

## 3.5 分子光谱

### 3.5.1 分子光谱简介

分子光谱：分子内部运动决定了光谱结构

分子内部运动：转动、振动、电子运动

假定三种内部运动近似看作互相独立的，则分子总能量就是三种内部运动能量之和：

1. 电子相对于原子核运动的能量
2. 分子整体转动的能量
3. 原子间相对振动的能量

其中电子运动的能级可以用分子的光谱项表示。

电子运动由**BO近似（原子核固定）**下的分子轨道理论描述，而分子转动和振动时**原子核不固定**，需要另外列出描述原子分子整体运动的薛定谔方程并求解。

分子的完整能量算符为：

$$\hat{H} = -\sum_l \frac{\nabla_{\text{核}l}^2}{2M_l} - \frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_l \sum_i \frac{Z_l}{r_{li}} + \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_l \sum_{m>l} \frac{1}{R_{lm}}$$

核动能	电子动能	电子-核	电子-电子	核-核
$T_n(\mathbf{R})$	$T_e(\mathbf{r})$	$V_{e-n}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$	$V_{e-e}(\mathbf{r})$	$V_{n-n}(\mathbf{R})$

**BO近似**  $\hat{H}_{\text{BO}} = \hat{T}_e(\mathbf{r}) + \hat{V}_{e-n}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + \hat{V}_{e-e}(\mathbf{r}) + \hat{V}_{n-n}(\mathbf{R})$

$$\hat{H} = \hat{T}_n(\mathbf{R}) + \hat{H}_{\text{BO}}$$

**r**表示所有电子的坐标，**R**表示所有原子核的坐标。

利用BO近似，薛定谔方程求解近似简化为两步：

1. 电子在固定核势场中的运动，由BO近似下的电子薛定谔方程描写：

$$\hat{H}_{\text{BO}}\psi_n(\mathbf{r};\mathbf{R}) = E_n(\mathbf{R})\psi_n(\mathbf{r};\mathbf{R})$$

其中  $\psi_n$  是电子波函数；



2. 原子核在BO近似下得到的有效势场  $E_n(\mathbf{R})$  中运动，其中可提取出质心平动，剩余的近似简化为原子核的振动和转动，由如下薛定谔方程描写：

$$\left[ \hat{T}_n(\mathbf{R}) + E_n(\mathbf{R}) \right] \chi_{n,v}(\mathbf{R}) = E_{n,v} \chi_{n,v}(\mathbf{R})$$

其中  $\chi_{n,v}$  是原子核波函数；

总波函数为：  $\Psi(\mathbf{r},\mathbf{R}) = \psi_n(\mathbf{r};\mathbf{R})\chi_{n,v}(\mathbf{R})$ 。

发射或吸收的光的波长取决于能级差：

	$\Delta E / \text{eV}$	$\tilde{\nu}(= \lambda^{-1}) / \text{cm}^{-1}$	$\lambda / \mu\text{m}$
转动	$10^{-4} \sim 0.05$	$1 \sim 400$	$10^4 \sim 25$
振动	$0.05 \sim 1$	$400 \sim 10^4$	$25 \sim 1$
电子运动	$1 \sim 20$	$10^4 \sim 10^5$	$1 \sim 0.1$

转动：分子绕质心的运动。  
振动：原子在平衡位置附近振动。 } 红外光谱

电子运动：轨道间的跃迁，跃迁时一定附带转动振动能级跃迁，实际观察到的是三种运动兼有的谱带，由于位于紫外和可见光范围，称为紫外-可见光谱。



谱区	能量范围			分子运动形式	可得到的结构数据
	$\nu / \text{Hz}$	$\tilde{\nu} / \text{m}^{-1}$	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$		
射频	$10^5 - 10^9$	$3 \times 10^{-4} - 3$	$4 \times 10^{-8} - 4 \times 10^{-4}$	核自旋, 电子自旋	磁矩 未成对电子
微波	$10^9 - 10^{11}$	$3 - 300$	$4 \times 10^{-4} - 4 \times 10^{-2}$	重分子转动	核间距,电偶极矩 核间相互作用
远红外	$10^{11} - 10^{13}$	$300 - 3 \times 10^4$	$4 \times 10^{-2} - 4$	轻分子转动 重分子转动	核间距 力常数
近红外	$10^{13} - 10^{14}$	$3 \times 10^4 - 3 \times 10^5$	$4 - 40$	轻分子转动 或振动	核间距,力常数 分子中电荷分布
拉曼	$10^{11} - 10^{14}$	$300 - 3 \times 10^5$	$4 \times 10^{-2} - 40$	纯转动 或振动	核间距,力常数 分子中电荷分布
可见紫外	$10^{14} - 10^{16}$	$3 \times 10^5 - 3 \times 10^7$	$40 - 4000$	电子跃迁	所有上述性质 键的离解能
远紫外	$10^{16} - 10^{18}$	$3 \times 10^7 - 3 \times 10^9$	$4 \times 10^3 - 4 \times 10^5$	电子击出	电子能级
X射线	$10^{18} - 10^{20}$	$3 \times 10^9 - 3 \times 10^{11}$	$4 \times 10^5 - 4 \times 10^7$	电子击出 散射,衍射	电子能级 晶体结构

在分子光谱中，谱线存在与否（即选律），通常从分子是否有偶极矩出发进行讨论：

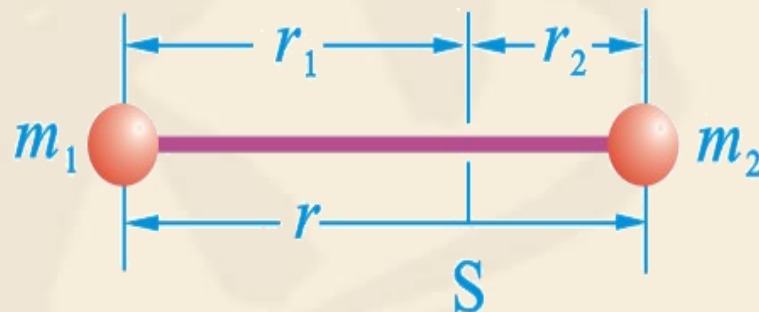
(1) 同核双原子分子，偶极矩为0，分子在转动和振动时偶极矩也为0，没有转动和振动光谱。但电子跃迁时会改变分子中的电荷分布，即产生偶极矩，所以有电子光谱，并伴随有振动、转动光谱产生，但是没有纯转动振动光谱。

(2) 极性双原子分子有转动、振动和电子光谱。

(3) 转动过程保持非极性的多原子分子，如 $\text{CH}_4$ ， $\text{BCl}_3$ ， $\text{CO}_2$ 等没有纯转动光谱，振动时会产生偶极矩，因而有振动光谱。

### 3.5.2 双原子分子的转动光谱

近似将分子看作由一根轻质杆连接的两个质点，构成刚性转子。S为质心位置。



对于刚性转子，当将两体问题化为一体问题时，由于 $r$ 不变，相对运动就是 $\mu$ 的转动，与氢原子薛定谔方程的差别：没有对 $r$ 求导的部分，没有静电吸引项

$$\text{氢原子: } \hat{H}\psi = \frac{-\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) - \frac{Ze^2\psi}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{\hat{M}^2\psi}{2\mu r^2} = E\psi$$

$$\text{刚性转子: } \hat{H}\psi = \frac{\hat{M}^2\psi}{2I} = E\psi; \quad I = \mu r^2 \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

刚性转子：  $\hat{H}\psi = \frac{\hat{M}^2\psi}{2I} = E\psi \rightarrow \hat{M}^2\psi = 2IE\psi$

此方程实际上就是角动量平方的本征方程，第二章中已经解得其本征函数是球谐函数：

$$\hat{M}^2 Y_{lm}(\theta, \phi) = l(l+1)\hbar^2 Y_{lm}(\theta, \phi)$$

习惯上，用  $J$  表示刚性转子的角量子数  $l$ ：

轨道波函数：  $Y_{Jm}(\theta, \phi)$

转动能级：  $E_J = \frac{M_J^2}{2I} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I}; \quad I = \mu r^2$

$$J = 0, 1, 2, \dots; \quad m = 0, \pm 1, \dots, \pm J \quad \text{能级简并度 } 2J+1$$



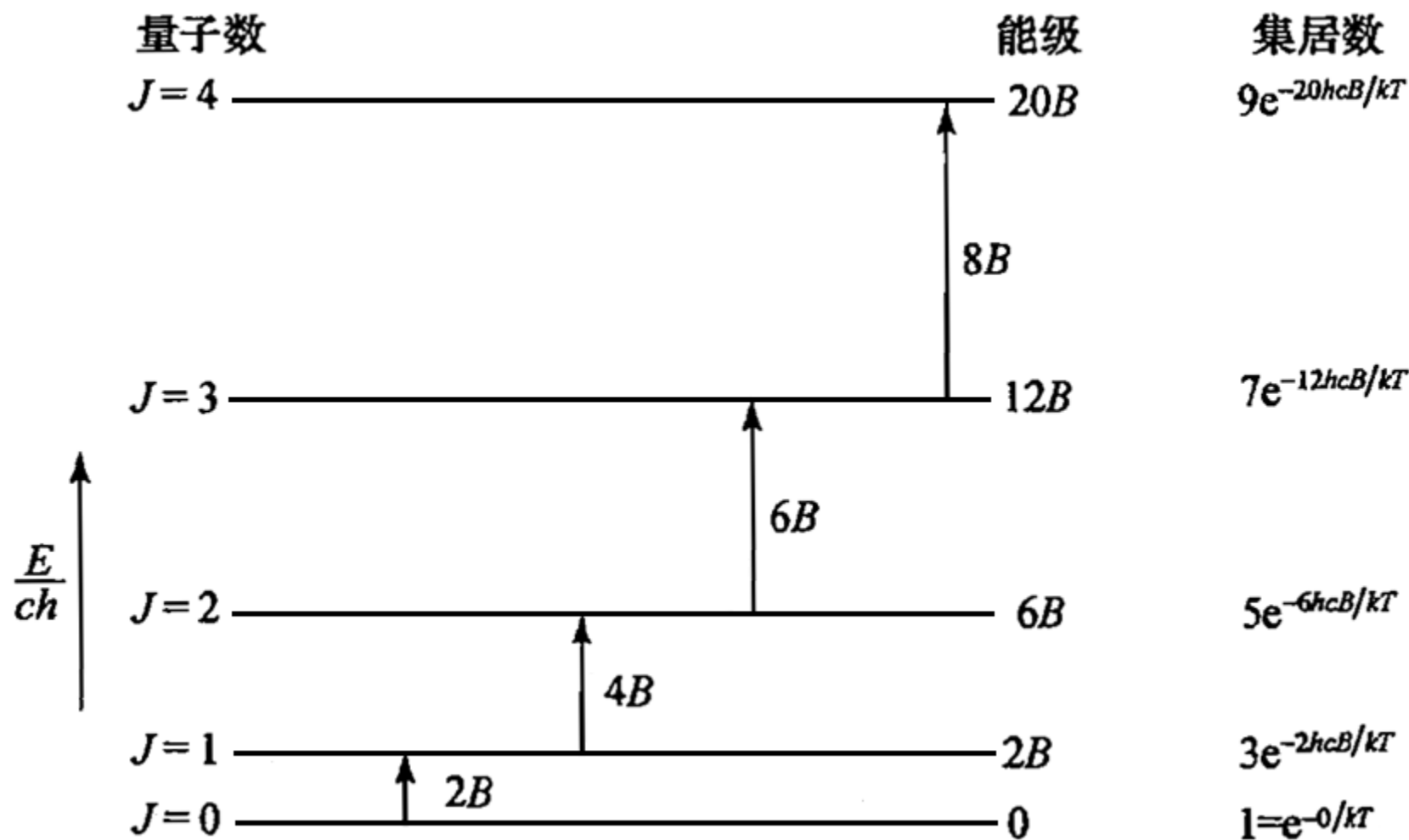
选律：只有极性分子才有转动光谱，  $\Delta J = \pm 1$

对于吸收光谱，能级只能升高：

$$\begin{aligned}\tilde{\nu}_{J \rightarrow J+1} &= \frac{E_{J+1} - E_J}{hc} = \frac{(J+1)(J+2)\hbar^2 - J(J+1)\hbar^2}{2Ihc} \\ &= 2 \frac{h}{8\pi^2 Ic} (J+1) = 2B(J+1); \quad B = \frac{h}{8\pi^2 Ic} \\ &\hspace{15em} \text{转动常数}\end{aligned}$$

