

1. 引言

$$I = I_0 \exp[-\alpha[\nu]x], \quad (1.1)$$

其中 α 为消光系数, 为频率的函数;
 x 为通过的距离.

对于不同体系下 α 具有表示:

- 溶液:

$$I = I_0 \exp[-k[\nu]cx], \quad (1.2)$$

- 气体:

$$I = I_0 \exp[-n\sigma x], \quad (1.3)$$

经常以透过率 $T = \frac{I}{I_0}$ 代替强度 I , 即

$$\frac{T}{T_0} = \exp[-\alpha x], \quad (1.4)$$

T_0 的理论值是 1, 但是由于背景, 样品池吸收等造成的影响, T_0 一般在 0.9 浮动.
通常比较清晰的吸收光谱, 要求光谱峰值处 T/T_0 在 30%~70% 范围.

2. 辐射的吸收的发射

2.1. 含时微扰理论

Schrödinger 方程:

$$\mathrm{i}\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{\mathcal{H}}\Psi[\vec{x}, t], \quad (2.1)$$

若 $\hat{\mathcal{H}}$ 不含时, 则有

$$\mathrm{i}\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{\mathcal{H}}\Psi[\vec{x}, t] = E\Psi[\vec{x}, t], \quad (2.2)$$

$$\Psi[\vec{x}, t] = \psi[\vec{x}]f[t] \implies \quad (2.3)$$

$$f[t] = \exp[-\frac{\mathrm{i}E_nt}{\hbar}], \quad (2.4)$$

$$\hat{\mathcal{H}}\psi_n = E_n\psi_n \implies \quad (2.5)$$

$$\Psi_n[\vec{x}, t] = \exp[-\frac{\mathrm{i}E_nt}{\hbar}]\psi_n[\vec{x}]. \quad (2.6)$$

现对于一个扰动 $\hat{\mathcal{V}}$, 使得体系成为 $\hat{\mathcal{H}}' = \hat{\mathcal{H}} + \hat{\mathcal{V}}$, 此时有 Schrödinger 方程:

$$\mathrm{i}\hbar \frac{\partial \Phi}{\partial t} = \hat{\mathcal{H}}'\Phi[\vec{x}, t], \quad (2.7)$$

众所周知, 未扰动时的波函数构成完备集, 于是我们可以展开扰动后的波函数:

$$\Phi[\vec{x}, t] = c_k[t]\Psi_k[\vec{x}, t] \implies \quad (2.8)$$

$$\mathrm{i}\hbar \frac{\partial (c_k[t]\Psi_k[\vec{x}, t])}{\partial t} = (\hat{\mathcal{H}} + \hat{\mathcal{V}})[c_k[t]\Psi_k[\vec{x}, t]] \implies \quad (2.9)$$

$$\mathrm{i}\hbar \partial_t c_k |\Psi_k\rangle = c_k \hat{\mathcal{V}} |\Psi_k\rangle \implies \quad (2.10)$$

$$\mathrm{i}\hbar \partial_t c_k \langle \Psi_l | \Psi_k \rangle = c_k \langle \Psi_l | \hat{\mathcal{V}} | \Psi_k \rangle \implies \quad (2.11)$$

$$\mathrm{i}\hbar \partial_t c_l = c_k \langle \exp[-\frac{\mathrm{i}E_lt}{\hbar}] \psi_l | \hat{\mathcal{V}} | \exp[-\frac{\mathrm{i}E_k t}{\hbar}] \psi_l \rangle = c_k \exp[\frac{\mathrm{i}(E_l - E_k)t}{\hbar}] \langle \psi_l | \hat{\mathcal{V}} | \psi_k \rangle, \quad (2.12)$$

引入记号

■ Notation 2.1.

$$\omega_{mn} \equiv \frac{E_m - E_n}{\hbar} \quad (2.13)$$

$$V_{mn} \equiv \langle \psi_m | \hat{V} | \psi_n \rangle \quad (2.14)$$

于是乎可以表示为

$$i\hbar \partial_t c_l = c_k V_{lk} \exp[i\omega_{lk}t]. \quad (2.15)$$

假设微扰从 $t = 0$ 时刻开始作用于态 ψ_n 上, 即有初始条件:

$$c_k[0] = \delta_{kn}, \quad (2.16)$$

若 $\hat{V} \ll \hat{H}$, 且微扰作用时间短, 此时可作一级近似: 将各系数的初值视作整个过程中的系数, 有

$$i\hbar \partial_t c_m = \exp[i\omega_{mn}t] V_{mn} \implies \quad (2.17)$$

$$c_m[t] = c_m[0] - \frac{i}{\hbar} \int_0^t \exp[i\omega_{mn}t] V_{mn} dt = \delta_{mn} - \frac{i}{\hbar} \int_0^t \exp[i\omega_{mn}t] V_{mn} dt. \quad (2.18)$$

当 $t = t_1$ 时刻停止作用, 从此后能量处于 E_m 的概率为

$$|c_m[t_1]|^2 = |\delta_{mn} - \frac{i}{\hbar} \int_0^{t_1} \exp[i\omega_{mn}t] V_{mn} dt|^2. \quad (2.19)$$

2.2. 辐射的吸收和发射

2.2.1. 电偶极跃迁几率

对于线偏振情况:

我们仅考虑电偶极辐射, 设传播方向 z , 偏振方向 x :

$$\vec{E} = E_0^x \cos(\omega t - kz) \vec{e}_x, \quad (2.20)$$

$$\nu = \frac{v}{\lambda} = \frac{\omega}{2\pi} \wedge v = \frac{\omega}{k} \implies k = \frac{2\pi}{\lambda} \implies \quad (2.21)$$

$$\vec{E} = E_0^x \cos(\omega t - \frac{2\pi z}{\lambda}) \vec{e}_x, \quad (2.22)$$

对于一般的体系, 波长是 100 nm 数量级, 而分子尺度在 100 pm, 此时 $\frac{z}{\lambda}$ 是个小量, 则

$$\vec{E} = E_0^x \cos(\omega t) \vec{e}_x. \quad (2.23)$$

现对于处在该电场下的一坨带电粒子, 其电势能 \hat{V} 取决于各点电荷及 x 方向分量, 规定 $x = 0$ 处为势能零点:

$$\hat{V} = - \sum_i E^x q_i x_i = -E_0^x \cos(\omega t) \sum_i q_i x_i, \quad (2.24)$$

■ Notation 2.2.

$$d_x = \sum_i q_i x_i \quad (2.25)$$

为系统在 x 方向上的电偶极矩.

于是乎我们可以写出微扰

$$\hat{V} = -d_x E_0^x \frac{\exp[i\omega t] + \exp[-i\omega t]}{2}, \quad (2.26)$$

$$c_m[t_1] = \frac{E_0^x}{2\hbar} \langle \psi_m | d_x | \psi_n \rangle \left(\frac{\exp[i(\omega_{mn} + \omega)t_1] - 1}{\omega_{mn} + \omega} + \frac{\exp[i(\omega_{mn} - \omega)t_1] - 1}{\omega_{mn} - \omega} \right), \quad (2.27)$$

对于 $\omega = \omega_{mn}$ 时, 这意味着 $E_m - E_n = \hbar\omega$, 即从 n 态吸收光子, 跃迁至 m 态,

$$\lim_{\omega \rightarrow \omega_{mn}} \frac{\exp[i(\omega_{mn} - \omega)t_1] - 1}{\omega_{mn} - \omega} = it_1 \gg \frac{\exp[i(\omega_{mn} + \omega)t_1] - 1}{\omega_{mn} + \omega}, \quad (2.28)$$

于是有

$$c_m[t_1] \sim \frac{iE_0^x t_1}{2\hbar} \langle \psi_m | d_x | \psi_n \rangle, \quad (2.29)$$

跃迁几率

$$|c_m[t_1]|^2 = \left| \frac{E_0^x}{2\hbar} \langle \psi_m | d_x | \psi_n \rangle \frac{\exp[i(\omega_{mn} - \omega)t_1] - 1}{\omega_{mn} - \omega} \right|^2 \quad (2.30)$$

$$= \frac{(E_0^x)^2}{4\hbar^2} |\langle \psi_m | d_x | \psi_n \rangle|^2 \left| \frac{\exp[\frac{i}{2}(\omega_{mn} - \omega)t_1] (\exp[\frac{i}{2}(\omega_{mn} - \omega)t_1] - \exp[-\frac{i}{2}(\omega_{mn} - \omega)t_1])}{\omega_{mn} - \omega} \right|^2 \quad (2.31)$$

$$= \frac{(E_0^x)^2}{4\hbar^2} |\langle \psi_m | d_x | \psi_n \rangle|^2 \left| \exp[\frac{i}{2}(\omega_{mn} - \omega)t_1] \right|^2 \frac{|2i|^2 \sin^2[\frac{1}{2}(\omega_{mn} - \omega)t_1]}{(\omega_{mn} - \omega)^2} \quad (2.32)$$

$$= \frac{(E_0^x)^2}{\hbar^2} |\langle \psi_m | d_x | \psi_n \rangle|^2 \frac{\sin^2[\frac{1}{2}(\omega_{mn} - \omega)t_1]}{(\omega_{mn} - \omega)^2}. \quad (2.33)$$

对于 $\omega = -\omega_{mn}$, 这是发射光子, 得到

$$|c_m[t_1]|^2 = \frac{(E_0^x)^2}{\hbar^2} |\langle \psi_n | d_x | \psi_m \rangle|^2 \frac{\sin^2[\frac{1}{2}(\omega_{mn} - \omega)t_1]}{(\omega_{mn} - \omega)^2}. \quad (2.34)$$

除此之外, 概率极小.

2.2.2. Gauss 单位制

单位制的本质是定义新的自守物理量, 对于包含电学的部分, 我们发现了一套系统, 它是这样工作的:

Table 1: Common electromagnetism units in SI vs Gaussian^[7]

| Quantity | Symbol | SI unit | Gaussian unit (in base units) | Conversion factor |
|---------------------------------|------------------|-------------------------|---|--|
| Electric charge | q | C | $\frac{\text{Fr}}{(\text{cm}^{3/2} \cdot \text{g}^{1/2} \cdot \text{s}^{-1})}$ | $\frac{q^{\text{G}}}{q^{\text{I}}} = \frac{1}{\sqrt{4\pi\epsilon_0}} \approx \frac{2.998 \times 10^9 \text{ Fr}}{1 \text{ C}}$ |
| Electric current | I | A | $\frac{\text{Fr/s}}{(\text{cm}^{3/2} \cdot \text{g}^{1/2} \cdot \text{s}^{-2})}$ | $\frac{I^{\text{G}}}{I^{\text{I}}} = \frac{1}{\sqrt{4\pi\epsilon_0}} \approx \frac{2.998 \times 10^9 \text{ Fr/s}}{1 \text{ A}}$ |
| Electric potential (Voltage) | φ V | V | $\frac{\text{statV}}{(\text{cm}^{1/2} \cdot \text{g}^{1/2} \cdot \text{s}^{-1})}$ | $\frac{V^{\text{G}}}{V^{\text{I}}} = \sqrt{4\pi\epsilon_0} \approx \frac{1 \text{ statV}}{2.998 \times 10^2 \text{ V}}$ |
| Electric field | E | V/m | $\frac{\text{statV/cm}}{(\text{cm}^{-1/2} \cdot \text{g}^{1/2} \cdot \text{s}^{-1})}$ | $\frac{E^{\text{G}}}{E^{\text{I}}} = \sqrt{4\pi\epsilon_0} \approx \frac{1 \text{ statV/cm}}{2.998 \times 10^4 \text{ V/m}}$ |
| Electric displacement field | D | C/m ² | $\frac{\text{Fr/cm}^2}{(\text{cm}^{-1/2} \cdot \text{g}^{1/2} \cdot \text{s}^{-1})}$ | $\frac{D^{\text{G}}}{D^{\text{I}}} = \sqrt{\frac{4\pi}{\epsilon_0}} \approx \frac{4\pi \times 2.998 \times 10^5 \text{ Fr/cm}^2}{1 \text{ C/m}^2}$ |
| Magnetic B field | B | T | $\frac{\text{G}}{(\text{cm}^{-1/2} \cdot \text{g}^{1/2} \cdot \text{s}^{-1})}$ | $\frac{B^{\text{G}}}{B^{\text{I}}} = \sqrt{\frac{4\pi}{\mu_0}} \approx \frac{10^4 \text{ G}}{1 \text{ T}}$ |
| Magnetic H field | H | A/m | $\frac{\text{Oe}}{(\text{cm}^{-1/2} \cdot \text{g}^{1/2} \cdot \text{s}^{-1})}$ | $\frac{H^{\text{G}}}{H^{\text{I}}} = \sqrt{4\pi\mu_0} \approx \frac{4\pi \times 10^{-3} \text{ Oe}}{1 \text{ A/m}}$ |
| Magnetic dipole moment | m | A·m ² | $\frac{\text{erg/G}}{(\text{cm}^{5/2} \cdot \text{g}^{1/2} \cdot \text{s}^{-1})}$ | $\frac{m^{\text{G}}}{m^{\text{I}}} = \sqrt{\frac{\mu_0}{4\pi}} \approx \frac{10^3 \text{ erg/G}}{1 \text{ A} \cdot \text{m}^2}$ |
| Magnetic flux | Φ_m | Wb | $\frac{\text{G} \cdot \text{cm}^2}{(\text{cm}^{3/2} \cdot \text{g}^{1/2} \cdot \text{s}^{-1})}$ | $\frac{\Phi_m^{\text{G}}}{\Phi_m^{\text{I}}} = \sqrt{\frac{4\pi}{\mu_0}} \approx \frac{10^8 \text{ G} \cdot \text{cm}^2}{1 \text{ Wb}}$ |
| Resistance | R | Ω | s/cm | $\frac{R^{\text{G}}}{R^{\text{I}}} = 4\pi\epsilon_0 \approx \frac{1 \text{ s/cm}}{2.998^2 \times 10^{11} \Omega}$ |
| Resistivity | ρ | $\Omega \cdot \text{m}$ | s | $\frac{\rho^{\text{G}}}{\rho^{\text{I}}} = 4\pi\epsilon_0 \approx \frac{1 \text{ s}}{2.998^2 \times 10^9 \Omega \cdot \text{m}}$ |
| Capacitance | C | F | cm | $\frac{C^{\text{G}}}{C^{\text{I}}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \approx \frac{2.998^2 \times 10^{11} \text{ cm}}{1 \text{ F}}$ |
| Inductance | L | H | s ² /cm | $\frac{L^{\text{G}}}{L^{\text{I}}} = 4\pi\epsilon_0 \approx \frac{1 \text{ s}^2/\text{cm}}{2.998^2 \times 10^{11} \text{ H}}$ |

Note: The SI quantities ϵ_0 and μ_0 satisfy $\epsilon_0\mu_0 = 1/c^2$

对于 SI 中的电学量, 将变换为新的力学量, 对于 SI 中的力学量, 将保持不变.

