分子光谱

Du Jiajie

双原子分子转动光谱

分子的折合质量

设双原子分子AB距离质心的距离和质量分别为r_1, r_2, m_1, m_2，于是

$$
\begin{gathered}
\text{质心：} m_1 r_1 = m_2 r_2 \\
r_1 + r_2 = r \implies r_1 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} r \;\; r_2 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} r \\
\text{转动惯量：} I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2 = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} r^2
\end{gathered}
$$

记折合质量

$$
\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}
$$

刚性转子的Schrödinger方程

对于刚性转子，其Hamilton算符为

$$
\hat{H} = -\frac{1}{2I} \hat{M}^2
$$

转子没有势能，于是Schrödinger方程为

$$
-\frac{\hat{M}^2}{2I} \psi = E\psi
$$

解得转子能量为

$$
E_J = \frac{J(J+1)}{2I} \hbar^2
$$

转动光谱

极性分子有转动光谱，**跃迁选律**为

$$
\Delta J = \pm 1
$$

相邻跃迁的能量差

$$
\begin{aligned}
\Delta E = E_{J+1} - E_J &= \frac{\hbar^2}{2I}[(J+2)(J+1) - (J+1)J] \\
&= \frac{h^2}{8\pi^2 I} \cdot 2(J+1)
\end{aligned}
$$

于是

$$
\Delta E = hc\widetilde{\nu} = \frac{h^2}{8\pi^2 I} \cdot 2(J+1)
$$

波数为

$$
\widetilde{\nu} = 2 \cdot \frac{h}{8\pi^2 Ic}(J+1)
$$

定义**转动常数**

$$
B = \frac{h}{8\pi^2 Ic}
$$

波数为

$$
\widetilde{\nu} = 2B(J+1)
$$

转动光谱相邻两峰之间间距为$2B$。

由转动光谱计算键长

1. 根据转动光谱相邻峰的间距，其间距的一半为转动常数 B 。
2. 根据 $B = h/(8\pi^2 Ic)$ 计算出转动惯量 I 。
3. 由分子的分子式计算出折合质量 μ 。
4. 利用转动惯量 $I = \mu r^2$ 计算出平衡核间距 r 。

双原子分子的振动光谱

简谐振子模型

势能$V = 1/2kr^2 = \frac{1}{2}m\omega^2 r^2$，对应Schrödinger方程

$$
-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}r^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 r^2\psi = E\psi
$$

利用Hermite多项式求解得到（H_v为v阶Hermite多项式）

$$\psi_v = N_v \exp\left(-\frac{m\omega}{2\hbar}r\right) H_v(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}r)$$

振动能级

$$E_v = (v+\frac{1}{2})h\nu_e$$

根据经典力学

$$\nu_e = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

于是**力常数k**

$$k = 4\pi^2\nu_e^2\mu = 4\pi^2\mu c^2\widetilde{\nu}_e^2$$

非简谐振子模型

势能项加入Morse势能$V' = D_e[1-\exp{(-\beta(r-r_e))}]^2$，解得

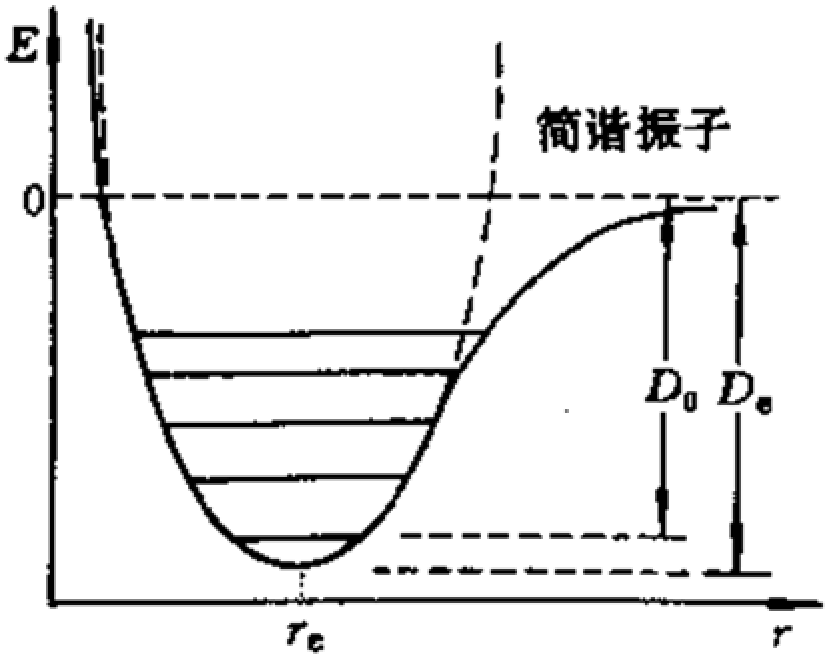
$$E_v = (v+\frac{1}{2})h\nu_e - (v+\frac{1}{2})^2 xh\nu_e$$

振动光谱从$v=0$到$v=v$的跃迁

$$\Delta E = E_v - E_0 = vh\nu_e - v(v+1)xh\nu_e$$
$$hc\widetilde{\nu} = vhc\widetilde{\nu}_e - v(v+1)xhc\widetilde{\nu}_e$$

