

几种光谱选择规律的证明与阐释

王文亮^{1,2,*}, 王渭娜², 冯丽霞³, 魏南¹, 王素凡¹, 盛天¹, 周涛¹

¹安徽师范大学化学与材料科学学院, 安徽 芜湖 241000

²陕西师范大学化学化工学院, 西安 710119

³太原师范学院化学与材料学院, 山西 晋中 030619

摘要: 基于跃迁偶极矩阵元的基本公式, 澄清了结构化学教材中关于原子光谱选律的几个疑惑问题, 讨论了双原子分子转动和振动光谱、多原子分子红外光谱与拉曼光谱、紫外-可见电子光谱及圆二色谱选律的具体表述形式, 并给出了相关等价判据。同时对多种光谱选律的含义与合理性进行了阐释。

关键词: 电偶极; 极化偶极; 原子光谱; 分子光谱; 光谱选律

中图分类号: G64; O6

Proof and Interpretation of Severe Spectroscopic Selection Rules

Wenliang Wang^{1,2,*}, Weina Wang², Lixia Feng³, Nan Wei¹, Sufan Wang¹, Tian Sheng¹, Tao Zhou¹

¹ School of Chemistry and Materials Science, Anhui Normal University, Wuhu 241000, Anhui Province, China.

² School of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi Normal University, Xi'an 710119, China.

³ College of Chemistry and Materials, Taiyuan Normal University, Jinzhong 030619, Shanxi Province, China.

Abstract: This study clarifies several ambiguities regarding the selection rules of atomic spectra found in structural chemistry textbooks, based on the fundamental formula of dipole matrix elements. It discusses the specific expressions for the spectroscopy of diatomic molecular rotation and vibration, as well as the infrared and Raman spectra of polyatomic molecules, ultraviolet-visible electronic spectroscopy, and circular dichroism spectroscopy. Relevant equivalence criteria are also provided. Additionally, the meanings and rationality of various spectroscopic selection rules are elucidated.

Key Words: Electric dipole; Polarized dipole; Atomic spectroscopy; Molecular spectroscopy; Spectroscopic selection rules

结构化学或仪器分析课程教学中, 原子/分子光谱是重要内容之一, 其中谱线识别与指认是教学中的难点。谱线源自于粒子在能级间的跃迁, 但并不是所有能级之间均可发生跃迁, 只有满足一定条件的能级之间才可发生跃迁, 这个“必须满足的条件”就是所谓的跃迁选择定则或跃迁选择规律, 简称“定则”或“选律”。由于证明难度或教材体系等原因, 结构化学教材均是将光谱“选律”分散在相关内容处进行简单陈述, 且未给出证明或阐释。这样简单处理容易使学生误以为各种光谱选律仅是从实验中总结出经验规则, 缺乏严谨证明。另外, 对于多电子原子光谱选律, 相关表述并不一致, 多数教材表示为 $\Delta L = 0, \pm 1$ ^[1-6], 少数则为 $\Delta L = \pm 1$ ^[7,8], 如是前者, 与单电子体系 $\Delta L = \pm 1$ 差异

收稿: 2024-08-12; 录用: 2024-10-10; 网络发表: 2024-12-26

*通讯作者, Email: wllwang@snnu.edu.cn

基金资助: 安徽省课程思政(结构化学); 陕西省一流课程(结构化学)

的根源是什么？还有个别教材表述不够严谨细致，例如在讨论钠原子光谱项时，将其归类为多电子原子，但选律却与单电子体系相同，即 $\Delta L = \pm 1$ ，此时同学疑惑，既然碱金属原子属于多电子原子，那它的光谱选律为何会与单电子体系相同？我们认为上述问题出现是因为教材编排体系或某些表述不够严谨带来的麻烦。虽然光谱选律最初确实是从实验中归纳出来的，但后来获得量子力学的严格证明。只是理论证明要用到的数理知识较为深奥与复杂，结构化学教材中一般不予涉及而已。

光谱问题涉及两个方面，一是谱线的波长，二是关于谱线的强度、偏振、方向性等问题。理论上，前一问题主要是由能级结构理论来解决，后一问题则涉及跃迁辐射理论，其中谱线强度由跃迁几率所决定。本文将基于量子力学基本原理，尽量避开辐射跃迁理论公式的复杂推导，采用结构化学常用的表达方式和通俗语言给出原子/分子光谱选律的证明与阐释，期望使学生对光谱选律问题有更为深入的理解。

1 关于跃迁偶极矩阵元

根据电磁辐射跃迁理论，光谱跃迁强度 I 与“跃迁矩阵元”绝对值的平方成正比^[9-11]，即：

$$I \propto \left| \int \psi_m^* \hat{M} \psi_n d\tau \right|^2 \quad (1)$$

跃迁矩阵元 $D_{mn} = \int \psi_m^* \hat{M} \psi_n d\tau$ 是一种定积分，其中 ψ_m 与 ψ_n 分别为始态与终态波函数， \hat{M} 是跃迁矩算符，其具体形式取决于光谱属性和所期望的精度。严格讲，光波与分子的作用实际就是给分子施加一个电磁场，外加电磁场与分子作用包括电偶极矩、磁偶极矩和电四极矩等几种形式。一般情况下，电偶极矩跃迁几率比磁偶极矩及电四极矩跃迁几率约大4到6个数量级^[2,10]。因此对于本文所讨论的几种光谱选律，磁偶极矩及电四极矩作用可以忽略不计。多光子作用和多电子跃迁选律公式的推导较为复杂，也不予考虑，本文仅考虑单光子作用和单电子跃迁时的电偶极矩所决定的光谱选律。

