

第五章 双原子分子的能级结构和光谱

5.1 分子的形成和化学键

5.2 双原子分子的能级

5.3 双原子分子的光谱

5.4 拉曼散射

5.5 双原子分子的电子态

5.1 分子的形成和化学键

5.1.1 双原子分子的薛定谔方程和玻恩-奥本海默近似

双原子分子的哈密顿量可以写为：

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \right) + \left(-\frac{\hbar^2}{2m_a} \nabla_a^2 - \frac{\hbar^2}{2m_b} \nabla_b^2 \right) + \sum_{i=1}^N \left(-\frac{Z_a e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ai}} - \frac{Z_b e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{bi}} \right) + \sum_{i>j=1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \frac{Z_a Z_b e^2}{4\pi\epsilon_0 R}$$

双原子分子的薛定谔方程可写为：

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

玻恩-奥本海默近似：

把电子的运动和原子核的运动分开，在讨论电子运动的时候，近似认为原子核是固定不动的。

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \right) + \left(-\cancel{\frac{\hbar^2}{2m_a}} \nabla_a^2 - -\cancel{\frac{\hbar^2}{2m_b}} \nabla_b^2 \right) + \sum_{i=1}^N \left(-\frac{Z_a e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ai}} - \frac{Z_b e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{bi}} \right) + \sum_{i>j=1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \frac{Z_a \cancel{Z_b} e^2}{4\pi\cancel{\epsilon_0} R}$$

多了一个变量：核间距R

- ✓ 玻恩-奥本海默近似下，双原子分子的哈密顿量可以写为：

$$\hat{H}_e = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \right) + \sum_{i=1}^N \left(-\frac{Z_a e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ai}} - \frac{Z_b e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{bi}} \right) + \sum_{i>j=1}^N \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right)$$

