

第九章 复习要点

一、分子内的势能

由原子直接构成的物质常见于 金属单质、非金属固体单质、惰性气体，其它物质则由分子构成。通常意义的分子势能指由于分子之间存在相互作用力而形成的势能。而这里所说的势能是指分子“内”的势能，来自于构成分子的不同原子之间的相互作用。分子内原子之间存在化学键，它起着引力作用；另一方面，不同原子的原子核之间存在库仑斥力。引力与斥力并存，二者的合力在效果上相当于恢复力，使得分子内原子之间存在平衡距离。当原子之间距离大于平衡距离时，引力占优势；反之则斥力占优势。分子内势能曲线的定性特点参见教材中的图。

二、分子光谱和能级的一般描述

1 波长范围：可见和紫外(10^2-10^4 \AA)、近红外(μm)、远红外(mm, cm)

2 分子内的运动模式：

价电子在联合库仑中的运动 \Rightarrow 电子能级 E_e ，能级间隔一般位于 可见和紫外区

分子内原子围绕平衡位置的振动 \Rightarrow 振动能级 E_v ，能级间隔一般位于近红外区

分子的整体转动 \Rightarrow 转动能级 E_r ，能级间隔一般位于 远红外区

3 分子能级的总体印象（带状光谱）

由于 $\Delta E_e \gg \Delta E_v \gg \Delta E_r$ ，所以每个电子能级上有一套（近似）相同的振动能级、每个振动能级之上有一套（近似）相同的转动能级。实验上可以看到只有转动状态变化所形成的纯转动光谱，它位于远红外区。由于转动能级间隔的密集性，纯转动光谱是密集的光谱线，在宽广的视野中如同近似连续的光谱带。而当振动能级变化时，由于初态和末态振动能级上都有一组密集的转动能级，在实验上无法控制分子必须处于哪个转动态，所以振动能级的变化总是伴随着转动能级的纷繁变化，这样就相当于把远红外区的密集光谱线平移到近红外区中对应着振动能级间隔的位置，形成光谱带。同理，当电子状态变化时，总是伴随着振动和转动的变化，这样在可见和紫外区会同样看到光谱带以及光谱带系。综上所述，分子光谱是带状光谱。

三、双原子分子的电子态

1 轨道角动量

在原子中，电子受中心库仑力作用，力与半径始终一致方向，价电子所受力矩恒为 0，轨道角动量守恒。而在双原子分子中，库仑场为轴对称的非中心力场，容易知道价电子受力矩作用，所以轨道角动量不再守恒，轨道角动量量子数 l 不再是好量子数。但力矩在分子轴方向的分量恒为 0，所以在分子轴方向上价电子有确定的角动量，其取值形式应为 $\lambda\hbar$ 。价电子的空间运动的平均效果应该近似于绕分子轴的圆周或椭圆运动，其时针方向无关电子的能量，所以， λ 无需取负值。对于多个价电子的情况，分子轴方向的总角动

量为 $\Lambda\hbar$ ，其中 Λ 可由各电子的 λ_i 求得。例如 $\lambda_1=1$ 、 $\lambda_2=2$ 时， $\Lambda=1,3$ 。习惯上，模仿原子物理中电子态 $s p d f$ 和原子总轨道角动量态 $S P D F$ 的定义，在分子中做如下定义

λ	0	1	2	3		Λ	0	1	2	3
	σ	π	δ	ϕ			Σ	Π	Δ	Φ

2 电子的自旋角动量

自旋是电子的固有属性，不受中心力场变化到轴对称场的影响，依然守恒。在 $\Lambda \neq 0$ 时，电子轨道运动产生沿分子轴方向的磁场，那么分子的总自旋角动量 P_S 就会如同第六章所述的外磁场中原子总角动量那样发生取向量子化，即

$$P_{S,z} = \Sigma \hbar, \text{ 其中 } \Sigma = S, S-1, \dots, -S。$$

而在 $\Lambda = 0$ 时，分子轴方向 无稳定磁场， P_S 不发生取向量子化，无 Σ 量子数。

在 $\Lambda \neq 0$ 时，分子轴方向总角动量为 $\Omega\hbar$ ，其中 $\Omega = |\Lambda + \Sigma|$ 。