第一根谱线代表从 $0 \rightarrow 1$ 的跃迁，谱线位置在 $2B$ 处；  
第二根谱线代表从 $1 \rightarrow 2$ 的跃迁，谱线位置在 $4B$ 处；  
.....；显然谱线是等间距的，间距为 $2B$ 。

$$M_J^2 = J(J+1)\hbar^2, \quad E_J = \frac{M_J^2}{2I} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I} \quad J = 0, 1, 2, \dots$$



例：H<sup>35</sup>Cl的远红外光谱线的波数分别为21.18, 42.38, 63.54, 84.72, 105.91cm<sup>-1</sup>，试求其转动惯量及核间距。

解：相邻谱线的平均间隔为21.18cm<sup>-1</sup>，则B=10.59cm<sup>-1</sup>

$$I = \frac{h}{8\pi^2 c B} = \frac{6.626 \times 10^{-34}}{8\pi^2 \times 2.998 \times 10^8 \times 10.59 \times 10^2} \text{ kg} \cdot \text{m}^2$$
$$= 2.643 \times 10^{-47} \text{ kg} \cdot \text{m}^2$$

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} = \left( \frac{1.0079 \times 34.9689}{1.0079 + 34.9689} \right) \times \frac{10^{-3}}{6.02214 \times 10^{23}} \text{ kg} = 1.6268 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

$$r = \sqrt{\frac{I}{\mu}} = 127.5 \text{ pm}$$

例：若HCl中混有DCI，核间距虽相同，但由于分子质量改变，影响到折合质量和转动惯量，从而改变转动光谱中谱线的波数和谱线间隔。在主线旁会有弱线伴生，弱线与主线的波数差可按下式计算：

$$\tilde{\nu}_1 = 2B_1(J+1) = \frac{h}{4\pi^2 c I_1} (J+1) \quad \tilde{\nu}_2 = 2B_2(J+1) = \frac{h}{4\pi^2 c I_2} (J+1)$$

$$\begin{aligned} \Delta \tilde{\nu} &= \tilde{\nu}_1 - \tilde{\nu}_2 = \frac{h}{4\pi^2 c} (J+1) \left( \frac{1}{I_1} - \frac{1}{I_2} \right) = \tilde{\nu}_1 \left( 1 - \frac{I_1}{I_2} \right) = \tilde{\nu}_1 \left( 1 - \frac{\mu_1}{\mu_2} \right) \\ &= 2B_1(J+1) \left( 1 - \frac{\mu_1}{\mu_2} \right) \end{aligned}$$

由此即可判断混入同位素的种类。



## 了解一下：同核双原子分子转动的描写

电子质量很小，分子的转动和振动实质上是指原子核的运动方式。若分子中有多个相同原子核，原子核波函数必须满足全同性原理。

原子核的完全波函数是自旋波函数（记为 $\chi$ ）与轨道波函数的乘积，若核为费米子，完全波函数必须是反对称的；若核为玻色子，完全波函数必须是对称的。对于同核双原子分子：

$$\Psi_{\text{总}}(1, 2) = \psi_{\text{轨道}}(1, 2) \chi_{\text{核自旋}}(1, 2)$$

$$\Psi_{\text{总}}(2, 1) = \begin{cases} \Psi_{\text{总}}(1, 2); \text{玻色子} \\ -\Psi_{\text{总}}(1, 2); \text{费米子} \end{cases}$$

## 了解一下：同核双原子分子转动的描写

$$\Psi_{\text{总}}(1,2) = \psi_{\text{轨道}}(1,2) \chi_{\text{核自旋}}(1,2)$$

**先看轨道部分：**考虑到常温及低温下振动处于基态，其波函数是对称的，因此轨道部分只需考虑转动波函数的对称性。将分子近似看作刚性转子，其能量本征态波函数是球谐函数：

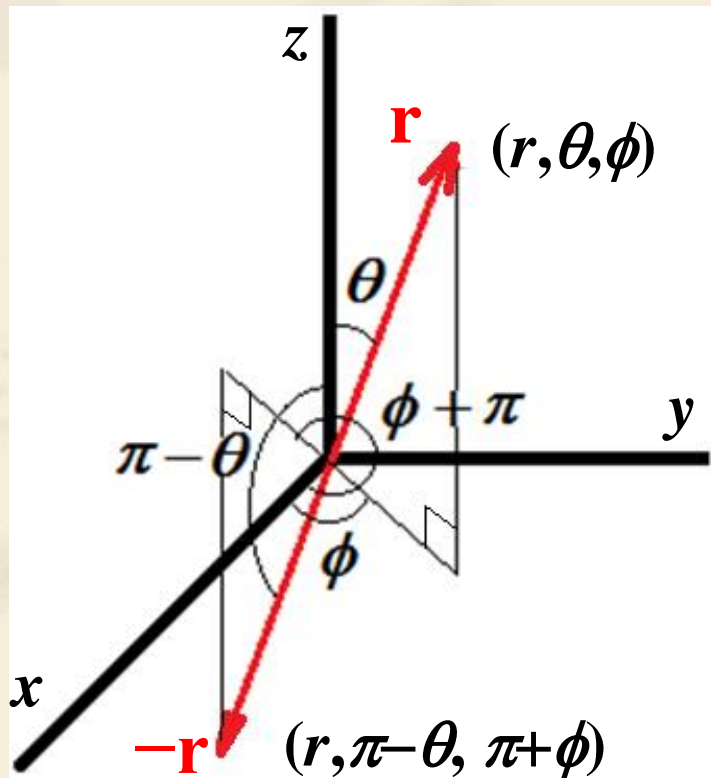
$$\psi_{\text{轨道}} = Y_{Jm}(\theta, \phi),$$

两体问题化为一体问题后，坐标是两个核的相对位置，交换两粒子的坐标，即

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 \rightarrow \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1 = -\mathbf{r}$$

相当于坐标 $\mathbf{r}$ 关于原点反演：

$$(r, \theta, \phi) \rightarrow (r, \pi - \theta, \pi + \phi)$$



## 了解一下：同核双原子分子转动的描写

$$\Psi_{\text{总}}(1,2) = \psi_{\text{轨道}}(1,2) \chi_{\text{核自旋}}(1,2)$$

### 轨道部分：

在球坐标系中，两个核互换位置，相当于

$$(r, \theta, \phi) \rightarrow (r, \pi - \theta, \pi + \phi)$$

### 球谐函数具有性质：

$$Y_{Jm}(\pi - \theta, \phi + \pi) = (-1)^J Y_{Jm}(\theta, \phi)$$

此性质相当于说：当 $J$ 为偶数时，轨道波函数关于两个原子核交换是对称的；当 $J$ 为奇数时，轨道波函数关于两个原子核交换是反对称的。

## 了解一下：同核双原子分子转动的描写

$$\Psi_{\text{总}}(1,2) = \psi_{\text{轨道}}(1,2) \chi_{\text{核自旋}}(1,2)$$

### 再看核自旋部分：以氢分子为例

氢原子核只有一个质子，质子是费米子，自旋量子数 $s=1/2$ ，与电子相同，它的自旋波函数也可以用电子的自旋波函数表示。

具有粒子交换对称性的两个质子的自旋波函数：

反对称：  $\chi_1 = [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] / \sqrt{2}$

对称的有三个：  $\chi_2 = [\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)] / \sqrt{2}$

$$\chi_3 = \alpha(1)\alpha(2) \quad \chi_4 = \beta(1)\beta(2)$$

核自旋**对称**的氢分子称为**正氢**，**反对称**的为**仲氢**。



## 了解一下：同核双原子分子转动的描写

描写氢分子转动的完全波函数必须是反对称的。

$$\Psi_{\text{总}}(1, 2) = Y_{Jm}(\theta, \phi) \chi_{\text{核自旋}}(1, 2)$$

1 对于**仲氢**， $\chi_{\text{核自旋}}$ 是反对称的，则轨道波函数 $Y_{Jm}$ 必须是对称的，**角量子数 $J$ 只能取非负偶数**：

$$\Psi_{\text{仲氢转动}}(1, 2) = Y_{Jm}(\theta, \phi) [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] / \sqrt{2}$$

2 对于**正氢**， $\chi_{\text{核自旋}}$ 是对称的（**自旋三重简并**），轨道波函数 $Y_{Jm}$ 是反对称的，**角量子数 $J$ 只能取正奇数**：

$$\Psi_{\text{正氢转动1}}(1, 2) = Y_{Jm}(\theta, \phi) [\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)] / \sqrt{2}$$

$$\Psi_{\text{正氢转动2}}(1, 2) = Y_{Jm}(\theta, \phi) \alpha(1)\alpha(2)$$

$$\Psi_{\text{正氢转动3}}(1, 2) = Y_{Jm}(\theta, \phi) \beta(1)\beta(2)$$

## 了解一下：同核双原子分子的转动子配分函数和对称数

正、仲氢只是氢分子的两种不同运动状态而已，它们仍然是同一种物质，因此在用统计力学方法计算热力学性质时，只有一个转动子配分函数，但是必须考虑全同性效应，计及核自旋影响。记转动-核自旋联合子配分函数为 $q_{r-n}$ ，自旋简并度记为 $g_{n,J}$ ：

$$\begin{aligned} q_{r-n} &= \sum_{J=0}^{+\infty} g_{n,J} (2J+1) e^{-J(J+1)\Theta_r/T}; & g_{n,J} &= \begin{cases} 1; & J \text{ 为偶数} \\ 3; & J \text{ 为奇数} \end{cases} \\ &= \sum_{J=0,2,4,\dots} (2J+1) e^{-J(J+1)\Theta_r/T} + \sum_{J=1,3,5,\dots} 3(2J+1) e^{-J(J+1)\Theta_r/T} \\ &= q_{r,\text{偶数}} + 3q_{r,\text{奇数}} \end{aligned}$$

比较：异核双原子分子AB的转动-核自旋子配分函数

$$q_{r-n} = q_n q_r = g_n \sum_{J=0}^{+\infty} (2J+1) e^{-J(J+1)\Theta_r/T}; \quad g_n = (2s_A + 1)(2s_B + 1)$$