我们可以处理一个例子:

■ Example 2.3. — Poynting 矢量.

这是能流密度, 为力学量, 故

$$S^{\text{I}} = S^{\text{G}}, \quad (2.35)$$

则有

$$S^{\text{G}} = E^{\text{I}} \times H^{\text{I}} \quad (2.36)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{4\pi\epsilon_0}} E^{\text{G}} \times \frac{1}{\sqrt{4\pi\mu_0}} H^{\text{G}} \quad (2.37)$$

$$= \frac{c}{4\pi} E^{\text{G}} \times H^{\text{G}}, \quad (2.38)$$

当然我们可以得到, 真空中

$$\mu^I = \mu_0 \implies \quad (2.39)$$

$$\mu^G = 1 \implies \quad (2.40)$$

$$\mathbf{S}^G = \frac{c}{4\pi} \mathbf{E}^G \times \mathbf{B}^G, \quad (2.41)$$

对于上述的电偶极跃迁, 其平均值:

$$\langle S^x \rangle = \frac{c(E_0^G)^2}{8\pi} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\varepsilon_0}{\mu_0}} (E_0^I)^2, \quad (2.42)$$

■

此时的跃迁几率

$$|c_m[t_1]|^2 = \frac{2}{\hbar^2} \sqrt{\frac{\mu_0}{\varepsilon_0}} \langle S^x \rangle |\langle \psi_m | d_x | \psi_n \rangle|^2 \frac{\sin^2[\frac{1}{2}(\omega_{mn} - \omega)t_1]}{(\omega_{mn} - \omega)^2}, \quad (2.43)$$

若用能量密度表示

$$\omega = 2\pi\nu, \quad (2.44)$$

$$d\rho^x = \frac{d\langle S^x \rangle}{c} = u^x[\nu] d\nu, [\rho] = \text{J} \cdot \text{m}^{-3} \quad (2.45)$$

则化为积分

$$|c_m[t_1]|^2 = \frac{2c}{\hbar^2} \sqrt{\frac{\mu_0}{\varepsilon_0}} |\langle \psi_m | d_x | \psi_n \rangle|^2 \int_0^\infty \frac{\sin^2[(\nu_{mn} - \nu)\pi t_1]}{4\pi^2(\nu_{mn} - \nu)^2} u^x[\nu] d\nu \quad (2.46)$$

$$\approx \frac{2c}{\hbar^2} \sqrt{\frac{\mu_0}{\varepsilon_0}} |\langle \psi_m | d_x | \psi_n \rangle|^2 \int_0^\infty \frac{\sin^2[(\nu_{mn} - \nu)\pi t_1]}{4\pi^2(\nu_{mn} - \nu)^2} u^x[\nu_{mn}] d\nu \quad (2.47)$$

$$= \frac{t_1}{2\varepsilon_0 \hbar^2} |\langle \psi_m | d_x | \psi_n \rangle|^2 u^x[\nu_{mn}]. \quad (2.48)$$

对于各向同性的:

$$u^x + u^y + u^z = u \wedge u^x = u^y = u^z \implies \quad (2.49)$$

$$u^x = u^y = u^z = \frac{u}{3}, \quad (2.50)$$

$$|c_m[t_1]|^2 = \frac{t_1}{2\varepsilon_0 \hbar^2} \left| \langle \psi_m | \vec{d} | \psi_n \rangle \right|^2 \frac{u[\nu_{mn}]}{3}. \quad (2.51)$$

2.3. Einstein 辐射理论

描述 n 与 m 两态间可能的跃迁, Einstein 引入了三个参数:

- 1° 自发辐射 (一个光子被发射) $A_{m \rightarrow n}$;
- 2° 受激发辐射 (吸收一个光子, 发射出两个光子) $B_{m \rightarrow n}$;
- 3° 吸收过程 (一个光子被吸收) $B_{n \rightarrow m}$ or $B_{m \leftarrow n}$,

一通操作 (待定) 可以得到

$$A_{m \rightarrow n} = \frac{h\omega_{mn}^3}{\pi^2 c^3} B_{m \rightarrow n} = \frac{8\pi h\nu_{mn}^3}{c^3} B_{m \rightarrow n}, \quad (2.52)$$

$$B_{m \rightarrow n} = B_{n \rightarrow m} = \frac{1}{6\hbar^2 \varepsilon_0} |\langle m | \vec{d} | n \rangle|^2 \implies \quad (2.53)$$

$$A_{m \rightarrow n} = \frac{16\pi^3 \nu_{mn}^3}{3c^3 h \varepsilon_0} |\langle m | \vec{d} | n \rangle|^2, \quad (2.54)$$

从 m 发射光子到态 n 意味着态 m 的寿命, 即系数 $A_{m \rightarrow n}$.

这是一个一级反应, 我们定义

Definition 2.4. 态 m 的**平均寿命** τ :

$$\tau^{-1} = A_{m \rightarrow n_1} + A_{m \rightarrow n_2} + \cdots, \quad (2.55)$$

其中 n_1, n_2, \dots 为 m 所有可能衰变得到的态.

2.4. 选择定则

电偶极跃迁几率:

$$|c_m|^2 = \frac{2\pi t_1}{3\hbar^2} |\langle m | \vec{d} | n \rangle|^2 u[\nu_{mn}], \quad (2.56)$$

其中 $|\langle m | \vec{d} | n \rangle|^2 = |\langle m | d_x | n \rangle|^2 + |\langle m | d_y | n \rangle|^2 + |\langle m | d_z | n \rangle|^2$.

■ **Example 2.5. — 一维谐振子.**

定态的波函数我们早已知之:

$$\psi_v[x] = \frac{1}{\sqrt{2^v v!}} \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} \exp[-\alpha \frac{x^2}{2}] H_v[\sqrt{\alpha}x], \quad (2.57)$$

其中 $\alpha = \frac{2\pi\nu m}{\hbar}$.

于是可以求得

$$\langle m | d | n \rangle = q \langle m | x | n \rangle \quad (2.58)$$

$$= q \left(\sqrt{\frac{n}{2\alpha}} \delta_{m(n-1)} + \sqrt{\frac{n+1}{2\alpha}} \delta_{m(n+1)} \right), \quad (2.59)$$

这意味着跃迁选律为 $m = n \pm 1$, 即只能相邻态之间跃迁. ■

■ **Example 2.6. — 氢原子.**

此时电偶极矩

$$\vec{d} = -e\vec{r}, \quad (2.60)$$

$$\psi_{nlm}[r, \theta, \phi] = R_{nl}[r] \mathcal{P}_l^m[\cos \theta] \exp[i m \phi], \quad (2.61)$$

其中 associated Legendre polynomial:

$$(2l+1)x\mathcal{P}_l^m[x] = (l+m)\mathcal{P}_{l-1}^m[x] + (l-m+1)\mathcal{P}_{l+1}^m[x], \quad (2.62)$$

氢原子的处理方法是將 \vec{r} 拆成 Cartesian 下的三个标量函数, 对于 z 方向:

$$\langle n'l'm'|z|nlm\rangle = \int z\psi_{n'l'm'}^*\psi_{nlm} d\tau \quad (2.63)$$

$$= \int r \cos \theta \psi_{n'l'm'}^* \psi_{nlm} r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi \quad (2.64)$$

$$= \int_0^\infty r^3 R_{n'l'} R_{nl} dr \int_0^\pi \cos \theta \mathcal{P}_{l'}^{m'}[\cos \theta] \mathcal{P}_l^m[\cos \theta] \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} \exp[i(m-m')\phi] d\phi, \quad (2.65)$$

这个积分不为零, 若

- 1° $\Delta n \in \mathbb{Z}$;
- 2° $\Delta l = \pm 1$;
- 3° $\Delta m = 0$;
- 4° $\Delta m_s = 0$,

其中 θ 积分的处理利用了递归及正交性:

$$\langle \mathcal{P}_{l'}^{m'}[\cos \theta] | \mathcal{P}_l^m[\cos \theta] \rangle = \int_0^\pi \mathcal{P}_{l'}^{m'}[\cos \theta] \mathcal{P}_l^m[\cos \theta] \sin \theta d\theta \quad (2.66)$$

$$= \frac{2}{2l+1} \frac{(l+m)!}{(l-m)!} \delta_{l'l}, \quad (2.67)$$

对于 x, y 方向, 可得到选律:

- 1° $\Delta n \in \mathbb{Z}$;
- 2° $\Delta l = \pm 1$;
- 3° $\Delta m = \pm 1$;
- 4° $\Delta m_s = 0$,

若总的系数不为 0, 仅需其中任意一个方向不为 0, 即总的选律为

- 1° $\Delta n \in \mathbb{Z}$;
- 2° $\Delta l = \pm 1$;
- 3° $\Delta m = 0, \pm 1$;
- 4° $\Delta m_s = 0$,

■

2.5. 线形与线宽

2.5.1. 自然线宽

1、自然线宽

测不准关系: $\Delta E_m \Delta t_m \approx \hbar$

$$\Delta \nu = \frac{\Delta E}{h} = \frac{1}{2\pi} \frac{1}{\Delta t} = \frac{1}{2\pi} \frac{1}{\tau_m} = \frac{A_{m \rightarrow n}}{2\pi} = \frac{32\pi^3 \nu_{mn}^3}{3hc^3} |\langle m | \vec{d} | n \rangle|^2$$

电子光谱: τ $10^{-9} \sim 10^{-5}$ s $\Delta \nu$: $10^{-3} \sim 10^{-6}$ cm^{-1}

红外光谱: τ $10^{-3} \sim 10^{-2}$ s $\Delta \nu$: $10^{-9} \sim 10^{-10}$ cm^{-1}

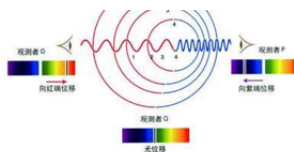
线形: 洛伦兹(Lorentzian)型

$$f_L(\nu, \nu_0) = \frac{\left(\frac{\sigma}{2}\right)^2}{(\nu - \nu_0)^2 + \left(\frac{\sigma}{2}\right)^2}$$

$$\Delta \nu = \frac{\Delta E}{h} = \frac{1}{2\pi} \frac{1}{\Delta t} = \frac{1}{2\pi\tau} = \frac{A_{m \rightarrow n}}{2\pi}. \quad (2.68)$$

2.5.2. Doppler 加宽

多普勒效应: $\nu = \nu_{mn} \left(1 - \frac{V_x}{c}\right)$

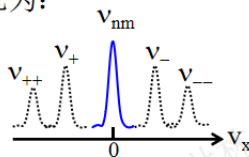


根据Maxwell速度统计分布, $V_x \sim V_x + dV_x$ 之间分子占比为:

$$\frac{dn}{n_0} = \left(\frac{mc^2}{2\pi kT}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{mV_x^2}{2kT}} dV_x$$

$$\frac{dn}{n_0} = \left[\frac{1}{\nu_{mn}} \left(\frac{mc^2}{2\pi kT}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{mc^2(\nu - \nu_{mn})^2}{2kT\nu_{mn}^2}} \right] d\nu$$

高斯(Gaussian)线形 $f_G(x, x_0) = e^{-\frac{\ln(2) * (x - x_0)^2}{\left(\frac{\sigma}{2}\right)^2}}$



半高全宽: $\Delta \nu_D = 2 \left(\frac{2kT\nu_{mn}^2 \ln 2}{mc^2} \right)^{\frac{1}{2}} \approx 7.16 \times 10^{-7} \sqrt{\frac{T}{M}} \nu_{mn}$

常温下, 可见光 $\Delta \nu_D \sim 10^{-3} \text{cm}^{-1}$, 红外光 $\Delta \nu_D \sim 10^{-4} \text{cm}^{-1}$

$$|\Delta \nu_D| = \sqrt{\frac{8kT \ln 2}{m}} \frac{\nu_{mn}}{c} \approx 7.16233 \times 10^{-7} \sqrt{\frac{T}{M/(\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})}} \nu_{mn}. \quad (2.69)$$

2.5.3. 压力加宽

3、碰撞（压力）加宽

$$f(\nu) = \frac{K}{4\pi^2(\nu - \nu_{mn})^2 + 1/\tau^2} \quad \text{Lorentzian线形}$$

τ 为两次碰撞之间的统计平均时间: $\tau = \frac{2}{nD^2} \sqrt{\frac{m}{\pi kT}}$

n : 分子数密度 ($1/cm^3$)

D : 分子碰撞直径 (cm)

碰撞加宽:
$$\Delta\nu_c = \frac{1}{\pi\tau} = \frac{nD^2}{2} \sqrt{\frac{kT}{\pi m}}$$

3. 双原子分子

3.1. 刚性转子

利用质心系, 相对质心转动.

两原子距离

$$r \equiv d, \quad (3.1)$$

故 r 方向无梯度贡献,

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2 \sin \theta} \partial_\theta (\sin \theta \partial_\theta) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \partial_\phi \partial_\phi, \quad (3.2)$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 = -\frac{1}{2\mu d} \hat{L}^2, \quad (3.3)$$

众所周知

$$\hat{L}^2 \psi = E \psi \implies \quad (3.4)$$

$$\begin{cases} \psi = Y_J^M[\theta, \phi], \\ E = J(J+1)\hbar^2, \end{cases} \quad (3.5)$$

则此时的转动能量

$$E[J] = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu d^2} \equiv J(J+1)hB, \quad (3.6)$$

$$B = \frac{h}{8\pi^2 I}, [B] = \text{s}^{-1}, \quad (3.7)$$

$$I = \mu d^2, \quad (3.8)$$

其中 B 称为转动常数.

差分

$$\sigma[J] = E[J+1] - E[J] = 2(J+1)hB, \quad (3.9)$$

$$\Delta\sigma[J] = \sigma[J+1] - \sigma[J] = 2hB, \quad (3.10)$$

此时转动波函数

$$\psi = Y_J^M[\theta, \phi] = \mathcal{P}_J^M[\cos \theta] \exp[iM\phi], \quad (3.11)$$

对于每一个 $J \in \mathbb{N}$, 存在 $2J + 1$ 个 M 与之对应, 能量是简并的.

3.2. 振动转子

实验室系:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_a^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_b^2 + U[r]\right)\psi = E_{\text{total}}\psi, \quad (3.12)$$

其中 E_{total} 表示总能量, 其包含电子能, 平动能, 转动能, 振动能.

