

第 11 章 波谱的基本原理

思考题解答

1. 双原子分子的转动光谱和振转光谱有哪些特点, 有什么重要应用。

解: 以刚性转子为模型的双原子分子转动光谱, 所得图谱由一组强度相近、间距相同的光谱线组成。进行非刚性校正后, 所得一组谱线随转动能级的升高, 强度稍有下降, 谱线间距有所减小。双原子分子转动光谱可用来测定分子的平衡键长和转动惯量等。

以谐振子为模型的双原子分子纯振动光谱, 所得图谱只有一条谱线, 必须利用非谐振子模型, 所得图谱由一条强的基频和一组弱的泛频组成。由于在振动能级跃迁时必定伴随着转动能级的跃迁, 因此还有精细结构, 称为振转光谱。利用双原子分子振转光谱可测定化学键的力常数、分子解离能和同位素质量等。

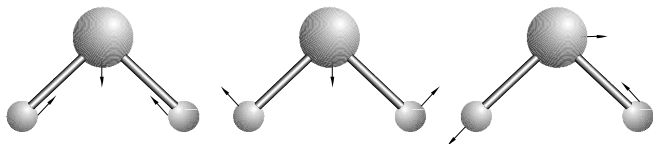
2. 什么是解离能, 如何用理论方法和实验方法得到解离能。

解: 破坏分子中的化学键, 形成两个没有相互作用的中性原子所需要的能量, 称为解离能 $D = D_e - h\nu_0/2$, 式中 D_e 是平衡解离能。实验中由光谱可得分子的基本振动频率 ν_0 和非谐性常数 χ , 根据 $D_e = E(\nu_m) = \frac{h\nu_0}{4\chi} - \frac{\chi h\nu_0}{4}$ 得到平衡解离能 D_e 进而得到解离能 D 。解离

能也可以由理论方法求取, 通过薛定谔方程的求解, 可以得到分子的基态和各激发态能量随核间距的变化, 作图得分子振动的位能曲线, 从图中同样可得分子的解离能。

3. CO_2 的四种简正振动中, 哪些有红外活性, 哪些没有, 为什么。 H_2O 分子有几种简正振动。

解: CO_2 分子的四种简正振动中, 两种简并的弯曲振动和反对称伸缩振动是有红外活性的, 因为这些振动中, 分子的电偶极矩发生变化; 而对称伸缩振动中, 电偶极矩不变, 所以无红外活性。水分子是由三个原子组成的非线性分子, 根据 $3N - 6$ 原则可知, 有三种简正振动 (参见下图), 其中第一和第三是伸缩振动, 第二是弯曲振动。



4. 拉曼光谱与红外光谱有什么关系，有什么区别。

解：拉曼光谱产生的原因与分子的振转光谱不同。后者是振动、转动能级的跃迁；前者则类似于散射。但它是一种非弹性散射，吸收与发射的能量有差异，而这种差异与振动、转动的能级跃迁相当，因而与后者起着异曲同工的妙用。由于拉曼光谱类似散射，因此主要决定于分子在光的作用下被诱导极化的能力，与分子本身有无电偶极矩无关。而红外光谱（振动光谱）只有当振动和转动状态的变化伴随着电偶极矩变化时才能发生。因此一些没有电偶极矩变化无红外活性的振动和转动，可以用拉曼光谱来进行研究。

5. 荧光、磷光、激光产生的机理是什么，有哪些特点。

解：当分子吸收紫外光后处在某电子激发态时，可以按弗兰克-康顿原理降至电子基态的某振动能级，所失去的能量转化成电磁辐射即为荧光。当入射光停止后，荧光也随之停止。

当分子吸收紫外光后处在某单重态的电子激发态时，从高振动能级向低振动能级变化中，可能通过自旋-轨道偶合转变为某激发态的三重态，进而能级不断降低到三重态的基态，并且可以通过自旋-轨道偶合作用转变到单重态的电子基态上，随此过程放出的电磁辐射就是磷光。由于这种转变过程很慢，所以磷光是滞后的，在入射光停止后的几秒或不到一秒的时间内产生，甚至延长数小时。

荧光和磷光是自发发射过程，激光则是受激发射的。处于激发态的分子受电磁辐射作用，向低能级跃迁，产生辐射，这种辐射的频率、方向、相位以及偏振态与激发它的电磁辐射完全相同，但强度却增大。这种激发作用通过工作介质，经往复反射后，形成一束强度很大方向集中的光束，即为激光。

