

Chapter 13 Collections - 分子光谱

2025 年 12 月 29 日

目录

1 振动跃迁与双原子分子 (Vibrational Spectroscopy)	1
1.1 简谐振子模型 (Harmonic Oscillator)	1
1.2 Morse振子模型 (Anharmonic Oscillator)	1
1.3 刚性转子与非刚性转子	1
1.4 Morse势与光谱常数解题技巧	2
1.5 同位素效应	2
2 转动光谱 (Rotational Spectroscopy)	2
2.1 刚性转子类型	2
2.2 线性分子与对称陀螺	2
2.3 振-转耦合光谱	2
2.4 离心畸变与非谐性	2
2.5 能级布居与 Boltzmann 分布	3
2.6 转动能级布居与最大强度	3
2.7 核自旋统计权重	3
3 原子与分子光谱项符号 (Term Symbols)	3
3.1 原子光谱项	3
3.2 双原子分子光谱项	3
4 电子光谱 (Electronic Spectroscopy)	3
4.1 Frank-Condon 原理	3
4.2 电子跃迁与 HOMO/LUMO 分析技巧	4
4.3 电子-振动-转动耦合	4
4.4 预解离与辐射寿命	4
5 拉曼光谱 (Raman Spectroscopy)	4
5.1 拉曼散射原理	4
5.2 转动拉曼光谱	4
5.3 共振拉曼与表面增强拉曼	4
6 光电子能谱 (Photoelectron Spectroscopy, PES)	4
6.1 基本原理	4
6.2 PES 成键性判断技巧	5
6.3 光谱常数计算实例	5
6.4 He(I) 与 He(II) 光源	5

1 振动跃迁与双原子分子 (Vibrational Spectroscopy)

1.1 简谐振子模型 (Harmonic Oscillator)

经典力学:

- 回复力: $F = -k(r - r_e) = -kx$
- 势能: $V(x) = \frac{1}{2}kx^2$
- 角频率: $\omega = \sqrt{k/\mu}$, 频率 $\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{k/\mu}$

量子力学:

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

项值 (cm^{-1}): $G(v) = \tilde{\nu}_e(v + 1/2)$

零点能: $E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega = \frac{1}{2}h\nu$ (量子效应, 不可消除)

1.2 Morse振子模型 (Anharmonic Oscillator)

Morse势函数:

$$V_M(x) = D_e \left[1 - e^{-\beta x}\right]^2, \quad x = r - r_e \quad (2)$$

其中 D_e 为势阱深度 (解离能), β 为势阱陡度。

近似近似 ($x \ll 1$): $e^{-\beta x} \approx 1 - \beta x$

$$V_M(x) \approx D_e \beta^2 x^2 = \frac{1}{2}kx^2 \Rightarrow k = 2D_e \beta^2 \quad (3)$$

能级公式:

$$G(v) = \tilde{\omega}_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - \tilde{\omega}_e x_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \quad (4)$$

关键点: 非谐性常数:

$$x_e = \frac{\hbar\beta^2}{2\mu\omega} = \frac{\tilde{\omega}_e}{4D_e} \quad (5)$$

解离能计算:

- 势阱深度: $D_e = \frac{\tilde{\omega}_e^2}{4\tilde{\omega}_e x_e} = \frac{\tilde{\omega}_e}{4x_e}$
- 零点能修正: $D_0 = D_e - G(0) = D_e - \frac{\tilde{\omega}_e}{2} + \frac{\tilde{\omega}_e x_e}{4}$
- 最大振动量子数: $v_{max} = \frac{1}{2x_e} - \frac{1}{2} = \frac{1-x_e}{2x_e}$

振动跃迁:

- 基频吸收 ($v = 0 \rightarrow 1$): $\Delta\tilde{\nu}_{1 \leftarrow 0} = \tilde{\omega}_e - 2\tilde{\omega}_e x_e$
- 第一泛频 ($v = 0 \rightarrow 2$): $\Delta\tilde{\nu}_{2 \leftarrow 0} = 2\tilde{\omega}_e - 6\tilde{\omega}_e x_e$
- 热带 ($v = 1 \rightarrow 2$, 高温可见): $\Delta\tilde{\nu}_{2 \leftarrow 1} = \tilde{\omega}_e - 4\tilde{\omega}_e x_e$
- 相邻能级差: $\Delta G_{v+1/2} = \tilde{\omega}_e - 2\tilde{\omega}_e x_e(v + 1)$

1.3 刚性转子与非刚性转子

刚性转子能级 (双原子分子):

$$F(J) = BJ(J + 1), \quad J = 0, 1, 2, \dots \quad (6)$$

其中 $F(J)$ 为项值 (cm^{-1}), $B = \frac{\hbar}{8\pi^2 c I} = \frac{\hbar}{4\pi c I}$ 为转动常数, $I = \mu R_e^2$ 为转动惯量。

非刚性转子修正:

$$F(J) = BJ(J + 1) - DJ^2(J + 1)^2 \quad (7)$$

D 为离心畸变常数, $D = \frac{4B^3}{\tilde{\nu}_e^2}$ 。

谐振子能级:

$$G(v) = \tilde{\nu}_e \left(v + \frac{1}{2}\right), \quad v = 0, 1, 2, \dots \quad (8)$$

非谐振子能级:

$$G(v) = \tilde{\nu}_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - \tilde{\nu}_e x_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \quad (9)$$

x_e 为非谐性常数 ($\ll 1$)。

关键点: 解离能计算:

- 势能曲线零点: $D_e = \frac{\tilde{\omega}_e^2}{4\tilde{\omega}_e x_e}$
- 零点能修正: $D_0 = D_e - \frac{\tilde{\omega}_e}{2} + \frac{\tilde{\omega}_e x_e}{4}$

振动频率:

$$\tilde{\omega}_e = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (10)$$

k 为力常数, μ 为约化质量。

1.4 Morse势与光谱常数解题技巧

关键公式组合:

- $\Delta G_{v+1/2} = G(v+1) - G(v) = \omega_e - 2\omega_e x_e(v+1)$
- 解离能: $D_e = \frac{\omega_e^2}{4\omega_e x_e} = \frac{\omega_e}{4x_e}$
- 零点能修正: $D_0 = D_e - \frac{\omega_e}{2}$
- 非谐性导致谱线间距递减

解题步骤:

1. 从两个跃迁能量求解 ω_e 和 $\omega_e x_e$
2. 判断HOMO/LUMO: 激发对应成键→反键
3. 键长变化: 激发态通常键长增大
4. FC因子最大处: R' 和 R'' 波函数重叠最大

1.5 同位素效应

频率比:

$$\frac{\omega_2}{\omega_1} = \sqrt{\frac{\mu_1}{\mu_2}} \quad (11)$$

约化质量 (双原子):

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (12)$$

常见计算:

- $^{12}C^{16}O$ vs $^{13}C^{16}O$: 频率比 ≈ 1.02
- H_2 vs D_2 : 频率比 $= \sqrt{2} \approx 1.41$
- 重同位素 → 频率降低, 谱线红移

2 转动光谱 (Rotational Spectroscopy)

2.1 刚性转子类型

惯性矩主轴: $I_a \leq I_b \leq I_c$

分类:

- 球形陀螺: $I_a = I_b = I_c$ (CH_4 , SF_6)
- 对称陀螺:
 - 长形 (prolate): $I_a < I_b = I_c$ (CH_3Cl)
 - 扁形 (oblate): $I_a = I_b < I_c$ (C_6H_6)
- 非对称陀螺: $I_a < I_b < I_c$ (H_2O)

转动常数:

$$A = \frac{\hbar}{4\pi c I_a}, \quad B = \frac{\hbar}{4\pi c I_b}, \quad C = \frac{\hbar}{4\pi c I_c} \quad (13)$$