红外光谱的电偶极跃迁算符就是其偶极矩，即 $\hat{M} = \mu = qx$ 等，其跃迁矩阵元为： $\int \psi_m^* x \psi_n d\tau$ (或 $\int \psi_m^* y \psi_n d\tau$ 或 $\int \psi_m^* z \psi_n d\tau$)，拉曼光谱对应的跃迁极化算符为极化率，因极化率是坐标的二次函数或其二次函数的组合等^[7,11]，故跃迁矩阵元为： $\int \psi_m^* x^2 \psi_n d\tau$ ， $\int \psi_m^* y^2 \psi_n d\tau$ ， $\int \psi_m^* z^2 \psi_n d\tau$ 或 $\int \psi_m^* xy \psi_n d\tau \dots$ 等等。只有当上述积分不为零时，跃迁才是允许的，如果这些积分为零，则为跃迁禁阻。所谓跃迁选律实际上就是为使跃迁矩阵元不为零时，对于始态 ψ_m 和终态 ψ_n 的量子数施加的限制条件。当波函数 ψ_m 和 ψ_n 中包含自旋时，跃迁矩阵元 $D_{mn} = \int \psi_m^* \hat{M} \psi_n d\tau$ 不为零的条件之一是自旋保持不变，即 $\Delta S = 0$ 。为了简化证明，本文选取不含自旋的态波函数 ψ_m 和 ψ_n ，自然不能得出 $\Delta S = 0$ 限制条件。下面讨论的所有选律均默认为跃迁过程中自旋不变。

2 若干体系跃迁选律的证明与阐释

2.1 一维势箱中荷电粒子跃迁选律

对一维势箱($0 \leq x \leq l$)中荷电粒子，波函数为： $\psi_m = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{m\pi x}{l}$ ，跃迁算符为： $\hat{M} = \mu = qx$ ，跃迁偶极矩阵元为：

$$D_{mn} = X_{mn} = \int \psi_m q x \psi_n dx = \frac{2q}{l} \int_0^l x \sin \frac{m\pi x}{l} \sin \frac{n\pi x}{l} dx \quad (2)$$

积分计算表明，当 $m - n =$ 偶数时，也即 m 和 n 同为奇数或同为偶数时，积分 X_{mn} 均等于零，为跃迁禁阻；当 $m - n =$ 奇数时，积分 X_{mn} 才可能不为零，跃迁允许。所以一维势箱中荷电粒子的跃迁选律为：当且只有当量子数改变值为奇数时，即 $\Delta m = \pm 1, \pm 3, \pm 5 \dots$ 时，跃迁才是允许的。例如，一维势箱中一个荷电粒子从基态 ψ_1 可以跃迁到第一激发态 ψ_2 ，但 ψ_1 不能直接跃迁到第二激发态 ψ_3 上，依此类推。

阐释: 若将坐标原点置于箱子中间, 即 $-\frac{l}{2} \leq x \leq \frac{l}{2}$, 求解薛定谔方程即可得出^[12,13]:

$$n = 1, 3, 5, \dots, \text{奇数时, } \psi_n = \sqrt{\frac{2}{l}} \cos \frac{n\pi x}{l}, \text{ 偶函数}$$

$$n = 2, 4, 6, \dots, \text{偶数时, } \psi_n = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{n\pi x}{l}, \text{ 奇函数}$$

跃迁矩算符是奇函数, 由矩阵元 $X_{mn} = \int \psi_m q x \psi_n dx$ 表达式即可推知, 只有 ψ_m 和 ψ_n 是一奇一偶时, 被积函数 $\psi_m q x \psi_n$ 才是偶函数, 跃迁矩阵元才可能不为零。同样, 直接从函数图形特点也可得出上述结论。

2.2 刚性转子与双原子分子的转动光谱选律

刚性转子的薛定谔方程为:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \psi(\theta, \phi) = E \psi(\theta, \phi) \quad (3)$$

刚性转子中 r 是常数, 令为 r_e , I 为转动惯量。将拉普拉斯算子的球极坐标表达式代入并通过整理, 式(3)可简化为:

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \phi^2} + \frac{2IE}{\hbar^2} Y(\theta, \phi) = 0 \quad (4)$$

连带勒让德方程式(4)的解 $Y_{lm}(\theta, \phi)$ 是球谐函数。将坐标变换关系式(5)^[14]以及球谐函数递推关系式(6)^[2,15]代入跃迁矩阵元公式(7)。因 r 是常数, 不影响积分是否为零, 因此可以直接用 $Y_{lm}(\theta, \phi)$ 代替 $\psi_{nlm}(r, \theta, \phi)$ 计算跃迁矩阵元积分。

$$x = r \sin \theta \cos \phi = \frac{r}{2} \sin \theta (e^{i\phi} + e^{-i\phi})$$

$$y = r \sin \theta \sin \phi = \frac{r}{2i} \sin \theta (e^{i\phi} - e^{-i\phi}) \quad (5)$$

$$z = r \cos \theta$$

$$\cos \theta Y_{l,m}(\theta, \phi) = A Y_{l-1,m}(\theta, \phi) + B Y_{l+1,m}(\theta, \phi)$$

$$\sin \theta e^{i\phi} Y_{l,m}(\theta, \phi) = C Y_{l-1,m+1}(\theta, \phi) + D Y_{l+1,m+1}(\theta, \phi) \quad (6)$$

$$\sin \theta e^{-i\phi} Y_{l,m}(\theta, \phi) = E Y_{l-1,m-1}(\theta, \phi) + F Y_{l+1,m-1}(\theta, \phi)$$

式中系数A-F是用量子数 l 和 m 表示的常数。由 $Y_{lm}(\theta, \phi)$ 跃迁到 $Y_{l'm'}(\theta, \phi)$ 的跃迁矩阵元为:

$$\begin{aligned} D &= \int Y_{l'm'}^*(\theta, \phi) \mu Y_{lm}(\theta, \phi) \sin \theta d\theta d\phi \\ &= \int Y_{l'm'}^*(\theta, \phi) (\mu_x + \mu_y + \mu_z) Y_{lm}(\theta, \phi) d\Omega \\ &= \int Y_{l'm'}^*(\theta, \phi) (\mu_x) Y_{lm}(\theta, \phi) d\Omega + \int Y_{l'm'}^*(\theta, \phi) (\mu_y) R_{nl} Y_{lm}(\theta, \phi) d\Omega + \int Y_{l'm'}^*(\theta, \phi) (\mu_z) Y_{lm}(\theta, \phi) r d\Omega \\ &= q \int Y_{l'm'}^*(\theta, \phi) x Y_{lm}(\theta, \phi) d\Omega + q \int Y_{l'm'}^*(\theta, \phi) y Y_{lm}(\theta, \phi) d\Omega + q \int Y_{l'm'}^*(\theta, \phi) z Y_{lm}(\theta, \phi) d\Omega \end{aligned} \quad (7)$$