## 了解一下：同核双原子分子的转动子配分函数和对称数

$$q_{r-n} = q_{r, \text{偶数}} + 3q_{r, \text{奇数}}$$

$$q_{r, \text{偶数}} = \sum_{J=0,2,4,\dots} (2J+1)e^{-J(J+1)\Theta_r/T} \stackrel{J=2n}{=} \sum_{n=0}^{+\infty} (4n+1)e^{-2n(2n+1)\Theta_r/T}$$

$$T \gg \Theta_r \text{ 时, } q_{r, \text{偶数}} \approx \int_0^{+\infty} (4n+1)e^{-2n(2n+1)\Theta_r/T} dn = \frac{T}{2\Theta_r}$$

同理得：

$$q_{r, \text{奇数}} = \sum_{n=1}^{+\infty} (4n-1)e^{-2n(2n-1)\Theta_r/T}; \quad T \gg \Theta_r \text{ 时, } q_{r, \text{奇数}} \approx \frac{T}{2\Theta_r}$$

仍将 $q_{r-n}$ 写为异核形式 $q_{r-n} = q_r q_n = q_r (2s+1)^2$ ，则

$$q_r = \frac{q_{r-n}}{(2s+1)^2} = \frac{q_{r, \text{偶数}} + 3q_{r, \text{奇数}}}{4} \stackrel{T \gg \Theta_r}{\approx} \frac{T}{2\Theta_r}$$

高温下对称数  
自动出现！

比较：异核双原子分子的转动子配分函数  $q_r \xrightarrow{T \gg \Theta_r} T/\Theta_r$

了解一下：正氢和仲氢的数量比

$$q_{r-n} = q_{r, \text{偶数}} + 3q_{r, \text{奇数}}$$

子配分函数的偶数部分代表仲氢，奇数部分代表正氢，  
则两者数量为：

$$\frac{N_{\text{仲氢}}}{N} = \frac{q_{r, \text{偶数}}}{q_{r-n}}, \quad \frac{N_{\text{正氢}}}{N} = \frac{3q_{r, \text{奇数}}}{q_{r-n}}$$

则处于平衡时，正、仲氢之间数量比为：

$$\frac{N_{\text{正氢}}}{N_{\text{仲氢}}} = \frac{3q_{r, \text{奇数}}}{q_{r, \text{偶数}}} = \frac{3 \sum_{n=1}^{\infty} (4n-1) e^{-2n(2n-1)\Theta_r/T}}{\sum_{n=0}^{\infty} (4n+1) e^{-2n(2n+1)\Theta_r/T}}$$

极端温度下，由上式可求得两者数量比为：

$$\frac{N_{\text{正氢}}}{N_{\text{仲氢}}} \approx \begin{cases} 3; & T \gg \Theta_r \\ 0; & T \ll \Theta_r \end{cases} \quad \text{低温下应该是仲氢占绝对多数!}$$

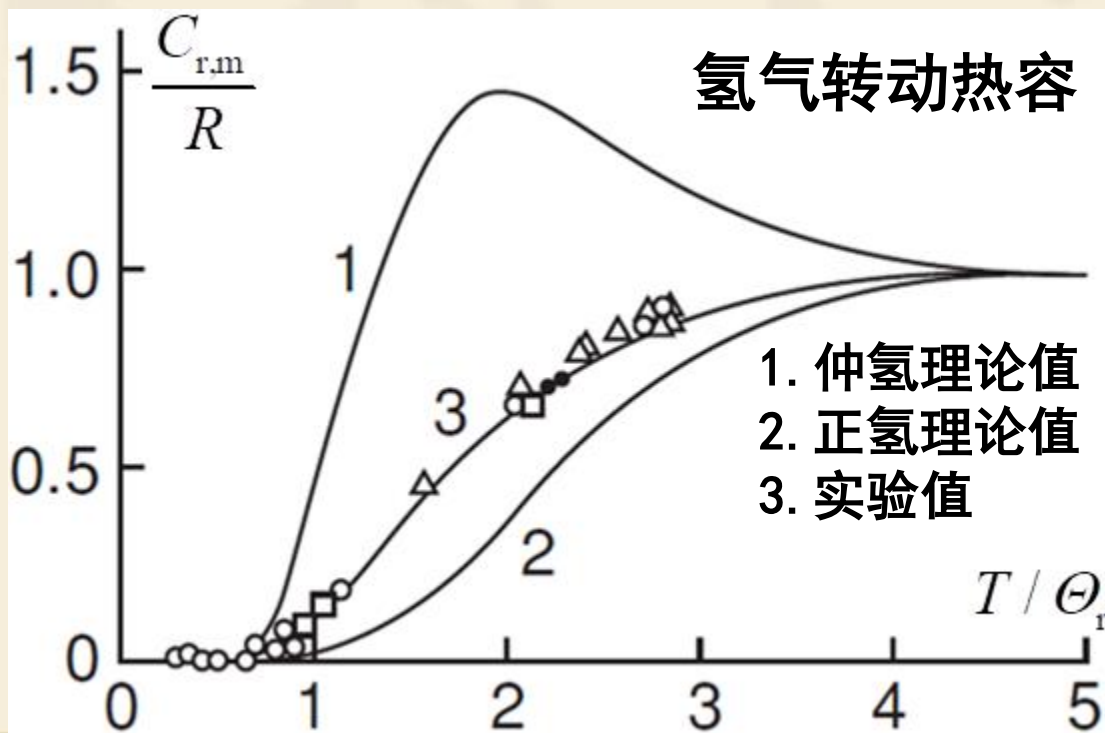


## 了解一下：氢分子的转动热容

由于正、仲氢互相转化的影响，转动热容不等于正氢热容和仲氢热容之和：

$$C_{r,m} \neq (N_{\text{正氢}} C_{r,\text{正氢}} + N_{\text{仲氢}} C_{r,\text{仲氢}}) / N$$

但是低温下，正、仲氢的转化非常慢，慢到几乎观测不到，两者数量比仍和高温时相同——**等于3**。



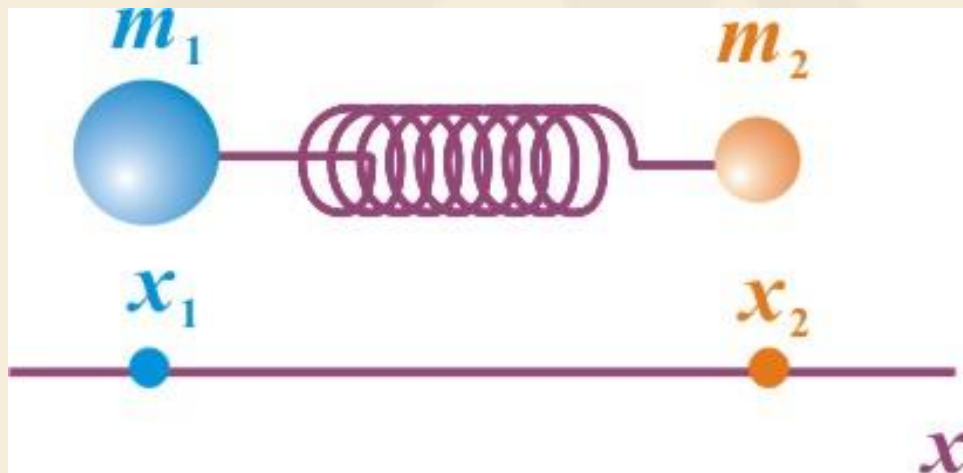
低温下，转化极慢，无需考虑转化对热容的影响，热容可看作正、仲氢热容的简单加和：

$$C_{r,m} = \frac{3}{4} C_{r,\text{正氢}} + \frac{1}{4} C_{r,\text{仲氢}}$$

### 3.5.3 双原子分子的振动光谱

#### 1 简谐振子模型

近似将分子看作由一根轻质弹簧连接的两个质点，构成简谐振子。不考虑转动。

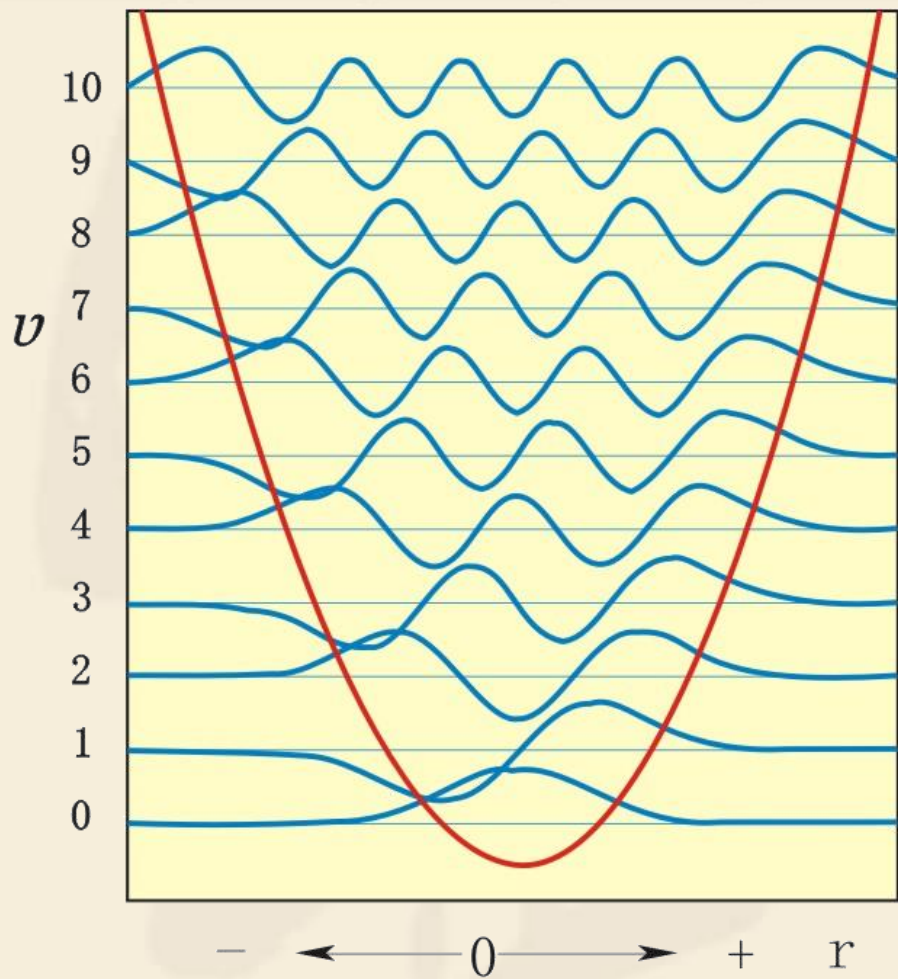


薛定谔方程：
$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2\psi}{dr^2} + \frac{1}{2}kr^2\psi = E\psi \quad r = x_2 - x_1$$

