这些了解后,再介绍如何处理具有不定几何构形分子的电子、振动、转动等问题。

第七章介绍多光子光谱学的普遍特点。分子光谱学虽然有许多分支,如红外吸收、雷利散射、布里渊散射等,但本质上它们都是单光子、双光子或多光子的散射过程。有一个总的、统一的图象,对全面掌握各种光谱学势必有益,没有一个系统、清晰的概念、显得杂乱而无章。

第八章介绍高分辨率光谱学。此章的原理虽然不难掌握,但其实验技术性很强。本章所述的有关实验的课题仅是抛砖引玉。详细的说明需阅读有关激光光谱学的专著。

我以为读者在阅完本书后将分子振动、转动的光谱学有个基础性的掌握。有了这个掌握后,随着每人工作范畴特点,再去深入钻研,胸中就比较有数了。在写此书的时候,是接着这个目标撰写的。我以为这样的学习方式才是行之有效的,学习的目标,在于掌握最基本的关键的和核心的东西,学习的目的完全为了创新、创造。如果把学习搞得复杂化、钜细无遗,面

面具到，钻在其中而不能自拔，就不是我们的愿望了。

对于初学者或受学时限制的教程可只选第一至第五章。第六、七、八章彼此独立，可以依兴趣，任意挑选。

本书系依据1979年春天本人在中国科学院研究生院讲授分子振动光谱学的材料编写而成。本书可为大专院校具有初步量子力学基础的学生、研究生或科技工作者研习分子振动光谱学之用。本书的编写多少凝聚着几年来，我在这个领域学习、工作的心得和经验。正因为如此，本书一定有许多缺憾，因此我诚挚地要求读者以批评的眼光和独立的思考来阅读本书。

科学的发展是日新月异的，分子光谱学的进展也是如此。我谨愿以此书做为繁荣祖国科学文化，引来更多灿烂瑰宝的一小块抛砖。

吴国祯  
1987年北京

# 目 录

## 前言

<b>第一章 量子力学基础</b> .....	1
一、量子状态与算子 .....	1
二、不含时的微扰 .....	6
三、含时的微扰 .....	7
四、光的作用 .....	9
五、爱因斯坦的光的吸收和辐射理论 .....	12
六、谱线的形状与宽度 .....	14
习题 .....	17
<b>第二章 分子的转动</b> .....	19
一、概述 .....	19
二、博恩-奥本海默(Born-Oppenheimer)近似 .....	20
三、刚体转子(Rigid rotor) .....	23
四、谱线 .....	26
五、对称性 .....	27
六、简谐振子 .....	28
七、分子振动-转动谱线 .....	30
八、离心力效应 .....	32
九、非简谐效应 .....	32
十、多原子分子的转动光谱 .....	34
习题 .....	36
<b>第三章 分子的振动</b> .....	38
一、简正振动模(Normal modes) .....	38
二、简正坐标(Normal coordinates) .....	41

三、选律 .....	44
四、一般坐标 .....	46
五、共振现象 (Resonance) .....	50
六、具有若干旋转稳定点的分子 .....	52
七、分子内旋转运动 .....	53
八、官能团频率 (Group frequencies) .....	56
习题 .....	57
<b>第四章 点群的表示及其应用 .....</b>	<b>60</b>
一、分子的对称性与群的定义 .....	60
二、群的分类 .....	62
三、群的一些性质 .....	63
四、点群 .....	65
五、群的表示 .....	66
六、特征值 .....	67
七、特征表 .....	68
八、可约表示的约化 .....	69
九、基 .....	70
十、以简正坐标为基的表示 .....	72
十一、以原子位移为基的表示的约化 .....	75
十二、分子振动的分析 .....	75
十三、不可约表示基的寻找 .....	78
十四、对称坐标 .....	78
十五、直积群 .....	81
十六、简正振动波函数的对称性 .....	83
十七、选律 .....	88
十八、相关 (Correlation) .....	89
习题 .....	90
<b>第五章 拉曼效应 .....</b>	<b>93</b>
一、散射现象 .....	93

二、拉曼效应 .....	97
三、拉曼效应的量子观点 .....	99
四、选律 .....	102
五、极化率 .....	105
六、沃肯斯坦(Wolkenstein)键极化率理论 .....	107
七、共振拉曼效应 .....	108
八、高次拉曼效应(Hyper Raman effect) .....	109
习题 .....	110
<b>第六章 分子的对称</b> .....	<b>111</b>
一、置换反演群 .....	111
二、分子的对称群、点群和转动群 .....	113
三、分子波函数的对称分类 .....	117
四、选律 .....	121
习题 .....	124
<b>第七章 多光子光谱学</b> .....	<b>125</b>
一、多光子现象 .....	125
二、范曼图 .....	127
三、双光子效应和偶极矩近似 .....	128
四、雷利散射 .....	130
五、布里渊散射 .....	131
六、拉曼散射 .....	132
七、双光子吸收 .....	133
八、三光子散射 .....	134
习题 .....	135
<b>第八章 高分辨率光谱学</b> .....	<b>137</b>
一、激光光谱方法 .....	137
(一) 激光的产生 .....	137
(二) 没有多普勒效应的光谱学 .....	139
(三) 激光引致谱线变窄 .....	142