上述矩阵元积分的3个角向分量分别记为 $X_{l'm',lm}$, $Y_{l'm',lm}$ 和 $Z_{l'm',lm}$ 。因 r 是常数, 不影响积分是否为零。

$$\begin{aligned} X_{l'm',lm} &= \int Y_{l'm'}^*(\theta, \phi) x Y_{lm}(\theta, \phi) d\Omega \\ &= \int Y_{l'm'}^*(\theta, \phi) [\sin \theta (e^{i\phi} + e^{-i\phi})] Y_{lm}(\theta, \phi) d\Omega \\ &= \int Y_{l'm'}^*(\theta, \phi) [\sin \theta e^{i\phi}] Y_{lm}(\theta, \phi) d\Omega + \int Y_{l'm'}^*(\theta, \phi) [\sin \theta e^{-i\phi}] Y_{lm}(\theta, \phi) d\Omega \\ &= \int Y_{l'm'}^*(\theta, \phi) [C Y_{l-1,m+1}(\theta, \phi) + D Y_{l+1,m+1}(\theta, \phi)] d\Omega + \int Y_{l'm'}^*(\theta, \phi) [E Y_{l-1,m-1}(\theta, \phi) + F Y_{l+1,m-1}(\theta, \phi)] d\Omega \end{aligned} \quad (8)$$

根据球谐函数的正交归一化性质, 当 $l' = l \pm 1$, $m' = m \pm 1$ 时, 矩阵元 $X_{l'm',lm}$ 才可能不为零。同理可以证明, 当 $l' = l \pm 1$, $m' = m \pm 1$ 时, 矩阵元 $Y_{l'm',lm}$ 才可能不为零。对于矩阵元 $Z_{l'm',lm}$

$$\begin{aligned}
 Z_{l'm',lm} &= \int Y_{l'm'}^*(\theta, \phi) z Y_{lm}(\theta, \phi) d\Omega \\
 &= \int Y_{l'm'}^*(\theta, \phi) \cos \theta Y_{lm}(\theta, \phi) d\Omega \\
 &= \int Y_{l'm'}^*(\theta, \phi) [A Y_{l-1,m}(\theta, \phi) + B Y_{l+1,m}(\theta, \phi)] d\Omega
 \end{aligned} \tag{9}$$

同理, 当 $l' = l \pm 1$, $m' = m$ 时, 矩阵元 $Z_{l'm',lm}$ 才可能不为零。习惯上将刚性转子的量子数 l 和 m 记为 J 和 m 。因此综合上述三个矩阵元积分结果, 即可得出刚性转子的光谱选律为:

$$\Delta J = \pm 1; \Delta m = 0, \pm 1 \tag{10}$$

极性双原子分子的转动可以用一维刚性转子来模拟, 所以极性双原子分子转动光谱的选律为 $\Delta J = \pm 1$ 。非极性分子无转动光谱。多原子分子又可分为线性分子、球形分子(如 CH_4)、对称陀螺分子(如 NH_3)和不对称陀螺(如 CHClBrI)分子, 其中球形分子无转动光谱, 其他相关类型分子转动光谱选律较为复杂, 此处不再陈述。

阐释: 非极性分子无转动光谱的整体选律可以从经典电磁波理论得到近似说明。电磁场作用于分子时, 具有偶极矩的分子才能因为力矩的作用被加速; 极性双原子分子 $\Delta J = \pm 1$ 的具体选律, 也可从光子与物质的作用过程中角动量必须守恒的原理来理解^[5,16,17]。虽然光子在吸收过程中可能被湮没, 但光子与物质相互作用过程中角动量必须守恒, 也就说光子在传递给分子核骨架或电子时, 角动量数值的改变只能是一个单位(因光子角动量量子数为1), 因此极性双原子分子的转动光谱选律只能是 $\Delta J = \pm 1$ 。同理可以证明, 非谐振子模型下, 双原子分子的转动光谱选律仍然为 $\Delta J = \pm 1$ 。

2.3 氢原子的光谱选律

在核固定近似和相对论近似条件下, 氢原子或类氢离子的薛定谔方程为:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] \psi(r, \theta, \phi) = E\psi(r, \theta, \phi) \tag{11}$$

令 $\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r)\Theta_{l\pm m}(\theta)\Phi_m(\phi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi)$, 并代入上式, 可将(11)分离为独立的 $R_{nl}(r)$ 方程和 $Y_{lm}(\theta, \phi)$ 方程, 其中 $Y_{lm}(\theta, \phi)$ 方程为:

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \phi^2} + l(l+1)Y(\theta, \phi) = 0 \tag{12}$$

式(12)与式(4)形式完全相同, 其解为球谐函数 $Y_{lm}(\theta, \phi)$, 同样具备式(6)的递推性质, 因此, 由 $\psi_{nlm}(r, \theta, \phi)$ 跃迁到 $\psi_{n'l'm'}(r, \theta, \phi)$ 态的跃迁矩阵元为:

$$\begin{aligned}
 D &= \int \psi_{n'l'm'}^*(r, \theta, \phi) \mu \psi_{nlm}(r, \theta, \phi) r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi \\
 &= \int R_{n'l'}(r) Y_{l'm'}(\theta, \phi) (\mu_x + \mu_y + \mu_z) R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi) r^2 dr d\Omega \\
 &= \int R_{n'l'}(r) Y_{l'm'}(\theta, \phi) \mu_x R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi) r^2 dr d\Omega + \int R_{n'l'}(r) Y_{l'm'}(\theta, \phi) \mu_y R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi) r^2 dr d\Omega \\
 &\quad + \int R_{n'l'}(r) Y_{l'm'}(\theta, \phi) \mu_z R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi) r^2 dr d\Omega \\
 &= e \int R_{n'l'}(r) Y_{l'm'}(\theta, \phi) x R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi) r^2 dr d\Omega \\
 &\quad + e \int R_{n'l'}(r) Y_{l'm'}(\theta, \phi) y R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi) r^2 dr d\Omega + e \int R_{n'l'}(r) Y_{l'm'}(\theta, \phi) z R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi) r^2 dr d\Omega
 \end{aligned} \tag{13}$$

