

光与分子相互作用

原子光谱

① $E = h\nu = hc/\lambda$ ($\nu = \frac{1}{T} = \frac{1}{\lambda/c}$); $P = \frac{I}{\lambda}$ $\lambda_{max} T = b$
 $b = 2.898 \times 10^{-3}$

λ 10nm 40nm ~ 400nm ~ 780nm ~ 3×10^5 nm

$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}$ (波数常用 cm^{-1}) \rightarrow 吸收峰位置与温度有关

普朗克常数 $h = \frac{8.64 \times 10^{-34}}{c^2} \frac{1}{e^{h\nu/kT}}$ (黑体辐射) $J/m^2 \cdot m$

$f = \int f_{\nu} d\nu$ $I = \int I_{\nu} d\nu$; $f(\nu) = \frac{1}{2} \epsilon_0 E^2$ $I(\nu) = f(\nu) \cdot c$

② $E = -kx$ $V(x) = \frac{1}{2} kx^2$ $x = A \sin(\omega t + \varphi)$ $\omega = \sqrt{k/\mu}$

谐振近似下, 振动能级 $E_v = (v + \frac{1}{2}) h\nu$

用波数表示, $\tilde{G}_v = (v + \frac{1}{2}) \tilde{\nu}$ ($\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$) Δ

选择定则: ① 电偶极跃迁 ② 磁偶极跃迁 ③ 电四极跃迁

④ 摩尔分数, $V_{eq} = h e^2 (1 - e^{-a^2})^2$ $a = c \frac{h}{2\pi \nu}$

修正, $\tilde{G}_v = (v + \frac{1}{2}) \tilde{\nu} - (v + \frac{1}{2})^2 \tilde{\nu}_e x_e$ ($x_e = \frac{\tilde{\nu}_e}{4B_e}$)

由于非谐, overtone (倍频), hot band (smaller ν)

③ 相互作用的半经典处理: { 吸收 (受激) 自发

Rabi 频率: $\omega_R = \frac{E_0 \mu_{10}}{\hbar}$; E_0 激光场强度, μ_{10} 偶极矩

占据概率: $|a_{10}(t)|^2 = \sin^2(\frac{\omega_R t}{2})$ $|a_{00}(t)|^2 = \cos^2(\frac{\omega_R t}{2})$

非完全共振: $\Delta = \omega_0 - \omega$; 拉比频率 $\Omega = \sqrt{\omega_R^2 + \Delta^2}$

拉比频率: $\omega_R = \frac{\mu_{10} E_0}{\hbar}$; $|a_{10}(t)|^2 = \frac{\omega_R^2}{\Omega^2} \sin^2(\frac{\Omega t}{2})$; $|a_{00}(t)|^2 = 1 - |a_{10}(t)|^2$

也能发生跃迁但概率减小, 若拉比振荡周期小于延迟, 则能观测到 Rabi ~

④ 刚性转子谐振子下, 振转耦合和

$\tilde{S}_{J+1} = \tilde{G}_{v+1} + F_J = (v + \frac{1}{2}) \tilde{\nu} + B J(J+1)$

跃迁选择定则: $(\frac{\partial \mu}{\partial q}) \neq 0$, $\Delta v = \pm 1$, $\Delta J = 0, \pm 1$, $\Delta M = 0, \pm 1$

P 支: $\Delta J = -1$, $\tilde{\nu} = \tilde{\nu} - 2B J$

Q 支: $\Delta J = 0$, $\tilde{\nu} = \tilde{\nu}$

R 支: $\Delta J = +1$, $\tilde{\nu} = \tilde{\nu} + 2B(J+1)$

PS: 若考虑非谐性, 则 $B = \frac{h}{8\pi^2 I}$, 能级上, 间隔上, 1. $B \downarrow$

① $\Delta J = \pm 1$, $J \uparrow$, R 支间隔越小

② $\Delta J = -1$, $J \uparrow$, P ~ ~ ~ 大

跃迁速率 $W_{10} \propto \mu_{10}^2 E_0^2$, $W = W_{10}$ 才发生 (长时极限)

$(W_{10} \propto \mu_{10}^2 \rho(\omega_0))$, 有限长, 还非单色光

$B_{0 \rightarrow 1} = B_{1 \rightarrow 0} = \frac{\mu_{10}^2}{6 \epsilon_0 \hbar^2}$ $A_{1 \rightarrow 0} = \frac{8\pi h \nu_{10}^3 \mu_{10}^2}{15 \epsilon_0 \hbar^2 c^3} = \frac{8\pi h \nu_{10}^3}{15 \epsilon_0 \hbar^2 c^3} B_{1 \rightarrow 0}$

⑤ 朗伯-比尔定律: $I = I_0 e^{-\epsilon c l}$; $\epsilon \sim \sigma \sim \mu_{10}^2$ ($\sigma = \frac{2\pi^2 \mu_{10}^2 \nu}{3 \epsilon_0 h c}$)