采用本体坐标系, 则没有平动项:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + U[r]\right)\psi_N = E\psi_N, \quad (3.13)$$

径角分离:

$$\psi_N = F[r]Y_J^M[\theta, \phi] \implies \quad (3.14)$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{1}{r^2}\partial_r(r^2\partial_r)\right) + \frac{1}{2\mu r^2}\hat{L}^2 + U[r]\right)F[r]Y_J^M = EF[r]Y_J^M, \quad (3.15)$$

$$\hat{L}^2 Y_J^M = J(J+1)\hbar^2 Y_J^M \implies \quad (3.16)$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{1}{r^2}\partial_r(r^2\partial_r)\right) + \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu r^2} + U[r]\right)F[r] = EF[r], \quad (3.17)$$

做变换

$$G[r] = rF[r] \implies \quad (3.18)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}G'' + \left(\frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu r^2} + U[r] - E\right)G = 0, \quad (3.19)$$

对势能在平衡位置展开:

$$U[r] = U[r_0] + (r - r_0)\partial_r U[r_0] + \frac{1}{2}(r - r_0)^2\partial_r^2 U[r_0] + o((r - r_0)^2), \quad (3.20)$$

平衡展开使得:

$$\partial_r U[r_0] = 0, \quad (3.21)$$

采用广义坐标

$$q = r - r_0, \quad (3.22)$$

$$k \equiv U''[r_0], \quad (3.23)$$

$$U[r] = U[r_0] + \frac{1}{2}kq^2, \quad (3.24)$$

现在我们利用新的映射 $S[q] = G[r]$ 构造方程:

$$\frac{dS}{dq} = \frac{dG[r]}{dq} = \frac{dG}{dr} \frac{dr}{dq} = \frac{dG}{dr} \implies \quad (3.25)$$

$$\frac{d^2 S}{dq^2} = \frac{d^2 G}{dr^2} \implies \quad (3.26)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} S'' + \left(\frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu(q+r_0)^2} + U[r_0] + \frac{1}{2}kq^2 - E \right) S = 0, \quad (3.27)$$

做近似:

$$\frac{1}{(q+r_0)^2} \sim \frac{1}{r_0^2} \implies \quad (3.28)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} S'' + \left(\frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu r_0^2} + U[r_0] + \frac{1}{2}kq^2 - E \right) S = 0, \quad (3.29)$$

把常数塞到一起:

$$W \equiv E - U[r_0] - \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu r_0^2} \implies \quad (3.30)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} S'' + \left(\frac{1}{2}kq^2 - W \right) S = 0, \quad (3.31)$$

若对边界条件近似, 则其解为谐振子:

$$S'' + \left(\frac{2\mu W}{\hbar^2} - \alpha^2 q^2 \right) S = 0, \quad (3.32)$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{\mu k}{\hbar^2}} = \frac{2\pi\nu_e\mu}{\hbar}, \quad (3.33)$$

$$S_v[q] = \frac{1}{\sqrt{2^v v!}} \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{1/4} \exp\left[-\alpha \frac{q^2}{2}\right] H_v[\sqrt{\alpha}q], \quad (3.34)$$

$$W_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu_e, \quad (3.35)$$

$$\nu_e = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{U''[r_0]}{\mu}}, \quad (3.36)$$

R 可以回想一下一维谐振子:

$$\alpha \equiv \frac{2\pi\nu m}{\hbar}, \quad (3.37)$$

$$\psi'' + \left(\frac{2mE}{\hbar^2} - \alpha^2 x^2 \right) \psi = 0, \quad (3.38)$$

$$\psi_n[x] = \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{1/4} \exp\left[-\alpha \frac{x^2}{2}\right] H_n[\sqrt{\alpha}x], \quad (3.39)$$

回过头来, 看整个核波函数:

$$\psi = \frac{S[q]}{r} Y_J^M[\theta, \phi], \quad (3.40)$$

能量

$$W_v = E - U[r_0] - \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu r_0^2} \Rightarrow \quad (3.41)$$

$$E[J, v] = (v + \frac{1}{2})h\nu_e + U[r_0] + J(J+1)hB_e, \quad (3.42)$$

$$B_e = \frac{h}{8\pi^2 I_e}, \quad (3.43)$$

$$I_e = \mu r_0^2, \quad (3.44)$$

其中 $U[r_0]$ 为平衡电子能, 振动和转动很明显了.

3.3. 非谐性

在上述过程中我们进行了近似, 现我们对

$$U[r] = U[r_0] + (r - r_0)\partial_r U[r_0] + \frac{1}{2}(r - r_0)^2 \partial_r^2 U[r_0] + o((r - r_0)^2), \quad (3.45)$$

$$\frac{1}{(q + r_0)^2} = \frac{1}{r_0^2} \left(1 - 2\frac{q}{r_0} + 3\frac{q^2}{r_0^2} + o\left(\frac{q}{r_0}\right)^2\right) \quad (3.46)$$

两项进行考虑, 一通操作得到

$$E = U[r_0] + h\nu_e(v + \frac{1}{2}) + hB_e J(J+1) - h\nu_e \chi_e (v + \frac{1}{2})^2 - h\alpha_e (v + \frac{1}{2})J(J+1) - h\bar{D}_e J^2(J+1)^2 + hY_{00}, \quad (3.47)$$

其中 $\nu_e \chi_e$ 为整体的一个常数, 名曰**非谐性常数**:

$$\nu_e \chi_e = \frac{B_e^2 r_0^4}{4h\nu_e^2} \left(\frac{10B_e r_0^2 (U'''[r_0])^2}{3h\nu_e^2} - U''''[r_0] \right), \quad [\nu_e \chi_e] = s^{-1}, \quad (3.48)$$

振-转耦合常数:

$$\alpha_e = -\frac{2B_e^2}{\nu_e} \left(\frac{2B_e r_0^3 U'''[r_0]}{h\nu_e^2} + 3 \right), \quad [\alpha_e] = s^{-1}, \quad (3.49)$$

离心畸变常数:

$$\bar{D}_e = \frac{4B_e^3}{\nu_e^2}, \quad [\bar{D}_e] = s^{-1}, \quad (3.50)$$

以及一个常数

$$Y_{00} = \frac{B_e^2 r_0^4}{16h\nu_e^2} (U''''[r_0] - \frac{14r_0^2 B_e (U'''[r_0])^2}{9h\nu_e^2}), \quad [Y_{00}] = s^{-1}. \quad (3.51)$$

3.3.1. 能量归属

现在我们对能量进行分类:

纯振动部分:

$$E_v[v] = h\nu_e(v + \frac{1}{2}) - h\nu_e\chi_e(v + \frac{1}{2})^2, \quad (3.52)$$

包含转动的部分:

$$E_r[v, J] = hB_e J(J+1) - h\alpha_e(v + \frac{1}{2})J(J+1) - h\bar{D}_e J^2(J+1)^2, \quad (3.53)$$

定义

$$B_v[v] = B_e - \alpha_e(v + \frac{1}{2}) \implies \quad (3.54)$$

$$E_r = hB_v J(J+1) - h\bar{D}_e J^2(J+1)^2, \quad (3.55)$$

别的东西不管了, 故

$$E = E_v + E_r + U[r_0] + hY_{00}. \quad (3.56)$$

3.4. 选择定则

B-O 近似:

$$\psi = \psi_{el}\psi_N, \quad (3.57)$$

$$\langle \psi' | \hat{d} | \psi \rangle = \int (\psi'_{el})^* (\psi'_N)^* \hat{d} \psi_{el} \psi_N d\tau, \quad (3.58)$$

这是对电子空间与核空间的二重积分, 对于同一电子态之间的跃迁:

$$\psi'_{el} = \psi_{el} \implies \quad (3.59)$$

$$\vec{d}_{el} \equiv \langle \psi_{el} | \hat{d} | \psi_{el} \rangle, \quad (3.60)$$

$$\langle \psi' | \hat{d} | \psi \rangle = \int (\psi'_N)^* \vec{d}_{el} \psi_N d\tau, \quad (3.61)$$

其中核的波函数已经得到:

$$\psi_N = \psi[v, M, J], \quad (3.62)$$

此积分不为 0 的条件为

$$\Delta v = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (3.63)$$

$$\Delta J = \pm 1, \quad (3.64)$$

$$\Delta M = 0, \pm 1, \quad (3.65)$$

此时表示振动的量子数可以不变, 即存在了纯转动的情况.

3.5. 纯转动光谱

此时 $\Delta v = 0, \Delta J = \pm 1$, 1 为吸收 (能级升高), -1 为发射.

现在我们引入一个经验的符号, 众所周知

$$E = \frac{hc}{\lambda}, \quad (3.66)$$

如果这个能量是用之间我们熟悉的

$$E = nhB = \frac{hc}{\lambda} \quad (3.67)$$

形式表示, 则我们引入

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{nB}{c} \equiv n\tilde{B}, \quad (3.68)$$

即 $\tilde{B} = B/c$, 则可以简洁地给出波数, 我们现记波数的符号为 σ .

对于吸收光谱, 有

$$E_r[v, J] = hB_v[v]J(J+1) - h\bar{D}_e J^2(J+1)^2, \quad (3.69)$$

$$\sigma[J] = 2(J+1)\tilde{B}_v - 4(J+1)^3\tilde{D}_e, \quad (3.70)$$

对于大多数分子, 我们可以忽略离心畸变:

$$\Delta\sigma = 2\tilde{B}_v, \quad (3.71)$$

略去非谐性修正, 有不同振动能级的布居比

$$\frac{n[v]}{n[0]} = \frac{\exp[-(v + \frac{1}{2})h\nu_e\beta]}{\exp[-\frac{1}{2}h\nu_e\beta]} = \exp[-vh\nu_e\beta], \quad (3.72)$$

若考虑不同振动能级下的强度比, 可发现 v 越大者布居越小. 一般分子集中在 $v = 0$, 较重分子在 1, 2 处才具有显著布居.

转动结构的谱线强度取决于可发射该跃迁的粒子数, 即

$$I_J \propto N[J] \propto g[J] \exp[-\beta E_r[J]], \quad (3.73)$$

若用整体能量 $E[v, J, M]$, 其具有相同的常数项, 可归类于正比例的系数中, 故最终有

$$I_J \propto (2J+1) \exp[-J(J+1)hB_v\beta], \quad (3.74)$$

$$\left. \frac{dI_J}{dJ} \right|_{J_{\max}} = 0 \implies J_{\max} = \sqrt{\frac{kT}{2hB_v}} - \frac{1}{2}. \quad (3.75)$$

3.6. 振动-转动光谱

3.6.1. 谱带基线

考虑吸收光谱, 此时

$$\Delta v = 1, 2, 3, \dots, \quad (3.76)$$

由于此时 $\Delta J \neq 0$, 故 $J = 0 \rightarrow J' = 0$ 该处对应的波数不应该出现谱线, 不过我们假定此时的波数为**谱带基线**的波数, 此时的能量

$$E_v[v] = h\nu_e(v + \frac{1}{2}) - h\nu_e\chi_e, \quad (3.77)$$

则

$$\sigma[v \rightarrow v'] = \frac{(h\nu_e(v' + \frac{1}{2}) - h\nu_e\chi_e(v' + \frac{1}{2})^2) - (h\nu_e(v + \frac{1}{2}) - h\nu_e\chi_e(v + \frac{1}{2})^2)}{hc} \quad (3.78)$$

$$= \tilde{\nu}_e(v' - v) - \tilde{\nu}_e\chi_e(v'(v' + 1) - v(v + 1)), \quad (3.79)$$

众所周知, 常温下大多数分子都处于振动基态, 故我们定义跃迁对应谱带:

1° $0 \rightarrow 1$: 基频;

2° $0 \rightarrow 2$: 第一泛频;

3° $0 \rightarrow 3$: 第二泛频...

这些谱带的基线为

$$\sigma[0 \rightarrow v'] = \tilde{\nu}_ev' - \tilde{\nu}_e\chi_ev'(v' + 1), \quad (3.80)$$

若跃迁不是从 0 开始, 则对应谱带称为热带, 它们的强度较弱.

3.6.2. 差分

对于离散型映射 $x \mapsto f[x]$, 定义差分

$$\Delta f[x] = f[x + 1] - f[x], \quad (3.81)$$

$$\Delta^2 f[x] = \Delta f[x + 1] - \Delta f[x], \quad (3.82)$$

我们考虑从 0 开始的跃迁:

$$\sigma[0 \rightarrow v'] = \tilde{\nu}_ev' - \tilde{\nu}_e\chi_ev'(v' + 1), \quad (3.83)$$

$$\Delta\sigma[0 \rightarrow v'] = \tilde{\nu}_e - 2(v' + 1)\tilde{\nu}_e\chi_e, \quad (3.84)$$

$$\Delta^2\sigma[0 \rightarrow v'] = -2\tilde{\nu}_e\chi_e, \quad (3.85)$$

对于相邻的两个振动态,

$$\frac{\Delta E_v[v]}{hc} = \sigma[v \rightarrow v + 1] = \tilde{\nu}_e - 2(v + 1)\tilde{\nu}_e\chi_e, \quad (3.86)$$

故随 v 增大而减小, 因此有极限

$$v_{\max} = \frac{\tilde{\nu}_e}{2\tilde{\nu}_e\chi_e} - 1, \quad (3.87)$$

此时解离能 D_0 为最大能级差

$$\frac{D_0}{hc} = \frac{E_v[v_{\max}] - E_v[0]}{hc} \quad (3.88)$$

$$= \sigma[0 \rightarrow v_{\max}] \quad (3.89)$$

$$= \tilde{\nu}_e v_{\max} - \tilde{\nu}_e \chi_e v_{\max}(v_{\max} + 1) \quad (3.90)$$

$$= \tilde{\nu}_e \left(\frac{\tilde{\nu}_e}{2\tilde{\nu}_e\chi_e} - 1 \right) - \tilde{\nu}_e \chi_e \left(\frac{\tilde{\nu}_e}{2\tilde{\nu}_e\chi_e} - 1 \right) \left(\left(\frac{\tilde{\nu}_e}{2\tilde{\nu}_e\chi_e} - 1 \right) + 1 \right) \quad (3.91)$$

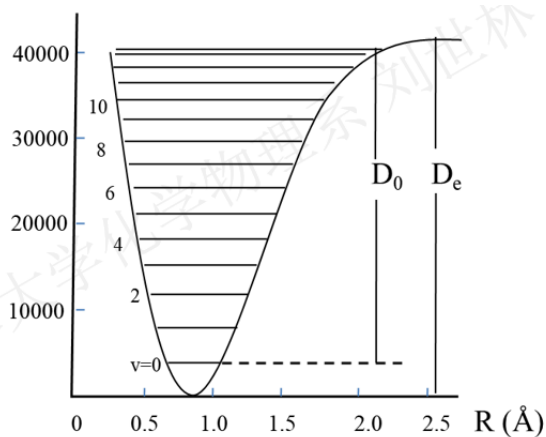
$$= \frac{\tilde{\nu}_e^2}{4\tilde{\nu}_e\chi_e} - \frac{\tilde{\nu}_e}{2}, \quad (3.92)$$

把零点能

$$\frac{E_v[0]}{hc} = \frac{\tilde{\nu}_e}{2} - \frac{\tilde{\nu}_e\chi_e}{4} \quad (3.93)$$

考虑进来, 则我们定义另一种平衡的解离能为

$$\frac{D_e}{hc} = \frac{E_v[v_{\max}]}{hc} = \frac{\tilde{\nu}_e^2}{4\tilde{\nu}_e\chi_e} - \frac{\tilde{\nu}_e\chi_e}{4} \approx \frac{\tilde{\nu}_e^2}{4\tilde{\nu}_e\chi_e}. \quad (3.94)$$



H₂分子基态的势能曲线和振动能级

描述分子势能的 Morse 函数:

$$U[r] = D_e(1 - \exp[-a(r - r_0)])^2, \quad (3.95)$$

$$\left. \frac{d^2U}{dr^2} \right|_{r=r_0} = 2a^2 D_e, \quad (3.96)$$

$$U \sim \frac{1}{2} k_e (r - r_0)^2 \implies \quad (3.97)$$

$$2a^2 D_e = k_e. \quad (3.98)$$

3.6.3. 精细结构

若同时考虑 $\Delta J = \pm 1$ 跃迁, 则产生精细结构, 其中 1 为 R 支, -1 为 P 支.