同前处理方式类似, 将式(5)和(6)代入式(13), 并整理得到:

$$\begin{aligned}
 D &= e \int R_{n'l'}(r) Y_{l'm'}(\theta, \phi) x R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi) r^2 dr d\Omega \\
 &\quad + e \int R_{n'l'}(r) Y_{l'm'}(\theta, \phi) y R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi) r^2 dr d\Omega + e \int R_{n'l'}(r) Y_{l'm'}(\theta, \phi) z R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi) r^2 dr d\Omega \\
 &= e \int R_{n'l'}(r) R_{nl}(r) r^3 dr \int Y_{l'm'}(\theta, \phi) [\sin \theta (e^{i\phi} + e^{-i\phi})] Y_{lm}(\theta, \phi) d\Omega \\
 &\quad + e \int R_{n'l'}(r) R_{nl}(r) r^3 dr \int Y_{l'm'}(\theta, \phi) [\sin \theta (e^{i\phi} - e^{-i\phi})] Y_{lm}(\theta, \phi) d\Omega \\
 &\quad + e \int R_{n'l'}(r) R_{nl}(r) r^3 dr \int Y_{l'm'}(\theta, \phi) [\cos \phi] Y_{lm}(\theta, \phi) d\Omega
 \end{aligned} \tag{14}$$

因为径向部分积分 $\int R_{n'l'}(r)R_{nl}(r)r^3dr$ 不管 Δn 等于何值, 这一积分均不等于零, 所以 Δn 不受限制^[2], 即 $\Delta n = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots$, 均是允许的。所以只需考虑上述矩阵元的角向积分, 角向的3个分量矩阵元为 $X_{l'm',lm}$, $Y_{l'm',lm}$ 和 $Z_{l'm',lm}$ 前边已经详细运算讨论过。因此, 综合上述径向积分与三个角向矩阵元积分结果, 即可得出氢原子光谱选律:

$$\Delta n = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots; \Delta l = \pm 1; \Delta m = 0, \pm 1 \quad (15)$$

结构化学教学中, 学生们经常提出“既然 Δl 不能等于零, 为何 Δm 则可以为零”的疑惑, 泛泛解释很难让学生信服。如果能提向学生供上述类似的证明阅读材料, 学生即使看不懂具体证明过程, 也会有助于对光谱选律的理解, 就不会误以为仅是一种实验规律总结或简单规定了。

阐释: 以上选律的推导并未涉及径向函数 R 的具体形式, 所以它们不仅适用于氢原子和类氢离子, 而且也适用于其他中心力场模型下可以用单电子波函数描述的体系。如基态碱金属原子, 外层只有一个 ns 电子, 内层电子对角动量量子数 L 、 S 和 J 无贡献, 可以近似按单电子体系处理, 其跃迁选律自然与类氢体系相同, 即只有 $\Delta L = \pm 1$ 项, 无 $\Delta L = 0$ 项。有的教材将钠原子虽然归类到多电子原子, 但光谱选律又与单电子体系相同, 也未给出任何解释, 这就给学生带来困惑。建议讲课中应该剖析外层只有一个 ns 电子碱金属原子与氢原子具有相同光谱选律的原因。

2.4 多电子原子的光谱选律

关于多电子原子的光谱选律, 多数教材给出 $\Delta L = 0, \pm 1$ ^[1-6], 但个别教材却为 $\Delta L = \pm 1$ ^[7,8]。那么, 多电子原子的光谱选律到底是 $\Delta L = \pm 1$, 还是 $\Delta L = 0, \pm 1$ 呢? 为了弄清此问题, 我们查阅了相关文献^[9,16-20]。由于证明繁琐复杂, 且过程冗长, 远远超出结构化学基础知识范围, 这里只陈述其证明的基本思想。多数证明是从辐射场与原子相互作用出发, 导出电偶极跃迁时自发跃迁与受激跃迁几率的计算公式, 然后将电偶极矩阵元按不可约张量展开, 再利用魏格纳-艾卡特(Wigner-Eckart)定理写出其3-j符号表达式, 并利用3-j符号性质得出多电子原子光谱选律。

$$\Delta S = 0; \Delta L = 0, \pm 1; L_a + L_b \geq 1 \quad (16)$$

显然, 相比于2.3节中讨论过的单电子体系光谱选律, 确实多了 $\Delta L = 0$ 选项。

阐释: 原子轨道的宇称是指轨道波函数的按对称中心的反演对称性。若用对称中心 i 反演, 图形(函数)是对称的, 即为 g 宇称; 若用对称中心 i 反演, 图形(函数)是反对称的, 即为 u 宇称。显然, 原子的 s 、 p 、 d 轨道分别具有 g 、 u 、 g 宇称。对于单电子体系, $L = \sum l_i = l$, l 直接决定了宇称, 即 l 为偶数时是 g 宇称, l 为奇数时是 u 宇称。 $\Delta L = 0$ 意味着没有宇称变化, 这对于单电子光谱是不允许的, 因此, 单电子体系无 $\Delta L = 0$ 选项是宇称选择定则限制的结果。但对于多电子原子, L 与宇称没有必然关联^[20]。例如, np^2 和 nd^2 组态, 可分别耦合产生 $L = 0, 1, 2$ 和 $L = 0, 1, 2, 3, 4$ 。显然 np^2 和 nd^2 组态中均有奇数 L 出现, 但从群的直积定理分析, 所有这些双电子态均属于 g 宇称。因此, $\Delta L = 0$ 的变化是不受宇称规则限制的。也就是说, 多电子原子的电子跃迁即使在 $\Delta L = 0$ 的情况下, 其电偶极跃迁矩阵元也可能不为零。

另外, 根据群表示的直积定理, 同一组态导出的所有谱项的宇称必然相同, 因此, 同一组态导出的所有谱项相互之间不能发生电偶极矩跃迁^[5]。如上边提到的 np^2 和 nd^2 组态分别导出的各谱项之间的跃迁均是禁阻的。

