

电子光谱

- 双原子分子轨道
- 双原子分子光谱项
- 双原子分子跃迁选择定则
- 电子-振动光谱
- 单-三线态跃迁和磷光
- 多原子分子电子光谱

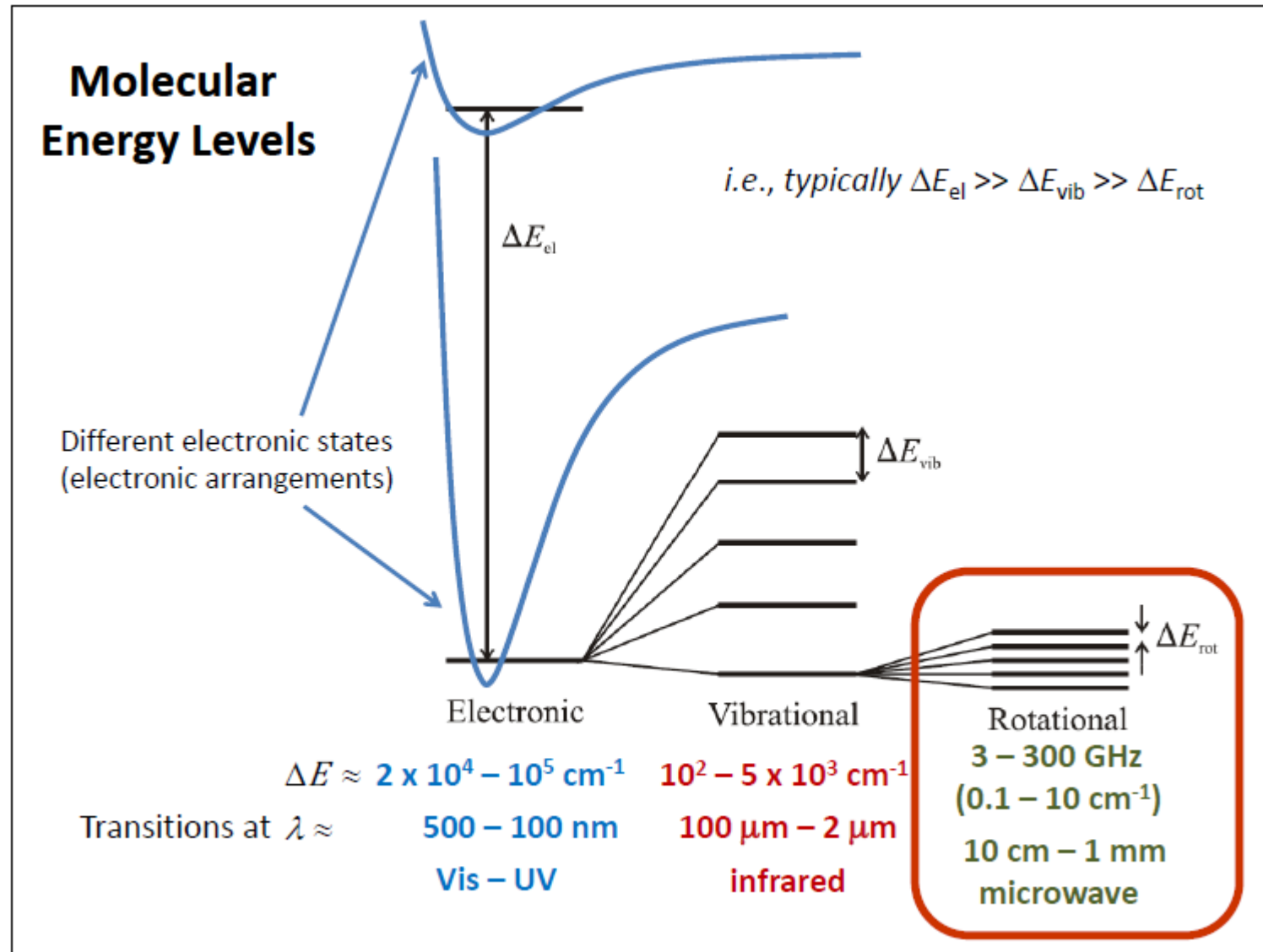
朱海明

hmzhu@zju.edu.cn

13429129488

海纳苑C419

分子光谱

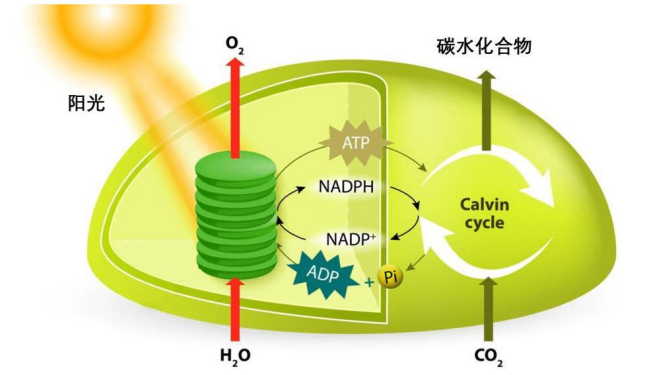


电子光谱

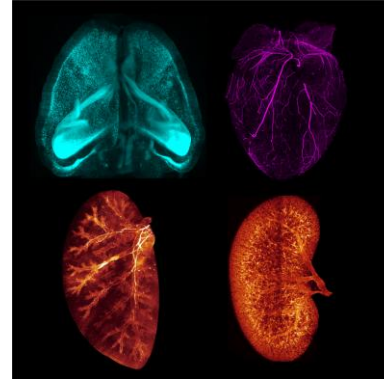
运动： 电子跃迁

波段： 紫外-可见-近红外

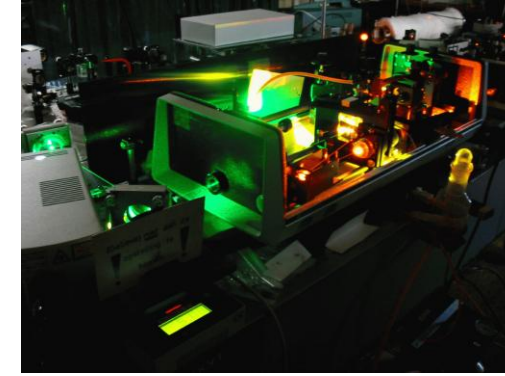
波长： 100-1000 nm



光合作用



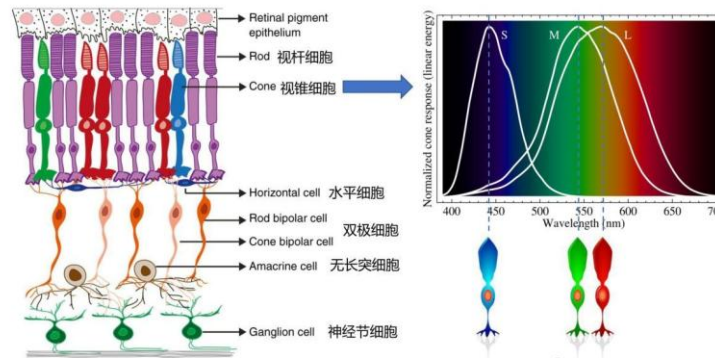
医学成像



激光



防晒



视觉



显示照明

化学分析、材料科学、生物医学、环境科学、天文学。。。。

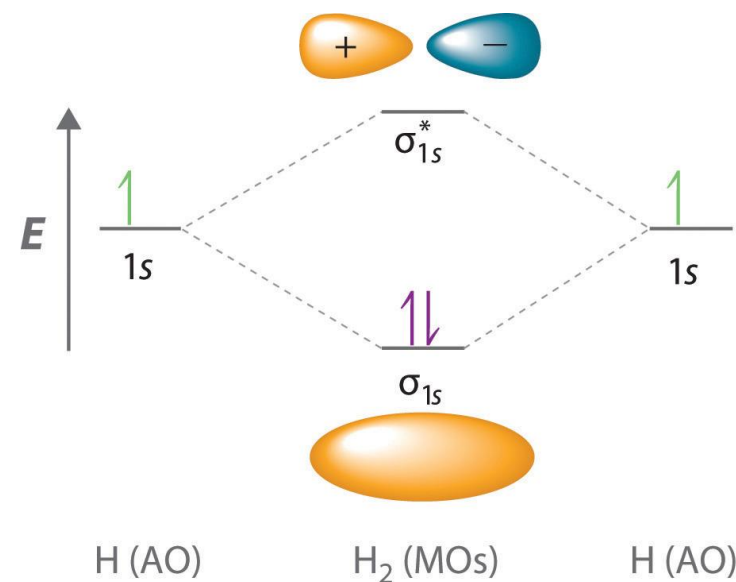
1. 双原子分子轨道

在波恩奥本海默近似下，只有一个分子的薛定谔方程可以精确求解 $\longrightarrow \text{H}_2^+$

其他的，**分子轨道** \leftarrow **原子轨道的线性组合**

MO $\Psi = \sum_i C_i \psi_i$ **AO**