现在对于转动情况, 我们考虑能量

$$E_{\text{vr}} = E_v + E_r = h\nu_e - h\nu_e\chi_e(v + \frac{1}{2})^2 + hB_v J(J+1) - h\bar{D}_e J^2(J+1)^2, \quad (3.99)$$

略去离心畸变常数:

$$E_{\text{vr}} = h\nu_e - h\nu_e\chi_e(v + \frac{1}{2})^2 + hB_v J(J+1), \quad (3.100)$$

故

$$\sigma[vJ \rightarrow v'J'] = \frac{E_{\text{vr}}[v', J'] - E_{\text{vr}}[v, J]}{hc}, \quad (3.101)$$

明显其中包含我们已经处理得到的谱带基线, 将其记作

$$\sigma_0[v \rightarrow v'], \quad (3.102)$$

则

$$\sigma[vJ \rightarrow v'J'] = \sigma_0[v \rightarrow v'] + \tilde{B}_v[v']J'(J'+1) - \tilde{B}_v[v]J(J+1), \quad (3.103)$$

以后略去 B_v 的角标.

R 支:

$$\sigma_R[J] = \sigma_0[v \rightarrow v'] + 2\tilde{B}[v'] + (3\tilde{B}[v'] - \tilde{B}[v])J + (\tilde{B}[v'] - \tilde{B}[v])J^2, \quad J = 0, 1, 2, \dots, \quad (3.104)$$

P 支:

$$\sigma_P[J] = \sigma_0[v \rightarrow v'] - (\tilde{B}[v'] + \tilde{B}[v])J + (\tilde{B}[v'] - \tilde{B}[v])J^2, \quad J = 1, 2, 3, \dots, \quad (3.105)$$

对于拟合处理时, 统一表达式将有用处:

$$\sigma[m] = \sigma_0[v \rightarrow v'] + (\tilde{B}[v'] + \tilde{B}[v])m + (\tilde{B}[v'] - \tilde{B}[v])m^2, \quad m = \begin{cases} J+1, & R \\ -J, & P \end{cases} \quad (3.106)$$

这里的谱线比较好玩, 其差分:

$$\Delta\sigma_R[J] = (3\tilde{B}[v'] - \tilde{B}[v]) + (\tilde{B}[v'] - \tilde{B}[v])(2J+1), \quad (3.107)$$

$$\Delta\sigma_P[J] = -(\tilde{B}[v'] + \tilde{B}[v]) + (\tilde{B}[v'] - \tilde{B}[v])(2J+1), \quad (3.108)$$

吸收光谱使得

$$v' > v \implies \quad (3.109)$$

$$B[v'] < B[v] \implies \quad (3.110)$$

$$B[v'] - B[v] < 0, \quad (3.111)$$

故 $\Delta\sigma_R[J]$ 会随着 J 增大而减小, 以至于由正变负.

反转处称为谱带头, 此处对应的量子数记

$$J_h = \frac{2B[v'] - B[v]}{B[v] - B[v']}. \quad (3.112)$$

布居数:

$$P[v, J] \propto (2J + 1) \exp[-\beta E_{vr}], \quad (3.113)$$

对于同一组谱线, v 相同:

$$N[J] \propto (2J + 1) \exp[-\beta h B_v J(J + 1)], \quad (3.114)$$

最查布居:

$$\left. \frac{dN[J]}{dJ} \right|_{J_{\max}} = 0 \implies \quad (3.115)$$

$$J_{\max} = \sqrt{\frac{1}{2hB_e\beta}} - \frac{1}{2}, \quad (3.116)$$

3.7. 宇称

宇称算符表征为空间反演, 某些函数具有宇称对称性, 即

$$\hat{H}f[x, y, z] = f[-x, -y, -z] = \pm f[x, y, z], \quad (3.117)$$

这种函数即为中心对称或中心反对称.

双原子分子 Hamilton 算符在反演下不变, 故

$$[\hat{H}, \hat{H}] = 0 \implies \quad (3.118)$$

$$\hat{H}\psi = \pm\psi, \quad (3.119)$$

3.7.1. 总波函数

总波函数为 4 个波函数乘积:

1° 质心系下核运动波函数: $\psi_N = \psi_v \psi_r$;

2° 核平动波函数: ψ_t ;

3° 电子波函数: ψ_{el} ;

4° 核自旋波函数: ψ_{ns} ,

我们几乎从不考虑平动, 其对光谱无影响.

而核自旋在宇称变换下不变, 故也暂且不考虑.

此时剩余的波函数称为位置波函数:

$$\psi := \psi_{el} \psi_N, \quad (3.120)$$

注意我们使用了不同的坐标系:

1° ψ_N : 分子的本体坐标系, 随之平动而不随之转动, 记 XYZ ;

2° ψ_{el} : 与分子同步运动的参考系绑定的坐标系, 记 xyz .

那么我们考虑的反演, 当然只随分子平动, 故

$$\hat{\Pi}\psi = \hat{\Pi}\psi_N\hat{\Pi}\psi_{el}, \quad (3.121)$$

这是当然的, 函数的乘积的宇称可以拆成宇称的乘积.

3.7.2. 核运动波函数

振动项与坐标无关, 仅与相对距离有关, 故其在宇称变换下不变, 我们称这种为**偶宇称**.

我们来关注转动项:

$$\hat{\Pi}Y_J^M[\theta, \phi] = (-1)^J Y_J^M[\theta, \phi], \quad (3.122)$$

故有

$$\hat{\Pi}\psi_N = (-1)^J \psi_N. \quad (3.123)$$

3.7.3. 电子波函数

类似地, 电子自旋在空间反演下不变, 仅需考虑坐标.

我们先看坐标系 xyz , 则关于过 z 轴的任一平面 xz , 其具有反映对称性, 即:

$$\hat{\sigma}_{xz}\psi_{el}[x, y, z] = \pm\psi_{el}[x, y, z], \quad (3.124)$$

我们将其本征值为 $+1$ 称为 Σ^+ 电子态, -1 称为 Σ^- 电子态.

在 XYZ 中的反演相当于关于 xz 平面反映, 即

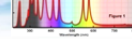
$$\hat{\Pi}\psi_{el} = \begin{cases} \psi_{el}, & \Sigma^+, \\ -\psi_{el}, & \Sigma^-. \end{cases} \quad (3.125)$$

3.7.4. 转动能级

记整个位置波函数为偶, 若其在宇称变换下不变, 符号为 $+$.

对于同一种电子态, 相邻的 J 具有相反的宇称, 电偶极矩 \vec{d} 是奇宇称的, 故其跃迁积分 $\langle\psi'|\vec{d}|\psi\rangle$ 不为 0 若 ψ', ψ 具有相反的宇称, 我们也可以通过选择定则 $\Delta J = \pm 1$ 看出这一点.

四、转动能级的正负 (+、-)



$$\hat{\Pi}\psi = (\hat{\Pi}\psi_N)(\hat{\Pi}\psi_{el}) = (-1)^J(\hat{\Pi}\psi_{el})$$

$$\hat{\Pi}\psi = \begin{cases} (-1)^J\psi, & \text{对}\Sigma^+\text{电子态} \\ (-1)^{J+1}\psi, & \text{对}\Sigma^-\text{电子态} \end{cases}$$

ψ 为偶宇称的转动能级记为(+)

ψ 为奇宇称的转动能级记为(-)

*注意区分转动能级(+, -)与电子态符号上的(+, -)

$$\begin{aligned} \hat{\Pi}\psi_{el}(X, Y, Z) &= \hat{\sigma}_{xz}\hat{C}_2\psi_{el}(x, y, z) = (+1)\psi_{el}(X, Y, Z), \quad \Sigma^+\text{电子态} \\ &= (-1)\psi_{el}(X, Y, Z), \quad \Sigma^-\text{电子态} \end{aligned}$$

3.8. 同核双原子分子的核交换对称性

此处我们引入老熟人置换算符 \hat{P} :

$$\hat{P}_{ab}f[q_a, q_b] = f[q_b, q_a], \quad (3.126)$$

现在我们来考虑包含核自旋的总波函数 Ψ , 当然其满足

$$\hat{P}_{ab}\Psi = \hat{P}_{ab}\psi\hat{P}_{ab}\psi_{ns}, \quad (3.127)$$

3.8.1. 核自旋波函数

单个原子核具有核自旋, 这是理所当然的, 其也是量子化的, 核的总角动量取值为

$$L = \sqrt{I(I+1)}\hbar, \quad I = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots \quad (3.128)$$

对于同一个角动量的大小, 其可能有 $2I + 1$ 种取向, 这对应了分量

$$M_I = -I, \dots, I, \quad (3.129)$$

故矢量表示的核自旋有 $2I + 1$ 种可能, 对于核 a 和核 b 的双原子分子, 其组合为 $(2I_a + 1)(2I_b + 1)$.

如果两个核相同, 这对我们构造核波函数有一点要求, 两个核交换前后应表征同一个态, 即波函数为常系数关系, 在这个限制下, 我们构造出如下的波函数:

$$\psi_{ns} = \begin{cases} |M_I[a]\rangle|M_I[b]\rangle, & M_I[a] = M_I[b] \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(|M_I[a]\rangle|M'_I[b]\rangle + |M'_I[a]\rangle|M_I[b]\rangle), & M_I[a] \neq M'_I[b] \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(|M_I[a]\rangle|M'_I[b]\rangle - |M'_I[a]\rangle|M_I[b]\rangle), & M_I[a] \neq M'_I[b] \end{cases} \quad (3.130)$$

故当二者自旋矢量不不同时, 总有同样的概率获得对方的自旋, 此时体系的波函数才是可交换的.

我们可以关注这些波函数的数目, 第一行是 $2I + 1$ 个, 为交换对称; 第二行是 $I(2I + 1)$ 个, 为交换对称; 第三行是 $I(2I + 1)$ 个, 为交换反对称.

3.8.2. 位置波函数

众所周知

$$\psi = \psi_N \psi_{el} = \psi_v \psi_r \psi_{el}, \quad (3.131)$$

对于核空间 XYZ , 交换两个核与反演无异:

$$\hat{P} \psi_N = (-1)^J \psi_N. \quad (3.132)$$

对于电子, 我们先来定义一个额外的东西: 其在 xyz 交换电子波函数等价于反演, 此时的反演操作 \hat{i} 具有本征值 ± 1 , 其中 1 的电子态波函数为 gerade, 记 Σ_g , -1 的为 ungerade. 好了, 现在来看 \hat{P}_{ab} , 这个东西只交换两个核, 我们先在 XYZ 中全体反演, 再在 xyz 中对电子反演, 于是整体相当于只反演了核:

$$\hat{P}_{ab} \psi_{el}[X, Y, Z] = \hat{i} \hat{\Pi} \psi_{el}[X, Y, Z] = \pm \psi_{el}[X, Y, Z], \quad (3.133)$$

也就是当这两次反转的奇偶性相同时, 整体将是偶的, 此时的电子态为 Σ_g^+, Σ_u^- ; 而奇偶性不相同, 整体将是奇的, 此时的电子态为 Σ_g^-, Σ_u^+ .

现在我们可以来看整个位置波函数了, 其本征值为 1 记 s , 为 -1 记 a , 这由电子态 Σ 和核的转动量子数 J 决定.

3.8.3. Pauli 原理及统计权重

Fermion 具有全反对称性, Boson 具有全对称性, 这使得不同 a, s 能级具有不同的布居.

$$\hat{P}_{ab} \Psi = \pm \Psi, \quad (3.134)$$

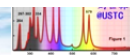
核自旋波函数与位置波函数的对称性相同 (相异) 使得交换算符下总波函数的本征值为正 (负), 而这个正负又已经由粒子自身的性质确定, 故其具有如下性质:

| ψ | ψ_{ns} | Ψ | |
|--------|-------------------|--------|---------|
| s | $(2I + 1)(I + 1)$ | $+1$ | Boson |
| a | $(2I + 1)I$ | $+1$ | Boson |
| s | $(2I + 1)I$ | -1 | Fermion |
| a | $(2I + 1)(I + 1)$ | -1 | Fermion |

(3.135)

而对于 ψ , 其在电子态固定时, 具有核位置的简并度, 这是由量子数 J 固定时, 其具有 $2J + 1$ 个简并的磁量子数导致.

四、转动能级的统计权重



$^{12}\text{C}_2$ 分子, $I=0$, 玻色子体系, 电子基态 $^1\Sigma_g^+$

$J=0,2,4,6,\dots$ 转动能级为s态, 核交换对称 ψ_{ns}

$$\text{能级简并度}(2J+1)(2I+1)(I+1) = (2J+1)$$

$J=1,3,5,7,\dots$ 转动能级为a态, 核交换反对称 ψ_{ns}

$$\text{能级简并度}(2J+1)(2I+1)I = 0 \quad (\text{无布居})$$

Na_2 分子, $I=\frac{3}{2}$, 费米子体系, 电子基态 $^1\Sigma_g^+$

$J=0,2,4,6,\dots$ 转动能级为s态, 核交换反对称 ψ_{ns}

$$\text{能级简并度}(2J+1)(2I+1)I = 6(2J+1)$$

$J=1,3,5,7,\dots$ 转动能级为a态, 核交换对称 ψ_{ns}

$$\text{能级简并度}(2J+1)(2I+1)(I+1) = 10(2J+1)$$

4. 双原子分子的电子光谱

4.1. 电子谱项

4.1.1. 单原子的电子谱项

对于多电子原子有:

总轨道角动量量子数 $L = 0, 1, 2, 3, \dots$, 记 S, P, D, F, \dots ;

总自旋角动量量子数 S ;

总角动量量子数 $J = L + S, \dots, |L - S|$.

■ Notation 4.1.

单原子的电子谱项符号:

$$^{2S+1}L_J \quad (4.1)$$

4.1.2. 双原子分子的电子谱项

此时的总电子轨道角动量仅具有柱对称性:

$$[\hat{L}^2, \hat{H}] \neq 0, \quad (4.2)$$

$$[\hat{L}_z, \hat{H}] = 0, \quad (4.3)$$

我们关注其沿 z 的分量, 这以量子数 M_L 表示:

$$M_L = -L, \dots, L, \quad (4.4)$$

定义量子数

$$\Lambda = |M_L| = 0, 1, \dots, L, \quad (4.5)$$

记 $\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi, \Gamma, \dots$.