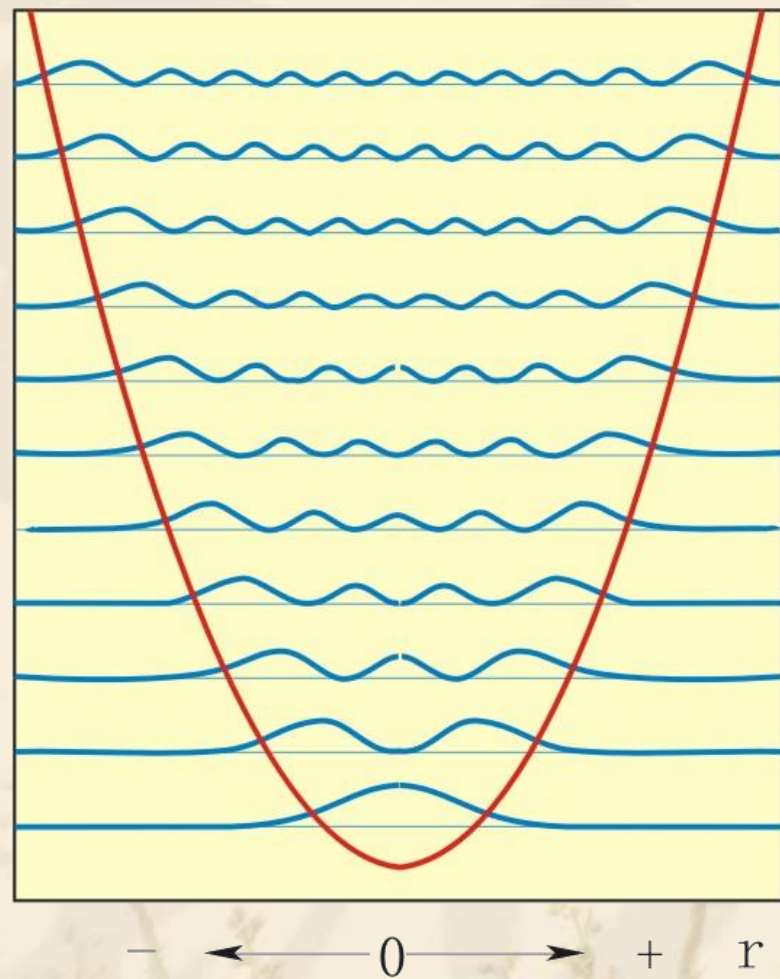
振动能级：
$$E_v = h\nu(v + \frac{1}{2}); \quad v = 0, 1, 2, \dots$$

能量本征态：
$$\psi_v(r) = N_v \exp\left(-\frac{m\omega}{2\hbar}r^2\right) H_v\left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}r\right)$$

$N_v$ 是归一化常数， $H_v(z)$ 是 $v$ 阶厄米多项式



谐振子的波函数  $\psi_v$



谐振子的概率密度  $\psi_v^2$

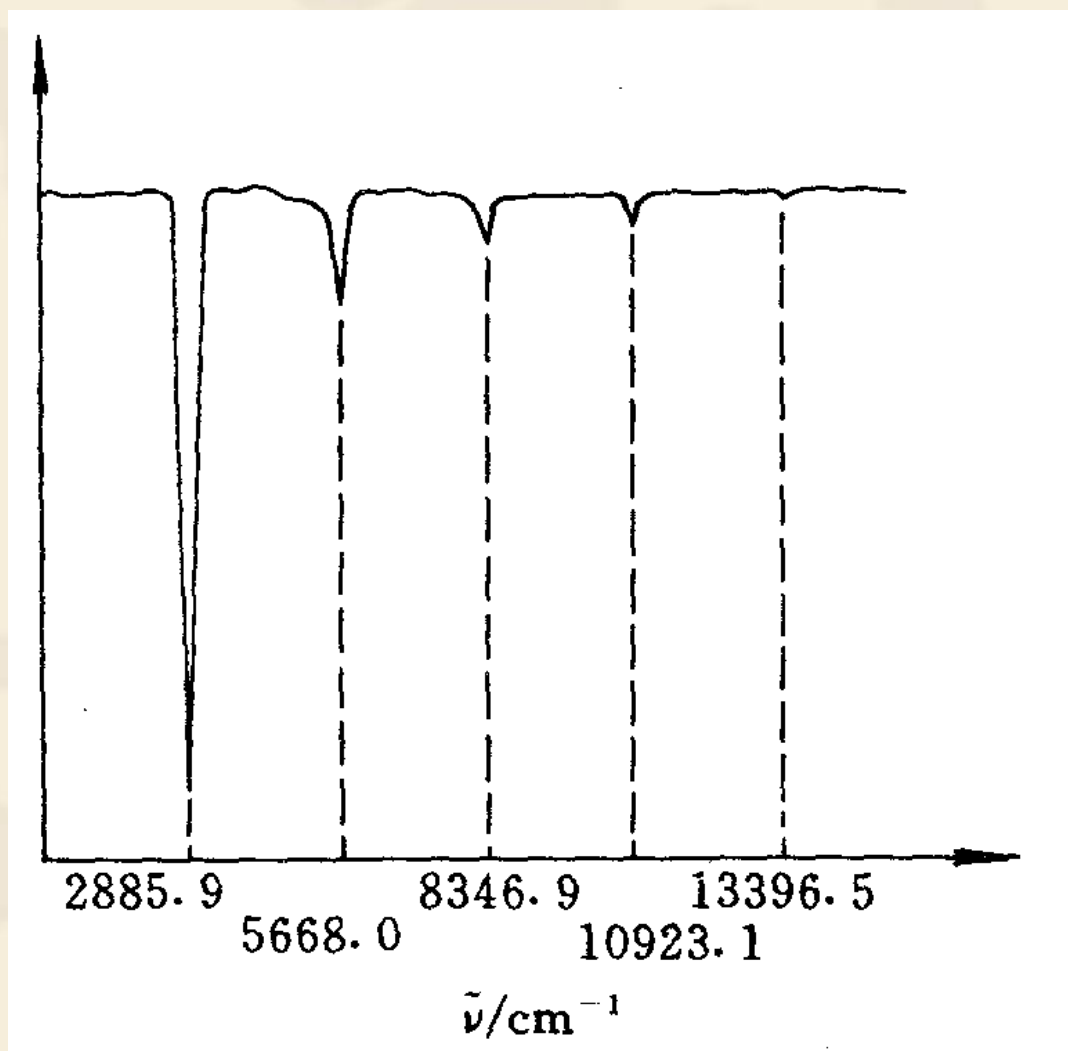


## 谐振子模型

选律: 极性分子

$$\Delta v = \pm 1$$

简谐振子模型下,  
双原子分子的红外光谱只有一条谱线, 波数即为谐振子的经典振动波数。与实验近似相符。



HCl的红外光谱



弹性系数（力常数） $k$ 与经典频率的关系：

牛顿第二定律： $\mu \ddot{r} = -kr$

这个微分方程的通解是：

$$r(t) = C_1 \exp(it\sqrt{k/\mu}) + C_2 \exp(-it\sqrt{k/\mu})$$

$$\text{或 } r(t) = A \cos(t\sqrt{k/\mu}) + B \sin(t\sqrt{k/\mu})$$

周期： $T = 2\pi\sqrt{\mu/k}$

经典频率： $\nu = T^{-1} = \sqrt{k/\mu} / 2\pi \rightarrow k = 4\pi^2 \mu \nu^2$

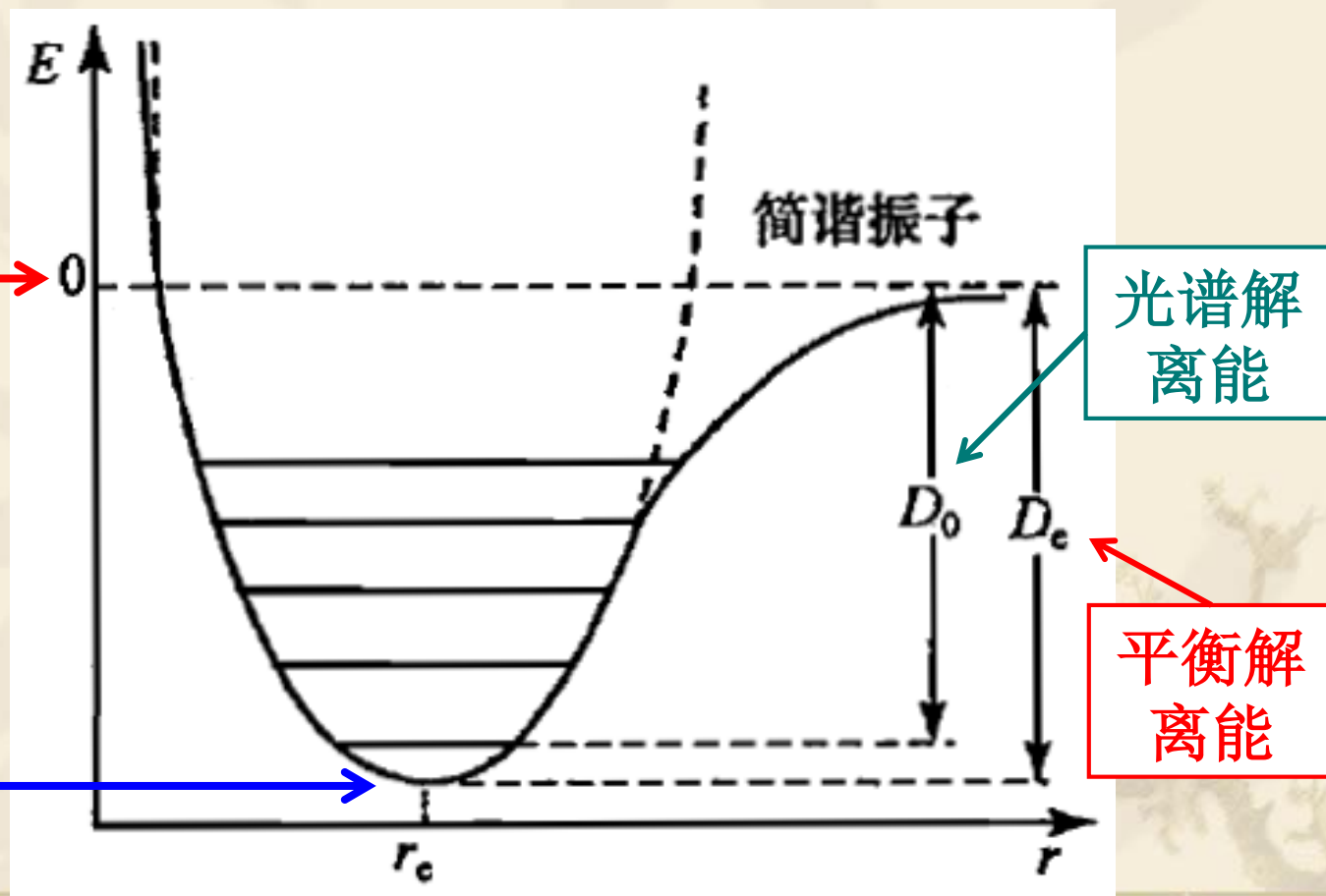
圆频率： $\omega = 2\pi\nu = \sqrt{k/\mu} \rightarrow k = \mu\omega^2$

## 2 非谐振子模型

原子间的化学键不可能和弹簧一样，用Morse势能函数做修正： $V(r) = V(r_e) + D_e \{1 - \exp[-\beta(r - r_e)]\}^2$