linear combination of atomic orbitals (LCAO)



1. 双原子分子轨道

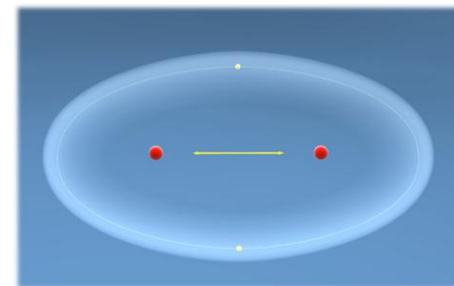
两项的LCMO

$$\Psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2$$

代入薛定谔方程

$$H(c_1\psi_1 + c_2\psi_2) = E(c_1\psi_1 + c_2\psi_2)$$

$$c_1(H - E)\psi_1 + c_2(H - E)\psi_2 = 0$$



乘以 ψ_1^*

$$c_1 \int \psi_1 (H - E) \psi_1 d\tau + c_2 \int \psi_1 (H - E) \psi_2 d\tau = 0$$

$$c_1(H_{11} - E) + c_2(H_{12} - ES_{12}) = 0$$

同样，乘以 ψ_2^*

$$c_1(H_{21} - ES_{21}) + c_2(H_{22} - E) = 0$$

求解久期方程

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} - ES_{12} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - E \end{vmatrix} = 0$$