2.5 一维谐振子与双原子分子的振动光谱选律

一维谐振子的薛定谔方程为:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2\right] \psi = E\psi \quad (17)$$

求解此方程得到的本征函数可以用 Hermite 多项式表示^[2]

$$\psi_n(x) = N_n \exp\left(-\frac{1}{2} x^2\right) H_n(x) \quad (18)$$

由 $\psi_m(x)$ 到 $\psi_n(x)$ 的电偶极跃迁矩阵元为:

$$D_{mn} = X_{mn} = \int \psi_m(x)x\psi_n(x)dx \quad (19)$$

由 Hermite 多项式的递推公式^[2,14,15]

$$xH_m(x) = \frac{1}{2}H_{m+1}(x) + mH_{m-1}(x) \quad (20)$$

经过推导, 可以得到类似于式(20)的波函数递推关系式

$$x\psi_m(x) = c_1\psi_{m+1}(x) + c_2\psi_{m-1}(x) \quad (21)$$

因此电偶极跃迁矩阵元:

$$\begin{aligned} X_{mn} &= \int \psi_m(x)x\psi_n(x)dx \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n(x)[c_1\psi_{m+1}(x) + c_2\psi_{m-1}(x)]dx \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} c_1\psi_n(x)\psi_{m+1}(x)dx + \int_{-\infty}^{+\infty} c_2\psi_n(x)\psi_{m-1}(x)dx \end{aligned} \quad (22)$$

根据本征函数的正交归一化性质, 只有当 $n = m + 1$ 或 $n = m - 1$, 也即 $\Delta m = \pm 1$ 时, 上述积分才可能不为零, 其余情况均为零。习惯上, 将一维谐振子的振动量子数标记为 ν , 一维谐振子的光谱选律为:

$$\Delta \nu = \pm 1 \quad (23)$$

阐释: 可以用一维谐振子模型来模拟双原子分子的振动光谱。极性双原子分子振动光谱的选律 $\Delta \nu = \pm 1$, 也可以从光子与分子作用过程中角动量必须守恒来理解其原因; 非极性双原子分子无振动光谱, 这是因为振动过程中偶极矩仍然保持为零。

广义讲, 笛卡尔坐标中函数的宇称就是指函数的奇偶性。谐振子波函数的奇偶性与振动量子数 ν 的奇偶性存在 1-1 对应关系, 即振动量子数为 ν 为偶数时, $\psi_\nu(x)$ 为偶函数, ν 为奇数时 $\psi_\nu(x)$ 为奇函数。红外光谱跃迁矩算符 $\hat{M} = \mu = qx$ 属于奇函数。因此, 若被积函数 $\psi_m \hat{M} \psi_n$ 中三个函数的宇称的乘积为奇函数, 电偶极跃迁矩阵元 $X_{mn} = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_m(x)x\psi_n(x)dx$ 一定为零, 即跃迁是禁阻的; 若被积函数 $\psi_m \hat{M} \psi_n$ 为偶函数时, 跃迁矩阵元才可能不为零, 跃迁是允许的。此时对应的 ψ_m 和 ψ_n 必须是一奇一偶, $\Delta \nu = \pm 1$ 的变化正是符合这一要求的体现。

有些教材利用波函数的奇偶性来证明谐振子的光谱选律, 但必须说明, 按函数的奇偶性来证明谐振子的光谱选律, 无法直接排除 $\Delta \nu = \pm 3, \pm 5, \dots$ 的跃迁也是允许的情况。只有结合角动量守恒原则才能确定其选律为 $\Delta \nu = \pm 1$ 。若采用本征函数的正交归一性来证明就避免了此问题的出现。

2.6 多原子分子红外振动光谱选律

N 个原子组成的多原子分子, 振动模式有 $3N - 5$ (线性分子) 或 $3N - 6$ 个 (非线性分子), 其中有些是红外活性的 (跃迁允许), 有些则是非红外活性的 (跃迁禁阻)。只有振动过程中偶极矩发生变化的振动模式才是红外活性的。例如线性 CO_2 分子, 存在对称伸缩、反对称伸缩和 2 种弯曲振动共 4 种振动模式, 采用观察法即可判断对称伸缩振动过程中偶极矩保持不变, 是非红外活性的, 反对称伸缩与弯曲振动过程偶极矩发生较大变化, 是红外活性的。但对于稍复杂的分子, 用观察法就难以确定哪些振动模式是红外活性或非活性的, 需要利用群论知识来分析振动模式所隶属的不可约表示来判断。在 3 个方向上的振动偶极跃迁矩阵元分量分别为:

$$X_{mn} = \int \psi_m^* x \psi_n d\tau, \quad Y_{mn} = \int \psi_m^* y \psi_n d\tau, \quad Z_{mn} = \int \psi_m^* z \psi_n d\tau \quad (24)$$

群论判据: 若 ψ_m^* 属于 Γ_1 不可约表示, ψ_n 属于 Γ_3 不可约表示, 则只有当 $\Gamma_1 \otimes \Gamma_3$ 的直积中包含 (或等于) 坐标 x 或 y 或 z 所属的不可约表示时, 偶极矩阵元才可能不为零, 红外跃迁才是允许的, 否则便是禁阻的; 或用被积函数中 $\psi_m^* x \psi_n$ ($\psi_m^* y \psi_n$ 或 $\psi_m^* z \psi_n$) 的 3 个函数的不可约表示的直积 $\Gamma_1 \otimes \Gamma_2 \otimes \Gamma_3$ 来判断: 只

有当直积为全对称或包含全对称表示时，积分才可能不为零，这个基频才是红外活性的。

阐释：因为红外跃迁矩算符就是偶极矩，它是坐标的一次函数，属于奇函数，所以偶极矩阵元不为零的条件是：跃迁始态 ψ_m 与终态 ψ_n 的宇称必须相反(即一奇一偶)，三者相乘才能保证是偶函数。这就是Laporte选律中“ $g \leftrightarrow u$ 允许跃迁，但 $g \leftrightarrow g$ 或 $u \leftrightarrow u$ 禁阻跃迁”的本质所在^[5]。对于非极性多原子分子，虽然偶极矩为零，但键矩一般不为零，如CH₄、SF₄等。多数振动模式会引起偶极矩较大变化，为红外活性的。