2.2 线性分子与对称陀螺

线性分子能级:

$$F(J) = BJ(J+1), \quad J = 0, 1, 2, \dots \quad (14)$$

纯转动跃迁: $\Delta J = \pm 1$

$$\tilde{\nu}(J \rightarrow J+1) = 2B(J+1), \quad J = 0, 1, 2, \dots \quad (15)$$

对称陀螺能级:

$$F(J, K) = BJ(J+1) + (A - B)K^2 \quad (16)$$

K 为角动量在对称轴上的投影量子数, $|K| \leq J$ 。

选择律:

- 纯转动 (微波): $\Delta J = \pm 1$
- K 选择取决于偶极矩方向: $\mu \parallel$ (沿对称轴) $\Rightarrow \Delta K = 0$; $\mu \perp$ (垂直对称轴) $\Rightarrow \Delta K = \pm 1$

2.3 振-转耦合光谱

振-转能级:

$$E_{v,J} = G(v) + F(J) = \tilde{\nu}_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + BJ(J+1) \quad (17)$$

非谐振子-非刚性转子:

$$E_{v,J} = \tilde{\nu}_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \tilde{\nu}_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 \quad (18)$$

其中 $B_v = B_e - \alpha_e(v+1/2)$, 考虑振动对转动常数的影响。

选律:

- 振动: $\Delta v = \pm 1$ (基频), $\pm 2, \pm 3, \dots$ (泛频, 弱)
- 转动: $\Delta J = \pm 1$

谱线结构:

- P 支 ($\Delta J = -1$): $\tilde{\nu}_P(\Delta J = -1) = \tilde{\nu}_{v',v''} - \tilde{B}_{v'}(J+1) - (\tilde{B}_{v'} - \tilde{B}_{v''})J^2$
- R 支 ($\Delta J = +1$): $\tilde{\nu}_R(\Delta J = +1) = \tilde{\nu}_{v',v''} + 2\tilde{B}_{v'} + (3\tilde{B}_{v'} - \tilde{B}_{v''})J + (\tilde{B}_{v'} - \tilde{B}_{v''})J^2$

简化形式 ($B_v \approx$ 常数):

$$\tilde{\nu}_P(J) = \tilde{\nu}_0 - 2BJ, \quad J = 1, 2, 3, \dots \quad (19)$$

$$\tilde{\nu}_R(J) = \tilde{\nu}_0 + 2B(J+1), \quad J = 0, 1, 2, \dots \quad (20)$$

谱线间距: 相邻谱线间距 $\approx 2B$ 。

示例:

$^{12}C^{16}O$ 振-转光谱:

$$\tilde{\nu}_e = 2170 \text{ cm}^{-1}, \quad B_e = 1.931 \text{ cm}^{-1}$$

$$P \text{ 支: } J = 1 \rightarrow 0: \quad \tilde{\nu} = 2170 - 2(1.931)(1) = 2166 \text{ cm}^{-1}$$

$$R \text{ 支: } J = 0 \rightarrow 1: \quad \tilde{\nu} = 2170 + 2(1.931)(1) = 2174 \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{谱线间距: } \Delta\tilde{\nu} \approx 2B_e = 3.86 \text{ cm}^{-1}$$

2.4 离心畸变与非谐性

离心畸变: 高 J 值时, 分子被拉伸, 转动常数减小。

$$F(J) = BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2 \quad (21)$$

非谐性常数 x_e :

- 典型值: $x_e \approx 0.01 - 0.03$

- 导致泛频间距递减: $\Delta G_{v+1/2} = G(v+1) - G(v) = \tilde{\nu}_e - 2\tilde{\nu}_e x_e(v+1)$

- 解离能估算: $D_e = \frac{\tilde{\nu}_e}{4x_e}$

示例:

$H^{35}Cl$ 光谱常数:

$$\tilde{\nu}_e = 2990.95 \text{ cm}^{-1}, \quad \tilde{\nu}_e x_e = 52.82 \text{ cm}^{-1}$$

$$\Delta G_{1/2} = 2990.95 - 2(52.82) = 2885.3 \text{ cm}^{-1}$$

$$\Delta G_{3/2} = 2990.95 - 4(52.82) = 2779.7 \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{间距递减: } \Delta G_{1/2} - \Delta G_{3/2} = 2\tilde{\nu}_e x_e = 105.6 \text{ cm}^{-1}$$