库伦积分 $H_{ii} = \int \psi_i H \psi_i d\tau$

初始原子轨道中一个电子的能量

转移积分 $H_{ij} = \int \psi_i H \psi_j d\tau$

处于两个原子轨道重叠中的电子能量为负值

重叠积分 $S_{ij} = \int \psi_i \psi_j d\tau$

不同原子轨道在空间重叠程度，小于1

1. 双原子分子轨道

原子轨道线性组合



$$E_+ = \frac{H_{11} + H_{12}}{1 + S_{12}}$$

$$\psi_+ = \frac{\psi_1 + \psi_2}{\sqrt{2(1 + S)}}$$

$$E_- = \frac{H_{11} - H_{12}}{1 - S_{12}}$$

$$\psi_- = \frac{\psi_1 - \psi_2}{\sqrt{2(1 - S)}}$$

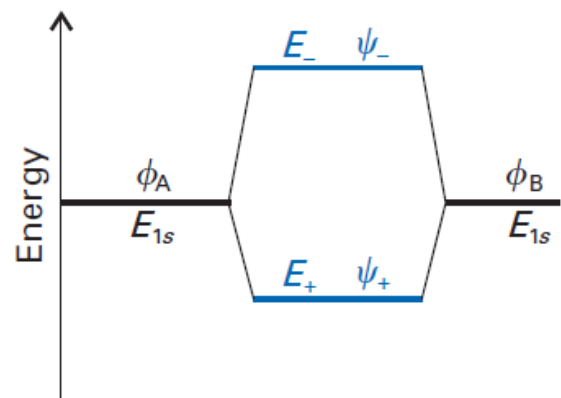
近似 $S_{12} \approx 0$

$$E_{\pm} = H_{11} \pm H_{12}$$

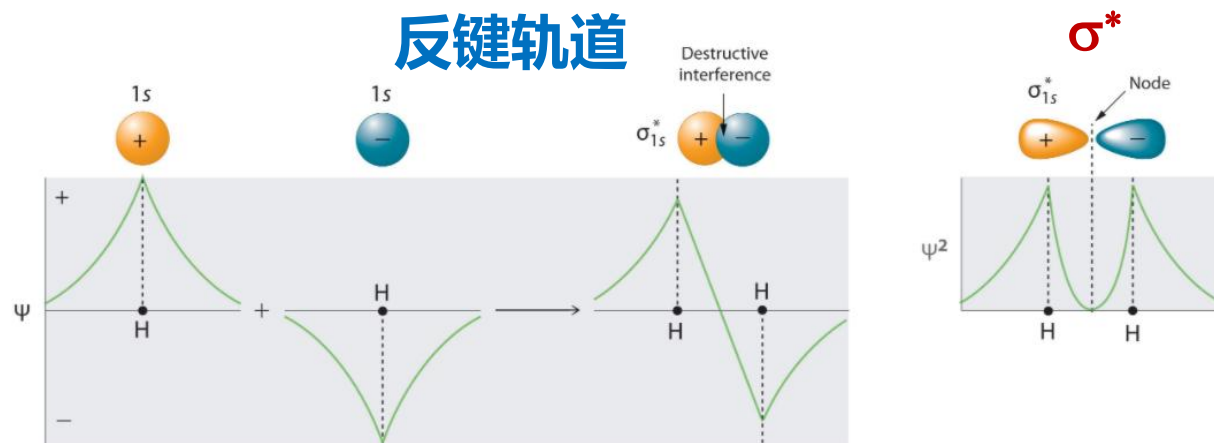
$$\psi_{\pm} = \frac{\psi_1 \pm \psi_2}{\sqrt{2}}$$

LCAO-MO原则:

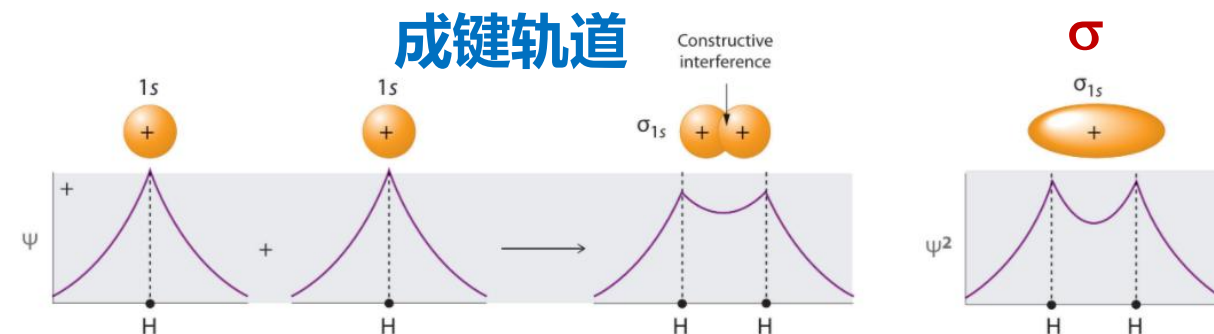
1. 原子间距离足够小
2. 能量足够接近价层轨道
3. 轨道延主轴对称性一致
4. 分子轨道和原子数目相等



