Chapter 5 Collections - 谐振子与刚性转子

2025 年 11 月 1 日

1 谐振子

1.1 谐振子遵守胡克定律

如图所示，质量为 m 的小球通过弹簧与壁相连，平衡位置为 l_0，弹性系数为 k。

胡克定律：$F = -k(l - l_0)$

势能函数（选平衡位置为零点）：

$$V(x) = \frac{1}{2}kx^2 \tag{1}$$

经典能量：$E = T + V = \frac{1}{2}m\dot{x}^2 + \frac{1}{2}kx^2$

角频率：$\omega = \sqrt{k/m}$

1.2 双原子分子的谐振子模型

质心坐标系：两个质量为 m_1, m_2 的原子，质心位置固定，相对运动用相对坐标 $x = x_1 - x_2$ 描述。

约化质量：$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$

薛定谔方程：

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2\psi = E\psi \tag{2}$$

引入无量纲坐标 $\xi = \sqrt{\frac{k}{\mu}}\left(\frac{\mu}{\hbar}\right)^{1/2} x = \alpha x$，其中 $\alpha = \left(\frac{k\mu}{\hbar^2}\right)^{1/4}$

1.3 谐振子近似源自核间势能在其最小值附近的展开

双原子分子的势能曲线 $V(r)$ 在平衡位置 r_e 附近泰勒展开：

$$V(r) = V(r_e) + \left(\frac{dV}{dr}\right)_{r_e}(r - r_e) + \frac{1}{2!}\left(\frac{d^2V}{dr^2}\right)_{r_e}(r - r_e)^2 + \dots \tag{3}$$

$$\approx V(r_e) + \frac{1}{2}k(r - r_e)^2 \tag{4}$$

其中 $k = \left(\frac{d^2V}{dr^2}\right)_{r_e}$ 为力常数，平衡位置满足 $\left(\frac{dV}{dr}\right)_{r_e} = 0$

令 $x = r - r_e$，选零点 $V(r_e) = 0$：

$$V(x) = \frac{1}{2}kx^2 \tag{5}$$

1.4 Morse势能函数

实际分子的势能曲线可用Morse势更精确描述：

$$V(r) = D[1 - e^{-\beta(r - r_e)}]^2 \tag{6}$$

其中 D 为离解能，$\beta = \sqrt{k/(2D)}$

Morse势的能级：

$$E_v = \hbar\omega\left(v + \frac{1}{2}\right) - \hbar\omega x_e\left(v + \frac{1}{2}\right)^2, \quad v = 0, 1, 2, \dots \tag{7}$$

其中 $x_e = \frac{\hbar\omega}{4D}$ 为非谐性常数。

> 关键点：Morse势考虑了非谐性，能级间距随 v 增大而减小，更符合实际分子。

1.5 谐振子的能级为 $E_v = \hbar\omega(v + \frac{1}{2})$

一维谐振子的能量本征值：

$$E_v = \hbar\omega\left(v + \frac{1}{2}\right) = h\nu\left(v + \frac{1}{2}\right), \quad v = 0, 1, 2, \dots \tag{8}$$

其中 $\omega = \sqrt{k/\mu}$，$\nu = \omega/(2\pi)$

零点能：基态能量 $E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega \neq 0$

由不确定性原理，粒子不能静止在平衡位置。

能级间距：相邻能级间距为常数

$$\Delta E = E_{v+1} - E_v = \hbar\omega \tag{9}$$

波函数：

$$\psi_v(x) = N_v H_v(\alpha x)e^{-\alpha^2 x^2/2} \tag{10}$$

其中 H_v 为厄米多项式，N_v 为归一化常数。

> 关键点：量子谐振子具有零点能，能级等间距，这是量子效应的体现。

1.6 谐振子可解释双原子分子的红外光谱

选择定则：

$$\Delta v = \pm 1 \tag{11}$$

对于吸收光谱，$\Delta v = +1$，则：

$$\Delta E = E_{v+1} - E_v = \hbar\omega \tag{12}$$

吸收频率：

$$\nu_{abs} = \frac{\Delta E}{h} = \frac{\omega}{2\pi} = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \tag{13}$$

波数：

$$\tilde{\nu}_{abs} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \tag{14}$$

> 推导：
> 选择定则来源于跃迁偶极矩：
>
> $$\mu_{v'v} = \int \psi_{v'}^* \mu(x)\psi_v dx \tag{15}$$
>
> 偶极矩展开：$\mu(x) = \mu_0 + \left(\frac{d\mu}{dx}\right)_0 x + \dots$
> 只有 $\Delta v = \pm 1$ 时，积分 $\int \psi_{v'}^* x\psi_v dx$ 不为零。
> 注：只有具有永久偶极矩或其导数不为零的分子才能产生红外吸收光谱。同核双原子分子（如H_2, N_2）没有红外吸收光谱。

例题：$^{79}Br^{19}F$的红外光谱

$^{79}Br^{19}F$在红外光谱中有一条强吸收峰在380 cm^{-1}，计算力常数。

解：

$$\mu = \frac{(78.9)(19.0)}{(78.9+19.0)} \times 1.661 \times 10^{-27}\ \text{kg} = 2.52 \times 10^{-26}\ \text{kg}$$
$$k = [2\pi(2.998\times10^{10})(380)]^2 \times (2.52\times10^{-26})$$
$$= 129\ \text{kg·s}^{-2} = 129\ \text{N·m}^{-1}$$