2.5 能级布居与Boltzmann分布

关键点: 热平衡下的能级布居 (普适公式):

$$\frac{N_{\text{upper}}}{N_{\text{lower}}} = \frac{g_{\text{upper}}}{g_{\text{lower}}} \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad (22)$$

其中 g 为能级简并度, $\Delta E = E_{\text{upper}} - E_{\text{lower}}$ 为能级差。

特殊情况:

- 振动能级: $g_v = 1$ (非简并), $\Delta E = h\nu$

$$\frac{N_v}{N_0} = \exp\left(-\frac{h\nu}{k_B T}\right) \quad (23)$$

- 转动能级: $g_J = 2J + 1$ (简并度), $\Delta E = hcBJ(J + 1)$

$$\frac{N_J}{N_0} = (2J + 1) \exp\left(-\frac{hcBJ(J + 1)}{k_B T}\right) \quad (24)$$

- 电子能级: g_e 取决于电子态多重度 $2S + 1$

温度效应:

- 低温: 仅最低能级有显著布居
- 高温: 高能级布居增加, 热带 (hot bands) 出现
- 最大布居: 简并度与Boltzmann因子的竞争结果

2.6 转动能级布居与最大强度

应用Boltzmann分布

$$\frac{N_J}{N_0} = (2J + 1) \exp\left(-\frac{hc\tilde{B}J(J + 1)}{k_B T}\right) \quad (25)$$

最大布居量子数 (对 J 求导令 $dN_J/dJ = 0$):

$$J_{\max} = \sqrt{\frac{k_B T}{2hc\tilde{B}}} - \frac{1}{2} \quad (26)$$

*如果以 cm^{-1} 为单位, 取 $c = \tilde{c} = 3 \times 10^{10} \text{ cm/s}$

键长计算 (从转动常数):

$$R = \sqrt{\frac{\hbar}{4\pi c\tilde{B}\mu}} = \sqrt{\frac{\hbar}{8\pi^2 c\tilde{B}\mu}} \quad (27)$$

示例:

$^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ 转动光谱:

$\tilde{B} = 1.931 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{D} = 6.1 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$

$J = 0 \rightarrow 1$: $\tilde{\nu} = 2\tilde{B} = 3.862 \text{ cm}^{-1}$

$J = 1 \rightarrow 2$: $\tilde{\nu} = 4\tilde{B} = 7.724 \text{ cm}^{-1}$

间距恒定: $\Delta\tilde{\nu} = 2\tilde{B}$ (忽略离心畸变)

2.7 核自旋统计权重

同核双原子分子: 核自旋影响能级占据。

- Bose 子 (整数自旋, 如 $^{16}\text{O}_2$): 对称波函数

- 偶数 J : 核自旋对称 \rightarrow 权重大
- 奇数 J : 核自旋反对称 \rightarrow 权重小

- Fermi 子 (半整数自旋, 如 $^1\text{H}_2$): 反对称波函数

- 偶数 J : para-H₂ (核自旋反对称) \rightarrow 权重 1
- 奇数 J : ortho-H₂ (核自旋对称) \rightarrow 权重 3

强度比:

$$\frac{I(\text{ortho})}{I(\text{para})} = \frac{(2I+1)(I+1)}{I(2I+1)} = \frac{I+1}{I} \quad (28)$$

I 为核自旋量子数。对于 $^1\text{H}_2$ ($I = 1/2$), 比值 = 3:1。

3 原子与分子光谱项符号 (Term Symbols)

3.1 原子光谱项

原子光谱项符号:

$$2S+1 L_J \quad (29)$$

- $2S+1$: 自旋多重度, S 为总自旋角动量, 各电子 s_i 的矢量和, $\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i$
取值范围 (n电子): $S = 0, 1, 2, \dots$ 或 $1/2, 3/2, \dots$