于是

$$\widetilde{\nu} = v\widetilde{\nu}_e[1-(v+1)x]$$



双原子分子的简谐振子势能曲线（虚线）
与实际势能曲线（实线）

分子的基态势能为E_v的极小值，极小值的条件为差分为0

$$E_v - E_{v-1} = h\nu_e - 2vxh\nu_e = h\nu_e(1-2vx) = 0$$
$$\Longrightarrow \ v = \frac{1}{2x}$$

于是

$$\begin{aligned} D_e &= (\frac{1}{2x}+\frac{1}{2})h\nu_e - (\frac{1}{2x}+\frac{1}{2})^2 xh\nu_e \\ &= (\frac{1}{2x}+\frac{1}{2}-\frac{1}{4x}-\frac{1}{2}-\frac{x}{4})h\nu_e \\ &= (\frac{1}{4x}-\frac{x}{4})h\nu_e \approx \frac{h\nu_e}{4x} \end{aligned}$$

分子解离能

$$\begin{aligned} D_0 = D_e - E_1 &= \frac{h\nu_e}{4x} - (\frac{1}{2}h\nu_e - \frac{1}{4}xh\nu_e) \\ &\approx \frac{h\nu_e}{4x} - \frac{1}{2}h\nu_e \end{aligned}$$

双原子分子的振转光谱

振动和转动的总能量

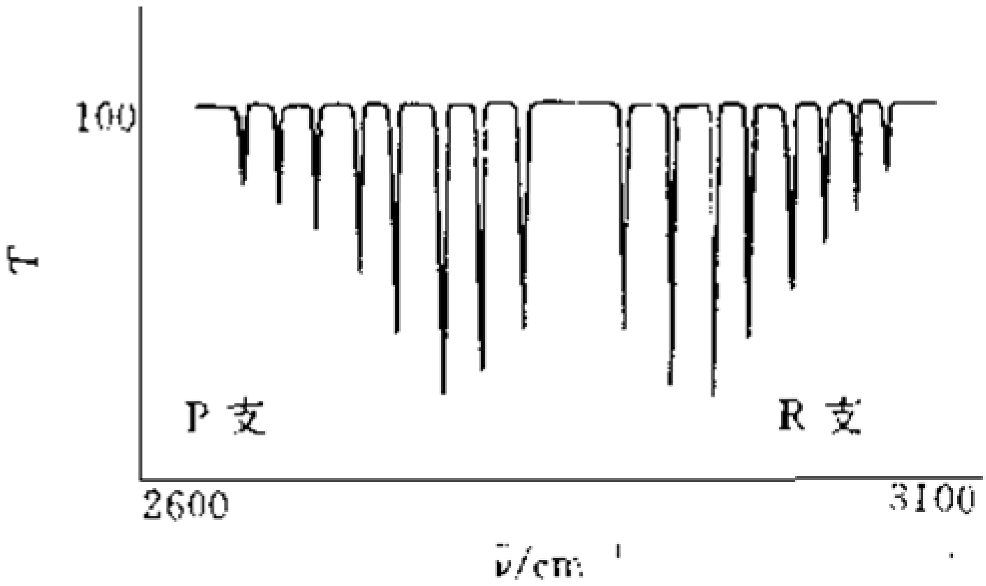
$$E_{v,J}=(v+\frac{1}{2})h\nu_e-(v+\frac{1}{2})^2xh\nu_e+B_vhcJ(J+1)$$

以波数表示，为

$$\widetilde{\nu}_{v,J}=(v+\frac{1}{2})\widetilde{\nu}_e-(v+\frac{1}{2})^2x\widetilde{\nu}_e+B_vJ(J+1)$$

振-转光谱选律

$$\Delta J=\pm1$$
$$\Delta v=\pm1,\pm2,\cdots$$



对于**基本谱带**（$v=0\rightarrow v=1$），若发生转动能级$J\rightarrow J-1$（$J=0,1,2,\cdots$）的跃迁，谱线波数小于$\widetilde{\nu}_1$，得到谱线P支

$$\begin{aligned}\widetilde{\nu}_P=\widetilde{\nu}_{1,J-1}-\widetilde{\nu}_{0,J}&=\widetilde{\nu}_e(1-2x)+B_1J(J-1)-B_0(J+1)J\\&=\widetilde{\nu}_e(1-2x)+B_1J(J-1)-B_0(J+1)J\\&=\widetilde{\nu}_e(1-2x)-(B_0+B_1)J+(B_1-B_0)J^2\\&=\widetilde{\nu}_1-(B_0+B_1)J+(B_1-B_0)J^2<\widetilde{\nu}_1\end{aligned}$$

若发生转动能级$J-1\rightarrow J$（$J=0,1,2,\cdots$）的跃迁，谱线波数大于$\widetilde{\nu}_1$，得到谱线R支

$$\begin{aligned}\widetilde{\nu}_P=\widetilde{\nu}_{1,J}-\widetilde{\nu}_{0,J-1}&=\widetilde{\nu}_e(1-2x)+B_1J(J+1)-B_0(J-1)J\\&=\widetilde{\nu}_e(1-2x)+B_1J(J+1)-B_0(J-1)J\\&=\widetilde{\nu}_e(1-2x)+(B_0+B_1)J+(B_1-B_0)J^2\\&=\widetilde{\nu}_1+(B_0+B_1)J+(B_1-B_0)J^2>\widetilde{\nu}_1\end{aligned}$$

由于$\Delta J = 0$禁阻，不存在波数为$\tilde{\nu}_1$的Q支。