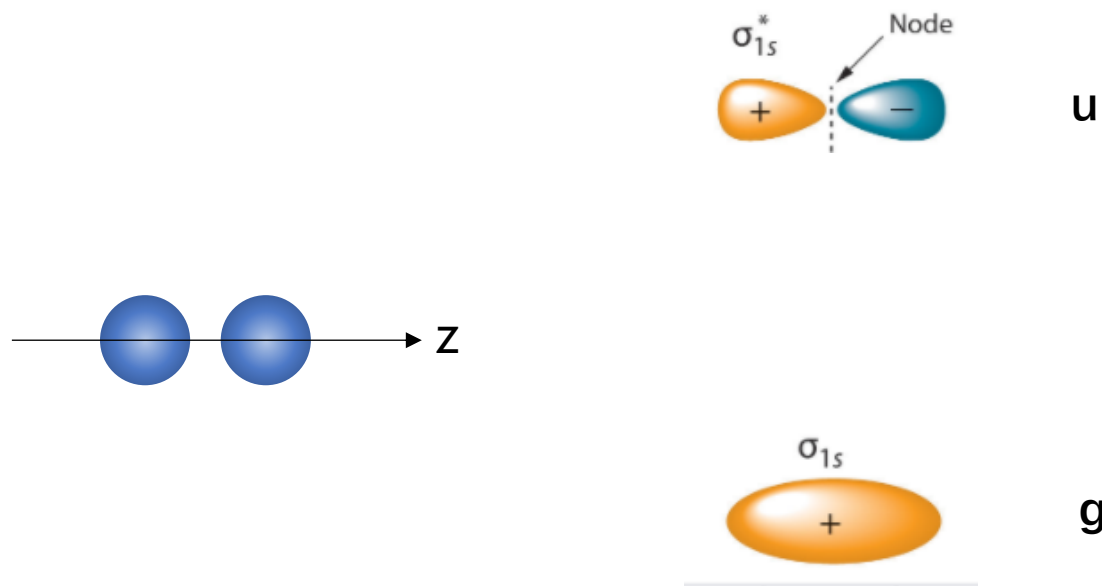
反键轨道



成键轨道



1. 双原子分子轨道

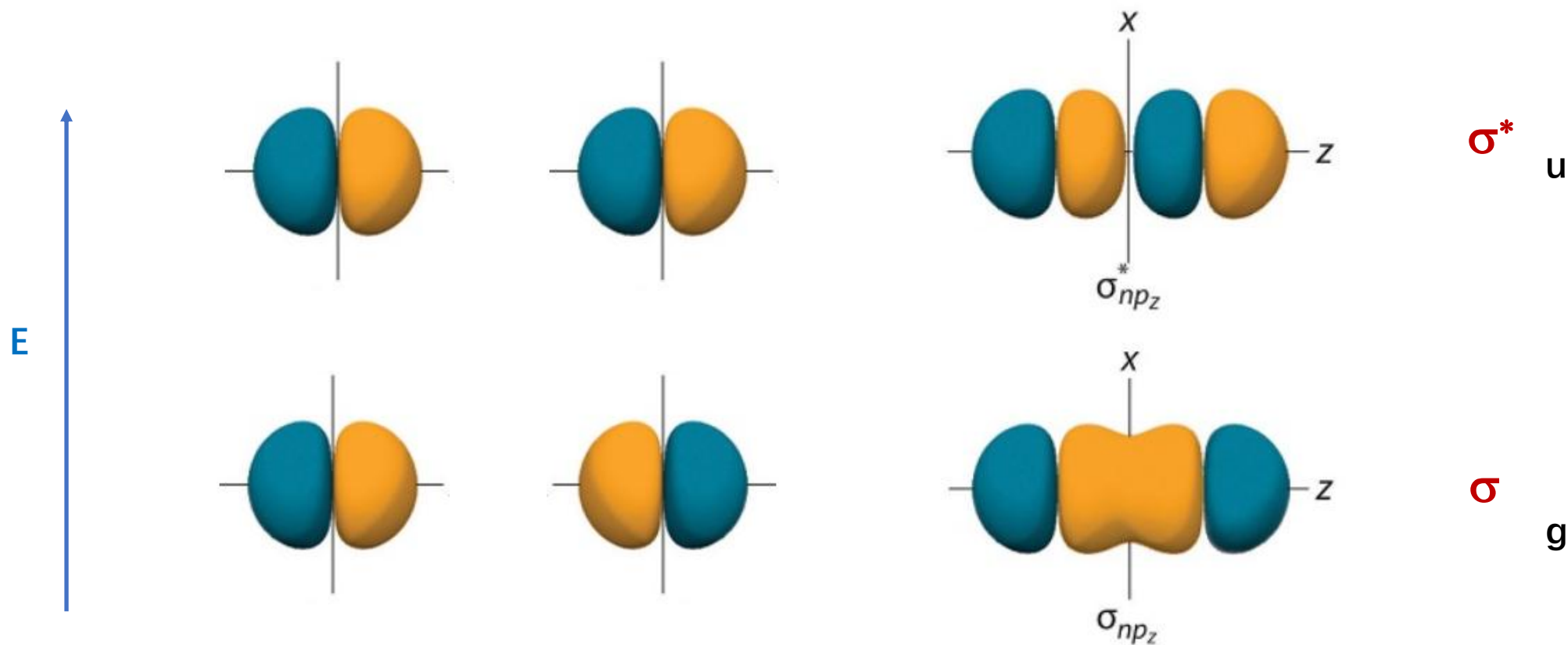


中心对称性 g/u: 对称 (g, gerade) 或反对称 (u, ungerade)