- L : 总轨道角动量, 各电子 l_i 的矢量和, $\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i$
取值范围 (两电子): $|l_1 - l_2| \leq L \leq l_1 + l_2$

- J : 总角动量, L 与 S 的矢量和, $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$
取值范围: $|L - S| \leq J \leq L + S$, 共 $2 \min(L, S) + 1$ 个 J 值

例: 两个 p 电子 ($l_1 = l_2 = 1$) $\rightarrow L = 0, 1, 2$ (对应 S, P, D 项)

关键点: L 的字母对应:

L	0	1	2	3	4	5	6	...
符号	S	P	D	F	G	H	I	...

示例: 3P_2 ($S = 1, L = 1, J = 2$), 1S_0 ($S = 0, L = 0, J = 0$)

3.2 双原子分子光谱项

分子光谱项符号:

$$2S+1 \Lambda_{\Omega}^{(+/-)} \quad \text{或} \quad 2S+1 \Lambda_{g/u}^{(+/-)} \quad (30)$$

- $2S+1$: 自旋多重度

- Λ : 轨道角动量在分子轴上的投影, 用希腊字母表示

- Ω : 总角动量投影

- $+/-$: 仅 Σ 态, 对镜面的对称性

- g/u : 仅同核分子, 对反演中心的对称性

示例:

$^3\Sigma_g^-$ (O_2 基态), $^2\Pi_{1/2}$ (NO 基态分量), $^1\Sigma^+$ (CO 基态)

常见分子基态:

- H_2 : $^1\Sigma_g^+$; N_2 : $^1\Sigma_g^+$; O_2 : $^3\Sigma_g^-$ (顺磁!)

- NO : $^2\Pi$; CO : $^1\Sigma^+$; OH : $^2\Pi$

4 电子光谱 (Electronic Spectroscopy)

4.1 Frank-Condon 原理

核心思想: 电子跃迁远快于核运动 ($\sim 10^{-15} \text{ s}$ vs 10^{-13} s)。

关键点: Frank-Condon 因子:

$$|S_{v'v''}|^2 = \left| \int \chi_{v'}^* \chi_{v''} d\tau \right|^2 \quad (31)$$

决定振动谱带强度。物理意义:

- “跃迁”垂直”发生 (R 不变)

- 最强跃迁: v' 和 v'' 波函数最大重叠处

- 平衡核间距变化大 \rightarrow 跃迁到高振动态

振动进程 (Progression):

- $R'_e \approx R''_e \rightarrow 0 \rightarrow 0$ 最强

- $R'_e \gg R''_e \rightarrow 0 \rightarrow v'$ (v' 较大) 最强

4.2 电子跃迁与HOMO/LUMO分析技巧

判断准则:

- HOMO \rightarrow LUMO: 第一激发态 ($S_0 \rightarrow S_1$)
- σ 成键 $\rightarrow \sigma^*$ 反键: 键长显著增大
- π 成键 $\rightarrow \pi^*$ 反键: 键长略增
- n 非键 $\rightarrow \pi^*$: 键长变化小
- C=O 键伸缩频率变化: 成键电子移除 \rightarrow 频率降低

FC因子应用技巧:

- $R'_e \approx R''_e \rightarrow 0 \rightarrow 0$ 跃迁最强 (键长变化小)
- $R'_e \gg R''_e \rightarrow 0 \rightarrow v'$ (高 v') 最强 (键长显著增大)
- FC包络宽窄反映几何结构变化程度
- 不是跃迁概率, 是振动态重叠积分平方

4.3 电子-振动-转动耦合

总能量:

$$E = E_{elec} + G(v) + F(J) \quad (32)$$

选律:

- 电子: $\Delta\Lambda = 0, \pm 1$ (Λ 为电子轨道角动量投影)
- 振动: $\Delta v = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ (无限制, 但 FC 因子决定强度)
- 转动: $\Delta J = 0, \pm 1$ (禁止 $J' = 0 \leftrightarrow J'' = 0$)