能量基准点的这种取法相当于令：  
 $V(r_e) = -D_e$

实际上能量基准点取为  
 $V(r_e) = 0$   
这样求得的能级为正。



使用Morse势能函数的薛定谔方程:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2\psi}{dr^2} + D_e \{1 - \exp[-\beta(r - r_e)]\}^2 \psi = E\psi$$

此薛定谔方程有精确解，解得能级公式为:

$$E_v = \hbar \nu_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - \frac{h^2 \nu_e^2}{4D_e} \left(v + \frac{1}{2}\right)^2; \quad v = 0, 1, \dots, \left[ \frac{2D_e}{h\nu_e} - \frac{1}{2} \right]$$

经典频率 中括号表示取整

当  $v > \left[ \frac{2D_e}{h\nu_e} - \frac{1}{2} \right]$  时，方程解不是束缚态，能量大于  $D_e$   
波函数不能归一化

记  $\frac{h\nu_e}{4D_e} = x$ ，称为**非谐性常数**，能级公式简写为:

$$E_v = h\nu_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - x h\nu_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2; \quad v = 0, 1, \dots, \left[ (2x)^{-1} - \frac{1}{2} \right]$$

## 从能级公式推导非谐性常数与平衡解离能关系

$$E_v = h\nu_e(v + \frac{1}{2}) - xh\nu_e(v + \frac{1}{2})^2; \quad v = 0, 1, 2, \dots, \left[(2x)^{-1} - \frac{1}{2}\right]$$

不考虑 $v$ 的取值范围，把 $v$ 看作连续变化的实数，则能级公式是一开口朝下的抛物线，振动能 $E$ 有一极大值，我们认为当 $E$ 达到极大时，分子将解离，此后能级公式不再适用，振动能极大值对应平衡解离能。

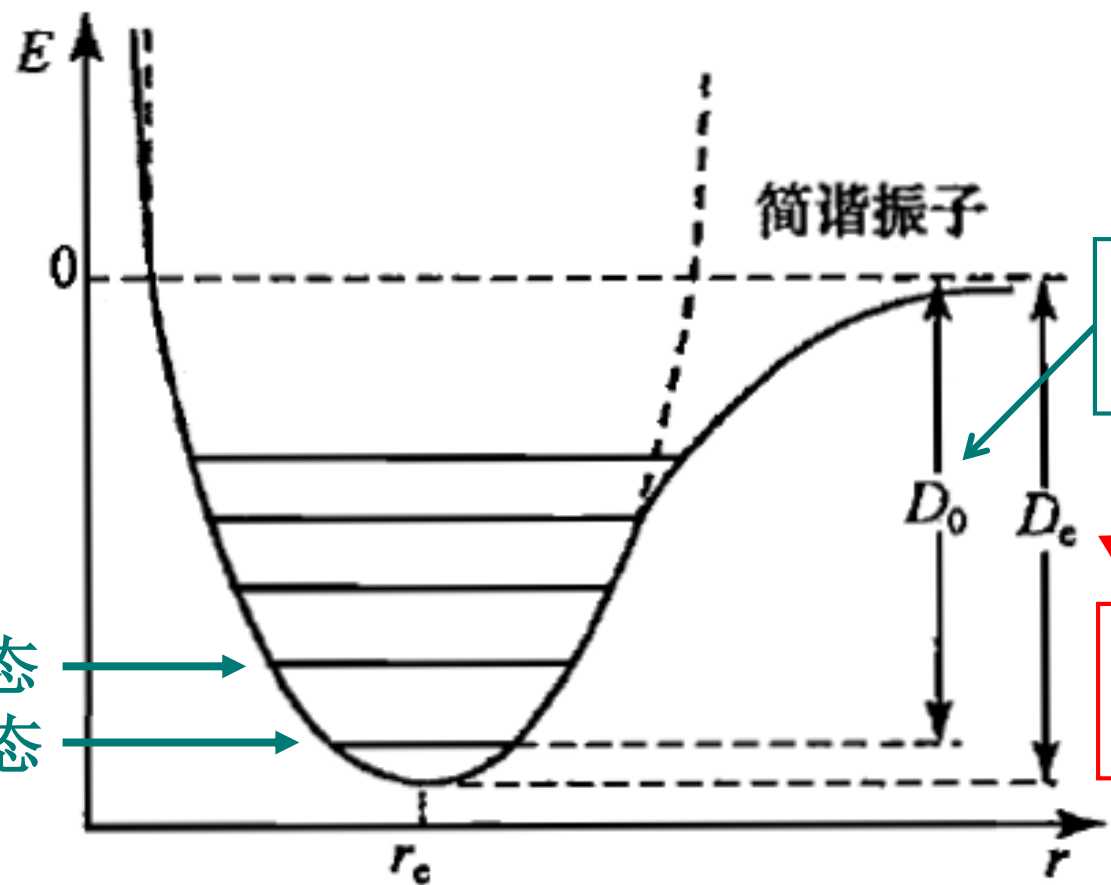
将 $v$ 看作 $E$ 的实数变量，
$$\frac{\partial E_v}{\partial v} = 0 \rightarrow v^* = \frac{1}{2x} - \frac{1}{2}$$

$$D_e = E_{v^*} = h\nu_e\left(v^* + \frac{1}{2}\right) - xh\nu_e\left(v^* + \frac{1}{2}\right)^2 = \frac{h\nu_e}{4x}$$

$v$ 的取值范围是不超过 $v^*$ 的非负整数， $v = 0, 1, 2, \dots, [v^*]$



第一激发态  
基态



光谱解  
离能

平衡解  
离能

平衡解离能

$$D_e = \frac{h\nu_e}{4x}$$

平衡解离能与光谱解离能  
之间差一个振动零点能。

光谱解离能

$$D_0 = D_e - \underline{E_0} = D_e - \frac{h\nu_e}{2} + \frac{h\nu_e x}{4} \quad x \ll 1 \approx D_e - \frac{h\nu_e}{2}$$

振动基态

## 微扰法解薛定谔方程

将Morse势能函数关于平衡点Taylor展开至三阶项:

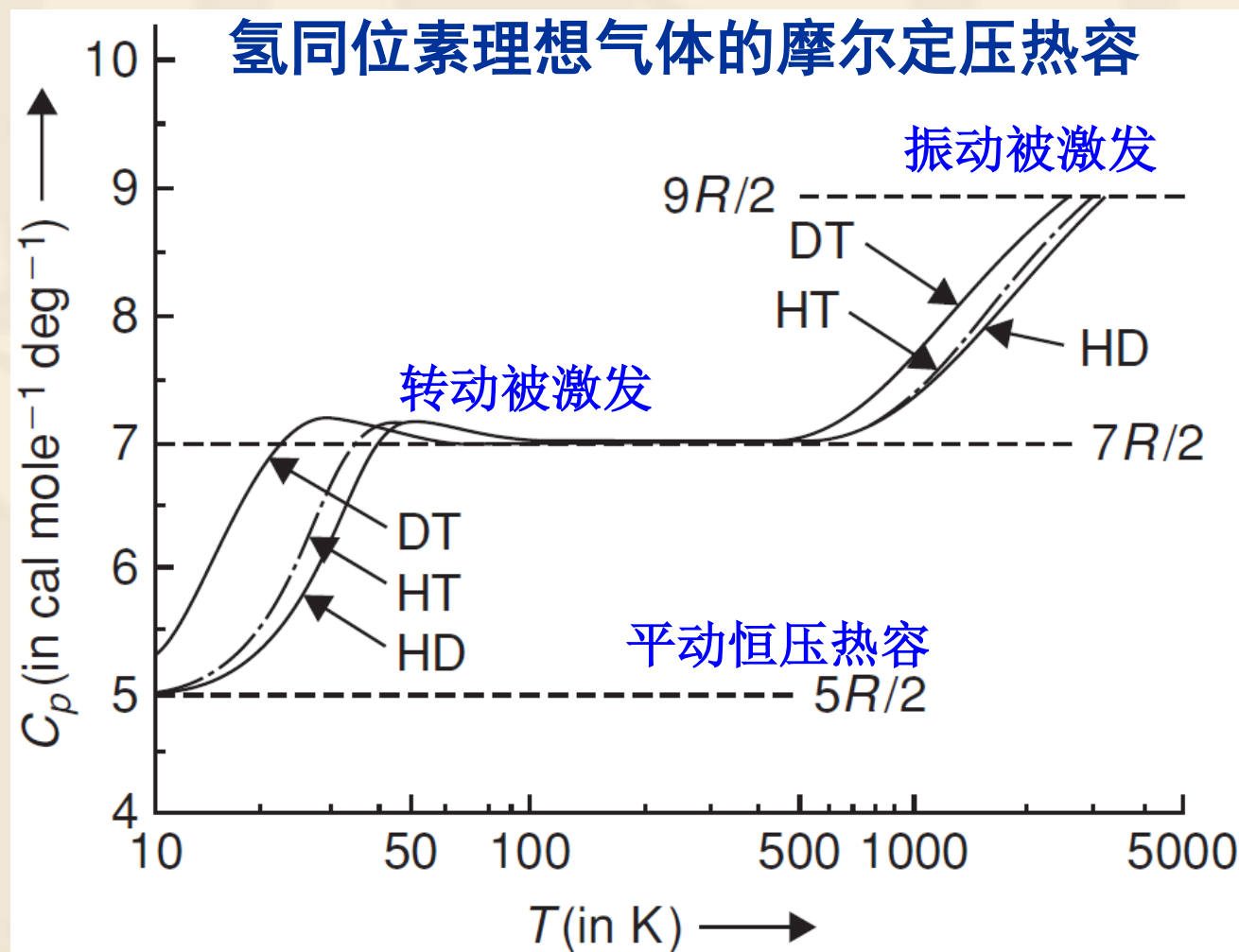
$$V(r) = D_e \{1 - \exp[-\beta(r - r_e)]\}^2$$
$$\approx \underbrace{k(r - r_e)^2 / 2}_{\text{简谐振动}} + \underbrace{k'(r - r_e)^3}_{\text{非谐性修正}} \quad \begin{aligned} k &= 2D_e\beta^2 \\ k' &= -D_e\beta^3 \end{aligned}$$

将三阶项看作是对简谐振动的小量修正，用微扰法近似求解薛定谔方程，得到的能级公式碰巧与精确解完全相同：

$$E_v = h\nu_e(v + \frac{1}{2}) - xh\nu_e(v + \frac{1}{2})^2; \quad v = 0, 1, 2, \dots, \left[ (2x)^{-1} - \frac{1}{2} \right]$$

振动光谱的选律： (1) 偶极矩有变化的振动；  
(2)  $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots$

