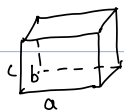


排除核能。一个分子在化学过程中考虑机械能(平动能、转动能、振动能)和电子能

平动能级(箱中粒子的平动)



$$\epsilon_{n_1, n_2, n_3} = \left(\frac{n_1^2}{a^2} + \frac{n_2^2}{b^2} + \frac{n_3^2}{c^2} \right) \frac{h^2}{8m}$$

a, b, c 为边长

n_1, n_2, n_3 为相互方向的量子数

若 $a=b=c$

$$\epsilon_{n_1, n_2, n_3} = (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2) \frac{h^2}{8mV^{2/3}}$$

$V = a^3$

势阱箱中的分子平动能不能取连续值

势阱足够大, 分子平动能的量子化将快速地变得越来越不明显, 平动能的量子化将消失
粒子质量大, ↗

经典力学对平动能的描述是量子力学的一个极限近似

分子平动能特点总结:

1. 平动能级是量子化的, 能级是孤立的, 非连续的

2. 平动能总是大于0, 表明粒子不可能停止在任何位置

3. 随着箱子尺寸增加, 平动能级密度增加, 因此宏观箱子不再提供量子化的边界条件

平动能可近似为连续能级

4. 忽略分子间相互作用(理想气体), 每个分子平动能级都可以用上式表示

5. 平动能级公式中有 V 这个宏观可测量, 这对于关联单分子和宏观性质很重要

分子本身的振动和转动是相对于分子质心的运动, 所以与容器大小无关。

只与分子内部结构有关, 与分子边界条件无关

自由度: 一个分子有 N 个核, 核运动总自由度 = $3N$

平动自由度 = 3 (分子的质心运动)

转动自由度 = $\begin{cases} 2 & \text{线性分子} \\ 3 & \text{非线性分子} \end{cases}$

$$\text{振动自由度} = \text{总自由度} - \text{平动自由度} - \text{转动自由度} = \begin{cases} 3N-6 & \text{非线性} \\ 3N-5 & \text{线性} \end{cases}$$

单原子分子 转动、振动自由度为 0

上述针对单分子和理想气体，不适用于固体和液体

上述转动 是把分子当作刚性转子，不包括有机化合物中的分子内转动

分子内转动一般归类于振动模式，且能量低于一般振动

转动能级 (刚性转子)

线性刚性转子的所有转动自由度的转动能级

$$\varepsilon_J = J(J+1) \frac{h^2}{8\pi^2 I} \quad I \text{ 为给定转动自由度的转动惯量} \quad J \in \mathbb{N}$$

转动能级是简并的，J 的能级简并度为 $2J+1$

H_2 转动惯量取

转动能级特点：

1. 能级非连续的，量子化的

2. 相比平动，相邻转动能级的间隔较大，分子转动较难激发

振动能级

$$v \in \mathbb{N}$$

$$\text{分子简谐振动能级} \quad \varepsilon_v = (v + \frac{1}{2}) h\nu$$

$h\nu$ 为给定分子振动模式的两相邻能级之间的能量差，也就是基本能隙

分子振动能级也是量子化的，但简谐振动能级间隔相等

给定分子独立振动模式数 = 振动自由度

化学键越强 / 原子越轻，频率越高

同一化学键/基团，弯曲振动比伸缩振动频率低

振动能级特点：

1. 能量量子化

2. $v=0$, 振动能级 >0 , 也就是说分子一直在振动

3. 振动既有动能又有势能, 随着振动位置的变化, 势能和动能之间会不断转化

4. 相邻能级之间能隙 = 基本能隙. 简谐振动能级是非简并的

5. 势能函数更精确, 可以求出更精细结构

6. 不同振动模式的振动能级不同 , 弯曲振动 $h\nu <$ 伸缩振动 $h\nu$

一个基团可以有多个特征振动峰

7. 单键、重原子 $h\nu$ 低

8. 振动基本能隙一般远大于转动和转动基本能隙, 振动激发需要更高的能量

分子的电子能级

一个电子能级往往对应多个电子轨道, 称之为简并电子轨道

分子电子能级求解：

第一个近似：假定电子运动速度非常快, 可以假定原子核不动

第二个近似：一个分子内各个原子的电子轨道得到了不同程度的保持

内层电子对应波函数和相应原子本征能级的定性基本特征不变

外层能级—价能级, 其中电子—价电子 形成分子轨道

第三个近似：对于一个给定分子轨道, 各个对称性匹配的原子价轨道线性组合为分子轨道

各原子轨道的贡献因子通过能量最低原理求得

求得分子能级后, 所有电子将依能量高低填入

有机化合物中杂原子的孤对电子占据的分子轨道 为非键轨道

分子电子能级特点:

1. 能级量子化, 但难以用公式表示
2. 电子能级的 HOMO 和 LUMO 的能量差, 它们各自的绝对位置, 各自在空间的伸展方向是化学反应研究中的关键量
3. 电子-核相互作用对分子能量的贡献, 一般远远大于平动、转动、振动对分子能量的贡献
4. 定核近似下, 一般量子力学对电子能级的解, 又是分子在平衡核间距的结果, 这样的解只是分子中电子波函数的一个静态解。一般来说, 一组分子轨道会不同于平衡核间距对应的那组分子轨道
5. 在分子电子能级求解和电子填充时, 能量最低原理都不可或缺, 它是热力学第二定律的一个近似

分子运动的独立律

$$\varepsilon_{\text{总}} = \varepsilon_{\text{平动}} + \varepsilon_{\text{转动}} + \varepsilon_{\text{振动}} + \varepsilon_{\text{电子}} + \varepsilon_{\text{核}}$$

分子中各种能级是量子化的, 各种能级在一定条件下是可以独立考虑的

$\varepsilon_{\text{核}}$ 一般不变, 不计入对 $\varepsilon_{\text{总}}$ 的贡献

分子各种能量的叠加

多数情况下, 电子能量是单个分子能量的主要部分, 但不是分子能量的全部

当分子处于一个给定的电子态, 分子一定处于某个振动态, 因此要在电子能级基础上叠加振动能级, 还可以叠加上转动和平动能级

振动势能 = 给定核间距位置电子能量曲线上的纵轴坐标,

振动能 = 给定核间距位置从势能曲线到选定振动能级的垂直距离

基本能隙定义：某种给定运动形式的量子基态与第一激发态之间的能量差

振动、转动自由度与相态有关

运动不耦合，对 ρ 的能量不会改变，传递和转化

荧光磷光 是 振动运动和电子激发的耦合

运动可以通过 能量的积累 或者 改变环境所影响