- ✓ 此时薛定谔方程可写为：

$$\hat{H}_e \psi_e(\vec{r}, R) = E(R) \psi_e(\vec{r}, R)$$

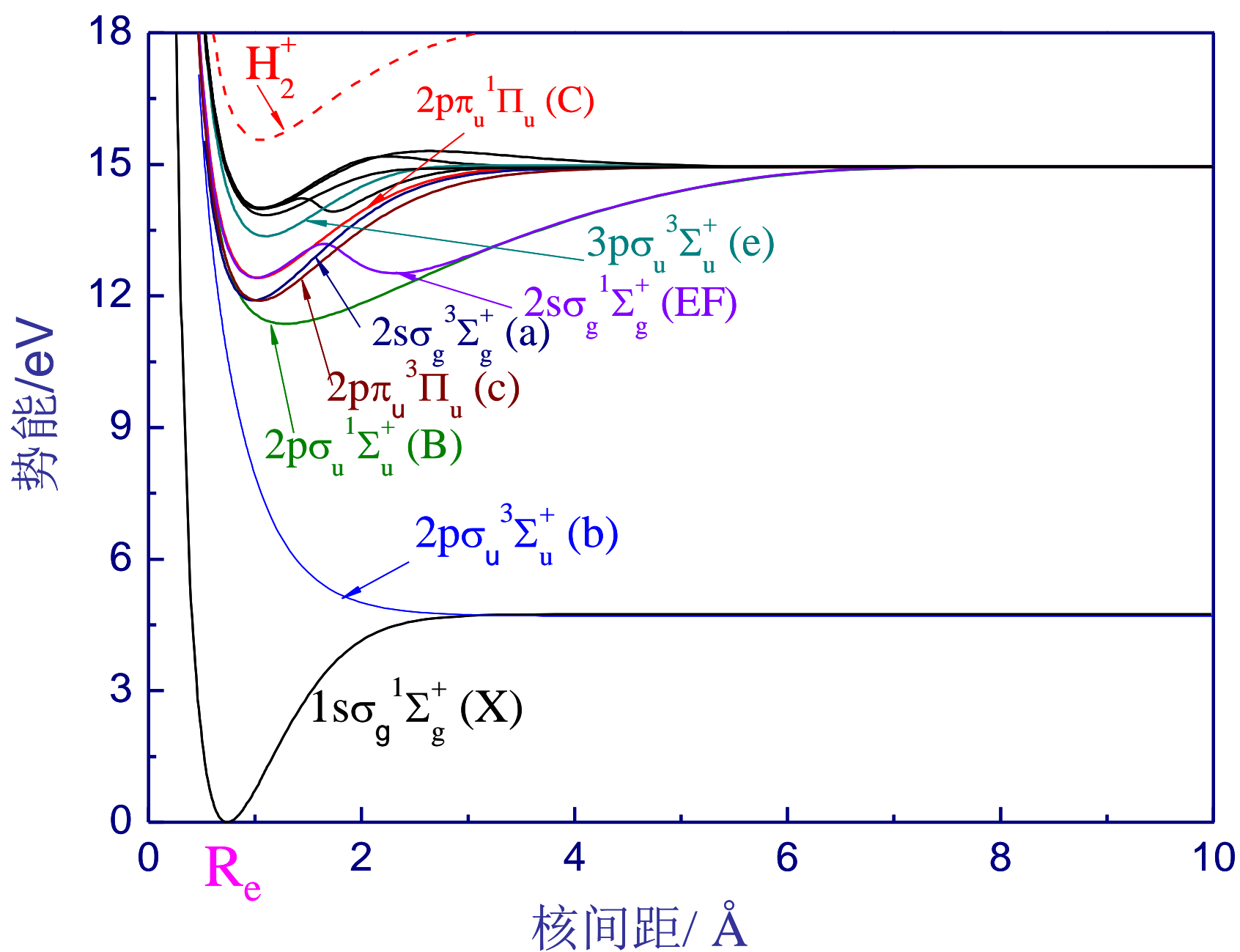
- ✓ 可解出：

$$E^j(R) \quad \psi_e^i(\vec{r}, R)$$

- ✓ 势能曲线：

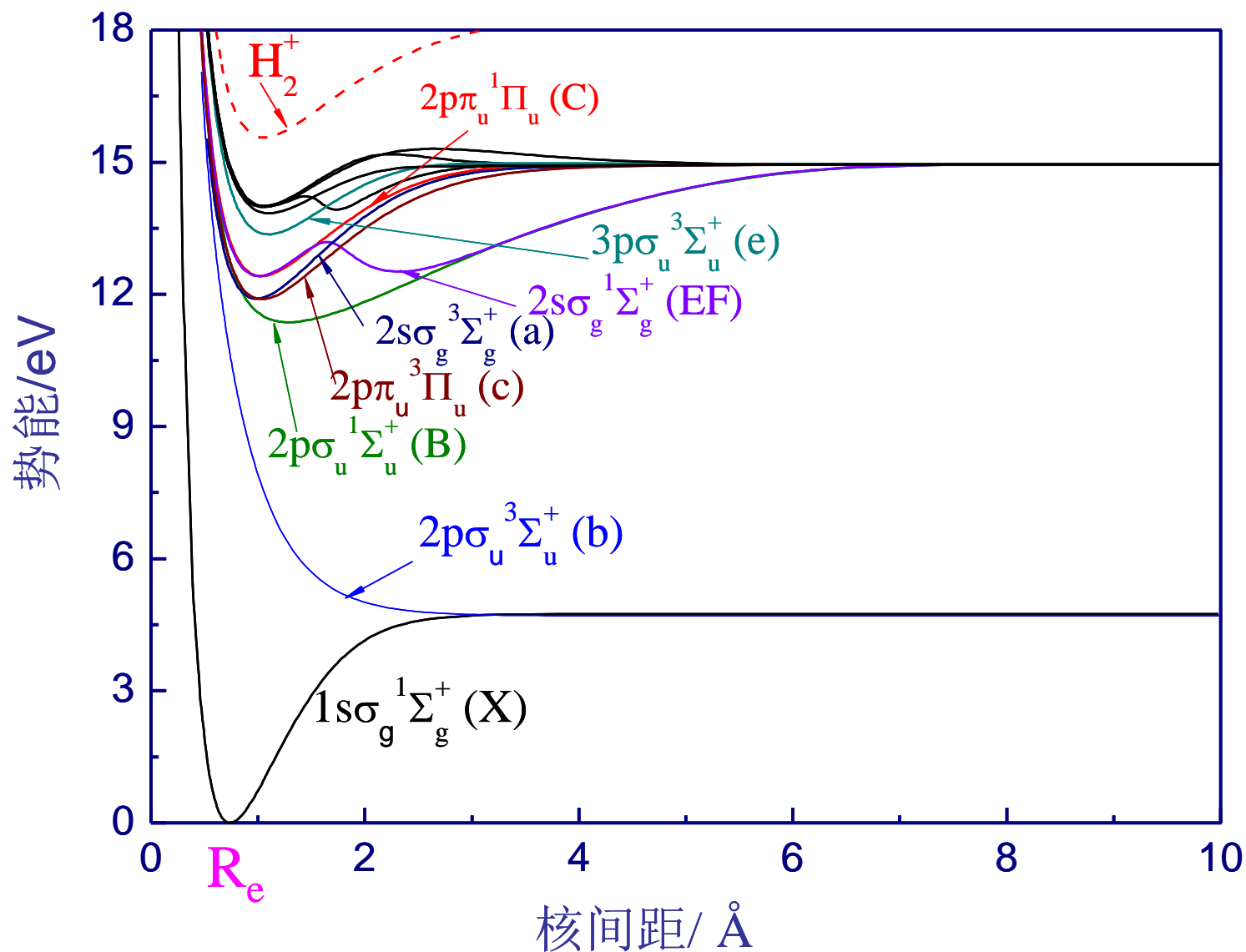
$$U^j(R) = E^j(R) + \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 R}$$

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \right) + \left(-\cancel{\frac{\hbar^2}{2m_a}} \nabla_a^2 - -\cancel{\frac{\hbar^2}{2m_b}} \nabla_b^2 \right) + \sum_{i=1}^N \left(-\frac{Z_a e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ai}} - \frac{Z_b e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{bi}} \right) + \sum_{i>j=1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \frac{Z_a Z_b e^2}{4\pi\epsilon_0 R}$$