室温下大多数分子处于  $v=0$  的能级，因而其振动光谱对应于从  $v=0$  到  $v=1, 2, 3, \dots$  的跃迁。



振动光谱对应于从 $v=0$ 到 $v=1, 2, 3, 4, \dots$ 的跃迁:

$$\tilde{\nu} = \frac{E_v - E_0}{hc} = [1 - (v + 1)x] v \tilde{\nu}_e$$

这样, 当 $v = 1, 2, 3, 4$ 时, 吸收谱线的波数为:

$$0 \rightarrow 1, \text{ 基本谱带, } \tilde{\nu}_1 = \tilde{\nu}_e (1 - 2x)$$

$$0 \rightarrow 2, \text{ 第一泛音带, } \tilde{\nu}_2 = 2\tilde{\nu}_e (1 - 3x)$$

$$0 \rightarrow 3, \text{ 第二泛音带, } \tilde{\nu}_3 = 3\tilde{\nu}_e (1 - 4x)$$

$$0 \rightarrow 4, \text{ 第三泛音带, } \tilde{\nu}_4 = 4\tilde{\nu}_e (1 - 5x)$$

非谐振子模型得到的振动光谱预言有多条谱线, 且谱线间距随 $v$ 增加而减小, 与实验结果吻合。



谐振子经典振动波数  $\tilde{\nu}_e$  和非谐性常数  $x$  可由实验求得  
例：已知  $\text{H}^{35}\text{Cl}$  的五条振动谱线的波数是 2885.9，  
5668.0，8346.9，10923.1 和 13396.5  $\text{cm}^{-1}$ ，（1）计算  
 $\text{H}^{35}\text{Cl}$  的非谐性常数和力常数。（2）计算  $\text{H}^{37}\text{Cl}$  的谐振  
子经典振动波数。

解：（1）  $\tilde{\nu}_1 = \tilde{\nu}_e (1 - 2x) = 2885.9 \text{cm}^{-1}$   
 $\tilde{\nu}_2 = 2\tilde{\nu}_e (1 - 3x) = 5668.0 \text{cm}^{-1}$   
 $\tilde{\nu}_e = 2989.7 \text{cm}^{-1}$   
 $x = 0.0174$

$$\nu_e = c\tilde{\nu}_e = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$k = 4\pi^2 c^2 \tilde{\nu}_e^2 \mu = 516.3 \text{N} \cdot \text{m}^{-1}$$

例：已知 $\text{H}^{35}\text{Cl}$ 的五条振动谱线的波数是2885.9， 5668.0， 8346.9， 10923.1和13396.5 $\text{cm}^{-1}$ ，（1）计算 $\text{H}^{35}\text{Cl}$ 的非谐性常数和力常数。（2）计算 $\text{H}^{37}\text{Cl}$ 的谐振子经典振动波数。

解：（2）由于力常数主要与电子云分布及核电荷的多少有关，与核的质量无关，可以近似认为 $\text{H}^{35}\text{Cl}$ 与 $\text{H}^{37}\text{Cl}$ 具有相同的 $k$

$$\nu_e = c\tilde{\nu}_e = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \frac{\tilde{\nu}_{e2}}{\tilde{\nu}_{e1}} = \sqrt{\frac{\mu_1}{\mu_2}}$$

$$\mu_1 = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} = \left( \frac{1.0079 \times 34.9689}{1.0079 + 34.9689} \right) \times \frac{10^{-3}}{6.02214 \times 10^{23}} \text{ kg} = 1.6268 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

$$\mu_2 = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} = \left( \frac{1.0079 \times 36.9659}{1.0079 + 36.9659} \right) \times \frac{10^{-3}}{6.02214 \times 10^{23}} \text{ kg} = 1.6292 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

例：已知 $\text{H}^{35}\text{Cl}$ 的五条振动谱线的波数是2885.9， 5668.0， 8346.9， 10923.1和13396.5 $\text{cm}^{-1}$ ，（1）计算 $\text{H}^{35}\text{Cl}$ 的非谐性常数和力常数。（2）计算 $\text{H}^{37}\text{Cl}$ 的谐振子经典振动波数。

解：（2）
$$\tilde{\nu}_{e2} = \sqrt{\frac{\mu_1}{\mu_2}} \tilde{\nu}_{e1} = \sqrt{\frac{1.6268}{1.6292}} \times 2989.7 \text{cm}^{-1} = 2987.5 \text{cm}^{-1}$$

$$\Delta \tilde{\nu}_e = 2989.7 \text{cm}^{-1} - 2987.5 \text{cm}^{-1} = 2.2 \text{cm}^{-1} \quad \text{同位素位移}$$

当组成分子的某一原子含有二种同位素时，每一条振动谱线将分裂成两条。事实上很多同位素如 $^{18}\text{O}$ 、 $^{15}\text{N}$ 和 $^{13}\text{C}$ 都是在分子光谱中被发现的。利用测得的同位素位移，可以计算同位素质量。

例：已知 $\text{H}^{35}\text{Cl}$ 的  $\tilde{\nu}_e=2989.7\text{cm}^{-1}$ 与 $x=0.0174$ ，计算 $\text{H}^{35}\text{Cl}$ 的光谱解离能。

解：

$$h\nu_e = 6.626 \times 10^{-34} \times 2.998 \times 10^8 \times 2989.7 \times 10^2 \text{ J} = 5.939 \times 10^{-20} \text{ J}$$

$$D_e = \frac{h\nu_e}{4x} = \frac{5.939 \times 10^{-20}}{4 \times 0.0174} \text{ J} = 8.533 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$D_0 = D_e - \frac{1}{2}h\nu_e + \frac{1}{4}h\nu_e x$$

$$= (8.533 \times 10^{-19} - \frac{1}{2} \times 5.939 \times 10^{-20} + \frac{1}{2} \times 5.939 \times 10^{-20} \times 0.0174) \text{ J}$$

$$= 8.241 \times 10^{-19} \text{ J} = 496.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



### 3 双原子分子的振动-转动光谱

通常情况下,  $\tilde{\nu}_e \gg B$ , 振动加上转动的总能级公式中振动能占主导, 在能级图上显示为一个振动能级分裂为许多个靠得很近的精细能级, 例如:  $\text{H}^{35}\text{Cl}$ , 经典振动波数为  $2989.7\text{cm}^{-1}$ , 而转动常数为  $10.59\text{cm}^{-1}$ 。振动的跃迁必然伴随着转动的跃迁:

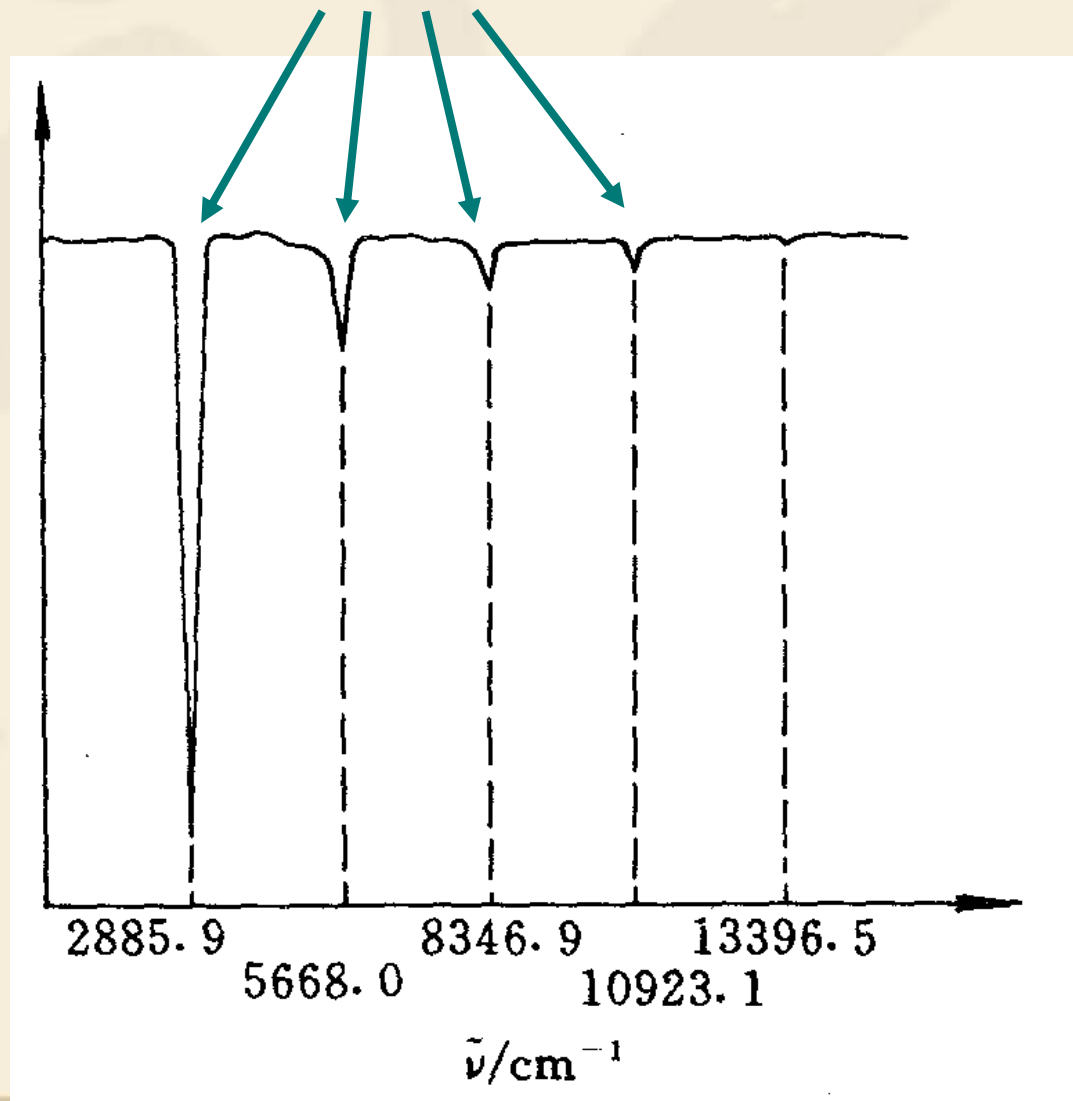
$$E_{v,J} = h\nu_e(v + \frac{1}{2}) - xh\nu_e(v + \frac{1}{2})^2 + BchJ(J + 1)$$

$$0 \rightarrow v: \quad \tilde{\nu} = v\tilde{\nu}_e[1 - (v + 1)x] \pm 2BJ; \quad v, J = 1, 2, \dots$$
$$+: \text{R支}, J - 1 \rightarrow J; \quad -: \text{P支}, J \rightarrow J - 1$$

选律: 极性双原子分子,  $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \dots$  且  $\Delta J = \pm 1$

注: 有些分子, 如  $\text{NO}(\Pi\text{谱项})$ ,  $\Delta J = 0$  也是允许的。

每个峰都有精细结构



P支

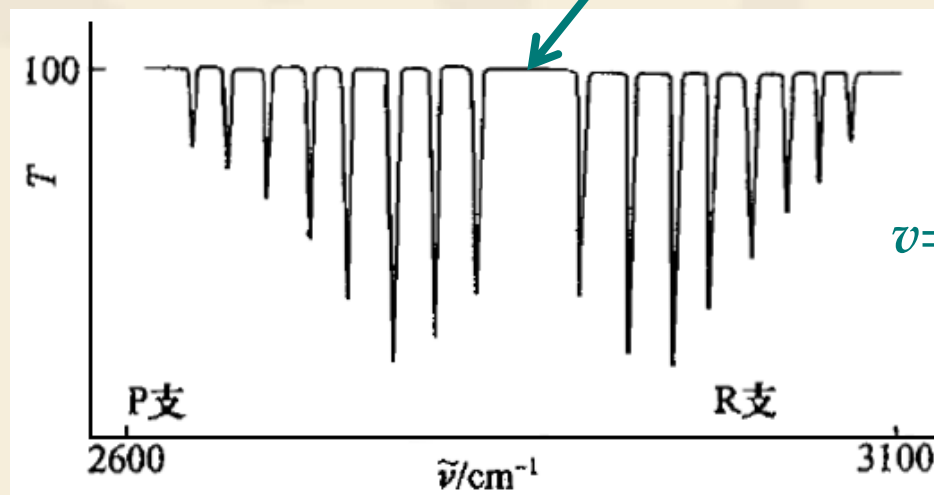
$$(v=0, J=1) \rightarrow (v=v, J=0)$$

$$(v=0, J=2) \rightarrow (v=v, J=1)$$

$$(v=0, J=3) \rightarrow (v=v, J=2)$$

⋮

$\Delta J = 0$  禁阻



## HCl红外光谱精细结构

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_e(1 - 2x) \pm 2BJ; \quad J = 1, 2, \dots$$