对于总自旋, 其分量大小也是量子化的, 记

$$\Sigma = M_S = -S, \dots, S, \quad (4.6)$$

故 $2S + 1$ 为自旋多重度, 标在左上角.

■ Notation 4.2.

双原子分子的电子态符号:

$$^{2S+1}\Lambda \quad (4.7)$$

4.1.3. 确定电子态符号

4.1.3.1. 单电子分子轨道

对于原子情形, 我们三个量子数 (n, l, m_l) ;

现在退化为柱对称立场, 仅表示柱分量的角动量量子数 m_l 确定, 定义量子数

$$\lambda := |m_l| = 0, 1, 2, 3, \dots, \quad (4.8)$$

记 $\sigma, \pi, \delta, \phi, \dots$.

此时我们想办法更具体的描述系统, 这需要引入新的量子数, 这有两种方法:

1°: 联合原子, 分子核间距 $\rightarrow 0$.

此时相当于一个核 (核聚变), 则量子数 (n, l) 确定:

■ Notation 4.3.

分子轨道符号:

$$nl\lambda \quad (4.9)$$

$n = 1, 2, 3, 4, \dots$, 对应 K, L, M, N, \dots 壳层;

$l = 0, 1, 2, \dots, n-1$, 对应 s, p, d, \dots ;

$\lambda = 0, 1, 2, \dots, l$.

注意到仅有 $\lambda = 0(\sigma)$ 时的能级是非简并的, 因为 $\lambda = |m_l|$, 其可以取正负两个值.

2°: 分离原子, 分子核间距 $\rightarrow \infty$

这和量子化学的处理一致, 如

$$\varphi = c_1(1s_A \pm 1s_B) \quad (4.10)$$

将得到两个分子轨道 (分子单电子波函数), 我们将其记作

$$\sigma 1s_A, \sigma 1s_B. \quad (4.11)$$

若核 A, B 一致, 这将以宇称取代之:

$$\sigma_g 1s, \sigma_u 1s, \quad (4.12)$$

■ Notation 4.4.

分子轨道符号

$$\lambda nl_{A \text{ or } B} \quad (4.13)$$

$$\lambda_{g \text{ or } u} nl \quad (4.14)$$

4.1.3.2. 分子的电子组态

即将电子逐个填入即可, 要注意 Pauli 原理.

1°: 联合原子, 分子核间距 $\rightarrow 0$.

表 4.1 (联合原子) 分子轨道的电子填充

| n | 1 | 2 | | | | 3 | | | | | | 4 |
|-----------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|-----|
| l | 0 | 0 | 1 | | 0 | 1 | | 2 | | | | ... |
| λ | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 1 | 0 | 1 | 2 | | |
| m_l | 0 | 0 | 0 | +1 -1 | 0 | 0 | +1 -1 | 0 | +1 -1 | +2 -2 | | ... |
| m_s | $\uparrow\downarrow$ | $\uparrow\downarrow$ | $\uparrow\downarrow$ | $\uparrow\downarrow$ | $\uparrow\downarrow$ | $\uparrow\downarrow$ | $\uparrow\downarrow$ | $\uparrow\downarrow$ | $\uparrow\downarrow$ | $\uparrow\downarrow$ | $\uparrow\downarrow$ | |
| 分子轨道 | 1s σ | 2s σ | 2p σ | 2p π | 3s σ | 3p σ | 3p π | 3d σ | 3d π | 3d δ | | ... |

■ Example 4.5.

LiH, 基态符号为

$$(1s\sigma)^2(2s\sigma)^2, \quad (4.15)$$

第一激发态为

$$(1s\sigma)^2(2s\sigma)(2p\sigma). \quad (4.16)$$

对于满的主量子数壳层, 我们也可以直接使用壳层符号代替:

$$(1s\sigma)^2(2s\sigma)^2 \rightarrow K^2(2s\sigma)^2. \quad (4.17)$$

■

2°: 分离原子, 分子核间距 $\rightarrow \infty$

轨道的能量从低到高:

$$\sigma 1s_A, \sigma 1s_B, \sigma 2s_A, \sigma 2s_B, \sigma 2p_A, \sigma 2p_B, \pi 2p_A, \pi 2p_B, \dots, \quad (4.18)$$

即量子数以 l, λ, n 顺序增高.

■ Example 4.6.

Na₂ 的基态, 22 个电子:

$$(\sigma_g 1s)^2(\sigma_u 1s)^2(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u 2s)^2(\sigma_g 2p)^2(\pi_u 2p)^4(\pi_g 2p)^4(\sigma_u 2p)^2(\sigma_g 3s)^2 \quad (4.19)$$

当然也可以直接使用

$$K^2 K^2 L^8 L^8 (\sigma_g 3s)^2. \quad (4.20)$$

■

4.1.3.3. 确定分子谱项

总轨道角动量:

$$A = |M_L|, \quad (4.21)$$

$$M_L = \sum m_l, \quad (4.22)$$

若电子取满每一个 $\pm\lambda$, 则总的 $A = 0$.

■ **Example 4.7. — 非等价电子 (无需考虑 Pauli 原理情形).**

比如我们手里有一个 σ 和一个 π , 则

$$\lambda_1 = 0, \lambda_2 = 1 \implies A = 1;$$

$$s_1 = \frac{1}{2}, s_2 = \frac{1}{2} \implies S = 0, 1,$$

故其有 $^1\Pi, ^3\Pi$ 两个谱项.

额外地, 若已知单电子轨道的字称, 其乘积将给出总波函数的职称.

而对于 Σ 谱项, 其会来源于不等价的轨道, $\lambda_1 = \lambda, \lambda_2 = -\lambda$, 这会产生由电子相互作用引起的进一步分裂, 故对于 Σ 谱项, 其全部分裂为 Σ^+, Σ^- .

表 4.2 非等价电子的谱项*

| 电子组态 | 分子的电子谱项 |
|----------------------|---|
| σ | $^2\Sigma^+$ |
| π | $^2\Pi$ |
| $\sigma\sigma$ | $^1\Sigma^+, ^3\Sigma^+$ |
| $\sigma\pi$ | $^1\Pi, ^3\Pi$ |
| $\sigma\delta$ | $^1\Delta, ^3\Delta$ |
| $\pi\pi$ | $^1\Sigma^+, ^3\Sigma^+, ^1\Sigma^-, ^3\Sigma^-, ^1\Delta, ^3\Delta$ |
| $\pi\delta$ | $^1\Pi, ^3\Pi, ^1\Phi, ^3\Phi$ |
| $\delta\delta$ | $^1\Sigma^+, ^3\Sigma^+, ^1\Sigma^-, ^3\Sigma^-, ^1\Gamma, ^3\Gamma,$ |
| $\sigma\sigma\sigma$ | $^2\Sigma^+, ^2\Sigma^+, ^4\Sigma^+$ |
| $\sigma\sigma\pi$ | $^2\Pi, ^2\Pi, ^4\Pi$ |
| $\sigma\sigma\delta$ | $^2\Delta, ^2\Delta, ^4\Delta$ |
| $\sigma\pi\pi$ | $^2\Sigma^+(2), ^4\Sigma^+, ^2\Sigma^-(2), ^4\Sigma^-, ^1\Delta(2), ^4\Delta$ |
| $\sigma\pi\delta$ | $^2\Pi(2), ^4\Pi, ^2\Phi(2), ^4\Phi$ |
| $\pi\pi\pi$ | $^1\Pi(6), ^4\Pi(3), ^2\Phi(2), ^4\Phi$ |
| $\pi\pi\delta$ | $^2\Sigma^+(2), ^4\Sigma^+, ^2\Sigma^-(2), ^4\Sigma^-, ^1\Delta(4), ^4\Delta(2), ^1\Gamma(2), ^4\Gamma$ |

* 谱项后括号内数字表示该谱项的数目。

注意到, 若对于 σ 电子组态, 其关于 xz 面对称, 这使得其仅会产生 Σ^+ 形的谱项. ■

■ **Example 4.8. — 等价电子.**

对于同一个 σ 轨道中的两个电子, 即 σ^2 组态, 这使得自旋必需相反 ($S = 0$), 且 $\lambda_1 = \lambda_2 =$

$0 \Rightarrow$ 谱项为 $^1\Sigma^+$.

对于 π^2 组态, 其可以放四个电子, 这使得 m_l 可以同向也可以反向:

若同向, 则占据一个量子态, 使得自旋相反 $\Rightarrow ^1\Delta$;

若反向, 自旋任意, 但是有 Fermion 要求: 电子总波函数交换反对称, 若自旋相同, 则自旋交换对称 \Rightarrow 轨道交换反对称 $\Rightarrow ^3\Sigma^-$; 若自旋相反, 则自旋交换反对称 \Rightarrow 轨道交换对称 $\Rightarrow ^1\Sigma^+$.

π^3 : $^2\Pi$.

π^4 : $^1\Sigma^+$.

δ^2 : $^1\Gamma$, $^1\Sigma^+$, $^3\Sigma^-$. ■

■ Example 4.9. — 混合电子.

先等价, 再不等价.

$$\pi^2\delta: \quad (4.23)$$

$$(^3\Sigma^-, ^1\Sigma^+, ^1\Delta) \xrightarrow{\delta} \longleftrightarrow \quad (4.24)$$

$$\Sigma \xrightarrow{\delta} \Delta, \quad (4.25)$$

$$\Delta \xrightarrow{\delta} \Sigma, \Gamma, \quad (4.26)$$

$$^3\Sigma^- \xrightarrow{\delta} ^2\Delta, ^4\Delta, \quad (4.27)$$

$$^1\Sigma^+ \xrightarrow{\delta} ^2\Delta, \quad (4.28)$$

$$^1\Delta \xrightarrow{\delta} ^2\Sigma, ^2\Gamma, \quad (4.29)$$

$$(^3\Sigma^-, ^1\Sigma^+, ^1\Delta) \xrightarrow{\delta} (^2\Sigma^\pm, ^2\Delta(2), ^4\Delta, ^2\Gamma,) \quad (4.30)$$

■

4.2. 分子转动与电子运动的耦合

实际分子的总角动量为如下:

1° 电子轨道角动量;

2° 电子自旋角动量;

3° 核转动角动量.

4.2.1. Hund 耦合情况

■ Notation 4.10. 电子轨道角动量 L ;

电子自旋角动量 S ;

分子转动角动量 R ;

分子总角动量 J .

4.2.1.1. Hund 情况 (a):

$\Lambda \neq 0$ 的电子态耦合.

电子轨道角动量分量量子数 Λ ,

电子自旋角动量分量量子数 $\Sigma = S, S-1, \dots, -S$,

二者耦合为电子总角动量分量, 矢量记 Ω , 量子数记 $\Omega = |\Lambda + \Sigma|$.

■ Notation 4.11.

$$^{2S+1}A_{\Omega}. \quad (4.31)$$

总角动量

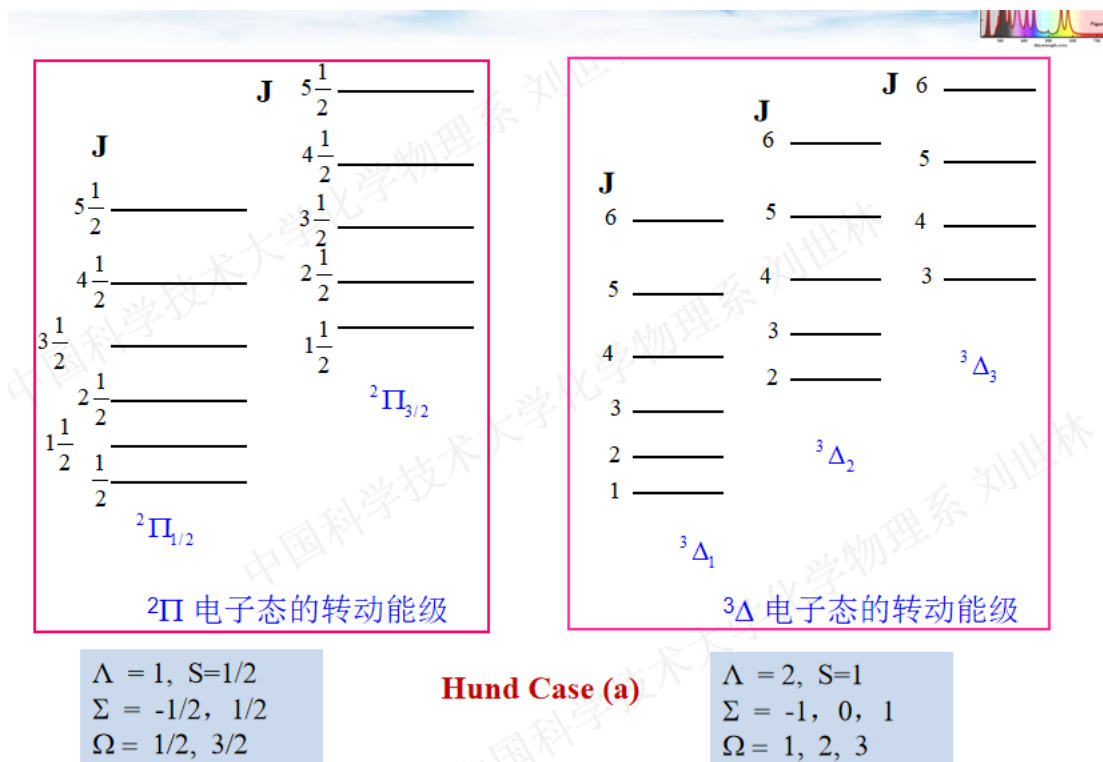
$$\mathbf{J} = \mathbf{\Omega} + \mathbf{R}, \quad (4.32)$$

总角动量 \mathbf{R} 守恒, \mathbf{L}, \mathbf{S} 绕 z 进动, z (也就是 Ω), \mathbf{R} 绕 \mathbf{J} 章动. Ω 是 J 的轴向分量 \Rightarrow

$$J \geq \Omega, \quad (4.33)$$

$$J = \Omega, \Omega + 1, \Omega + 2, \dots. \quad (4.34)$$

也就是说总的分子转动能级不一定从 0 开始.



这是一个对于特定电子态而言的常数, 我们可以把它搬到电子能量中去, 则对于转动部分, 这变为

$$E_r = hB_v(J(J+1) - \Lambda^2), \quad (4.37)$$

在 case (a):

$$\Lambda \longrightarrow |\Lambda + \Sigma| = \Omega \implies \quad (4.38)$$

$$E_r[J, \Omega] = hB_v(J(J+1) - \Omega^2). \quad (4.39)$$

■ **Example 4.12.** $^2\Pi$ 电子组态.