6. 光电子能谱与分子光谱的机理有什么区别。

解：分子光谱是由分子内各种运动形式如转动、振动以及电子运动的能级跃迁，相应吸收和发射电磁辐射所致，其辐射能量对应于能级间的能量差。光电子能谱是用强光源将分子内价电子或内层电子轰击出

来,并测定这些光电子在静电场中的偏转程度,得到光电子的运动速度,再通过光电效应关系式,计算这些电子所属的能级,它直接反映了电子能级的信息。

7. 紫外光电子能谱的精细结构产生的原因是什么, I^{ver} 与 I^{ad} 有何区别。为什么 $\text{N}_{2(1)}^+$ 、 $\text{N}_{2(2)}^+$ 、 $\text{N}_{2(3)}^+$ 的光谱项分别是 $^2\Sigma_g^+$ 、 $^2\Pi_u$ 和 $^2\Sigma_u^+$ 。何者是 N_2^+ 的基态光谱项。

解: 用紫外光为光源,轰击出分子中的一些电子,而由于振动状态的变化,例如在初态时 $\nu=0$, 击出电子后 ν 可以是 0, 1, 2, 3 ... 因而出现谱带的精细结构。例如 N_2 分子的 $1\pi_u$ 谱带。

I^{ver} 称为垂直电离能, 对应于从 $\text{M}(\nu=0)$ 跃迁至 $\text{M}^+(\nu=1)$ 的变化, 它符合弗兰克-康顿原理, 是最强峰; I^{ad} 称为绝热电离能, 就是通常泛指的电离能, 它是由 $\text{M}(\nu=0)$ 跃迁到 $\text{M}^+(\nu=0)$ 的变化产生的, 比 I^{ver} 要弱一些; 其它由 $\nu=0$ 到 $\nu=2, 3\cdots$ 也是弱峰。

$\text{N}_{2(1)}^+$ 的电子组态为 $[KK(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(1\pi_u)^4(3\sigma_g)^1]$

有一个未成对 σ 电子, $\Lambda=0$, 为 Σ 态; $S=1/2$, $2S+1=2$; σ_g 轨道键轴平面对称, 为正电子态; 又有中心对称, 为 g 态。因此, 光谱项为 $^2\Sigma_g^+$ 。

$\text{N}_{2(2)}^+$ 的电子组态为 $[KK(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(1\pi_u)^3(3\sigma_g)^2]$

有一个未成对 π 电子, $\Lambda=1$, 为 Π 态; $S=1/2$, $2S+1=2$; π_u 轨道中心反对称, 为 u 态。因此, 光谱项为 $^2\Pi_u$ 。

$\text{N}_{2(3)}^+$ 的电子组态为 $[KK(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^1(1\pi_u)^4(3\sigma_g)^2]$

有一个未成对 σ 电子, $\Lambda=0$, 为 Σ 态; $S=1/2$, $2S+1=2$; σ_u 轨道键轴平面对称, 为正电子态; 又是中心反对称, 为 u 态。因此, 光谱项为 $^2\Sigma_u^+$ 。

N_2^+ 离子有三种电子组态, 对应有三种光谱项, 显然其中 $\text{N}_{2(1)}^+$ 电子组态最稳定, 所以 $\text{N}_{2(1)}^+$ 是 N_2^+ 离子的基态, 其光谱项为 $^2\Sigma_g^+$ 。

8. 顺磁共振与核磁共振有何区别和联系, 什么是化学位移, 有什么重要应用。

解: 顺磁共振是由分子内电子自旋磁能级间共振吸收产生的跃迁, 核磁共振则是由分子内核自旋磁能级间共振吸收产生的跃迁, 它们尽管都是磁共振现象, 但所涉及的分子内部运动形式却是完全不同的。

核磁共振中, 由于不同分子内不同的化学环境, 相同磁性核的共振吸收峰相对于标准物质 TMS 发生位移, 称为化学位移。由化学位移可

以了解分子中磁性核所处的不同化学环境,对分子结构的测定起着重要的作用。

9. 劳埃法与粉末法有什么区别。

解: 劳埃法使用含有各种波长的 X 射线,样品为单晶,应用劳埃方程可以从衍射图上得到晶胞参数和晶胞内原子分布,进行晶体结构分析。粉末法使用单色 X 射线,样品为多晶粉末,应用布拉格方程可以从衍射图上进行晶体的结构分析和物相分析。

10. 能级跃迁的选择规律的量子力学依据是什么。

解: 能级跃迁的选择规律,可以通过解含时间的薛定谔方程,由态-态跃迁概率得出。经分析表明这种跃迁概率取决于由电偶极矩所决定的跃迁矩。