同核双原子有g/u对称性, 异核双原子无g/u对称性

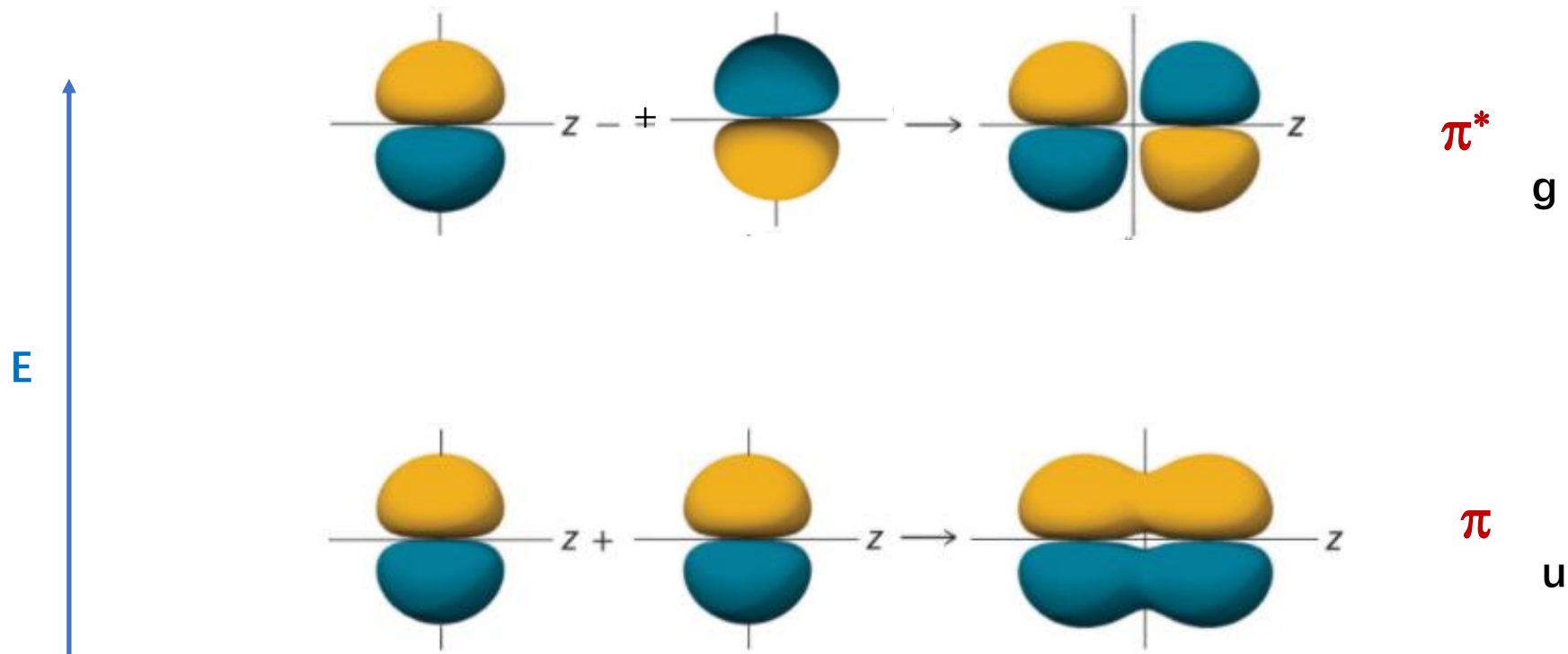
1. 双原子分子轨道

p_z - p_z 轨道



1. 双原子分子轨道

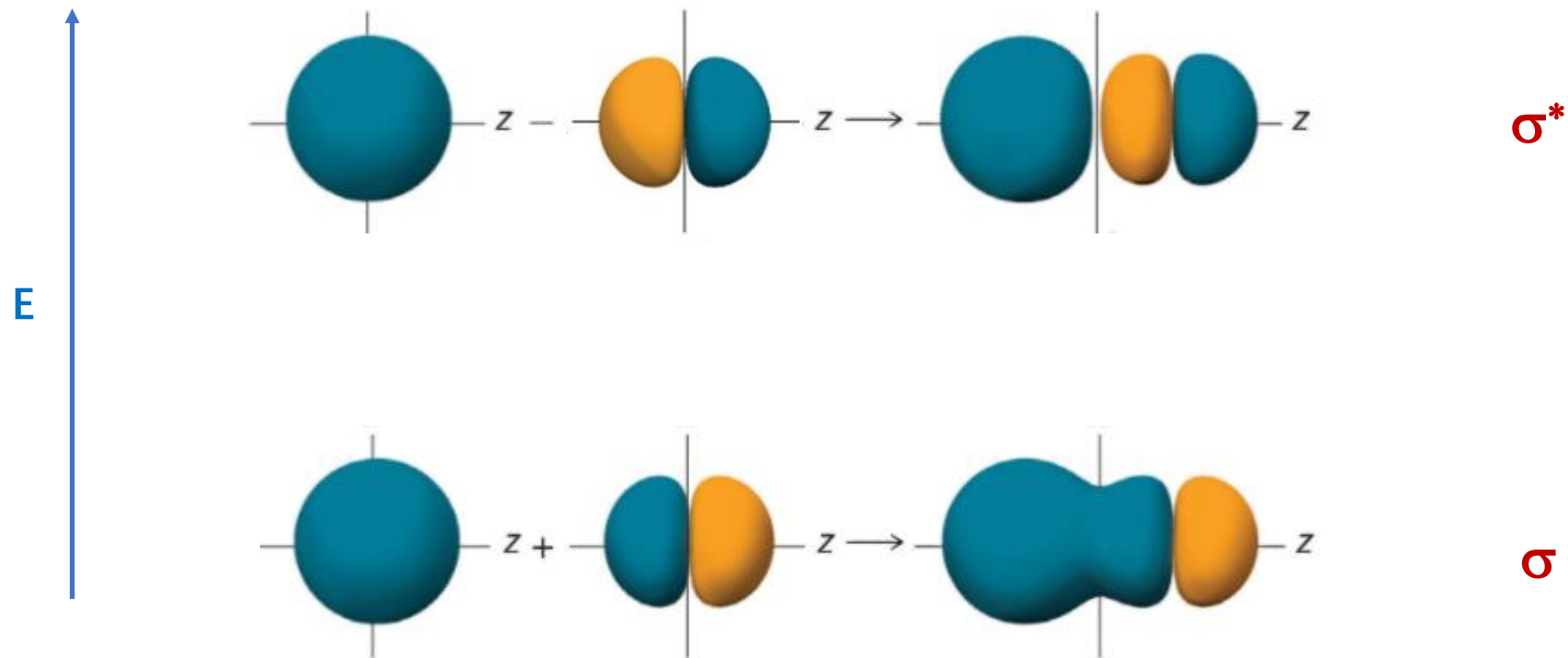
$p_{x(y)} - p_{x(y)}$ 轨道



二重简并 $p_x - p_x$ 和 $p_y - p_y$

1. 双原子分子轨道

s-p_z轨道

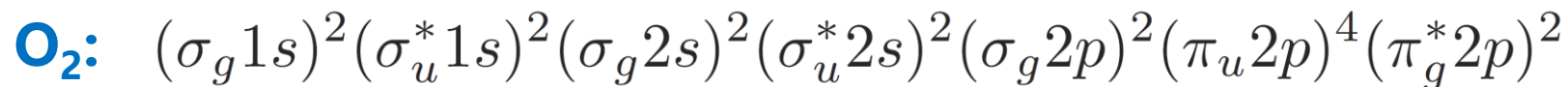
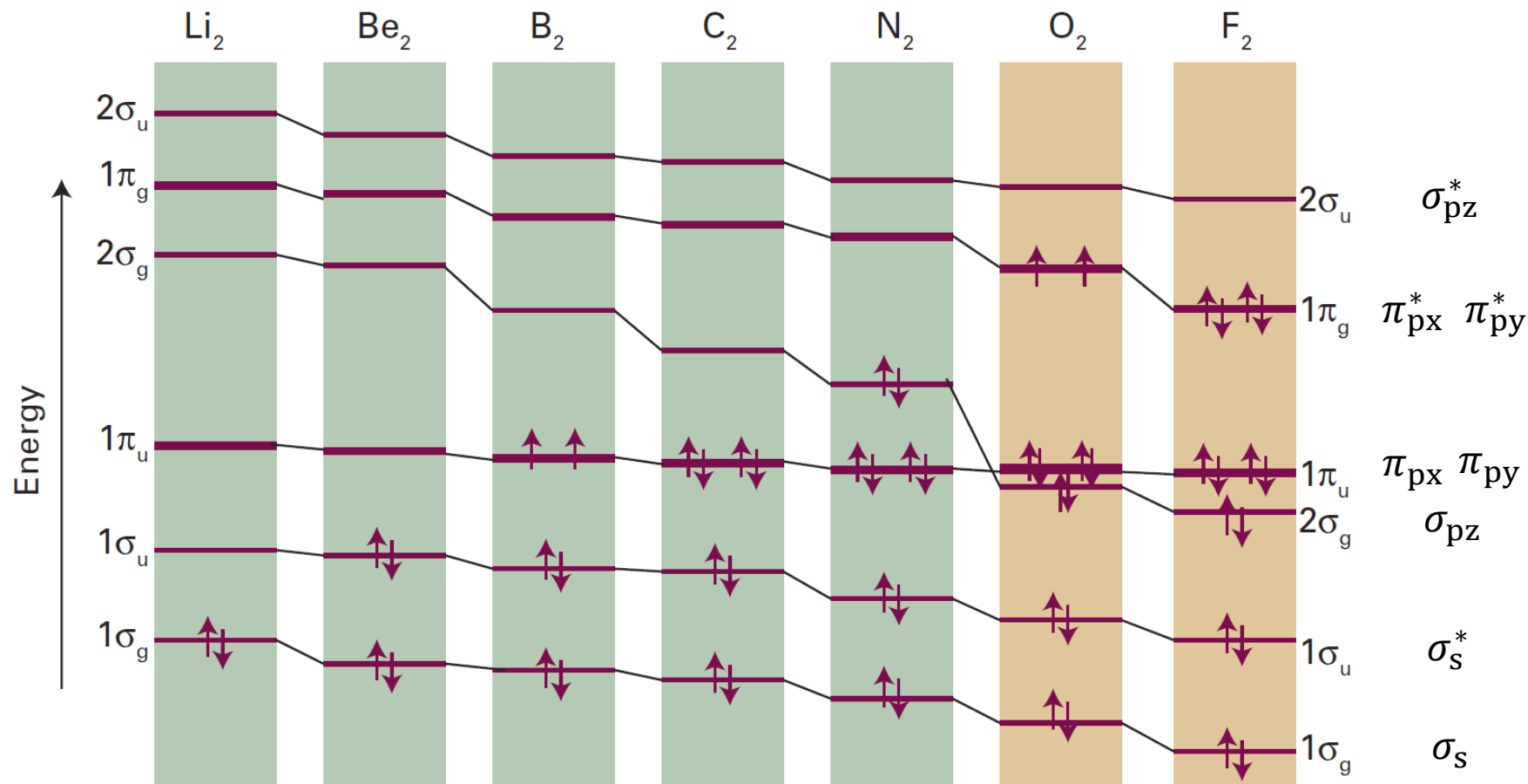


无g/u对称性

1. 双原子分子轨道

第2周期同核双原子分子

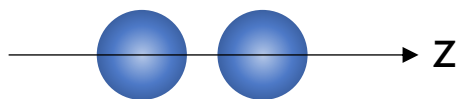
只用考虑 $2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$



- 能量最低原理
- 泡利不相容原理
- 洪特规则

2. 双原子分子光谱项

$$\text{分子光谱项} \quad 2S+1 \Lambda_{g/u}^{+/-}$$