谱带结构: P、Q、R 支

- P 支: $\Delta J = -1$, $\tilde{\nu}_P = \tilde{\nu}_0 - (\tilde{B}' + \tilde{B}'')J + (\tilde{B}' - \tilde{B}'')J^2$
- Q 支: $\Delta J = 0$ (仅当 $\Delta\Lambda \neq 0$), $\tilde{\nu}_Q = \tilde{\nu}_0 + (\tilde{B}' - \tilde{B}'')J(J+1)$
- R 支: $\Delta J = +1$, $\tilde{\nu}_R = \tilde{\nu}_0 + 2\tilde{B}' + (3\tilde{B}' - \tilde{B}'')J + (\tilde{B}' - \tilde{B}'')J^2$

带原点 (Band Origin):

$$\tilde{\nu}_0 = \tilde{\omega}_e - 2\tilde{\omega}_e x_e \quad (\text{对 } v = 0 \rightarrow 1) \quad (33)$$

Q支展宽: 若 $\tilde{B}' \neq \tilde{B}''$, Q支不重合而展宽。双原子 IR: 通常只有 P、R 支 ($\Delta\Lambda = 0$, 无 Q 支)。

4.4 预解离与辐射寿命

预解离 (Predisociation):

- 电子激发态 \rightarrow 与排斥态交叉 \rightarrow 解离
- 光谱特征: 谱线突然变宽或消失

辐射寿命 τ :

$$\tau = \frac{1}{A_{21}} \approx 10^{-8} \text{ s} \quad (34)$$

A_{21} 为 Einstein 自发辐射系数。

谱线宽度:

$$\Delta\tilde{\nu} \approx \frac{1}{2\pi c\tau} \quad (35)$$

寿命短 \rightarrow 谱线宽。

5 拉曼光谱 (Raman Spectroscopy)

5.1 拉曼散射原理

散射类型:

- Rayleigh 散射: $\nu_{scattered} = \nu_0$ (弹性)
- Stokes 拉曼: $\nu_{scattered} = \nu_0 - \nu_{vib}$ (分子吸收能量)
- Anti-Stokes 拉曼: $\nu_{scattered} = \nu_0 + \nu_{vib}$ (分子失去能量)

强度比:

$$\frac{I_{AS}}{I_S} \propto e^{-h\nu_{vib}/kT} \quad (36)$$

Anti-Stokes 通常很弱 (需要分子已在激发态)。低温时 Stokes 线更强, 高温时两者趋近。

5.2 转动拉曼光谱

选律: $\Delta J = 0, \pm 2$ (线性分子)

能级差: $\varepsilon_J = \tilde{B}(J+1)$, $\Delta\varepsilon = \tilde{B}(4J+6)$

Stokes线 ($\Delta J = +2$):

$$\tilde{\nu}_S = \tilde{\nu}_{laser} - \tilde{B}(4J+6), \quad J = 0, 1, 2, \dots \quad (37)$$

Anti-Stokes线 ($\Delta J = -2$):

$$\tilde{\nu}_{AS} = \tilde{\nu}_{laser} + \tilde{B}(4J-2), \quad J = 2, 3, 4, \dots \quad (38)$$

谱线间距: $\Delta\tilde{\nu} = 4\tilde{B}$ (等间距, 可精确测定 \tilde{B})

关键点: 拉曼活性判据:

$$\left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q} \right)_0 \neq 0 \quad (39)$$

极化率张量分量随简正坐标变化。物理本质: 分子极化率 α 随振动发生变化。

- 诱导偶极矩: $\mu_{ind} = \alpha E$

• α 与键强度/键长相关: 键伸缩使 α 变化 \rightarrow Raman活性

• 引入平均极化率: $\bar{\alpha} = (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})/3$

优势:

- 可见光激发 (不需 UV-IR 光源)
- 水溶液测量 (水的拉曼信号弱)
- 低频振动 ($< 400 \text{ cm}^{-1}$)
- 与 IR 互补 (互斥规则)