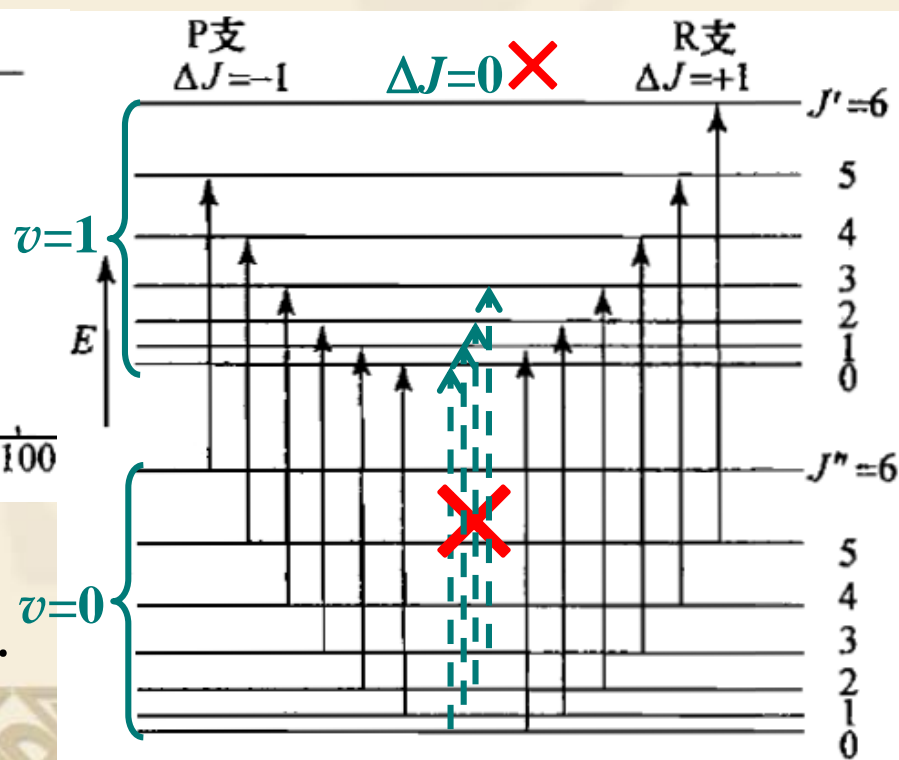
R支

$$(v=0, J=0) \rightarrow (v=v, J=1)$$

$$(v=0, J=1) \rightarrow (v=v, J=2)$$

$$(v=0, J=2) \rightarrow (v=v, J=3)$$

⋮



了解一下！

振转光谱的**P支**和**R支**实际上不是等间距的，这是因为转动常数**B**与核间距有关，振动会影响核间距，所以**B**不是常数，依赖振动量子数**v**，记为**B<sub>v</sub>**：

$$E_{v,J} = h\nu_e(v + \frac{1}{2}) - xh\nu_e(v + \frac{1}{2})^2 + \textcircled{B_v}chJ(J+1)$$

振转光谱基本谱带( $v : 0 \rightarrow 1$ )的**P支**和**R支**分别为：

$$\begin{aligned}\tilde{\nu}_P &= \frac{E_{1,J-1} - E_{0,J}}{hc} = \tilde{\nu}_e(1-2x) + B_1J(J-1) - B_0(J+1)J \\ &= \tilde{\nu}_e(1-2x) - (B_1 + B_0)J + (B_1 - B_0)J^2\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\tilde{\nu}_R &= \frac{E_{1,J} - E_{0,J-1}}{hc} = \tilde{\nu}_e(1-2x) + B_1(J+1)J - B_0J(J-1) \\ &= \tilde{\nu}_e(1-2x) + (B_1 + B_0)J + (B_1 - B_0)J^2\end{aligned}$$

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_e(1-2x) \pm (B_1 + B_0)J + (B_1 - B_0)J^2; \quad J = 1, 2, \dots$$

若忽略振动对转动常数影响，则**B<sub>1</sub>=B<sub>0</sub>=B**。



了解一下！

习题3.22：已知 $\text{H}^{35}\text{Cl}$ 的基本振动吸收带的中心处，有波数分别为：2925.78，2906.25，2865.09和2843.56 $\text{cm}^{-1}$ 的转动谱线。其倍频为5668.0 $\text{cm}^{-1}$ ，请计算：（1）非谐性常数；（2）力常数；（3）键长；（4）平衡解离能。

分析：      2843.56    2865.09                      2906.25    2925.78  
                                P支    R支

若按照公式：                       $\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_e(1 - 2x) \pm 2BJ; \quad J = 1, 2, \dots$

P支两谱线间的间距与R支两谱线间的间距应该相等，都等于 $2B$ ，但是：

$$\tilde{\nu}_{\text{P},1} - \tilde{\nu}_{\text{P},2} = 2865.09 - 2843.56 = 21.53\text{cm}^{-1}$$

$$\tilde{\nu}_{\text{R},2} - \tilde{\nu}_{\text{R},1} = 2925.78 - 2906.25 = 19.53\text{cm}^{-1}$$

若使用公式：                       $\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_e(1 - 2x) \pm (B_1 + B_0)J + (B_1 - B_0)J^2$

$$\begin{cases} \tilde{\nu}_{\text{P},1} - \tilde{\nu}_{\text{P},2} = (B_1 + B_0) - 3(B_1 - B_0) = 21.53\text{cm}^{-1} \\ \tilde{\nu}_{\text{R},2} - \tilde{\nu}_{\text{R},1} = (B_1 + B_0) + 3(B_1 - B_0) = 19.53\text{cm}^{-1} \end{cases}$$

了解一下！

求得：  $B_1 + B_0 = 20.53\text{cm}^{-1}$ ;  $B_1 - B_0 = -0.333\text{cm}^{-1}$

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_e(1 - 2x) \pm 20.53J - 0.333J^2(\text{cm}^{-1})$$

$$\tilde{\nu}_{R,1} + \tilde{\nu}_{P,1} = 2906.25 + 2865.09(\text{cm}^{-1}) = 2\tilde{\nu}_e(1 - 2x) - 0.666(\text{cm}^{-1})$$

$$\therefore \tilde{\nu}_e(1 - 2x) = 2886.00\text{cm}^{-1}$$

由已知条件：倍频为 $5668.0\text{cm}^{-1}$ ，联列方程并求解：

$$\begin{cases} \tilde{\nu}_e(1 - 2x) = 2886.0\text{cm}^{-1} \\ 2\tilde{\nu}_e(1 - 3x) = 5668.0\text{cm}^{-1} \end{cases} \rightarrow \begin{cases} \tilde{\nu}_e = 2990.0\text{cm}^{-1} \\ x = 0.0174 \end{cases}$$

由书本中的公式得到的结果是：

$$\begin{cases} \tilde{\nu}_e = 2989.01\text{cm}^{-1} \\ x = 0.0173 \end{cases}$$

对于计算经典波数和非谐性常数来说，两种方法得到的结果差别很小，可以忽略振动对转动常数的影响。

了解一下！

$$k = 4\pi^2 \mu c^2 \tilde{\nu}_e^2 \quad D_e = \frac{hc\tilde{\nu}_e}{4x} \quad r = \sqrt{\frac{h}{8\pi^2 c \mu B}}$$

力常数和平衡解离能只依赖经典波数和非谐性常数，所以两种方法得到的结果差别也很小。核间距依赖转动常数 $B$ ，若考虑振动对转动常数的影响，再考虑到常温下分子处于振动基态，计算核间距时应使用 $B_0$ 。前面已求得：

$$\begin{cases} B_1 + B_0 = 20.53\text{cm}^{-1} \\ B_1 - B_0 = -0.333\text{cm}^{-1} \end{cases} \rightarrow 2B_0 = 20.86\text{cm}^{-1} \rightarrow r = 128.9\text{pm}$$

而按照课本中的公式， $\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_e(1 - 2x) \pm 2BJ$ ； $J = 1, 2, \dots$ ，**无法求得唯一的转动常数**，若用P支的两根谱线计算得 $2B=21.53\text{cm}^{-1}$ ，若用R支的两根谱线计算得 $2B=19.53\text{cm}^{-1}$ ，计算出的键长相差5%左右，考虑到分子总在振动，不可能有精确的键长，这个差别其实并不重要。如果取两者平均 $2B=20.53\text{cm}^{-1}$ ，得到的键长与用 $2B_0$ 计算的相差1%。



了解一下！

## 4 多原子分子的振动光谱

**分子运动自由度**(确定该分子中所有原子的位置而需要的独立坐标数。)

单原子分子

3个平动

0个转动

0个振动

双原子分子

3个平动

2个转动

1个振动

**刚性**多原子分子

3个平动

3(2)个转动

$3n-6(3n-5)$ 个振动

括号指线型分子

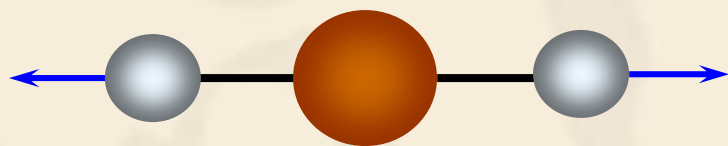
振动模式的获得：由力学原理可将分子的任意振动方式转化为等价的一组互相独立的简谐振动，即简正振动，可分为两类：伸缩振动和弯曲振动。



了解一下！

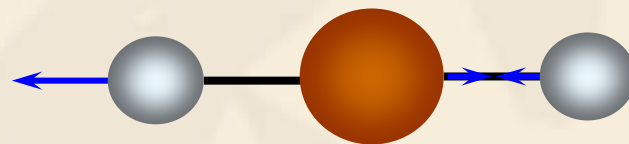
## CO<sub>2</sub>的振动自由度

$$3 \times 3 - 3 - 2 = 4$$



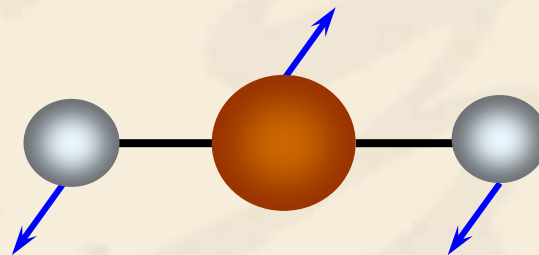
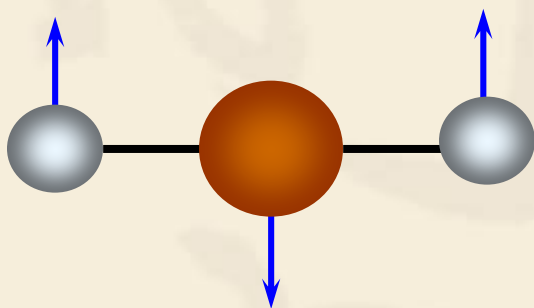
对称伸缩