Λ : 总轨道角动量量子数 (z轴)

S : 总自旋量子数

g/u : 中心对称性

$+,-$: 镜面对称性

2. 双原子分子光谱项

角量子数 (只看z轴分量)

MO总轨道角量子数

$$\Lambda = \left| \sum_i \vec{\lambda}_i \right|$$

λ_i 为电子 i 轨道角动量在 **z轴 (分子对称轴)** 方向的投影 (m_l) , 正负号为沿轴方向

σ 键: $\lambda = 0$ π 键: $\lambda = \pm 1$ δ 键: $\lambda = \pm 2$

$\Lambda =$	0	1	2	3
符号	Σ	Π	Δ	Φ

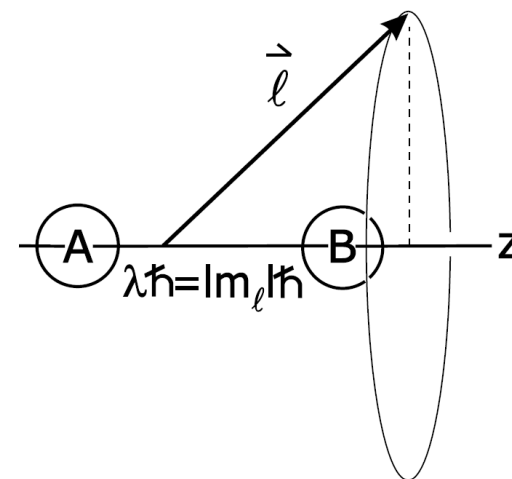
总自旋量子数 $S = \left| \sum_i s_i \right|$

H_2^+ : $S=1/2$ H_2 : $S=0$

总自旋角动量 \vec{S} 在z轴投影

$\Sigma = S, S-1, \dots, -S+1, -S$

MO总角量子数 $\Omega = \Lambda + \Sigma$ (考虑旋轨耦合)