氢分子的势能曲线

5.1.2 分子的形成和共价键



氢分子的势能曲线

两个原子共同使用它们的外层电子，进而导致原子间的较强相互作用被称为共价键

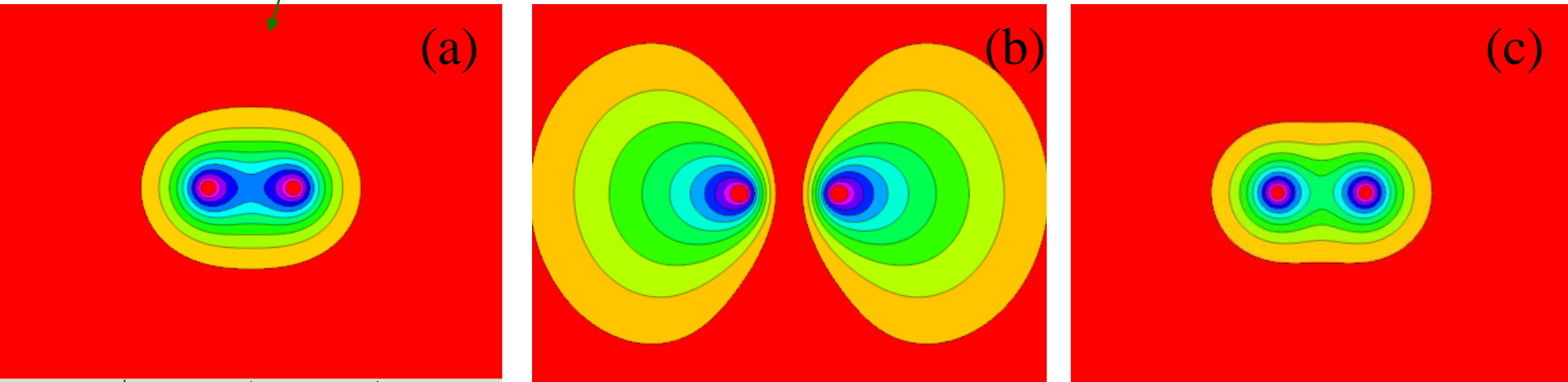
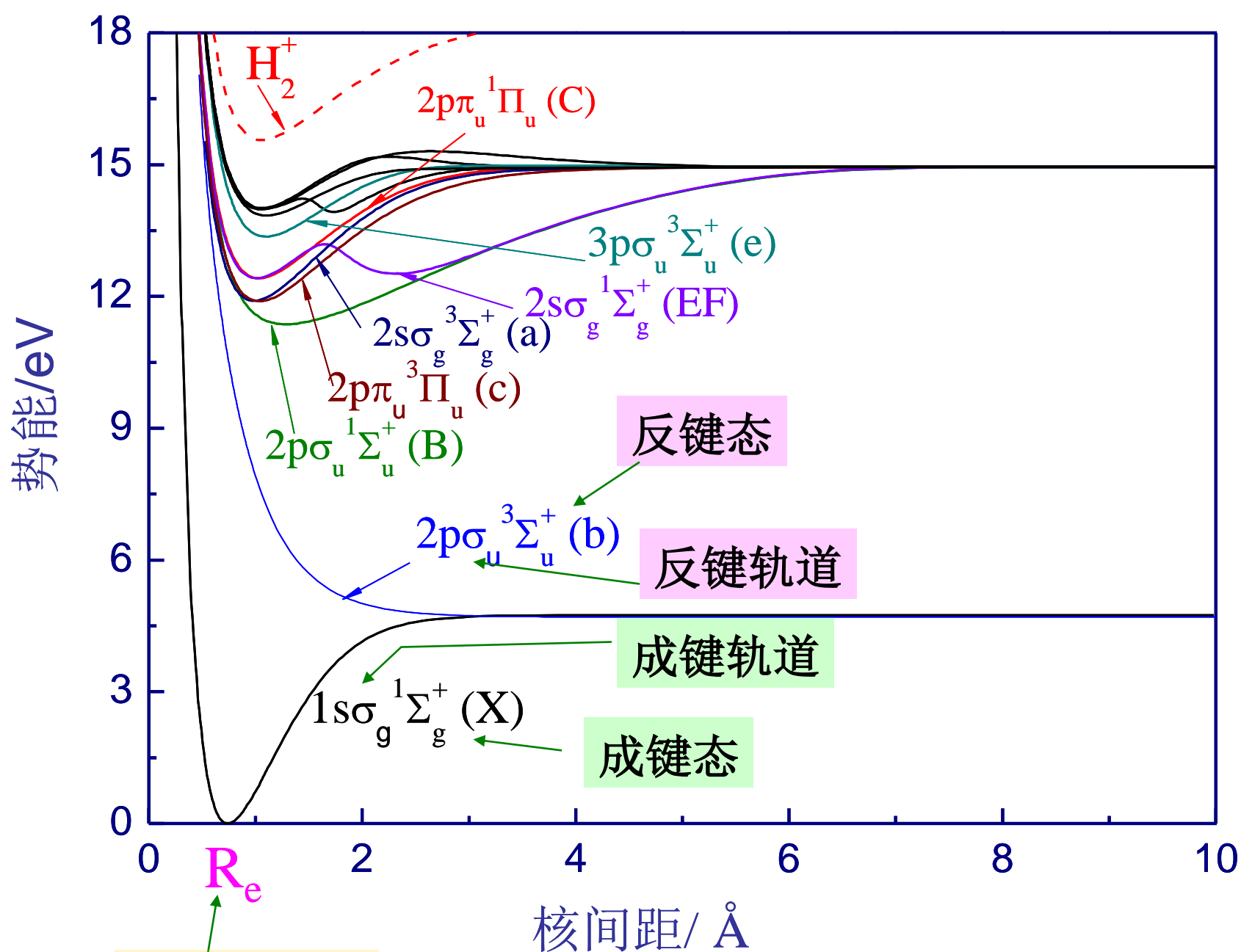


图5.1.2 氢分子在核间距为 R_e 下电子密度的空间分布：(a)是 H_2 基态 $(1s\sigma_g)^2 {}^1\Sigma_g^+$ 的电子密度的空间分布，(b)是 H_2 第一激发态 $(1s\sigma_g 2p\sigma_u) {}^3\Sigma_u^+$ 的电子密度的空间分布，(c)是两个独立氢原子（即不考虑氢原子间的相互作用）且间距为 R_e 时的电子密度的空间分布。



氢分子的势能曲线

共价键:

✓ 价电子起作用，例如 N_2 的1s和2s电子几乎不变

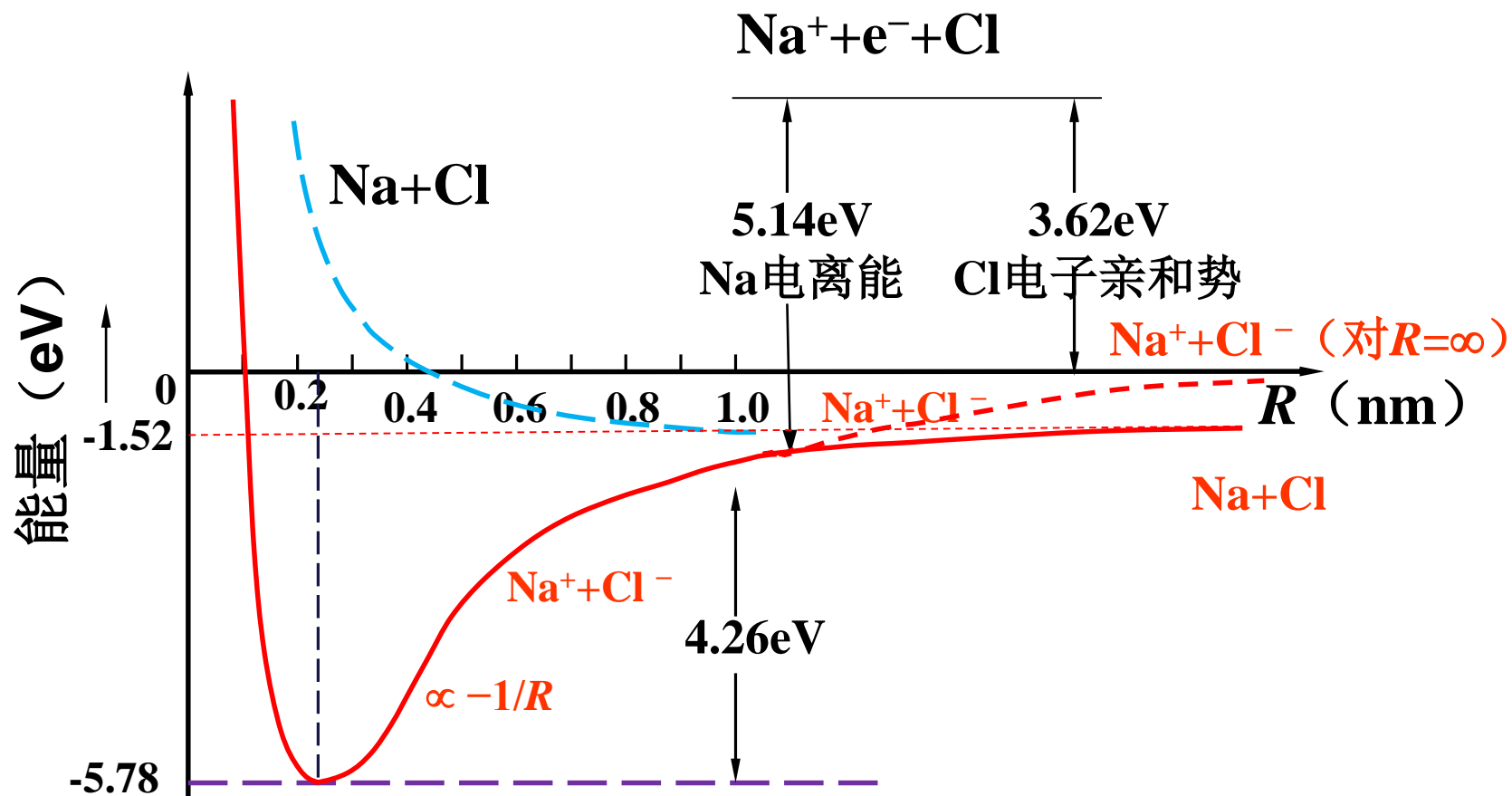
✓ 一个共价键由两个自旋反平行的电子组成， H_2 、 N_2 、 O_2
(交换效应)