1.7 维里定理

对于谐振子，动能和势能的期望值相等：

$$\langle T \rangle = \langle V \rangle = \frac{1}{2}E_v \tag{16}$$

证明：利用 $\langle \hat{p}^2/(2\mu)\rangle$ 和 $\langle kx^2/2\rangle$ 的对称性。

1.8 常见双原子分子的振动光谱数据

分子	$\tilde{\nu}/cm^{-1}$	$k/(N·m^{-1})$	r_e/pm
H_2	4401	570	74.1
D_2	2990	527	74.1
$H^{81}Br$	2630	408	141.4
$^{35}Cl^{37}Cl$	554	319	198.8
$^{14}N^{14}N$	2330	2243	109.4

2 多维谐振子

2.1 二维各向同性谐振子

哈密顿算符可分离：

$$\hat{H} = \hat{H}_x + \hat{H}_y \tag{17}$$

能量本征值：

$$E_{v_x,v_y} = \hbar\omega\,(v_x+v_y+1) = \hbar\omega(v+1) \tag{18}$$

其中 $v = v_x + v_y = 0,1,2,\ldots$

简并度：能级 E_v 的简并度为 $g_v = v+1$

2.2 三维各向同性谐振子

能量本征值：

$$E_{v_x,v_y,v_z} = \hbar\omega\left(v_x+v_y+v_z+\frac{3}{2}\right) = \hbar\omega\left(v+\frac{3}{2}\right) \tag{19}$$

简并度：$g_v = \frac{(v+1)(v+2)}{2}$

3 刚性转子

3.1 模型与哈密顿算符

两个质量为 m_1, m_2 的质点，通过固定长度 r_0 的刚性杆连接。

转动惯量：$I = \mu r_0^2$，$\mu = \frac{m_1m_2}{m_1+m_2}$

哈密顿算符：

$$\hat{H} = \frac{\hat{L}^2}{2I} \tag{20}$$

3.2 刚性转子的能级是 $E_J = \hbar^2 J(J+1)/(2I)$

能量本征值：

$$E_J = \frac{\hbar^2}{2I}J(J+1), \quad J = 0,1,2,\ldots \tag{21}$$

用转动常数表示：

$$B = \frac{\hbar}{4\pi c I} \quad (\text{cm}^{-1}) \tag{22}$$

$$E_J = hcBJ(J+1) \tag{23}$$

简并度：$g_J = 2J+1$（对应 $M = -J,\ldots,J$）

关键点： 刚性转子没有零点能，$E_0 = 0$。能级间距随 J 增大而增大。

3.3 刚性转子是旋转双原子分子的一个模型

本征函数为球谐函数 $Y_J^M(\theta,\phi)$

能级间距：

$$\Delta E = E_{J+1} - E_J = \frac{\hbar^2}{2I}[(J+1)(J+2) - J(J+1)] \tag{24}$$
$$= \frac{\hbar^2}{I}(J+1) = hcB\cdot 2(J+1) \tag{25}$$

3.4 微波光谱选择定则

纯转动光谱（微波光谱）的选择定则：

$$\Delta J = \pm 1 \tag{26}$$

吸收谱线（$\Delta J = +1$）：

$$\tilde{\nu}_J = 2B(J+1), \quad J = 0,1,2,\ldots \tag{27}$$

谱线特征：等间距谱线，间距为 $2B$

例题：$H^{35}Cl$微波光谱

根据教材式(5.61)，$H^{35}Cl$微波光谱中的谱线间距为 $2B(Hz)$ 或 $2\tilde{B}(cm^{-1})$。

若 $\tilde{\nu} = 2886\ cm^{-1}$，则 $\tilde{B} = \tilde{\nu}/(4\pi) \approx 10.4\ cm^{-1}$

转动惯量：

$$I = \frac{h}{8\pi^2 c\tilde{B}} = \frac{6.626\times10^{-34}}{8\pi^2(2.998\times10^{10})(10.4)} \approx 2.7\times10^{-47}\ \text{kg·m}^2$$

利用 $I = \mu r_0^2$ 可求键长 r_0。

3.5 离心畸变

高速转动时，离心力使键长增大，修正能量：

$$E_J = hc[BJ(J+1) - D_J J^2(J+1)^2] \tag{28}$$

D_J 为离心畸变常数（很小的正数）。

4 常用公式速查

- **谐振子**
  - 能量：$E_v = (v+\frac{1}{2})\hbar\omega$，$\omega = \sqrt{k/\mu}$
  - 零点能：$E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega$
  - 选择定则：$\Delta v = \pm 1$
  - 维里定理：$\langle T\rangle = \langle V\rangle = E_v/2$

- 吸收频率：$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{k/\mu}$
- Morse势：$E_v = \hbar\omega(v + \frac{1}{2}) - \hbar\omega x_e(v + \frac{1}{2})^2$
- 力常数：$k = \left(\frac{d^2V}{dr^2}\right)_{r_e}$

- **刚性转子**
  - 能量：$E_J = \frac{\hbar^2}{2I}J(J+1) = hcBJ(J+1)$
  - 转动常数：$B = \frac{\hbar}{4\pi cI}$ (cm^{-1})
  - 简并度：$g_J = 2J+1$
  - 选择定则：$\Delta J = \pm 1$
  - 谱线波数：$\tilde{\nu} = 2B(J+1)$，间距 $2B$
  - 转动惯量：$I = \mu r_0^2$，$\mu = m_1 m_2/(m_1 + m_2)$

- **多维谐振子简并度**
  - 2D：$g_v = v + 1$
  - 3D：$g_v = (v+1)(v+2)/2$