2.7 拉曼光谱选律

拉曼光谱与红外光谱均涉及的是分子在振动能级之间的跃迁，只是检测的机制不同。红外振动吸收光谱中的光子能量必须等于分子某两个振动能级之间的能量差，测定的是吸收光的频率，跃迁几率与偶极矩阵元绝对值的平方成正比。拉曼光谱测定的则是散射光相对于入射光的频率变化，跃迁几率与分子的诱导极化矩阵元的绝对值平方成正比。所以拉曼光谱选律为：振动过程种能够引起极化率较大变化的模式是才是拉曼活性的。对于复杂分子，此判据过于笼统，视察法不易判断具体模式的属性，需要利用群论知识来判断。因为极化率是坐标的二次函数或其组合，故拉曼光谱极化矩阵元为：

$$P_{mn} = \int \psi_m^* \hat{M} \psi_n d\tau = \int \psi_m^*(x^2) \psi_n d\tau, \int \psi_m^*(xy) \psi_n d\tau, \dots, \int \psi_m^*(x^2 - y^2) \psi_n d\tau \quad (25)$$

关于二元函数或其线性组合，一般列在点群特征标表的二次函数栏内。

群论判据：若 ψ_m^* 属于 Γ_1 不可约表示， ψ_n 属于 Γ_3 不可约表示，只有当 $\Gamma_1 \otimes \Gamma_3$ 的直积中包含(或等于)二次函数所属的不可约表示时，极化矩阵元才可能不为零，拉曼跃迁是允许的，否则便是禁阻的；或用被积式中 ψ_m^* 、 \hat{M} 、 ψ_n 3个函数所属不可约表示的直积 $\Gamma_1 \otimes \Gamma_2 \otimes \Gamma_3$ 来判断：只有当直积为全对称或包含全对称时，极化矩阵元才可能不为零，是拉曼活性的，否则便是禁阻的。

阐释：红外光谱与拉曼光谱具有互补性，某些振动模式虽无红外活性，但却是拉曼活性的，如CO₂的对称伸缩振动；而另外一些振动模式虽有红外活性，却无拉曼活性，如正八面体SF₆(O_h)的T_{1u}振动模式；某些跃迁可能既是红外活性同时也是拉曼活性的，如CO₂的弯曲振动；有的振动模式则是既无红外活性，又无拉曼活性，如SF₆(O_h)的T_{2u}振动模式。原则上讲，“任何分子均有振动拉曼光谱”表述是正确的，但“任何振动模式均有拉曼活性”的表述则是错误的。另外，有些模式即使是跃迁允许的，但因拉曼强度太弱，也基本观测不到。如CO₂的反对称伸缩振动，振动过程中一个键伸长，另一个键缩短，两个键的极化率变化基本抵消了，也不易观测到拉曼光谱。

2.8 紫外-可见电子光谱选律

在紫外-可见区域观测到吸收光谱需满足两个条件，一是分子中要有适当的能级间隔，二是这种跃迁是允许的，且有较大的跃迁几率。跃迁选律仍然取决于跃迁矩矩阵元 $D_{mn} = \int \psi_m^* \hat{M} \psi_n d\tau$ 积分的大小。其中 ψ_m 与 ψ_n 是跃迁涉及的两个电子态的组态波函数，跃迁矩算符 \hat{M} 实际就是偶极矩 $\mu = ex$ 。另外，实验测定的摩尔吸光系数 ϵ 与跃迁几率相关。不满足跃迁选律者，特别是自旋和宇称均禁阻者，理论上摩尔吸光系数 ϵ 理应为零，但事实上即使是完全禁阻者，有时摩尔吸光系数也不为零，仍可以观测到强度较弱或很弱的谱线。这是由于电子跃迁与振动耦合、配位环境等多种可能因素的影响，使其并非严格遵守跃迁选律，特别是在多数有机物和结构复杂的过渡金属配合物中。

(1) 过渡金属配合物紫外-可见光谱选律。

过渡金属离子的s、p、d轨道分别属于g、u、g宇称，过渡金属配合物的电子吸收光谱主要源于中心金属离子的d-d跃迁。所以根据“ $g \leftrightarrow u$ 允许跃迁，但 $g \leftrightarrow g$ 或 $u \leftrightarrow u$ 禁阻跃迁”的Laporte规则，中心离子的d-d谱跃迁是禁阻的。从跃迁矩矩阵元表达式出发，很容易揭示宇称规则的本质。前面已经讨论过偶极矩三个分量具有u宇称，d轨道具有g宇称，被积函数 $\psi_m^* ex \psi_n$ 具有u宇称，积分矩阵元 $\int \psi_m^* x \psi_n d\tau$ ， $\int \psi_m^* y \psi_n d\tau$ 或 $\int \psi_m^* z \psi_n d\tau$ 等必然为零。

既然不满足Laporte规则，为何还会存在d-d跃迁呢？一是电子波函数与振动波函数的耦合，二

是配位环境的影响, d 轨道也不再具有严格的 g 宇称, 甚至完全破坏了宇称对称性。上述两方面的因素, 使得这种跃迁仍可较小的几率发生。大量实验结果表明, 当自旋和宇称均禁阻时, ϵ 极小(在 10^{-2} – $10 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$); 当自旋允许、宇称禁阻时, ϵ 较小(在 10 – $10^2 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$); 当自旋和宇称均允许时, ϵ 较大(在 10^3 – $10^5 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)。配合物的荷移跃迁(CT)不受Laporte规则的限制, ϵ 极大, 一般在 $10^5 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上。

对于质量较重的分子, 跃迁过程中自旋量子数也可发生变化, 如一些弱吸收常常来自不满足自旋守恒选律。下边即将讨论的有机化合物的紫外-可见光谱并不严格遵守其所谓的选律, 仅可作为大致评估吸收强弱依据。