这意味着

$$\Lambda = 1, \quad (4.40)$$

$$S = \frac{1}{2} \implies \Sigma = \pm \frac{1}{2} \implies \quad (4.41)$$

$$\Omega = 1 \pm \frac{1}{2} = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \quad (4.42)$$

故谱项符号分裂为

$$^2\Pi_{1/2}, ^2\Pi_{3/2}. \quad (4.43)$$

■

4.2.1.2. Hund 情况 (b)

$\Lambda = 0$ or $S = 0$ or 电子在核间轴 z 方向的磁场弱 (故耦合弱).

此时电子的自旋与分子转动耦合.

$$\mathbf{N} = \mathbf{A} + \mathbf{R}, \quad (4.44)$$

$$\mathbf{J} = \mathbf{S} + \mathbf{N}, \quad (4.45)$$

众所周知 \mathbf{A} 与 \mathbf{R} 垂直, 二者合成的 \mathbf{N} 的量子数具有取值

$$N = \Lambda, \Lambda + 1, \dots, \quad (4.46)$$

最终的总角动量

$$J = N + S, N + S - 1, \dots, |N - S|, \quad (4.47)$$

对于同一个 N , 由于电子自旋的耦合将产生 $2S + 1$ 个 J .

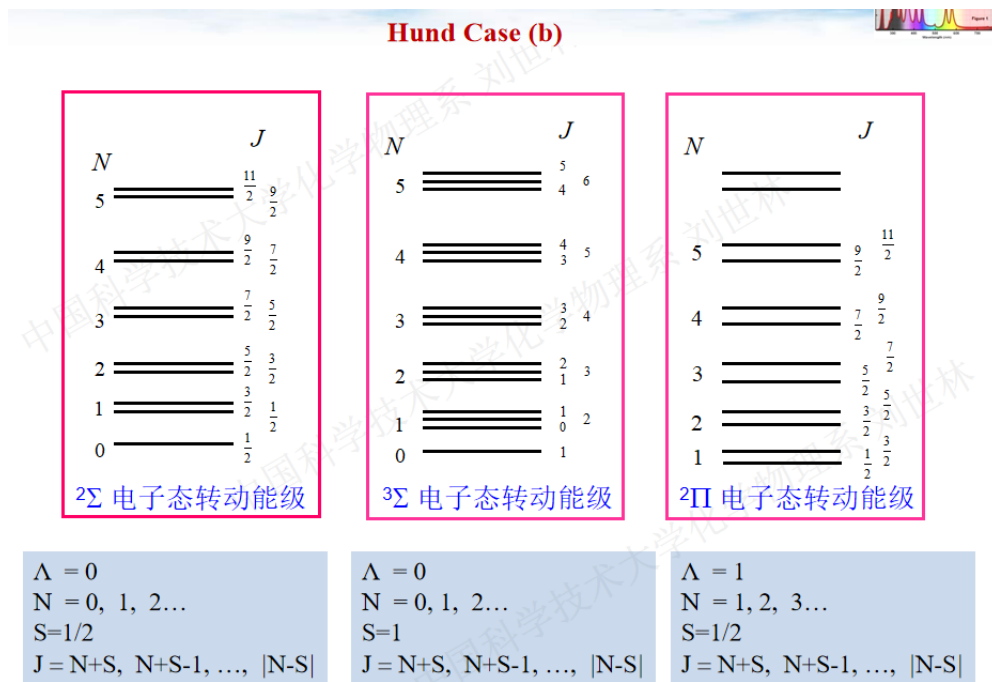
■ **Example 4.13.** $^2\Sigma$ 电子态.

此时显然 $\Lambda = 0$,

$$S = \frac{1}{2}, \quad (4.48)$$

$$N = 0, 1, 2, \dots, \quad (4.49)$$

除 $N = 0$ 仅有 $J = \frac{1}{2}$ 外, 其余的 N 能级都对应了 $N \pm \frac{1}{2}$ 两个 J . ■



4.2.1.3. Hund 情况 (c)(d)

不考虑.

4.2.2. 不耦合情况

aka Λ -双分裂.

Hund 耦合是理想化的极限状态.

之前我们注意到了, 对于 $\Lambda = 0(\Sigma)$ 态会分裂为 Σ^\pm , 而其余者二重简并, 这个简并在考虑电子运动-分子转动相互作用是将被消除, 名曰 Λ -双分裂.

分裂后的两个能级具有相反的宇称, 其 \pm 表示意为总的波函数宇称,

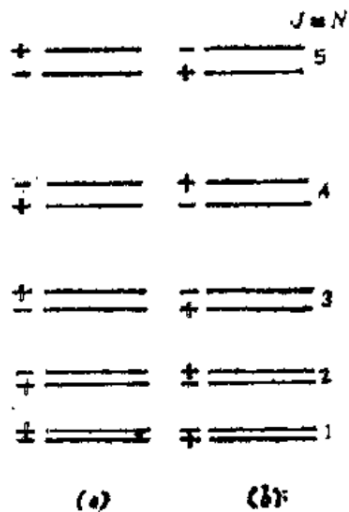


图 4.12 1H 态的转动能级的 Λ -双重分裂

其中 (a), (b) 表示两种分裂的可能, 其中每一个在下面的能级构成的集合为 $^1\Pi^+$, 相同 J 的能级间隔为

$$\Delta F[J] = qJ(J+1), \quad (4.50)$$

F 意为以波数表示的能量, q 是一个很小的常数.

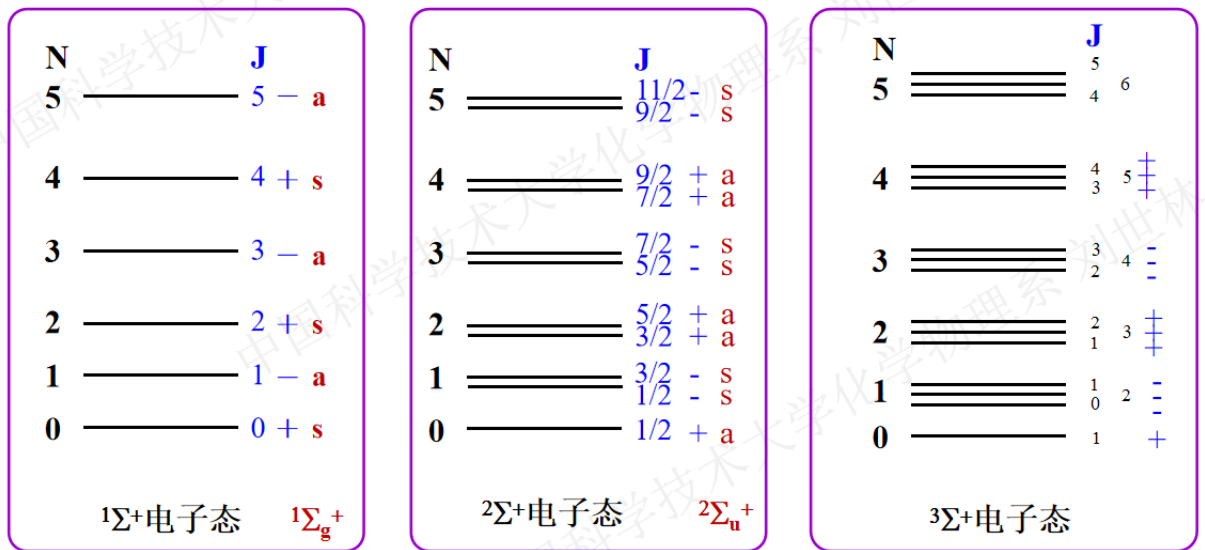
4.2.3. 转动能级的对称性

4.2.3.1. 多重 Σ 态

首先此时 $\Lambda = 0$, 对应 case (b).

对于 $S > 0$ 时每个 N 将给出多个 J , 即自旋分裂.

电子自旋不受空间反演影响, 自旋分裂的自能级具有相同的对称性,

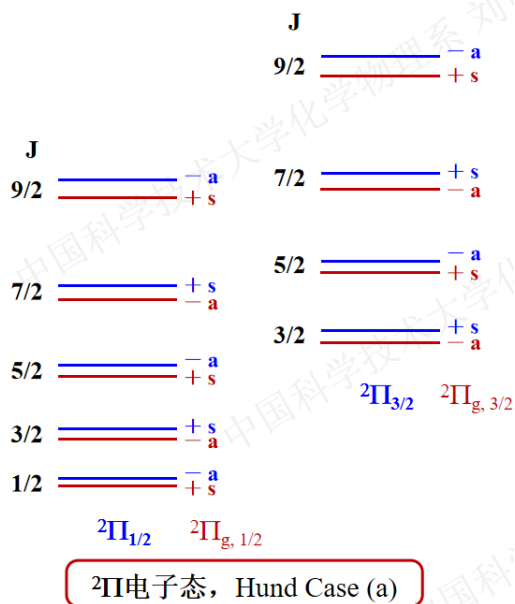


其中 a, s, g, u 是对同核分子的核交换对称性而言的.

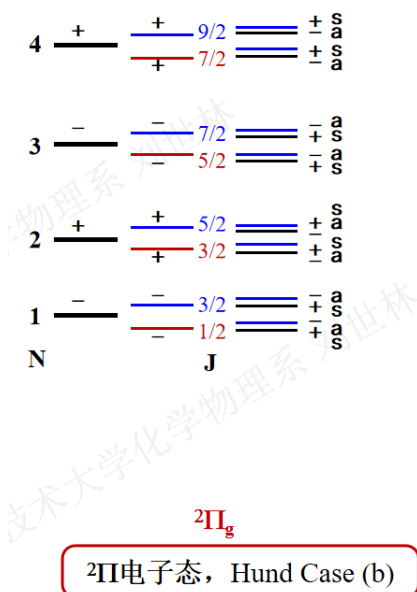
4.2.3.2. 非 Σ 态

已经说过了, 此时的二重简并将解除, 分裂后的两个具有相反的对称性 \pm , 对于同核双原子而言会出现相反的核交换对称性 a, s, 而 g 或 u 是在整个能级图上保持一致的.

当然其也可以存在 $S > 0$ 的情况, 若考虑 case (a), 则是先进行不同 Ω 下的表示, 再将每个能级进行二分裂:



若考虑 case (b), 则是先进行不同 N 下的多个 J 表示 (这一步分裂后对称性保持), 再将每个能级进行二分裂:



4.3. 选择定则

4.3.1. 选择定则

对于两个电子态波函数 ψ 和 ψ' , 需判断

$$\langle \psi' | \vec{d} | \psi \rangle \quad (4.51)$$

是否为 0, 这可以计算积分, 或者通过对称性直接判断.

4.3.1.1. 一般选择定则

任何的由原子组成的体系, 总角动量 J :

$$\Delta J = 0, \pm 1, \quad (4.52)$$

但是不能由 $J = 0$ 跃迁至 $J = 0$;

转动能级对称性: $+$ \leftrightarrow $-$;

同核分子交换对称性: $s \leftrightarrow s$, $a \leftrightarrow a$;

同核分子电子态: $g \leftrightarrow u$.

4.3.1.2. 适用于 Case (a), (b) 的选择定则

$$\Delta A = 0, \pm 1; \quad (4.53)$$

对对于 $A = 0 \leftrightarrow A = 0$ 时, $\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^+$, $\Sigma^- \leftrightarrow \Sigma^-$;

$$\Delta S = 0. \quad (4.54)$$

4.3.1.3. 只适用于 Case (a) 的选择定则

自旋 S 的轴向分离守恒:

$$\Delta \Sigma = 0 \implies \quad (4.55)$$

$$\Delta \Omega = 0, \pm 1, \quad (4.56)$$

对于 $\Omega = 0 \leftrightarrow \Omega = 0$,

$$\Delta J = \pm 1. \quad (4.57)$$

4.3.1.4. 只适用于 Case (b) 的选择定则

$$\Delta N = 0, \pm 1, \quad (4.58)$$

对于 $\Sigma \leftrightarrow \Sigma$,

$$\Delta N = \pm 1. \quad (4.59)$$

4.3.2. 符号规定

高能在前, 低能在后, 箭头方向表示吸收 or 发射.

谱项符号与电子态不是一一对应的, 我们需要进一步区分其.

我们在谱项符号前加字母以表示区别.

X 表示基态;

a, b, c, \dots 按能量从低到高, 表示与基态多重度不同的激发态;

A, B, C, \dots 按能量从低到高, 表示与基态多重度相同的激发态.

对于振动量子数, 以 (v', v'') 表示, 其中前者为高能态的振动量子数.

4.3.3. 单重态-单重态跃迁

此时 $S = 0$, case (a), (b) 没区别, 我们利用 (b) 处理.

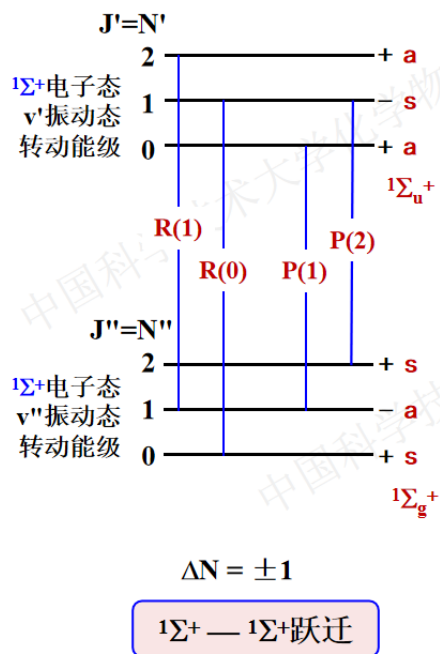
$$J = N. \quad (4.60)$$

$$1^\circ: {}^1\Sigma \leftrightarrow {}^1\Sigma$$

此时只允许

$$\Delta J = \Delta N = \pm 1, \quad (4.61)$$

这分别对应了 P, R 支.



虚拟的跃迁 $J'' = 0 \rightarrow J' = 0$ 的位置称为谱带基线.

两组电子态分别为 $v = v', v = v''$ (即振动确定时) 的转动能级图.

$J = 0$ 恒对应 +, 宇称 $g(u)$ 给出交换对称性 $s(a)$, 量子数 J 增加使得对称性交错变化, 宇称保持不变.

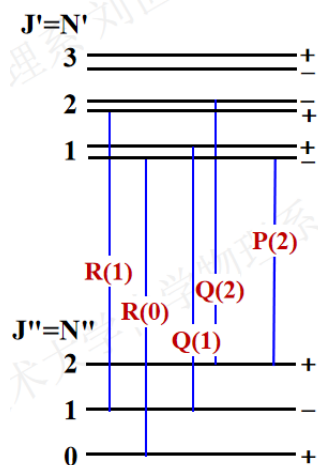
同核双原子要求 $g \leftrightarrow u$.

$$2^\circ: {}^1\Pi \leftrightarrow {}^1\Sigma$$

$$\Delta J = \Delta N = 0, \pm 1, \quad (4.62)$$

此时出现 Q 支, 对于 P 支 (对应发射, 转动能级下降 1), 将从 $P[2]$ 开始.