✓ 共价键具有方向性和饱和性， H_2 、 N_2 、 O_2

✓ 非极性分子：同核双原子分子

✓ 极性分子：异核双原子分子

5.1.3 离子键



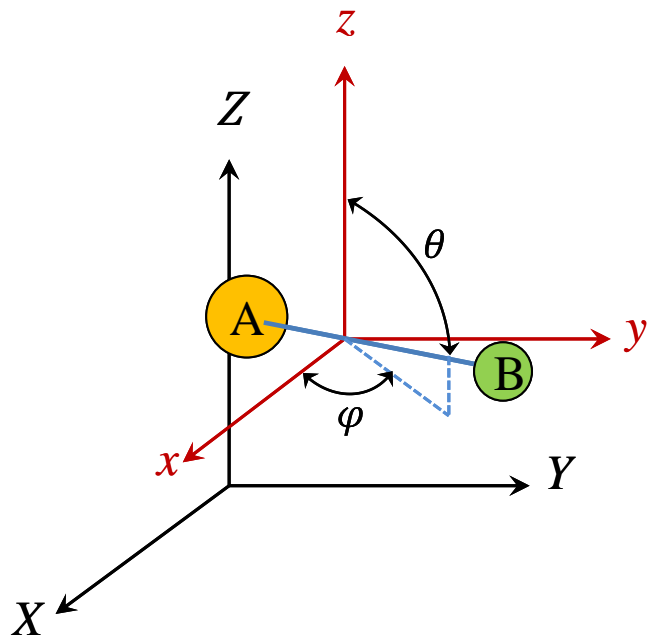
NaCl分子的势能曲线

5.2 双原子分子的能级

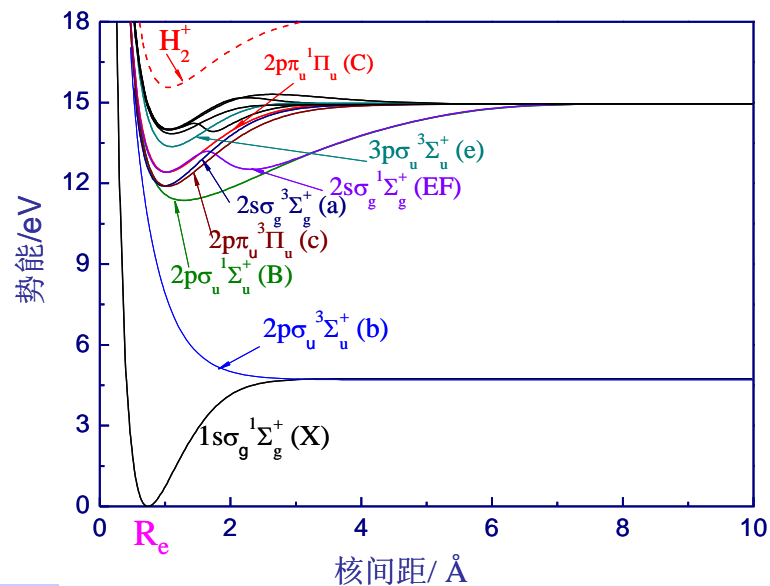
5.2.1 原子核运动的薛定谔方程

原子核在基于玻恩-奥本海默近似下的薛定谔方程为：

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_a} \nabla_a^2 - \frac{\hbar^2}{2m_b} \nabla_b^2 + U^j(R) \right] \psi_N^j(\vec{R}) = E \psi_N^j(\vec{R})$$



实验室坐标和分子内坐标



核运动：

~~平动~~

振动

转动

分子的质心坐标：

$$\vec{R}_{CM} = \frac{m_a \vec{R}_a + m_b \vec{R}_b}{m_a + m_b}$$

在分子内坐标系下，分子间的相对运动定义为：

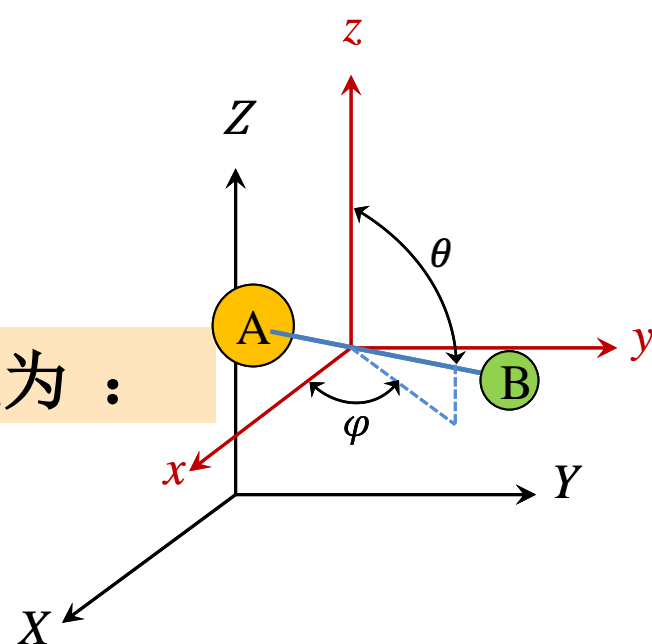
$$\vec{R} = \vec{R}_a - \vec{R}_b$$

原子核运动的薛定谔方程：

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{CM}^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\text{int}}^2 + U(R) \right] \psi_N(\vec{R}) = E_N \psi_N(\vec{R})$$

需要三个量子数 ν 、 J 和 M 来确定核的状态！

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\text{int}}^2 + U(R) \right] \psi_N(\vec{R}) = E_N \psi_N(\vec{R})$$



球坐标系下：

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{2}{R} \frac{\partial}{\partial R} - \frac{\hat{L}^2}{R^2 \hbar^2} \right) + U(R) \right] \psi_N(\vec{R}) = E_N \psi_N(\vec{R})$$

角动量平方算符：

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right]$$

5.2.2 双原子分子的转动能级

氢原子中角向薛定谔方程的解：

$$\hat{L}^2 Y_{JM}(\theta, \varphi) = J(J+1)\hbar^2 Y_{JM}(\theta, \varphi) \quad J=0,1,2,3\dots$$

$$\hat{L}_z Y_{JM}(\theta, \varphi) = M\hbar Y_{JM}(\theta, \varphi) \quad M=0, \pm 1, \pm 2 \dots \pm J$$

双原子分子球坐标系下的核运动方程：

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{2}{R} \frac{\partial}{\partial R} - \frac{\hat{L}^2}{R^2 \hbar^2} \right) + U(R) \right] \psi_N(\vec{R}) = E_N \psi_N(\vec{R})$$

由于薛定谔方程相同，双原子分子角向运动（转动）的解与氢原子完全相同！

双原子分子的转动能：

$$E_J = \frac{\hat{L}^2}{2\mu R^2} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R^2}$$

转动波函数:

$$Y_{JM}(\theta, \varphi)$$

$$E_J = \frac{\hat{L}^2}{2\mu R^2} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R^2}$$

$\langle 1/R^2 \rangle$ 与 $\langle 1/R_e^2 \rangle$ 十分接近

转动能:

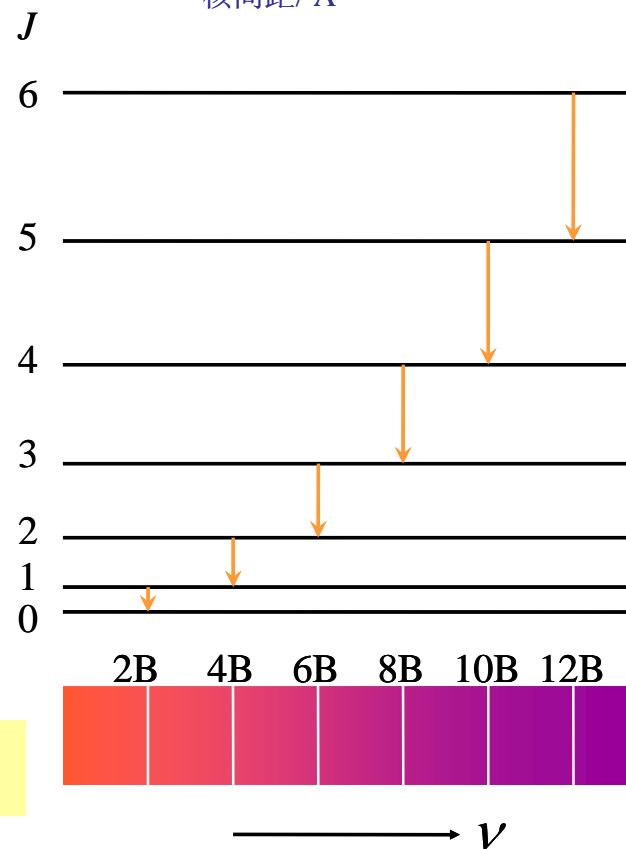
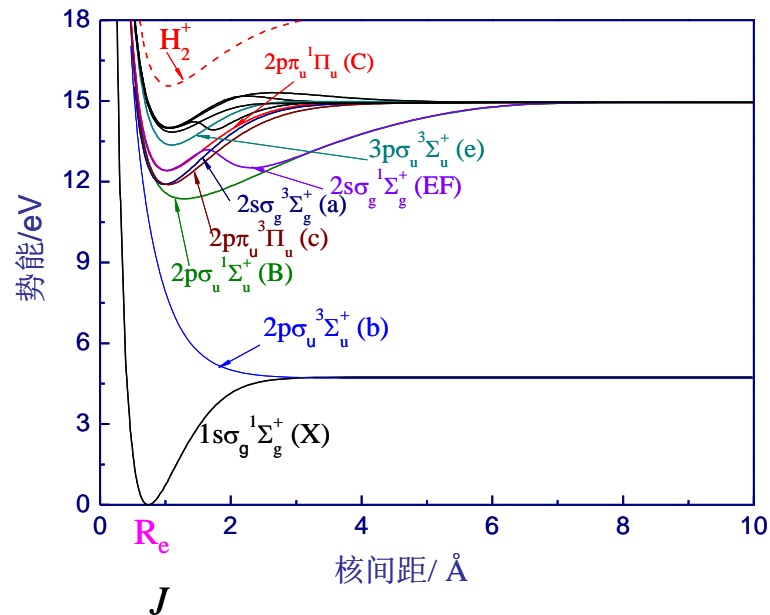
$$E_J = \frac{\hat{L}^2}{2\mu R_e^2} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I_e}$$

$$\Delta E_J = E_J - E_{J-1} = \frac{\hbar^2}{I_e} J$$

转动量子数
 $J = 0, 1, 2, 3 \dots$

$J=0, 1, 2, 3 \dots$

双原子分子的纯转动能级和纯转动光谱



5.2.3 双原子分子的振动能级

双原子分子球坐标系下的核运动方程：

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{2}{R} \frac{\partial}{\partial R} - \frac{\hat{L}^2}{R^2 \hbar^2} \right) + U(R) \right] \psi_N(\vec{R}) = E_N \psi_N(\vec{R})$$

$$\hat{L}^2 Y_{JM}(\theta, \varphi) = J(J+1) \hbar^2 Y_{JM}(\theta, \varphi)$$

双原子分子振转运动的薛定谔方程为：

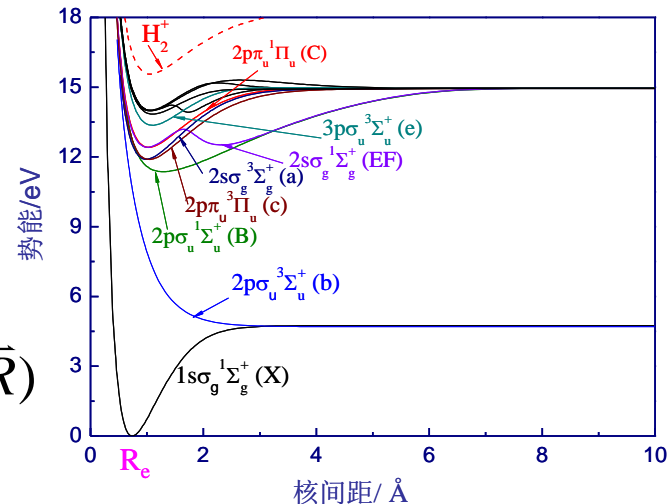
$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{2}{R} \frac{\partial}{\partial R} - \frac{J(J+1)}{R^2} \right) + U(R) \right] \psi_{v,J}(R) = E_{v,J} \psi_{v,J}(R)$$

$$\frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R^2} \rightarrow \frac{J(J+1)}{2\mu R_e^2}$$