3 分子的电子态（分子态）

习惯上 按 $^{2S+1} \Lambda_{\Lambda+\Sigma}$ 标记分子态。在 $\Lambda = 0$ 时，无 Σ 量子数，右下角空置。例如 非同科 $\pi\pi$ 电子组态可形成的分子态 有如下几个： $^3\Delta_{3,2,1}$ 、 $^1\Delta_2$ 、 $^3\Sigma$ 、 $^1\Sigma$

四、双原子分子的振动

双原子分子围绕平衡位置的近似简谐振动，类比于经典的双振子弹簧。振动周期 $T = 2\pi \sqrt{\frac{\mu}{k}}$

（其中 μ 为折合质量， k 为分子内的力平衡常数）。给定分子， k 近似恒定，振动周期近似恒定。振动能量的经典表示为 $E = \frac{1}{2}kA^2$ ，其中 A 为振幅。振动能量的改变通过振幅的改变来实现。而分子作为微粒，其振动能量具备量子性。按照量子力学，振动能量为

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) h f = \left(v + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega = (v + 1/2) a \quad v = 0, 1, 2, \dots \quad \textcircled{1}$$

易看出，这样的振动能级 具有等间隔的特点。当然这是在理想简谐振动的假设下的结论。实际的振动能级基本保持了这个特点，但随着振动量子数 v 增加而缓慢减小。

由于每振动能级之上都有一套更密集的转动能级，所以纯振动光谱是不存在的。伴随转动的变化，在近红外区看到的是光谱带，谱带中心称为振转光谱带的基线。基线波数与振动能级间隔的波数相同。

五、双原子分子的转动

双原子分子的整体转动。按经典图像，转动能 $E = \frac{1}{2} I \omega^2 = \frac{p^2}{2I}$ 。其中 I 为转动惯量、 $P=I\omega$ 为转动角动量。对给定的角动量，转动惯量最大时转动能最低，而通过质心的转动轴当中垂直于分子轴的轴是最大转动惯量轴。故此，双原子分子的最可几转动轴垂直于

分子轴。分子作为微粒，其转动亦呈现量子化特征。引入量子力学的转动角动量表达式

$$P_J = \sqrt{J(J+1)} \hbar, \quad \text{转动量子数 } J = 0, 1, 2, \dots \quad (2)$$

代入经典转动能表达式，得到转动能级

$$E = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) = hcB J(J+1) = hc\tilde{\nu} \quad (3)$$

易知，转动能级间隔随着转动量子数 J 的增加而加宽。

转动跃迁的跃迁选择定则为 $\Delta J = 1$ 。转动跃迁波数则为

$$\tilde{\nu} = B[J'(J'+1) - (J'-1)(J'-1+1)] = 2BJ', \quad J' = 1, 2, 3, \dots$$

纯转动光谱存在，位于远红外区。从上式易知，它是一组等间隔 ($=2B$) 的谱线。

六、双原子分子的振转光谱

电子态不变、振动态和转动态发生变化所形成的光谱。振转跃迁的波数为

$$\tilde{\nu} = \frac{(E'_v + E'_r) - (E_v + E_r)}{hc} = \frac{E'_v - E_v}{hc} + \frac{E'_r - E_r}{hc} = \tilde{\nu}_0 + [B'J'(J'+1) - BJ(J+1)]$$

取近似，认为两个振动态时分子转动惯量不变，则转动常数 $B' = B$

同时，振转跃迁的选择定则为 $\Delta J = \pm 1$

则 当 $J' = J + 1$ 时，

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 + 2BJ' \quad (J' = 1, 2, 3, \dots) \quad (4)$$

则 当 $J' = J - 1$ 时，

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 - 2BJ \quad (J = 1, 2, 3, \dots) \quad (4)$$

从上述两式可知，振转光谱带的基线位置是空位，其两侧是波数间隔为 $2B$ 的等间隔谱线，而靠近基线的两谱线的间隔为 $4B$ 。

下图给出了理想 1-0 振转光谱带的形成过程示意图。