因此可据宏观性质 (ϵ) 求微观数据 μ_{10}

多原子分子振动的光谱

① 振动自由度 = $3N - 5$ 线性

② 振动自由度 = $3N - 6$ 非线性

③ 振动的正则模式: 多个原子的集体振动, 模式为 $3N - 1$

对称性操作: ① 本体对称操作, E ② 绕轴转动 $\frac{360^\circ}{n}$: \hat{C}_n

③ 镜面翻转: $\hat{\sigma}_h$ ④ 中心反演: \hat{i}

⑤ 旋转倒反: \hat{S}_n (先旋转 $\frac{360^\circ}{n}$, 再倒反)

$\hat{\sigma}_v$ 包含主轴, $\hat{\sigma}_h$ 与主轴垂直 σ_d 间隔 2 个 C_2 轴

分子振动光谱

⑥ 展宽 (均为半高全宽) $\Delta \nu_{1/2}$ (与波数 ν 有关)

均匀展宽: $\Delta \nu_{1/2} = \frac{1}{2\pi T}$ (T 为自然寿命) $= \frac{1}{2\pi} A_{1 \rightarrow 0}$

非均匀展宽: 洛伦兹展宽: $\Delta \nu = 2\nu_0 \sqrt{\frac{2kT \ln 2}{mc^2}}$ (T 为温度)

对称性操作: ① 本体对称操作, E ② 绕轴转动 $\frac{360^\circ}{n}$: \hat{C}_n

③ 镜面翻转: $\hat{\sigma}_h$ ④ 中心反演: \hat{i}

⑤ 旋转倒反: \hat{S}_n (先旋转 $\frac{360^\circ}{n}$, 再倒反)

$\hat{\sigma}_v$ 包含主轴, $\hat{\sigma}_h$ 与主轴垂直 σ_d 间隔 2 个 C_2 轴

原子结构与光谱:

① 氢原子结构与光谱项

$E_n = -13.6 \frac{1}{n^2}$ (eV) 量子数 n, l, m_l ; 无电屏蔽效应

能级简并度为 n^2

② 跃迁选择定则

$\Delta l = \pm 1$ $\Delta m_l = 0, \pm 1$ $\Delta m_s = 0$

径向: Δn 任意

角向: $\Delta l = \pm 1$, $\Delta m_l = 0, \pm 1$

自旋: $\Delta m_s = 0$

③ 精细结构-旋轨耦合 (S-O)

总角量子数 $J = L + S$, 沿 z 方向投影, $J_z = 2J + 1$, $J \uparrow$, $S \rightarrow 0$

Slater 行列式: $\psi(1, 2, 3) = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{vmatrix} 1s(1)\alpha(1) & 1s(1)\beta(1) & 2s(1)\alpha(1) \\ 1s(2)\alpha(2) & 1s(2)\beta(2) & 2s(2)\alpha(2) \\ 1s(3)\alpha(3) & 1s(3)\beta(3) & 2s(3)\alpha(3) \end{vmatrix}$

Li $1s^2 2s^1$; $2s$ 电子能级

④ 多电子原子结构与光谱

$i L = \sum l_i$ $S = \sum s_i \rightarrow J = L + S, \dots, |L - S|$

(补充: $s = \frac{1}{2}$, $S = 0$ 单线态 ($\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$), $S = 1$ 三线态 ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$))

ii $j-j$ 耦合 $\vec{j} = \vec{l} + \vec{s}$, $j = L \pm \frac{1}{2}, L - \frac{1}{2}$

$J = \sum j_i$ 适用于原子序数 $Z \geq 7$ 的重原子

⑤ 光谱项 ($L-S$)

eg p^2 $l_1 = l_2 = 1$ $s_1 = s_2 = \frac{1}{2} \rightarrow L = 0, 1, 2$ $S = 0, 1$

则 $^1S, ^3S, ^1D, ^3D, ^1F, ^3F$

S, L 同奇偶 $S = 0$ L 偶

$S = 1$ L 奇

总电子波函数 Ψ 总波函数反对称的要求

分子点群:

常见分子点群示例:

C_1 : $CHClBr$ C_i : $C_2H_2Cl_2$ C_s : C_2H_2ClBr

C_3 : PCl_3 C_{3v} : NH_3 C_{3h} : H_3BO_3

$C_{\infty v}$: HCl D_3 : $FeCl_3$ D_{3h} : BF_3 D_{4h} : B_2H_6

D_{2d} : C_2H_6 (椅式环烷) D_{6h} : CO_2 S_6 : $C_6H_8Br_6$

T_d : CH_4 O_h : $[Co(CO)_6]$

(只有 C_n, C_{nv}, C_s 点群分子可能有永久偶极矩)

分子无 S_n 时才有手性

特征标表: 将对称操作矩阵表示

能级、谱线强度、选择律、宏观-微观

易涛 加油! Go for it!

若两电子处于同一轨道, 才有 $S = 0$, 电子

总波函数反对称的要求

