

一、双原子分子的转动光谱

两个原子核绕它们的质心作整体的转动。其能量为

$$E_J = \frac{1}{2I} J(J+1)\hbar^2, \quad J=0, 1, 2, 3, \dots \text{转动量子数}$$

$$I = \mu r_0^2, \quad r_0 \text{ 为分子的平衡距离 (键长)}.$$

$$\text{相邻能级的间隔: } \Delta E_J = \frac{\hbar^2}{I} J, \quad \sim 10^{-3} - 10^{-5} \text{ eV}$$

如果分子有极性，则可观察到转动能级之间的跃迁。

由于选择定则： $\Delta J = \pm 1$ 的限制，谱线的波数

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\Delta E_J}{hc} = 2BJ, \quad B = \frac{h}{8\pi^2 Ic}, \quad \text{称为转动常数}.$$

转动光谱是等间隔的，间隔为 $2B$ ，进而可以得到分子键长。

转动光谱的谱线在远红外区，波长为 cm 或 mm 量级。

非刚性修正

考虑到实际上分子不是刚体，比较准确的转动能量应该如下式表示

$$E_J = hc \left\{ BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2 \right\} \quad D = \frac{\hbar^3}{4\pi k \mu^2 r_0^6 c}$$

所发谱线的波数为

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\Delta E_J}{hc} = 2BJ - 4DJ^3 \quad \text{谱线不再等间隔}$$

D << B，非刚性效应所引起的修正仅当 **J** 较大时才有考虑的必要。

二、双原子分子的纯振动光谱

振动能量

$$E_n = (n + \frac{1}{2})h\nu_0, \quad n=0, 1, 2, \dots, \quad \nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

如果分子有极性，则可观察到振动能级之间的跃迁。

选择定则： $\Delta n = \pm 1$ 决定了谱线只有一条，其波数为

$$\tilde{\nu}_0 = \frac{\Delta E_v}{hc} = \frac{\nu_0}{c}。 \Rightarrow \text{力常数 } k$$

振动光谱的谱线在近红外区，波长一般在 μm 量级。

考虑非谐振动，振动能量的表达式为

$$E_v = \left(n + \frac{1}{2}\right)a - \left(n + \frac{1}{2}\right)^2 b \quad \text{其中 } a = h\nu_0, \quad b \ll a$$

选择定则也不限于 $\Delta n = \pm 1$ ，也可以发生 $\Delta n = \pm 2, \pm 3 \cdots$ ，只是跃迁几率较小。相应的波数

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0, 2\tilde{\nu}_0, 3\tilde{\nu}_0, \cdots, \quad \text{或 } \nu = \nu_0, 2\nu_0, 3\nu_0 \cdots$$

双原子分子的振动光谱由“基音” ν_0 和“泛音” $2\nu_0, 3\nu_0, \cdots$ 等光谱线组成。

三、 振动转动光谱带

振动能量和转动能量同时改变时所产生的光谱称为**振动转动光谱**。振动转动光谱实际上是由一组很密集的光谱线所组成的光谱带，谱线的波数是（**未考虑非谐贡献和非刚性修正**）

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 + 2BJ \quad \text{称为 R 支}$$

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 - 2BJ \quad \text{称为 P 支}$$

$$J=1, 2, 3, 4, 5\cdots$$

两组谱线以 $\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0$ 为中心对称地分布在两边， $\tilde{\nu}_0$ 是谱带中的空位，

两组谱线的间隔均为 $2B$ ，但中间两条谱线的间隔为 $4B$ 。