(2) 有机化合物的紫外-可见光谱选律。

有机分子的紫外-可见吸收光谱主要对应于价电子在价轨道间的跃迁, 基态有机分子的价电子包括 σ 电子、成键 π 电子和非键电子(以 n 表示之)。在光的作用下, 这些价电子有可能跃迁到高能级的空轨道上, 主要包括如下4种类型^[21]: ① $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁; ② $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁; ③ $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁; ④ $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁等。能否跃迁及跃迁几率取决于4方面因素: 即跃迁过程中分子的几何形状和动量是否改变、电子的自旋是否改变、描述分子的轨道波函数宇称是否允许、以及轨道空间重叠的程度, 下边分别陈述之。

① 弗兰克-康登(Frank-Condon)原理: 由于电子的运动速度比原子核的运动速度要快得多, 所以电子跃迁时可以将原子核看作不动, 即在电子跃迁过程中, 分子的几何形状和动量几乎保持不变, 在势能曲线上表现为垂直跃迁的几率最大。下面以 H_2 分子的 $(\sigma_{1s})^2 \rightarrow (\sigma_{1s})^1(\pi_{2p})^1$ 电子跃迁(图1)来说明Frank-Condon原理的含义, 图1中横线是不同电子态的振动能级。Frank-Condon原理表明, 从电子基态及振动基态($v=0$)垂直跃迁到电子第二激发态的振动激发态($v=3$)的概率最大, 对应激发能称为垂直激发能 E_v , 跃迁到其他振动态上概率则相对较小, 但仍有一定概率, 其中从电子基态及振动基态($v=0$)跃迁到第二激发态的振动基态($v=0$)对应的是绝热激发能 E_a 。

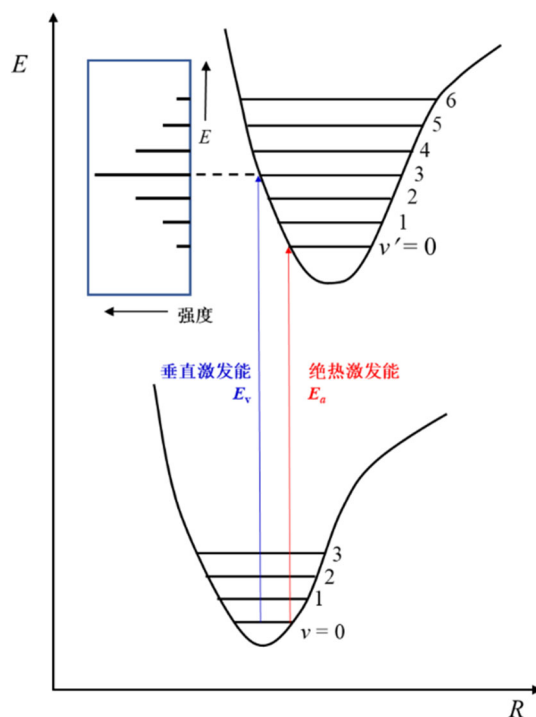


图1 H_2 分子 $(\sigma_{1s})^2 \rightarrow (\sigma_{1s})^1(\pi_{2p})^1$ 跃迁能级示意图

② 自旋守恒：电子在跃迁过程中自旋多重度保持不变。如单重态 \leftrightarrow 单重态、三重态 \leftrightarrow 三重态跃迁符合这一规则，是允许的，而单重态 \leftrightarrow 三重态、三重态 \leftrightarrow 单重态跃迁则是禁阻的。前边已谈过质量较重的分子，常会出现不满足这一条的情况。

③ 宇称禁阻：该规则指出： $g\leftrightarrow u$ 跃迁是允许的，但 $g\leftrightarrow g$ 或 $u\leftrightarrow u$ 跃迁是禁阻的。如乙烯分子 π 成键轨道具有 u 宇称， π^* 反键轨道和 σ 成键轨道具有 g 宇称。因此 $\pi\rightarrow\pi^*$ 跃迁是允许的，摩尔吸光系数 ϵ 较大，而 $\sigma\rightarrow\pi^*$ 属于 $g\rightarrow g$ 跃迁，是禁阻的，摩尔吸光系数 ϵ 很小。对于图1所示的 $(\sigma_{1s})^2\rightarrow(\sigma_{1s})^1(\pi_{2p})^1$ 电子跃迁，显然属于 $g\leftrightarrow u$ 宇称变化，是允许的。

④ 轨道重叠：如果电子跃迁涉及的两个轨道在空间的处于同一区域，即可以相互重叠，这种跃迁是允许的，否则跃迁概率会很小。因为 n 与 π^* 并不在同一平面上，发生跃迁概率很小，如甲醛分子(C_{2v} 点群)的 $n\rightarrow\pi^*$ 跃迁吸收就几乎观测不到。利用群论知识处理，也可得出相同结论^[11]。可以预测，尽管图1所示的跃迁宇称是允许的，但因轨道重叠因素的限制，其强度应该很弱。

阐释：需特别说明的是Frank-Condon原理并不完全禁阻跃迁，它指出了哪些跃迁几率较大，哪些跃迁几率较小；另外，对多数有机分子，其轨道也不再保持宇称对称性，特别是轨道也可能会或多或少发生重叠，即使不发生重叠也可能发生小概率跃迁；对于含重原子体系自旋多重度也可能改变。所以上述4条并不能称为严格意义上的选律，只是一种建立在量子力学基础上的大致判断有机化合物紫外-可见光谱吸收强度的经验总结，常有例外情况出现。