此时虽然 ${}^1\Pi$ 发生双分裂, 但是由于选律 $+\leftrightarrow -$, 谱线的数量不会增加.



$$\Delta N = 0, \pm 1$$

$1\Pi - 1\Sigma^+$ 跃迁

$$3^\circ: 1\Pi \leftrightarrow 1\Pi$$

此时初末状态的能级图都发生双分裂, 使得谱线数量加倍.

4.3.4. 多重态-多重态跃迁

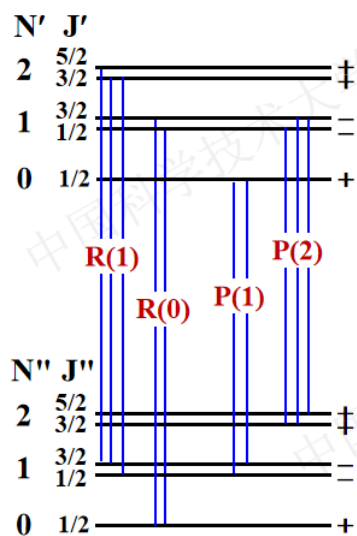
此时自旋可能有不同的耦合情况, 简洁起见, 我们介绍 $2\Sigma^+ \leftrightarrow 2\Sigma^+$, 这恒对应 case (b).

此时虽然仅可能有 $\Delta N = \pm 1$, 但 $J \neq N$, 在之前的 Example 已经说过:

除 $N = 0$ 仅有 $J = \frac{1}{2}$ 外, 其余的 N 能级都对应了 $N \pm \frac{1}{2}$ 两个 J .

于是仍有 $\Delta J = 0, \pm 1$.

将 $J = N + \frac{1}{2}$ 的能级集合记作 F_1 , 反之记作 F_2 .

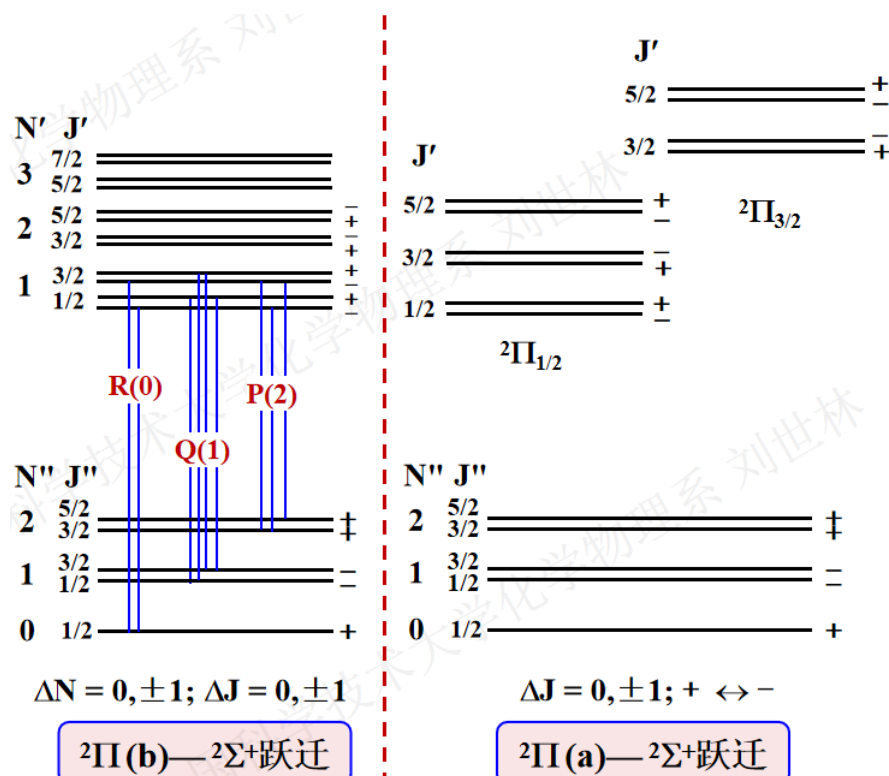


$$\Delta N = \pm 1; \Delta J = 0, \pm 1$$

$2\Sigma^+ \rightarrow 2\Sigma^+$ 跃迁

F_1 产生 R_1, P_1 谱带, F_2 产生 R_2, P_2 谱带, 若 J 相同, 对于高态 (F_1) 到低态 (F_2) 的跃迁为 Q_{12} , 反之为 Q_{21} .

我们发现了, 此时由于 $\Delta J \neq \Delta N$, 跃迁的谱线可能会非常复杂, 如出现 $J' = J''$ 但是 $N' \neq N''$ 的情况, 对于这种 Q 谱线, 我们再根据其 $\Delta N = 1, -1$, 在其左上角标出 R, P .



4.4. 振动结构

4.4.1. 能量谱线

一个态的能量由三部分组成:

- 1° 势能曲线的极小值 (能量标准) T_{el} ;
- 2° 振动能量 $G[v]$;
- 3° 转动能量 $F[J]$,

其中我们默认使用波数表示的能量, 即实际能量需乘以 hc .

则对于跃迁:

$$\sigma = T' - T'' = T'_{\text{el}} - T''_{\text{el}} + G'[v'] - G''[v''] + F'[J'] - F''[J''], \quad (4.63)$$

其中 $\sigma_{\text{el}} \equiv T'_{\text{el}} - T''_{\text{el}}$ 是常数, 且相比后二者是大量.

振动能级之间的跃迁为振动结构, aka 粗结构;

转动能级之间的跃迁为转动结构, aka 精细结构.

我们来考虑振动结构, 此时设

$$J' = J'' = 0 \implies \quad (4.64)$$

$$\sigma_0[v', v''] = \sigma_{\text{el}} + G'[v'] - G''[v''], \quad (4.65)$$

众所周知

$$G[v] = \tilde{\nu}_e(v + \frac{1}{2}) - \tilde{\nu}_e\chi_e(v + \frac{1}{2})^2, \quad (4.66)$$

$$G[0] = \frac{1}{2}\tilde{\nu}_e - \frac{1}{4}\tilde{\nu}_e\chi_e, \quad (4.67)$$

代入零点, 进行新定义:

$$G[v] = G_0[v] + G[0], \quad (4.68)$$

$$\sigma_{00} \equiv \sigma_0[0, 0] = \sigma_{\text{el}} + G'[0] - G''[0], \quad (4.69)$$

$$\sigma_0 = \sigma_{00} + G'_0[v'] - G''_0[v''], \quad (4.70)$$

注意到

$$G_0[v] = \tilde{\nu}_e v - \tilde{\nu}_e\chi_e(v^2 + v) = (\tilde{\nu}_e - \tilde{\nu}_e\chi_e)v - \tilde{\nu}_e\chi_e v^2, \quad (4.71)$$

$$\begin{cases} \nu_0 \equiv \nu_e - \nu_e\chi_e, \\ \nu_0\chi_0 \equiv \nu_e\chi_e, \end{cases} \implies \quad (4.72)$$

$$G_0[v] = \tilde{\nu}_0 v - \tilde{\nu}_0\chi_0 v^2, \quad (4.73)$$

4.4.2. 谱带序和谱带列

Definition 4.14. 对于 Δv 相同的谱线, 称为**谱带序**, 以第一个作为表示.

■ **Example 4.15.**

(0,0) 谱带序包含 (0,0), (1,1), \dots ;

(0,3) 谱带序包含 (0,3), (1,4), \dots . ■

Definition 4.16. 某一端 v 固定的谱线, 称为**谱带列**, 称为 v' 的 v'' 列 (v' 固定) 或 v'' 的 v' 列 (v'' 固定).

■ **Example 4.17.** $v' = 0$ 的 v'' 列包含 (0,0), (0,1), (0,2), \dots . ■

4.4.3. 发射谱

4.4.4. 吸收谱

4.5. 转动结构

4.5.1. 光谱支

对于某个确定的 (v', v'') , 谱带基线

$$\sigma_0 = \sigma_{\text{el}} + G'[v'] - G''[v''] \quad (4.74)$$

已经确定, 此时

$$\sigma = \sigma[J', J''] = \sigma_0 + F'[J'] - F''[J''], \quad (4.75)$$

众所周知

$$F[J] = \tilde{B}_v J(J+1) - \tilde{D}_e J^2(J+1)^2, \quad (4.76)$$

略去离心畸变常数:

$$\sigma[J', J''] = \sigma_0 + \tilde{B}'_v J'(J'+1) - \tilde{B}''_v J''(J''+1), \quad (4.77)$$

由于转动跃迁具有选择定则 $\Delta J = 0, \pm 1$ (我们暂且先不考虑 0 的禁阻, 根据广义的情况再剔除即可), 此时令

$$J'' = J \implies \quad (4.78)$$

$$\sigma[J] = \begin{cases} \sigma_R[J] = \sigma_0 + 2\tilde{B}'_v + (3\tilde{B}'_v - \tilde{B}''_v)J + (\tilde{B}'_v - \tilde{B}''_v)J^2, & \Delta J = 1, \\ \sigma_P[J] = \sigma_0 - (\tilde{B}'_v + \tilde{B}''_v)J + (\tilde{B}'_v - \tilde{B}''_v)J^2, & \Delta J = -1, \\ \sigma_Q[J] = \sigma_0 + (\tilde{B}'_v + \tilde{B}''_v)J + (\tilde{B}'_v - \tilde{B}''_v)J^2, & \Delta J = 0, \end{cases} \quad (4.79)$$

5. 多原子分子

5.1. 转动 Hamilton 量

abc , 分子主轴坐标系, 主轴是 c , 此时有椭球

$$I_a a^2 + I_b b^2 + I_c c^2 = 1, \quad (5.1)$$

规定

$$I_a \leq I_b \leq I_c, \quad (5.2)$$

$$a \geq b \geq c, \quad (5.3)$$

主轴转动惯量

$$I_{xx} = \sum_i m_i (y_i^2 + z_i^2), \quad (5.4)$$

$$I_{yy} = \sum_i m_i (x_i^2 + z_i^2), \quad (5.5)$$

$$I_{zz} = \sum_i m_i (x_i^2 + y_i^2), \quad (5.6)$$

扁陀螺, c 轴就是 z 轴,

$$I_c = I_{zz}. \quad (5.7)$$

Euler 角:

章动 θ , 进动 φ , 自转 χ .

绕 z 轴转动的角动量由方位角决定, 这对应进动 φ .

$\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{L}_z$ 始终对易, 于是有相同的本征函数 ψ .

我们早已知道 \hat{L}^2, \hat{L}_z 的本征值:

$$\hat{L}^2 \psi = J(J+1) \hbar^2 \psi, \quad (5.8)$$

$$\hat{L}_z \psi = M \hbar \psi, \quad M = 0, \pm 1, \dots, \pm J \quad (5.9)$$

此处

$$\hat{L}_z = i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \implies \quad (5.10)$$

$$\psi = F[\theta, \chi] \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp[iM\varphi]. \quad (5.11)$$

此时能级由 J 决定, 而一个 J 对应了 $(2J+1)^2$ 种量子数 M, k 的组合.

5.2. 转动能量和波函数

5.2.1. 球陀螺

可以算得

$$[\hat{H}, \hat{L}_c] = 0 \iff I_a = I_b, \quad (5.12)$$

而此时

$$I_a = I_b = I_c, \quad (5.13)$$

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \left(\frac{\hat{L}_a^2}{I_a} + \frac{\hat{L}_b^2}{I_b} + \frac{\hat{L}_c^2}{I_c} \right) = \frac{1}{2I} (\hat{L}_a^2 + \hat{L}_b^2 + \hat{L}_c^2) = \frac{\hat{L}^2}{2I}, \quad (5.14)$$

\hat{H} 算符的本征值

$$E = \frac{1}{2I} J(J+1)\hbar^2, \quad J \in \mathbb{N}, \quad (5.15)$$

此时我们加进来关于 \hat{J}_c 的本征方程,

$$-i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial \chi} = k\hbar \psi, \quad k = 0, \pm 1, \dots, \pm J \quad (5.16)$$

这给出了 χ 对应的函数, 于是就剩下 θ 了, 此时我们记量子数

$$K = |k| = 0, 1, \dots, J, \quad (5.17)$$

$$\psi = H_{JKM}[\theta] \frac{1}{2\pi} \exp[iM\varphi] \exp[\pm iK\chi], \quad (5.18)$$

5.2.2. 对称陀螺

5.2.2.1. 扁陀螺

c 轴最短, 且为对称轴,

$$I_a = I_b > I_c, \quad (5.19)$$

$$I_a = I_b \implies \quad (5.20)$$

$$[\hat{H}, \hat{L}_c] = 0, \quad (5.21)$$

于是仍有上面一套操作, 只不过待定的 θ 函数要换一个字母表示:

$$\hat{L}_c \psi = -i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial \chi} = k\hbar \psi, \quad (5.22)$$

$$\psi = G_{JKM}[\theta] \frac{1}{2\pi} \exp[iM\varphi] \exp[\pm iK\chi], \quad (5.23)$$

转动能量

$$E = \frac{1}{2I_b} J(J+1)\hbar^2 + \left(\frac{1}{2I_c} - \frac{1}{2I_b}\right) K^2 \hbar^2, \quad [I_b] = \text{kg} \cdot \text{m}^2 = \text{J} \cdot \text{s}^2 \quad (5.24)$$

$$A \equiv \frac{h}{8\pi^2 I_a} \geq B \geq C, \quad (5.25)$$

$$\frac{E}{h} = J(J+1)B - (C-B)K^2, \quad (5.26)$$

5.2.2.2. 长陀螺

5.3. 转动能级对称性和统计权重

$$\psi_{\text{总}} = \psi_{\text{N}} \psi_{\text{el}} = \psi_{\text{v}} \psi_{\text{r}} \psi_{\text{ns}} \psi_{\text{el}} = \psi \psi_{\text{ns}}, \quad (5.27)$$

我们不管振动项和电子项, 其基态在反演下保号, 于是 $\psi_{\text{r}} \psi_{\text{ns}}$ 决定了 $\psi_{\text{总}}$ 的对称性.

5.3.1. 转动波函数

考虑转动子群, 以两个转动波函数 $\exp[\pm iK\chi]$ 为子群表示的基.

5.3.2. 核自旋

此时选择所有可能的自旋位形作为基函数, 此时只有全 \uparrow 和全 \downarrow 在转动下保持不变, 于是此时特征标为 2.

5.4. 转动光谱

只有具有永久电偶极矩才有纯转动光谱.

