

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 ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $G(v) = \tilde{\nu}_e(v + 1/2)$ 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),  $\beta$  为势阱陡度。近谐近似 ( $x \ll 1$ ):  $e^{-\beta x} \approx 1 - \beta x$ 

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

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 ( $\text{cm}^{-1}$ ),  $B = \frac{\hbar}{8\pi^2 cI} = \frac{\hbar}{4\pi cI}$  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,  $\mu$  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：

- 从两个跃迁能量求解  $\omega_e$  和  $\omega_e x_e$
- 判断HOMO/LUMO：激发对应成键→反键
- 键长变化：激发态通常键长增大
- 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  $\approx 1.02$
- $H_2$  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， $|K| \leq J$ 。

选律：

- 纯转动（微波）： $\Delta J = \pm 1$
- $K$  选律取决于偶极矩方向： $\mu \parallel$  (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：

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

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

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

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：

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

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

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

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）， $\Delta E = h\nu$

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

- 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  $dN_J/dJ = 0$ ）：

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

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

键长计算（从转动常数）：

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

**示例：**

$^{12}\text{C}^{16}\text{O}$  转动光谱：

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

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

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

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

## 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 1
- 奇数  $J$ ：核自旋反对称  $\rightarrow$  权重 0

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

- 偶数  $J$ ：para- $\text{H}_2$ （核自旋反对称） $\rightarrow$  权重 1
- 奇数  $J$ ：ortho- $\text{H}_2$ （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：

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

- $2S + 1$ ：自旋多重度
- $\Lambda$ ：轨道角动量在分子轴上的投影，用希腊字母表示
- $\Omega$ ：总角动量投影
- $+/-$ ：仅  $\Sigma$  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：**

$^3\Sigma_g^-$  ( $\text{O}_2$  基态)， $^2\Pi_{1/2}$  ( $\text{NO}$  基态分量)， $^1\Sigma^+$  ( $\text{CO}$  基态)

常见分子基态：

- $\text{H}_2$ :  $^1\Sigma_g^+$ ;  $\text{N}_2$ :  $^1\Sigma_g^+$ ;  $\text{O}_2$ :  $^3\Sigma_g^-$  (顺磁!)
- $\text{NO}$ :  $^2\Pi$ ;  $\text{CO}$ :  $^1\Sigma^+$ ;  $\text{OH}$ :  $^2\Pi$

## 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  $10^{-13} \text{ s}$ )。

**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 ( $S_0 \rightarrow S_1$ )
- $\sigma$  成键  $\rightarrow \sigma^*$  反键: 键长显著增大
- $\pi$  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:  $\Delta\Lambda = 0, \pm 1$  ( $\Lambda$  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 (Predissociation):

- 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  $\tau$ :

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

$A_{21}$  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:  $\epsilon_J = \tilde{B}J(J+1)$ ,  $\Delta\epsilon = \tilde{B}(4J+6)$

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  $\alpha$  随振动发生变化。

- 诱导偶极矩:  $\mu_{ind} = \alpha E$
- $\alpha$  与键强度/键长相关: 键伸缩使  $\alpha$  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
- 局域表面等离子元共振
- 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  $\omega_e^+$
- $\omega_e^+ < \omega_e$ ：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（CIO 等双原子）：用 PES 第一电离带的振动间距得到  $\omega_e^+$ ，再与电子光谱振动进程间距（激发态  $\omega_e'$ ）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  $\omega_e$ （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  $\omega_e^+$ （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 <sup>-1</sup>	cal·mol <sup>-1</sup>	eV	cm <sup>-1</sup>
1 J·mol <sup>-1</sup>	1	0.2390	$1.036 \times 10^{-5}$	$8.359 \times 10^{-2}$
1 cal·mol <sup>-1</sup>	4.184	1	$4.336 \times 10^{-5}$	0.3497
1 eV	$9.649 \times 10^4$	$2.306 \times 10^4$	1	$8.065 \times 10^3$
1 cm <sup>-1</sup>	$1.196 \times 10^{-2}$	2.859	$1.240 \times 10^{-4}$	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<sub>0</sub>) =  $0.5292\text{ Å} = 52.92\text{ pm}$
- 1 a.u. 偶极矩 =  $2.542\text{ Debye}$
- $1\text{ cm}^{-1} = 4.556 \times 10^{-6}\text{ Eh}$
- $1\text{ amu} = 1.6605 \times 10^{-27}\text{ kg}$

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<sup>-1</sup>):

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

选律总结：

跃迁类型	$\Delta v$	$\Delta J$
纯转动	0	$\pm 1$
振-转（红外）	$\pm 1$	$\pm 1$
电子光谱	任意	$0, \pm 1$
拉曼散射	$\pm 1$	$0, \pm 2$

<sup>1</sup>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  
<sup>2</sup>[Repository]<https://github.com/alkali210/XMU-ChemLearning>