无红外活性,  $1383\text{cm}^{-1}$



不对称伸缩

$2349\text{cm}^{-1}$



两种弯曲振动相同但振动面互相垂直  
具有相同波数 $667\text{cm}^{-1}$

CO<sub>2</sub>的简正振动中，伸缩振动和弯曲振动并没有组合在一起，多数情况下，两者是组合在一起的。

了解一下！

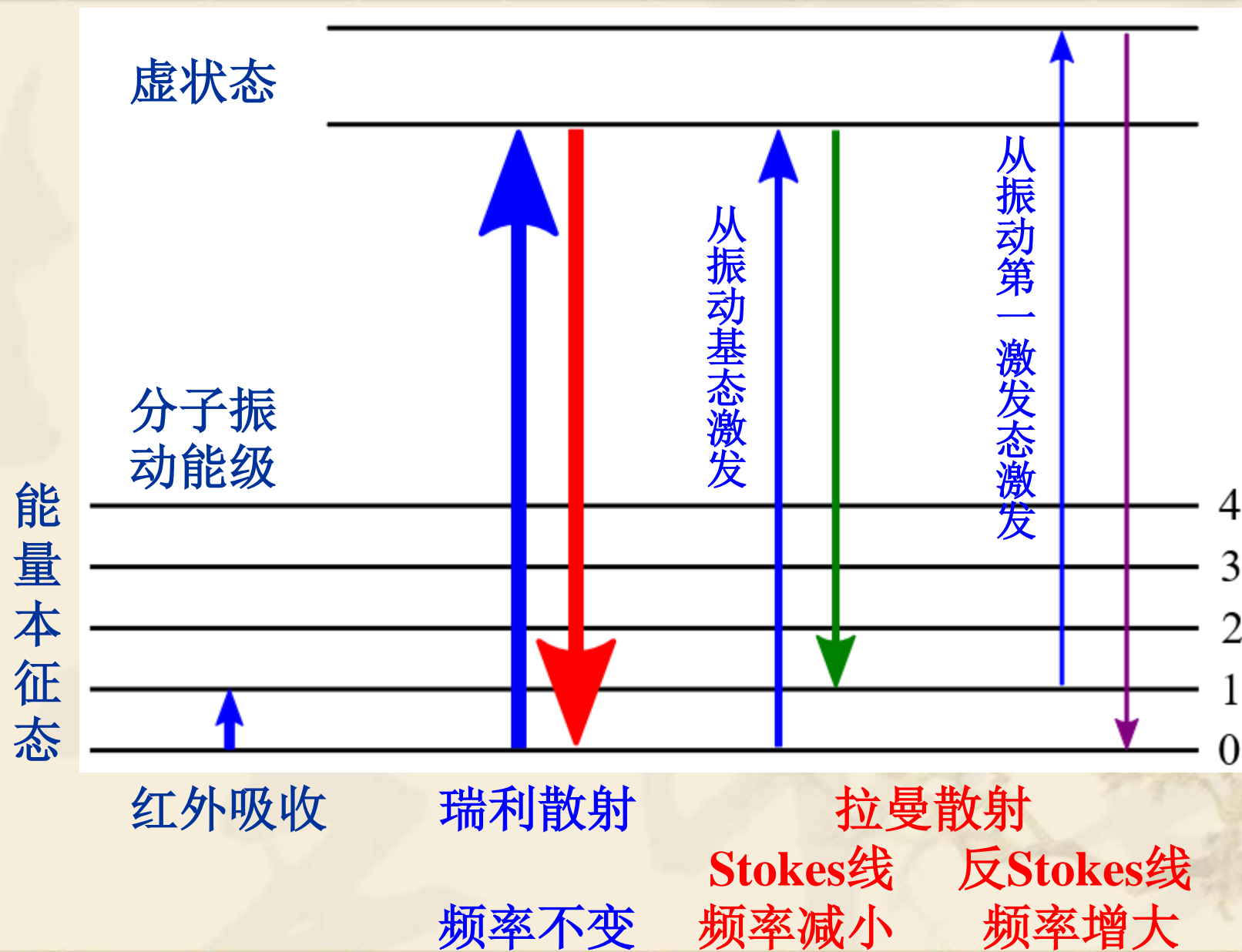
### 3.5.4 Raman光谱

入射光与分子碰撞，使光散开，如果碰撞时光子与分子之间有能量交换（非弹性碰撞），那么就称为**拉曼(Raman)散射**，如果是弹性碰撞就称为**瑞利(Rayleigh)散射**。散射过程的特点：

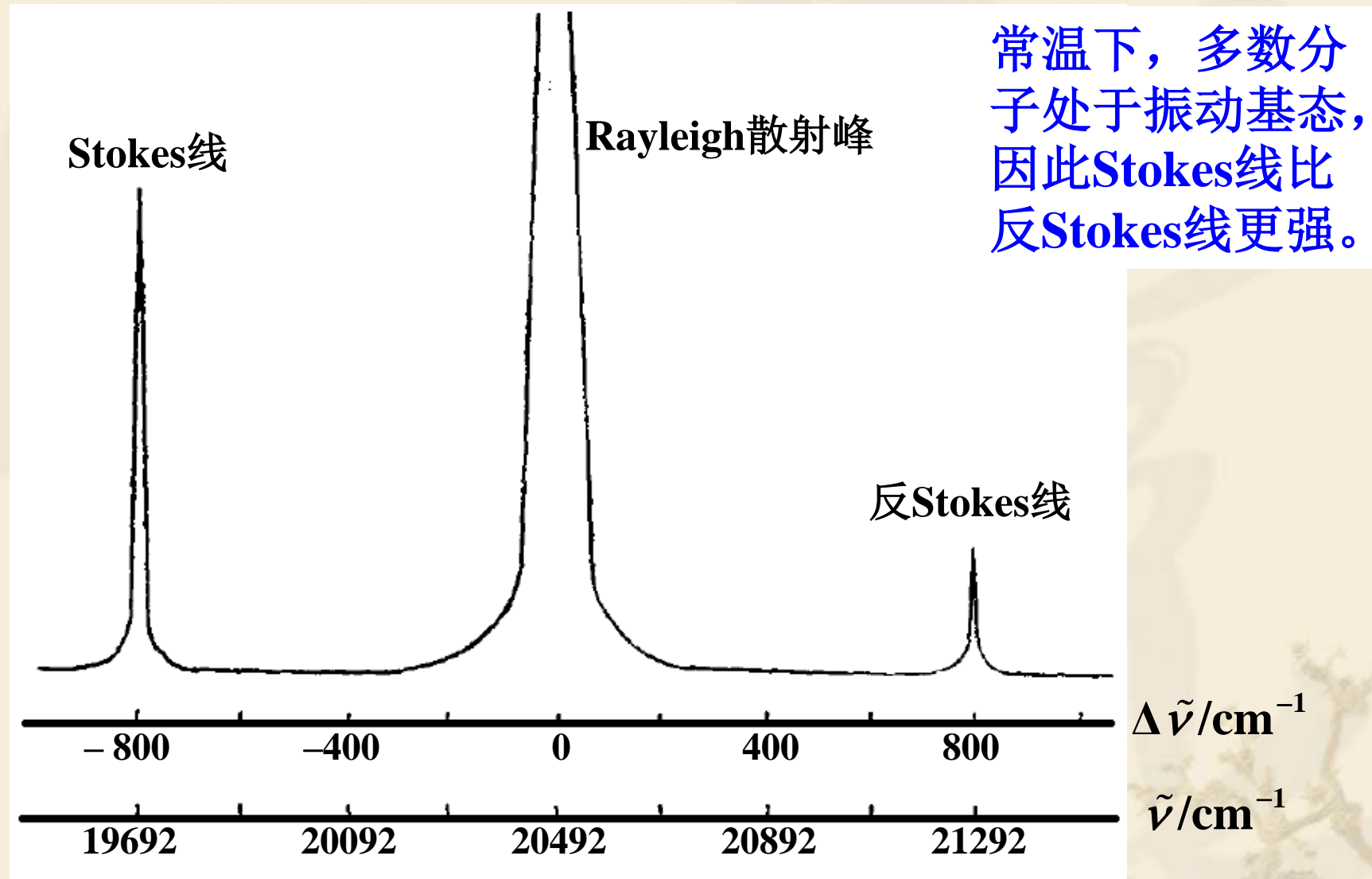
1. 碰撞时，分子将与光子结合，进入一种虚状态，虚状态不是分子的能量本征态，寿命极短，不能用实验探测到。
2. 分子和光子在虚状态极其短暂地停留，光子随即又发射出来，其中弹性散射（瑞利）占多数。

因此，描述散射时，不说分子吸收或发射光子，只说两者发生了弹性或非弹性碰撞。

了解一下!



了解一下！



入射光为波长 $\lambda = 488\text{nm}$ 的氩离子激光

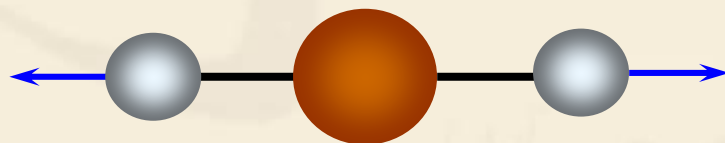


了解一下！

从频率的改变可以获取分子结构的信息，主要是振动-转动能级的信息，它和红外光谱互为补充：

$$\Delta E_{\text{振动}} = hc\tilde{\nu}_e = hc|\tilde{\nu}_{\text{出射}} - \tilde{\nu}_{\text{入射}}|$$

比如CO<sub>2</sub>的对称伸缩振动没有红外活性，不能用红外光谱探测其振动特征，但可用Raman光谱测定。



对称伸缩，无红外活性，1383cm<sup>-1</sup>

分子的振动和转动都可能产生Raman光谱，分别称为：振动Raman光谱和转动Raman光谱。Raman光谱的选律和分子的极化率有关。

了解一下！

极化是分子的正电中心（由原子核位置决定）和负电中心（由电子云形状决定）受外部电场的影响而从原来的平衡位置发生偏移——分子变形。极化率用来度量这种变形能力，它是2阶张量（见4.4节），而矢量是1阶张量，易见极化率是有方向的。

**Raman光谱选律：**分子运动时，极化率改变。

对于转动Raman光谱，分子的运动方式是纯转动，转动只是使分子方向改变，则仅当分子的极化率各向异性时，转动才能改变极化率张量，因此，

**转动Raman光谱选律：**分子有各向异性的极化率。球对称陀螺分子（甲烷、六氟化硫等）的极化率是各向同性的，此时张量等同于标量。

了解一下！

## 3.5.5 分子的电子光谱

电子在不同轨道间的跃迁，实际观察到的是兼有振动和转动的谱带。

不同能级下，平衡核间距不同，因电子跃迁极快，跃迁瞬间核间距来不及改变而维持原样。

**Franck-Condon原理：**

振动能级间的跃迁强度最高的谱线发生在相同核间距对应的振动态间。

$E$