5.4.1. 对称陀螺

$$h\nu[J \rightarrow J+1] = 2(B_v - D_{JK}K^2)(J+1) - 4D_J(J+1)^3, \quad (5.28)$$

不考虑离心畸变

$$h\nu[J \rightarrow J+1] = 2B_0(J+1), \quad (5.29)$$

$$B_0 \sim \frac{h}{8\pi^2 I} \quad (5.30)$$

5.4.2. 线性分子

6. 振动模式

6.1. 群表示

表示可以分解成直和, 这由特征标给出:

$$\Gamma = c_{\mu} \Gamma^{\mu}, \quad (6.1)$$

$$c_{\mu} = \frac{1}{|G|} \langle \chi^{\mu}[\hat{R}] | \chi[\hat{R}] \rangle, \quad (6.2)$$

其一些对称操作的特征标是有通式的:

$$\chi[\hat{C}_{\phi}] = N_{\hat{C}_{\phi}} (1 + 2 \cos[\phi]), \quad (6.3)$$

其中 ϕ 为转动的角度, N 为在转动下不变的核数目.

$$\chi[\hat{E}] = 3N, \quad (6.4)$$

$$\chi[\hat{S}_{\phi}] = N_{\hat{S}_{\phi}} (-1 + 2 \cos \phi), \quad (6.5)$$

$$\chi[\hat{i}] = -3N_i, \quad (6.6)$$

$$\chi[\hat{\sigma}] = N_{\hat{\sigma}}, \quad (6.7)$$

显然对于反演操作, 只有可能质心的原子不动, 即质心有原子则 $N_i = 1$, 无则 $N_i = 0$.

6.2. 内部坐标

当然我们也可以选好一点, 直接对应分子的振动.

■ **Example 6.1.** — PCl_3 . C_{3v} 群, 直接看三个 $P - Cl$ 键长和三个 $Cl - P - Cl$ 键角, 然后分别琢磨它对应的特征标

$$\begin{array}{ccc} & E & 2C_3 & 3\sigma_v \\ r_1, r_2, r_3 & 3 & 0 & 1 \\ \theta_1, \theta_2, \theta_3 & 3 & 0 & 1 \end{array} \quad (6.8)$$

于是 $\{r_i\}$ 对应 $A_2 \oplus E$, $\{\theta_i\}$ 对应 $A_2 \oplus E$. ■

如果内部坐标多了, 可以使用投影算符 (就算不多也可以), 这可以得出各自对称类的分量,

$$\mathcal{P}^\mu = \sum_R \chi_\mu[R] R, \quad (6.9)$$

■ **Example 6.2.** — BF_3 . 先看三个键长 r_1, r_2, r_3 可能投影得到什么:

$$\mathcal{P}^{A'_1}[r_1] = r_1 + r_2 + r_3 + r_1 + r_2 + r_3 + r_1 + r_2 + r_3 + r_1 + r_2 + r_3 \approx r_1 + r_2 + r_3, \quad (6.10)$$

$$\mathcal{P}^{A'_2}[r_1] = 0, \quad (6.11)$$

$$\mathcal{P}^{E'}[r_1] = 2r_1 - r_2 - r_3 + 2r_1 - r_2 - r_3 \approx 2r_1 - r_2 - r_3, \quad (6.12)$$

$$\mathcal{P}^{E'}[r_2] \approx 2r_2 - r_3 - r_1, \quad (6.13)$$

3 个旧坐标变成了 3 个新的内部坐标, 每个都有对应的含义. ■

7. 振动能级

7.1. 振动波函数

这就事 $3N - 6$ 个谐振子, 可能有的有简并, 有的没有简并, 每一个 1 维谐振子

$$\hat{H}_k = -\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial Q_k^2} + \frac{1}{2} \lambda_k Q_k^2, \quad (7.1)$$

$$\hat{H}_k \psi_k = E_k \psi_k, \quad (7.2)$$

这个能量还有对应的量子数, 谐振子的能量有零点能, 对应 $\frac{1}{2} h\nu_k$.

于是乎如果有简并的基频, 则有能量简并, 比如某个二重简并的振动模式,

$$E = V_a + \frac{1}{2} h\nu + (V_b + \frac{1}{2}) h\nu, \quad (7.3)$$

而我们说这个模的量子数, 是指 $V_a + V_b = V$ 是确定的, 即第 k 个简正模的量子数 V_k , 如果这个简正模的简并度为 d_k , 则

$$g_k = \frac{(v_k + d_k - 1)!}{(d_k - 1)! v_k!}, \quad (7.4)$$

7.2. 振动波函数的对称性

7.2.1. 基态

写出基态波函数, 在对称操作下波函数不变, 故本征值 $+1$, 全对称.

7.2.2. 基频

假设有 $v_i = 1$, 则

$$\Psi_1[P] = N_1 \exp[-\frac{1}{2}(\alpha_1 Q_1^2 + \cdots)] H_1[\sqrt{\alpha_i} Q_i] = N_1 \exp[-\frac{1}{2}(\alpha_1 Q_1^2 + \cdots)] 2\sqrt{\alpha_i} Q_i, \quad (7.5)$$

于是 \hat{R} 作用至 $\Psi[P]$ 相当于作用至 Q_i , 二者具有相同的对称类.

简并:

$$\Psi_{10}[P] = N_{10} \exp\left[-\frac{1}{2}(\alpha_1 Q_1^2 + \cdots + \alpha_i(Q_{ia}^2 + Q_{ib}^2)) + \cdots\right] 2\sqrt{\alpha_i} Q_{ia}, \quad (7.6)$$

$$\Psi_{01}[P] = N_{01} \exp\left[-\frac{1}{2}(\alpha_1 Q_1^2 + \cdots + \alpha_i(Q_{ia}^2 + Q_{ib}^2)) + \cdots\right] 2\sqrt{\alpha_i} Q_{ib}, \quad (7.7)$$

回想起表示理论:

$$(\hat{R}f)[\hat{R}[\vec{r}]] = f[\vec{r}], \quad (7.8)$$

$$\Psi'[P'] = \Psi[P], \quad (7.9)$$

对于坐标, 有矩阵表示:

$$\begin{bmatrix} Q'_a \\ Q'_b \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} R_1^1 & R_1^2 \\ R_2^1 & R_2^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} Q_a \\ Q_b \end{bmatrix} \Rightarrow \quad (7.10)$$

$$\begin{bmatrix} Q_a \\ Q_b \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} R_1^1 & R_1^2 \\ R_2^1 & R_2^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} Q'_a \\ Q'_b \end{bmatrix} \Rightarrow \quad (7.11)$$

$$\Psi_{10}[P] = N_{10} \exp\left[-\frac{1}{2}(\alpha_1 Q_1^2 + \cdots + \alpha_i(Q_{ia}'^2 + Q_{ib}'^2)) + \cdots\right] 2\sqrt{\alpha_i}(R_1^1 Q_{ia}' + R_2^1 Q_{ib}'), \quad (7.12)$$

$$\Psi'_{10}[P'] = \Psi_{10}[P] = R_1^1 \Psi_{10}[P'] + R_2^1 \Psi_{01}[P'], \quad (7.13)$$

$$\begin{bmatrix} \Psi'_{10}[P'] & \Psi'_{01}[P'] \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \Psi_{10}[P'] & \Psi_{01}[P'] \end{bmatrix} \begin{bmatrix} R_1^1 & R_1^2 \\ R_2^1 & R_2^2 \end{bmatrix} \quad (7.14)$$

这就事位形空间的基矢变换关系, 即与简正振动模式对称性相同.

7.2.3. 泛频

设 $v_i > 1$, 由于指数部分总是全对称, 我们直接来看 Hermite 多项式:

$$\Psi[P] = F H_{v_i}[\sqrt{\alpha_i} Q_i], \quad (7.15)$$

于是

1° v_i 为奇数: Hermite 多项式仅包含 Q_i 的奇次幂 $\Rightarrow \Psi$ 和 Q_i 对称类相同;

2° v_i 为偶数: Hermite 多项式仅包含 Q_i 的偶次幂 $\Rightarrow \Psi$ 为全对称.

二重简并泛频: 若 $v_i = 2$, 即第一泛频, 对应 $(0, 2), (1, 1), (2, 0)$,

三个本征函数, 二维广义坐标:

$$\Psi_{20}[P] = F_{20}(4\alpha_i Q_{ia}^2 - 2), \quad (7.16)$$

$$\Psi_{11}[P] = F_{11}(4\alpha_i Q_{ia} Q_{ib}), \quad (7.17)$$

$$\Psi_{02}[P] = F_{02}(4\alpha_i Q_{ib}^2 - 2), \quad (7.18)$$

于是坐标与函数各有各的变换矩阵:

$$\begin{bmatrix} Q'_a \\ Q'_b \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} R_a^a & R_a^b \\ R_b^a & R_b^b \end{bmatrix} \begin{bmatrix} Q_a \\ Q_b \end{bmatrix}, \quad (7.19)$$

$$\begin{bmatrix} \Psi'_{20}[P] \\ \Psi'_{11}[P] \\ \Psi'_{02}[P] \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} R_1^1 & R_1^2 & R_1^3 \\ R_2^1 & & \\ R_3^1 & & \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Psi_{20}[P] \\ \Psi_{11}[P] \\ \Psi_{02}[P] \end{bmatrix}, \quad (7.20)$$

你大可把新旧坐标代入, 再比较系数, 会得到一些关系:

$$R_1^1 = R_a^{a2}, \quad (7.21)$$

$$R_2^2 = R_a^a R_b^b + R_a^b R_b^a, \quad (7.22)$$

$$R_3^3 = R_b^{b2}, \quad (7.23)$$

我们可以观察其坐标变换矩阵特征标:

$$\chi_E[\hat{R}] = R_a^a + R_b^b, \quad (7.24)$$

$$\chi_E[\hat{R}^2] = R_a^{a2} + 2R_a^b R_b^a + R_b^{b2}, \quad (7.25)$$

而函数变换, 我们给他一个符号 $\chi_{E^2}[\hat{R}]$ 以表示其 E 对称类上有 2 个对称激发, 此时有:

$$\chi_{E^2}[\hat{R}] = R_1^1 + R_2^2 + R_3^3 = R_a^{a2} + R_a^a R_b^b + R_a^b R_b^a + R_b^{b2} \quad (7.26)$$

$$= \frac{1}{2}(\chi_E[\hat{R}]^2 + \chi_E[\hat{R}^2]). \quad (7.27)$$

二重简 (设 E 对称) 的第二泛频:

$$\chi_{E^3}[\hat{R}] = \frac{1}{2}(\chi_E[\hat{R}]\chi_{E^2}[\hat{R}] + \chi_E[\hat{R}^3]), \quad (7.28)$$

二重简 (设 E 对称) 的第 $n-1$ 泛频:

$$\chi_{E^n}[\hat{R}] = \frac{1}{2}(\chi_E[\hat{R}]\chi_{E^{n-1}}[\hat{R}] + \chi_E[\hat{R}^n]), \quad (7.29)$$

7.2.4. 合频

设 $v_i = 1, v_j = 1$:

$$\Psi_{ij}[P] = F_{ij}Q_iQ_j, \quad (7.30)$$

各自都是一维不可约表示: γ_i, γ_j , 其特征值只能为 ± 1 , 这使得倒数等于它自己, 于是得到

$$\Psi'_{ij}[P] = \chi_{\gamma_i}[\hat{R}]\chi_{\gamma_j}[\hat{R}]\Psi_{ij}[P], \quad (7.31)$$

这对应的是直积表示:

$$\chi_{\gamma_i \otimes \gamma_j}[\hat{R}] = \chi_{\gamma_i}[\hat{R}]\chi_{\gamma_j}[\hat{R}], \quad (7.32)$$

$$\Psi'_{ij}[P] = \chi_{\gamma_i \otimes \gamma_j}[\hat{R}]\Psi_{ij}[P]. \quad (7.33)$$

7.3. 选择定则

7.3.1. 一般

对称操作对分子任意转换都不改变空间的积分, 这体现在构型的坐标是哑元, 任何位形的函数的积分都不变:

$$\int \hat{R}f \, d\tau = \int f \, d\tau, \quad (7.34)$$

现在引入投影算符:

$$\mathcal{P}^\mu = \sum_R \chi_\mu[R]R, \quad (7.35)$$

对于全对称类:

$$\mathcal{P}^1 = \sum_R R, \quad (7.36)$$

显然对于不是全对称的成分, 其被全对称投影算符作用后得到 0, 于是它可以用于除去非全对称的成分:

$$\int \mathcal{P}^1 f[P] \, d\tau = \sum_R \int Rf \, d\tau = |G| \int f \, d\tau, \quad (7.37)$$

于是后者不为 0 的必要条件是被积函数不为 0, 即 f 中存在全对称表示.

我们这个 f 在此即为电偶极跃迁乘积:

$$f = \Psi_{V'} d_i \Psi_{V''}, \quad (7.38)$$

若 $\Psi_{V''}$ 为基态, 即全对称, 那么 f 包含全对称, 也就是说 $\Psi_{V'} d_i$ 存在自己直积自己, 即 $\Psi_{V'}$ 的对称性至少有一个和平动分量对称性相同.

当然, 一般性考虑就是 $\Psi_{V'} \Psi_{V''}$ 是否含有平动对称类.

7.3.2. 有限

来考虑转动, 此时电偶极矩

$$\vec{d} = d^i \vec{e}_i = \tilde{d}^i \tilde{\vec{e}}_i, \quad (7.39)$$

$$d_z = \vec{d} \cdot \vec{e}_z = (d_a \vec{e}_a + d_b \vec{e}_b + d_c \vec{e}_c) \cdot \vec{e}_z = d_a \cos[Zoa] + d_b \cos[Zob] + d_c \cos[Zoc], \quad (7.40)$$

于是整个跃迁是振转波函数夹电偶极矩:

$$I_z = \langle \Psi_{N'} | d_z | \Psi_{N''} \rangle \quad (7.41)$$

$$= \langle \Psi_{v'} \Psi_{r'} | d_a \cos[Zoa] + d_b \cos[Zob] + d_c \cos[Zoc] | \Psi_{v''} \Psi_{r''} \rangle \quad (7.42)$$

$$= \langle \Psi_{v'} | d_a | \Psi_{v''} \rangle \langle \Psi_{r'} | \cos[Zoa] | \Psi_{r''} \rangle + \dots \quad (7.43)$$

振动跃迁要求: 分子具有电偶极矩,

现在我们来考虑转动跃迁:

对于对称陀螺, $d_{ae} = d_{be} = 0$, 于是只需 c 方向的积分

$$I_{Zoc} = \int \Psi_r^* \cos[Zoc] \Psi_r'' d\tau, \quad (7.44)$$

$$I_{Yoc} = \int \Psi_r^* \cos[Yoc] \Psi_r'' d\tau, \quad (7.45)$$

$$I_{Xoc} = \int \Psi_r^* \cos[Xoc] \Psi_r'' d\tau, \quad (7.46)$$

$$\Psi_r = \frac{1}{2\pi} G_{JKM}[\theta] e^{iM\varphi} e^{\pm iK\chi}, \quad (7.47)$$

$$d\tau = \sin\theta d\theta d\varphi d\chi, \quad (7.48)$$

$$\cos[Xoc] = \sin\theta \cos\varphi, \quad (7.49)$$

$$\cos[Yoc] = \sin\theta \sin\varphi. \quad (7.50)$$

$$\cos[Zoc] = \cos\theta, \quad (7.51)$$