(四) 双共振现象 .....	144
二、傅立叶光谱方法 .....	144
<b>参考文献</b> .....	148
<b>习题解答</b> .....	150
<b>附录 点群特征表</b> .....	165

# 第一章 量子力学基础

本章主要回顾量子力学的最基本概念，然后着重叙述那些和分子光谱学有关的量子课题。这章虽然没有牵涉到具体的分子的电子、振动、转动内容，但它是以后各章有关分子运动的基础。

## 一、量子状态与算子

在量子力学中，一个物理状态可以用一个称作状态函数 (state function) 的量  $|a_i\rangle$  (或  $\langle a_i|$ ) 来表示。 $|a_i\rangle$  有时也被称作状态向量 (state vector)。这是因为  $|a_i\rangle$  满足数学中向量的许多性质的缘故。例如，两个向量之和仍为一向量。一数乘以一向量仍为一向量。对应地，有

$$|a_i\rangle + |b_j\rangle = |c_m\rangle$$

$$c|a\rangle = |d\rangle$$

此处， $|a_i\rangle$ ， $|b_j\rangle$ ， $|c_m\rangle$ ， $|a\rangle$ ， $|d\rangle$  等均为状态函数，而  $c$  可为任意复数。

向量间除了有‘+’这种运算的联系外，还有一个重要的性质，就是两个向量之内积 (通常以符号‘·’表示)。两个向量之内积为一实数。同样地，两个状态函数  $\langle a|$ ， $|b\rangle$  之间亦可定义一内积运算，并以

$$\langle a|b\rangle \text{ 或 } \langle b|a\rangle$$

表示。与向量之内积不同， $\langle a|b\rangle$  不一定为实数，它可为一般复数。如以积分形式来表示 (这是量子力学中的一种表象)，

则

$$\langle a | b \rangle = \int \psi_a^* \psi_b d\tau$$

此处， $\psi_a^*$ ， $\psi_b$ 为描述 $\langle a |$ ， $| b \rangle$ 状态之代数函数（称作波函数）。符号‘\*’表示取复共轭，即将函数中之虚数 $i$ 易以 $-i$ 。 $d\tau$ 是对 $\psi_a$ ， $\psi_b$ 函数定义的空间作积分。从上式，明显地有

$$\langle a | b \rangle = \langle b | a \rangle^*$$

可见状态函数间之内积若不为实数，则作内积运算时，函数之先后秩序是重要的。

向量之集合与运算构成了一般称作向量空间的数学结构，而状态函数与运算则构成了为人们所熟悉的希尔伯特空间（Hilbert space）。

以上叙述了对物理状态的描述。这还不够。怎样表示‘物理操作’这种概念呢？为此，引入算子这种运算。算子是一种数学概念。广义地说，它就是一种变换。一个状态函数 $| a \rangle$ 可以经由一个算子 $T$ 变换到另一个状态函数 $| b \rangle$ 。形象地说，就是一个物理状态经过某个‘物理操作’以后，因为该物理操作对它起了作用，从而变成了另一种状态。在量子力学中，一种物理操作对应着一个算子，可以用数学式子表示，

$$T | a \rangle = | b \rangle$$

如果 $| b \rangle$ 正好为 $a | a \rangle$ ，则上式变为

$$T | a \rangle = a | a \rangle$$

此时就称 $a$ ， $| a \rangle$ 为算子 $T$ 之本征值（eigenvalue）和本征函数（eigenfunction）。一个算子可以有一组本征函数，并且它们间的内积均为零。

物理操作所对应的数学算子 $T$ 都满足以下的关系式。

$$\langle a | T | b \rangle = \langle b | T | a \rangle^*$$



满足以上关系的算子就被称作厄米算子 (hermitian)。容易证明, 厄米算子的本征值必然为实数。

在量子力学中, 每一物理操作都对应着一个算子, 它们和经典力学中的物理量有着简单的对应关系, 如表1-1所示。表中 $X_k$ ,  $P_{x_j}$ ,  $J_x$ ,  $H$ 分别为坐标, 动量, 角动量和运动粒子之哈密顿量 (Hamiltonian)。

表 1-1 物理量在经典力学和量子力学中的对应表示式

经典力学	量子力学
$X_k$	$X_k$
$P_{x_j} = m_j v_j = m_j \left( \frac{dX_j}{dt} \right)$	$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial X_j}$
$J_x = m_j \left( Y_j \frac{dZ_j}{dt} - Z_j \frac{dY_j}{dt} \right)$	$\frac{\hbar}{i} \left( Y_j \frac{\partial}{\partial Z_j} - Z_j \frac{\partial}{\partial Y_j} \right)$
$H = \frac{1}{2} \sum_j \frac{1}{m_j} (P_{x_j}^2 + P_{y_j}^2 + P_{z_j}^2) + V$	$H = \frac{\hbar^2}{2} \sum_j \frac{1}{m_j} \nabla_j^2 + V$

算子间有称为互易 (commute) 和不互易的两种关系。对算子  $A$  和  $B$ , 定义

$$[A, B] = AB - BA$$

显而易见, 下式均成立,

$$[A, B] = -[B, A]$$

$$[A, B + C] = [A, B] + [A, C]$$

$$[A, BC] = [A, B]C + B[A, C]$$

如果  $[A, B]$  作用在任意函数  $f$  上均为零, 即

$$[A, B]f = 0$$

则简写作

$$[A, B] = 0$$