双原子分子振动的薛定谔方程：

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{2}{R} \frac{\partial}{\partial R} \right) + U(R) \right] \psi_v(R) = E_v \psi_v(R)$$

$$\psi_v(R) = \frac{X(R)}{R}$$



$$E_{v,J} = E_v + E_J$$

振动薛定谔方程化简为:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + U(R) \right] X(R) = E_v X(R)$$

$$U(R) = U(R_e) + \left(\frac{\partial U}{\partial R} \right)_{R_e} (R - R_e) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial R^2} \right)_{R_e} (R - R_e)^2 + \frac{1}{3!} \left(\frac{\partial^3 U}{\partial R^3} \right)_{R_e} (R - R_e)^3 + \dots$$

取为零

等于零

保留二次方项:

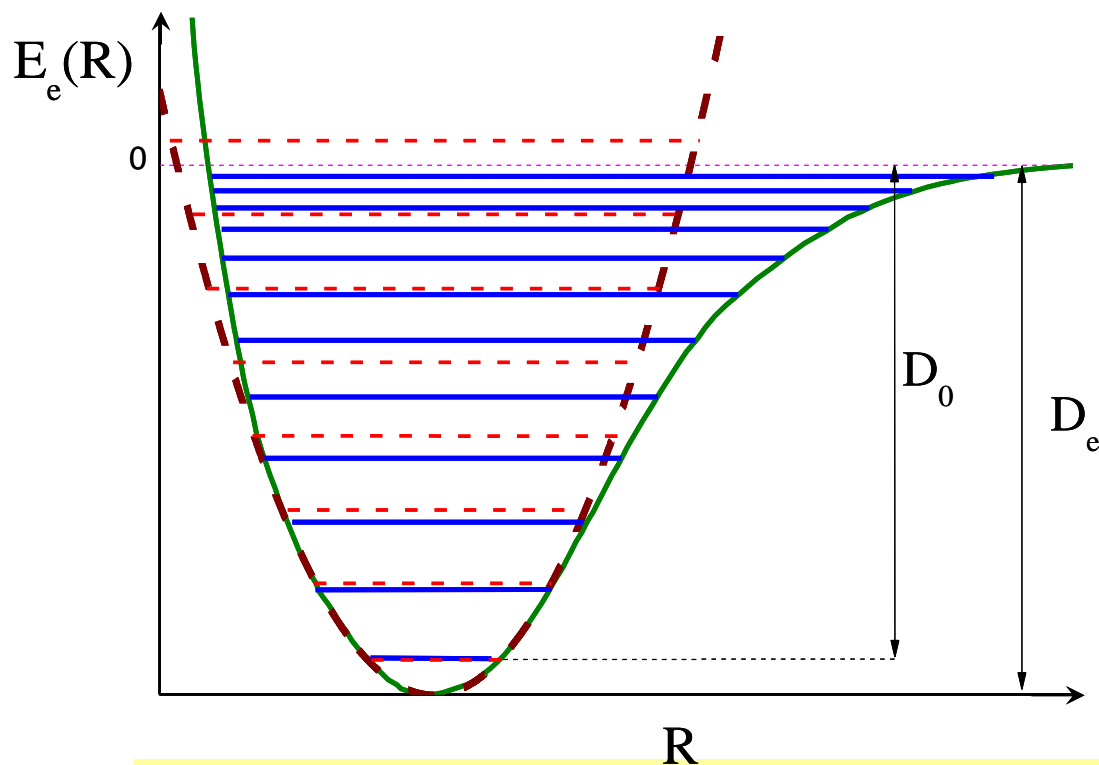
$$U(R) = \frac{1}{2} k (R - R_e)^2$$

恢复力:

$$f = -k(R - R_e)$$

令:

$$q = R - R_e$$



双原子分子的势能曲线和振动能级

双原子分子振动的薛定谔方程为：

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial q^2} + \frac{1}{2} k q^2 \right] X(q) = E_v X(q)$$