2.9 手性化合物的圆二色谱选律

当平面偏振光入射到介质时，可以看成左右圆偏振光的传播，两者的传播速度不同导致旋光现象，而两者被吸收的程度不同则导致圆二色性现象^[22,23]。物质的旋光性与波长有关，称为旋光色散，它和圆二色性(吸收)均是光与物质作用的结果，从不同的侧面反映了分子的手征光学性质，是分析表征和研究配合物手性立体结构和绝对构型的重要谱学手段。旋光色散(ORD)和圆二色谱(CD)并不独立，两者之间通过Kramers-Kronig变换关联^[24]。手性物质在测谱范围内有吸收时，ORD会呈现出包含极大值和极小值的反常带型。当以波长 λ 为横坐标时，CD吸收光谱的最大吸收峰(或谷)就对应于反常ORD曲线由负到正(或由正到负)转变的拐点。式(26)是采用量子化学方法计算圆二色性基本依据，其中 $\Delta\epsilon = \epsilon_L - \epsilon_R$ 为左右圆偏振光的摩尔吸光系数之差， R_{ab} 是旋转强度^[25]，它是决定能否观测到圆二色性的关键因素。由式(26)看出，要想观测到圆二色性，必须具有较大的左右圆偏振光的摩尔吸光系数之差 $\Delta\epsilon$ 。

$$R_{ab} = \frac{3 \times 10^3 \hbar c \ln 10}{16\pi^2 N_0 \lambda_0} \int_0^\infty \Delta\epsilon(\lambda) d\lambda \quad (26)$$

从量子力学角度分析，旋光性及圆二色性均与旋转强度 R_{ab} 有关，而 R_{ab} 则由分子的电偶极跃迁矩 μ_e 和磁偶极跃迁矩 μ_m 标量积的虚部定义^[25]。

$$R_{ab} = \text{Im} \left\{ \left(\int \psi_a^* \hat{\mu}_e \psi_b d\tau \right) \cdot \left(\int \psi_b^* \hat{\mu}_m \psi_a d\tau \right) \right\} = \text{Im} \{ \mu_e \cdot \mu_m \} \quad (27)$$

式中， $\hat{\mu}_e$ 和 $\hat{\mu}_m$ 分别为分子的电偶极和磁偶极算符， ψ_a 和 ψ_b 则分别为基态和激发态波函数。实际上圆二色谱也是一种电子跃迁吸收光谱，通常可与紫外-可见(UV-Vis)光谱的吸收峰关联。由式(27)看出，欲观测到圆二色谱，理应同时满足电偶极矩 $\mu_e \neq 0$ 、磁偶极矩 $\mu_m \neq 0$ 、且二者不垂直的三个条件。因此，高度概括讲，圆二色性谱的选律可以表述为：只有当旋转强度 R_{ab} 不为零时，才可能具有圆二色性。

阐释：式(27)中电偶极跃迁矩 μ_e 在镜面反映或对称中心反演或四重映轴作用下会改变正负号(奇函数)，而磁偶极跃迁矩 μ_m 则不变(偶函数)，因此如果分子具有对称面 m 或对称中心 i 或四重映轴 S_4 等第二类对称元素时，其旋转强度 R_{ab} 必定为零，一定不会产生旋光性和圆二色性。反之，如果分子中不存在 m 或 i 或 S_4 ，才可能具有旋光性和圆二色性。鉴于结构化学课程一般不涉及圆二色谱内容，因此本文不再展开讨论。

3 结语

基于量子力学原理与原子光谱相关文献,从源头上澄清了结构化学教材中关于原子光谱选律的几个疑惑问题,如氢原子及碱金属原子光谱选律中为何是 $\Delta L = \pm 1$,而其他多电子原子光谱选律则为 $\Delta L = 0, \pm 1$ 的原因;基于电偶极和极化偶极矩阵元基本公式,讨论了双原子分子的转动和振动光谱、多原子分子红外光谱、拉曼光谱、紫外-可见光谱选律的具体表述形式,并给出了相关等价判据。为了便于加深理解,对多种光谱选律的含义与合理性进行了阐释,以期对结构化学中相关光谱选律的学习与理解有所帮助。

参 考 文 献

- [1] 周公度,段连运. 结构化学基础. 第5版. 北京: 北京大学出版社, 2017.
- [2] 徐光宪,黎乐民,王德民. 量子化学——基本原理和从头算(上册). 第2版. 北京: 科学出版社, 2007.
- [3] 徐光宪,黎乐民,王德民. 量子化学——基本原理和从头算(中册). 第2版. 北京: 科学出版社, 2009.
- [4] 范康年,周鸣飞. 物理化学. 第3版. 北京: 高等教育出版社, 2021.
- [5] 李炳瑞. 结构化学. 第4版. 北京: 高等教育出版社, 2023.
- [6] 孙宏伟. 结构化学. 北京: 高等教育出版社, 2016.
- [7] 徐光宪,王祥云. 物质结构. 第2版. 北京: 高等教育出版社, 1987.
- [8] 潘道暄,李奇. 物质结构. 第3版. 北京: 高等教育出版社, 2023.
- [9] 郑乐民,徐庚武. 原子结构与原子光谱. 北京: 北京大学出版社, 1988.
- [10] 王天真,付克德. 陕西师大学报, **1987**, No. 2, 28.
- [11] 范康年. 谱学导论. 第2版. 北京: 高等教育出版社, 2011.
- [12] 程檀生. 现代量子力学教程. 北京: 北京大学出版社, 2006.
- [13] 张永德. 量子力学. 第5版. 北京: 科学出版社, 2021.
- [14] 孙辉,谢小涛,万任刚,樊双丽. 高等量子力学. 北京: 科学出版社, 2023.
- [15] 王竹溪,郭敦仁. 特殊函数论. 北京: 北京大学出版社, 2012.
- [16] Jackson, V. S.; Williams, D. L. *J. Chem. Edu.* **2015**, 92, 2165.
- [17] Ellis, A. M. *J. Chem. Edu.* **1999**, 76, 1291.
- [18] 姜月顺,李志儒. 大学化学, **1989**, 4 (3), 32.
- [19] 苟秉聪,吴小丽,王菲. 原子结构与光谱. 北京: 国防工业出版社, 2007.
- [20] Bethe, H. A.; Jackiw, R. W. *Intermediate Quantum Mechanics*, 3th ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, US, 2018.
- [21] 樊美公,佟振合. 分子光化学. 北京: 科学出版社, 2013.
- [22] 游效曾. 结构分析导论. 北京: 科学出版社, 1980.
- [23] 游效曾. 配位化合物的结构与性质. 北京: 科学出版社, 1992.
- [24] 章慧. 配位化学——原理与应用. 北京: 化学工业出版社, 2008.
- [25] 冯丽霞. 钇二亚配合物光致手性构型反转机理的理论研究[博士学位论文]. 太原: 山西大学, 2018.