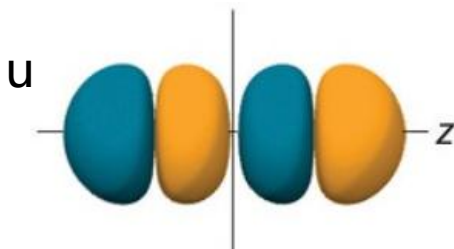
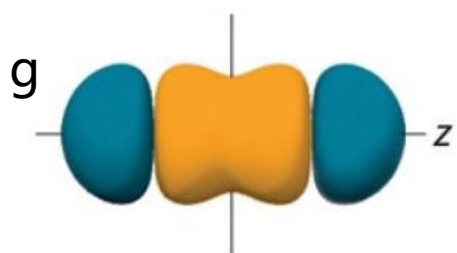


2. 双原子分子光谱项

对称性

g/u 对称性: **总轨道波函数**中心对称 (g, gerade) 或反对称 (u, ungerade)

(=所有电子MO g/u的乘积; 只考虑**同核**双原子分子)

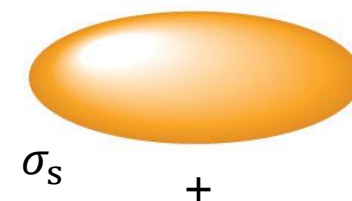
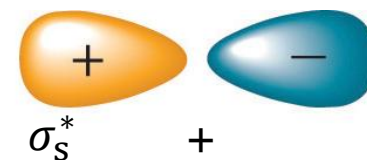


多电子规则: $g \times g = g$ $u \times u = g$ $u \times g = u$

+,- 对称性: **轨道波函数**延轴镜面对称 (+) 或者反对称 (-)
所有电子+-乘积

(只需要标记 Σ 光谱项: 轨道角动量为0, 波函数的对称性主要由电子分布的空间对称性决定)

(同一分子轨道内可结合Pauli 原理确定, 不同轨道+-均可)



2. 双原子分子光谱项

能量高低：洪特规则

$$^{2S+1}\Lambda_{g/u}^{+/-}$$

1. **自旋多重度 ($2S+1$)**：自旋多重度越高（即总自旋量子数 S 越大），能量越低（洪德第一规则）。
2. **轨道角动量投影 (Λ)**：在相同自旋多重度下， Λ 越大（如 $\Pi > \Sigma$, $\Delta > \Pi$ ），能量越低（与多电子原子中 L 的影响类似）。
3. **对称性 (\pm 符号)**：若自旋和 Λ 均相同， Σ^+ 态比 Σ^- 态能量更低。

2. 双原子分子光谱项

同核双原子分子

σ^1	$\Lambda = \lambda = 0$	$S = s = \frac{1}{2}$	g	$\Rightarrow {}^2\Sigma_g^+$
π^1	$\Lambda = \lambda = 1$	$S = s = \frac{1}{2}$	u	$\Rightarrow {}^2\Pi_u$
$\sigma^1\pi^1$	$\Lambda = 1$	$S = 0, 1$	$g \times u = u$	$\Rightarrow {}^3\Pi_u, {}^1\Pi_u$
σ^2	$\Lambda = 0$	$S = 0$	$g \times g = g$	$\Rightarrow {}^1\Sigma_g^+$
π^4	$\Lambda = 0$	$S = 0$	$u^4 = g$	$\Rightarrow {}^1\Sigma_g^+$