5.3 共振拉曼与表面增强拉曼

共振拉曼 (RR):

- 激发光频率接近电子吸收带

- 强度增强 $10^3 - 10^6$ 倍

- 选择性激发特定发色团振动

表面增强拉曼 (SERS):

- 分子吸附在金属纳米结构表面

- 局域表面等离激元共振

- 增强因子 $10^6 - 10^{14}$

- 单分子检测可能

6 光电子能谱 (Photoelectron Spectroscopy, PES)

6.1 基本原理

光电效应:

$$h\nu = IE + KE_{electron} \quad (40)$$

6.2 PES成键性判断技巧

核心逻辑:

- 谱带精细结构间距 = 离子态振动频率 ω_e^+
- $\omega_e^+ < \omega_e$: 移除成键电子 (键变弱, 频率降低)
- $\omega_e^+ > \omega_e$: 移除反键电子 (键变强, 频率升高)
- $\omega_e^+ \approx \omega_e$: 移除非键电子 (键长几乎不变)
- FC包络宽窄: 反映中性分子与离子几何差异

PES与电子光谱结合分析:

- 轨道能级对应: PES给出IE, 电子光谱给出HOMO-LUMO间隙
- 精细结构: 第一激发态和离子态的振动间距可判断轨道性质
- FC因子一致性: 两种光谱的强度分布都受FC原理支配
- 典型例题 (ClO 等双原子): 用 PES 第一电离带的振动间距得到 ω_e^+ , 再与电子光谱振动进程间距 (激发态 ω'_e) 对比, 判断涉及轨道的成键/反键/非键性质

IE = 电离能 (分子轨道能量), KE = 光电子动能。

Koopmans 定理:

$$IE_i \approx -\epsilon_i \quad (41)$$

电离能近似等于分子轨道能量的负值 (忽略轨道弛豫)。

关键点: 振动精细结构:

- PES 谱带显示离子振动能级 (不是中性分子)
- 间距 = 离子基态振动频率 $\tilde{\nu}_e^+$
- 成键判据:
 - $\tilde{\nu}_e^+ < \tilde{\nu}_e \rightarrow$ 移除成键电子 (键变弱)
 - $\tilde{\nu}_e^+ > \tilde{\nu}_e \rightarrow$ 移除反键电子 (键变强)
 - $\tilde{\nu}_e^+ \approx \tilde{\nu}_e \rightarrow$ 移除非键电子
- FC 包络: 反映中性分子与离子几何差异

示例:

N_2 的 PES:

最高占据 MO: $3\sigma_g$ (成键)

$\tilde{\nu}_e(N_2) = 2359 \text{ cm}^{-1}$

$\tilde{\nu}_e^+(N_2^+) = 2207 \text{ cm}^{-1} < \tilde{\nu}_e$

结论: $3\sigma_g$ 为强成键轨道, 移除后键长增大、振动频率降低。

6.3 光谱常数计算实例

示例:

CN 分子电子光谱与 PES 分析:

振动能级公式 (非谐振子):

$$G(v) = \omega_e(v + 1/2) - \omega_e x_e(v + 1/2)^2 \quad (42)$$

光谱常数求解:

已知基频 ($v = 0 \rightarrow 1$) 和第一泛频 ($v = 0 \rightarrow 2$) 或热带 ($v = 1 \rightarrow 2$):

- $\Delta G_{1/2} = G(1) - G(0) = \omega_e - 2\omega_e x_e$
- $\Delta G_{3/2} = G(2) - G(1) = \omega_e - 4\omega_e x_e$
- 联立求解 ω_e (谐振频率) 和 $\omega_e x_e$ (非谐性常数)

解离能: $D_e = \frac{\omega_e^2}{4\omega_e x_e}$, $D_0 = D_e - \frac{\omega_e}{2}$ (零点能修正)

PES 振动精细结构:

电离过程 $CN \xrightarrow{h\nu} CN^+ + e^-$

- 谱带精细结构间距 = 离子态振动频率 ω_e^+ (不是中性分子)
- 成键性判据:
 - $\omega_e^+ < \omega_e \rightarrow$ 移除成键电子
 - $\omega_e^+ > \omega_e \rightarrow$ 移除反键电子
 - $\omega_e^+ \approx \omega_e \rightarrow$ 移除非键电子

6.4 He(I) 与 He(II) 光源

常用光源:

- He(I): 21.22 eV (584 Å), 研究价电子
- He(II): 40.81 eV (304 Å), 探测内层电子
- X-射线: XPS (ESCA), 测定核心电子结合能

化学位移:

- 核心电子 IE 受化学环境影响
- 氧化态增加 \rightarrow IE 增大
- 元素鉴定与化学态分析

附录：关键常数与数据

电磁波谱区域（按能量递减）：

- 射频 (RF): $10^3 - 10^{11}$ Hz, 核磁共振 (NMR)
- 微波: $10^{11} - 10^{13}$ Hz, 分子转动
- 红外 (IR): $10^{13} - 10^{14}$ Hz, 分子振动
- 可见-紫外 (UV-Vis): $10^{14} - 10^{16}$ Hz, 电子跃迁

常用换算关系:

	J·mol ⁻¹	cal·mol ⁻¹	eV	cm ⁻¹
1 J·mol ⁻¹	1	0.2390	1.036×10^{-5}	8.359×10^{-2}
1 cal·mol ⁻¹	4.184	1	4.336×10^{-5}	0.3497
1 eV	9.649×10^4	2.306×10^4	1	8.065×10^3
1 cm ⁻¹	1.196×10^{-2}	2.859	1.240×10^{-4}	1

- kT (300 K) = $208.5 \text{ cm}^{-1} = 2.48 \text{ kJ/mol}$
- 1 Hartree (Eh) = $27.211 \text{ eV} = 4.360 \times 10^{-18} \text{ J}$
- 1 Eh = $219474.6 \text{ cm}^{-1} = 627.51 \text{ kcal/mol}$
- 1 Bohr (a_0) = $0.5292 \text{ \AA} = 52.92 \text{ pm}$
- 1 a.u. 偶极矩 = 2.542 Debye
- $1 \text{ cm}^{-1} = 4.556 \times 10^{-6} \text{ Eh}$
- $1 \text{ amu} = 1.6605 \times 10^{-27} \text{ kg}$

典型光谱范围:

- NMR: $10^{-3} - 1 \text{ cm}^{-1}$
- 微波/转动: $0.1 - 100 \text{ cm}^{-1}$
- 远红外: $10 - 400 \text{ cm}^{-1}$
- 中红外: $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$

• 近红外: $4000 - 12500 \text{ cm}^{-1}$

- 可见光: $12500 - 25000 \text{ cm}^{-1}$
- 紫外: $25000 - 50000 \text{ cm}^{-1}$

特征振动频率 (cm⁻¹):

- C-H 伸缩: 2850–3300
- O-H 伸缩: 3200–3650
- N-H 伸缩: 3300–3500
- C=O 伸缩: 1650–1850
- C=C 伸缩: 1620–1680
- C≡C 伸缩: 2100–2260
- C≡N 伸缩: 2210–2280

双原子分子数据示例:

分子	$\bar{\omega}_e/\text{cm}^{-1}$	\bar{B}_e/cm^{-1}	R_e/pm
H ₂	4401	60.85	74.1
HCl	2991	10.59	127.5
CO	2170	1.93	112.8
N ₂	2359	2.01	109.8
O ₂	1580	1.45	120.7

选律总结:

跃迁类型	Δv	ΔJ
纯转动	0	±1
振-转 (红外)	±1	±1
电子光谱	任意	0, ±1
拉曼散射	±1	0, ±2

¹这份材料的章节顺序主要参考《物理化学-一种分子途径》,使用了AI辅助创建

²[Repository]<https://github.com/alkali210/XMU-ChemLearning>