闭壳层同核双原子分子: ${}^1\Sigma_g^+$

闭壳层异核双原子分子: ${}^1\Sigma^+$

2. 双原子分子光谱项

H_2

基态电子组态

$$(\sigma_g 1s)^2$$

$$\Lambda = 0 \Rightarrow \Sigma$$

$$S = 0$$

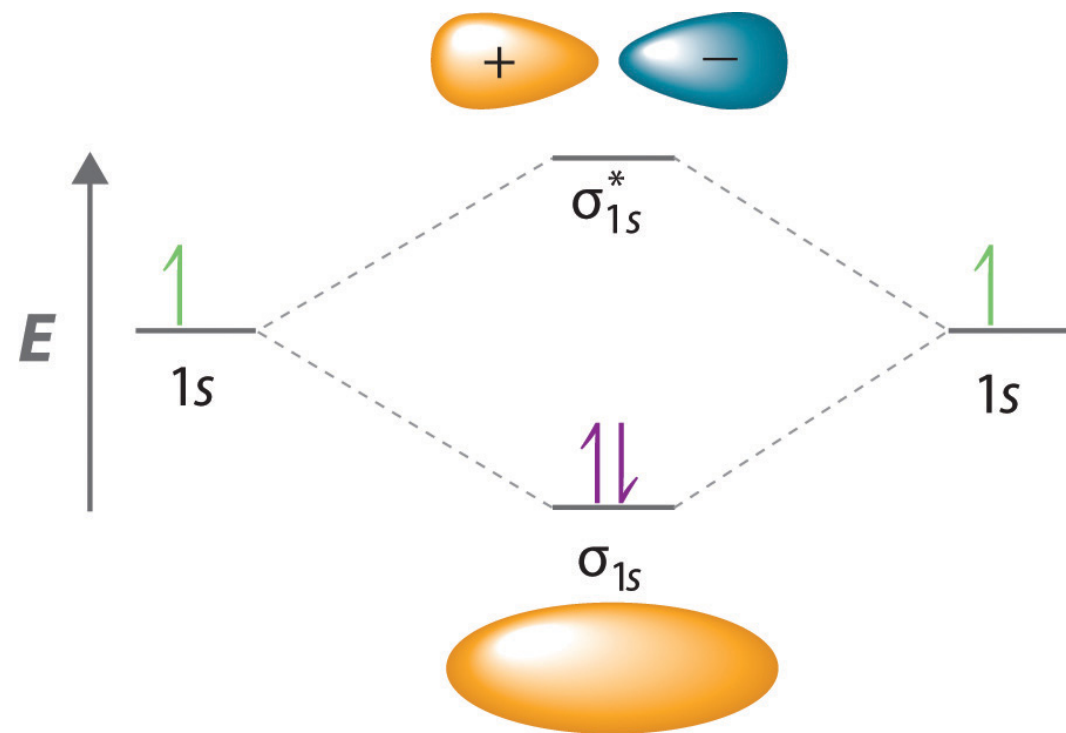
$$g \times g = g$$

$$(+)\times(+)= (+) \quad (\text{另：根据Pauli原理，自旋反对称，空间对称})$$



$$^1\Sigma_g^+$$

基态 $X^1\Sigma_g^+$



2. 双原子分子光谱项

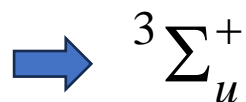
H_2

第一激发电子组态

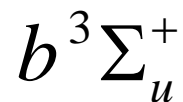
$$(\sigma_g 1s)^1 (\sigma_u^* 1s)^1$$

$$\begin{array}{ll} \sigma_u^* 1s \uparrow & \Lambda = 0 \Rightarrow \Sigma \\ \sigma_g 1s \uparrow & S = 1 \\ & g \times u = u \end{array}$$

$$(+)\times(+)=(+)$$

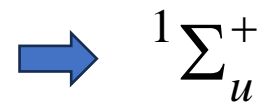


和基态不同S的激发态 a,b,c

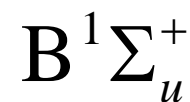


$$\begin{array}{ll} \sigma_u^* 1s \downarrow & \Lambda = 0 \Rightarrow \Sigma \\ \sigma_g 1s \uparrow & S = 0 \\ & g \times u = u \end{array}$$

$$(+)\times(+)=(+)$$



相同S激发态A,B,C



<

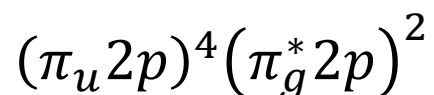
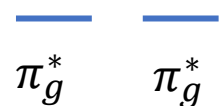


第二激发电子组态? $(\sigma_g 1s)^1 (\sigma_g 2s)^1$ ${}^3\Sigma_g^+, {}^1\Sigma_g^+$

2. 双原子分子光谱项

O_2

基态电子组态



$$\lambda_1 = \pm 1$$

$$\lambda_2 = \pm 1$$

$$s_1 = s_2 = \pm \frac{1}{2}$$

\Rightarrow

$$L = 0, 2$$

$$S = 0, 1$$

$$\Rightarrow {}^1\Sigma, {}^3\Sigma, {}^1\Delta, {}^3\Delta$$

$\Sigma\lambda \backslash \Sigma s$	-1	0	1
2	$1\beta, 1\beta$	$1\alpha, 1\beta$	$1\alpha, 1\alpha$
0	$1\beta, -1\beta$	$1\alpha, -1\beta$ $1\beta, -1\alpha$	$1\alpha, -1\alpha$
-2	$-1\beta, -1\beta$	$-1\alpha, -1\beta$	$-1\alpha, -1\alpha$

${}^1\Delta$

${}^3\Delta$ m_l 均为+1 (或-1), s 均为+1/2 (或-1/2)
违背泡利不相容原理

${}^3\Sigma$ ${}^1\Sigma$

$$\Rightarrow {}^1\Sigma, {}^3\Sigma, {}^1\Delta$$

2. 双原子分子光谱项

基态电子组态 $(\pi_u 2p)^4 (\pi_g^* 2p)^2$

$^3\Sigma$	$(1\beta, -1\beta)$ $(1\alpha, -1\alpha)$ $\begin{bmatrix} (1\alpha, -1\beta) \\ (1\beta, -1\alpha) \end{bmatrix}$	$\begin{array}{c} \uparrow \downarrow \quad \uparrow \downarrow \\ 1\pi_g^* \end{array}$	$g \times g = g$	$^3\Sigma_g^-$	基态 X
$^1\Delta$	$1\alpha, 1\beta$ $-1\alpha, -1\beta$	$\begin{array}{c} \uparrow \downarrow \quad - \\ 1\pi_g^* \end{array}$	$g \times g = g$	$^1\Delta_g$	激发态 a
$^1\Sigma$	$\begin{bmatrix} (1\alpha, -1\beta) \\ (1\beta, -1\alpha) \end{bmatrix}$	$\begin{array}{c} \uparrow \downarrow \quad \downarrow \uparrow \\ 1\pi_g^* \end{array}$	$g \times g = g$	$^1\Sigma_g^+$	激发态 b

2. 双原子分子光谱项

O_2 第一激发电子组态 $(\pi_u 2p)^3 (\pi_g^* 2p)^3$

$$\begin{array}{l} \lambda_1 = \pm 1 \\ \lambda_2 = \pm 1 \\ s_1 = s_2 = \pm \frac{1}{2} \end{array} \Rightarrow \begin{array}{l} \Lambda = 0, 2 \\ S = 0, 1 \\ g \times u = u \end{array}$$

没有限制，均可

$$\Rightarrow {}^3\Sigma_u^+, {}^3\Sigma_u^-, {}^1\Sigma_u^+, {}^1\Sigma_u^-, {}^1\Delta_u, {}^3\Delta_u$$