著名的谐振子势的薛定谔方程！

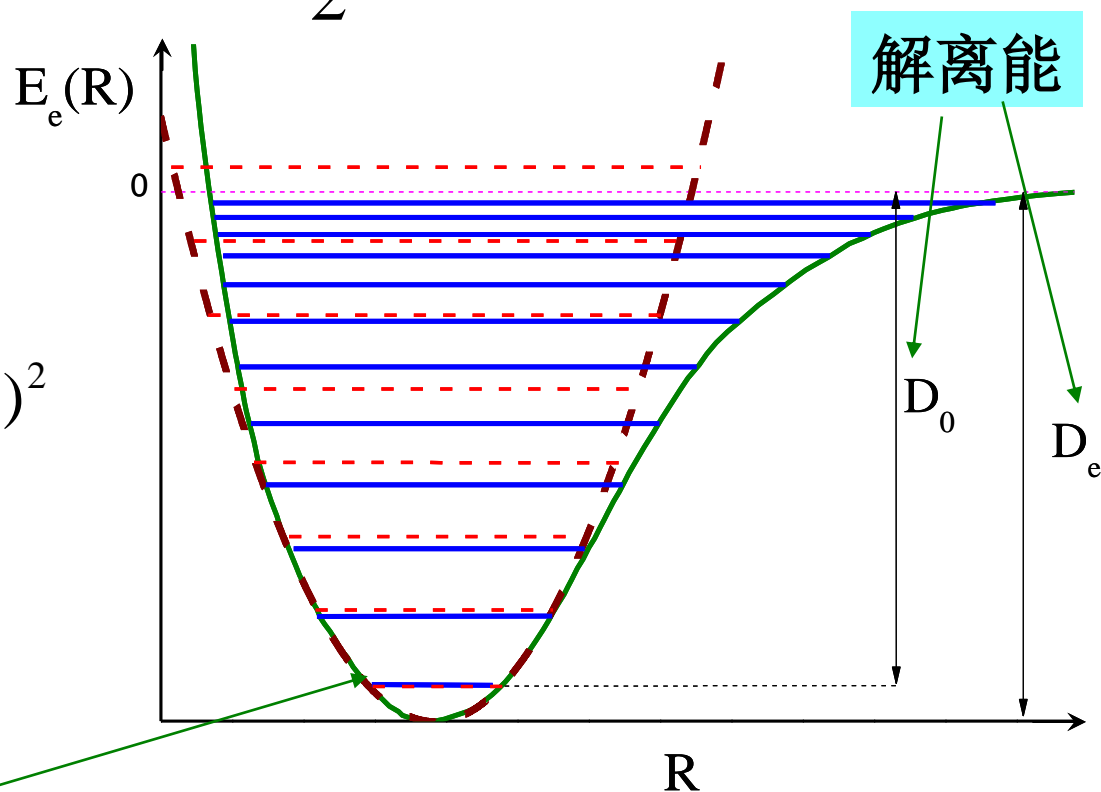
双原子分子的振动能量：

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$E_v = \left(\nu + \frac{1}{2} \right) h \nu_0 \quad \nu = 0, 1, 2, 3 \dots$$

真实势能曲线：

$$E_v = h \nu_0 \left(\nu + \frac{1}{2} \right) - h \nu_0 x_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2$$
$$x_e \ll 1$$

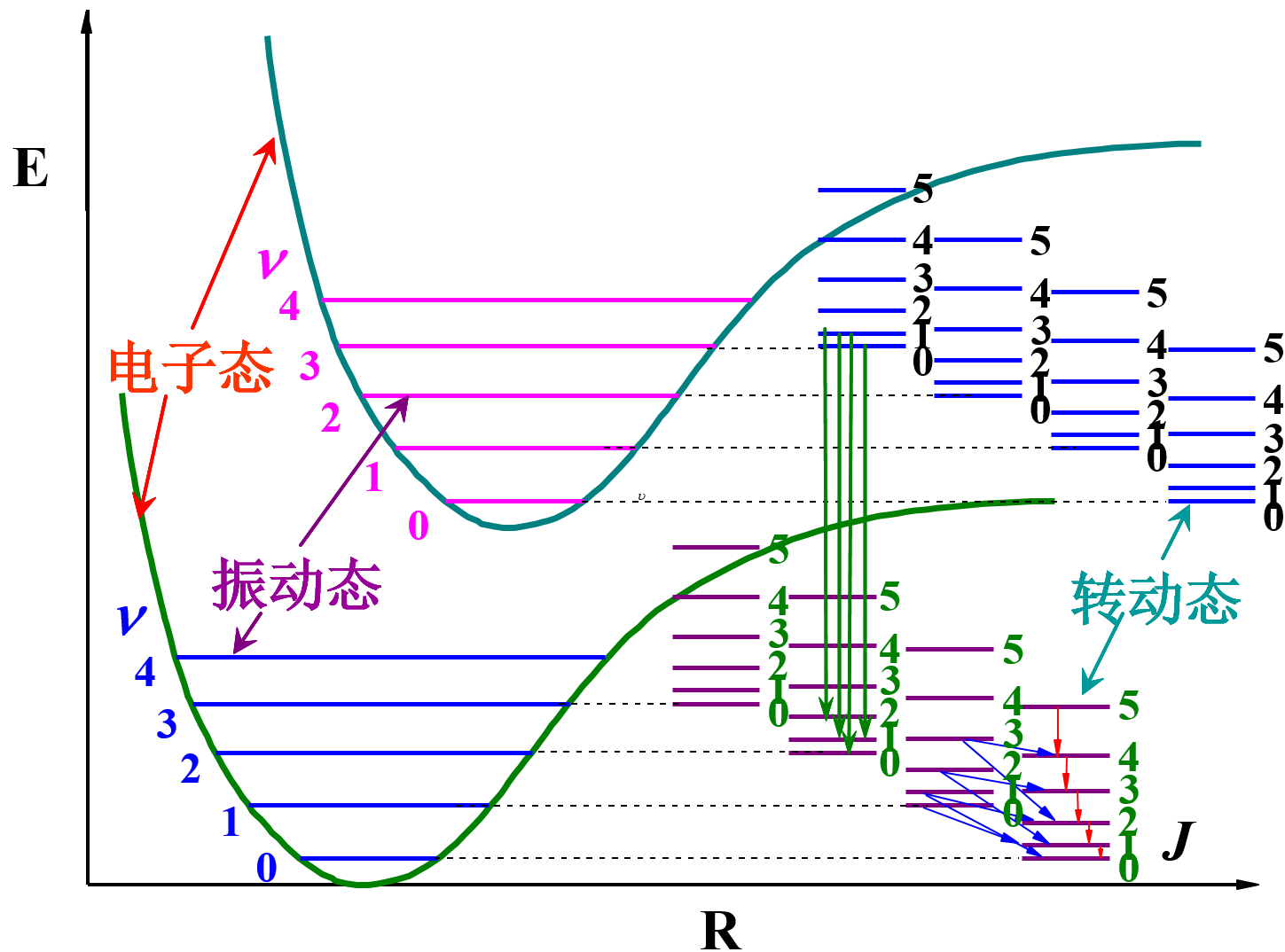


零点能

双原子分子的势能曲线和振动能级

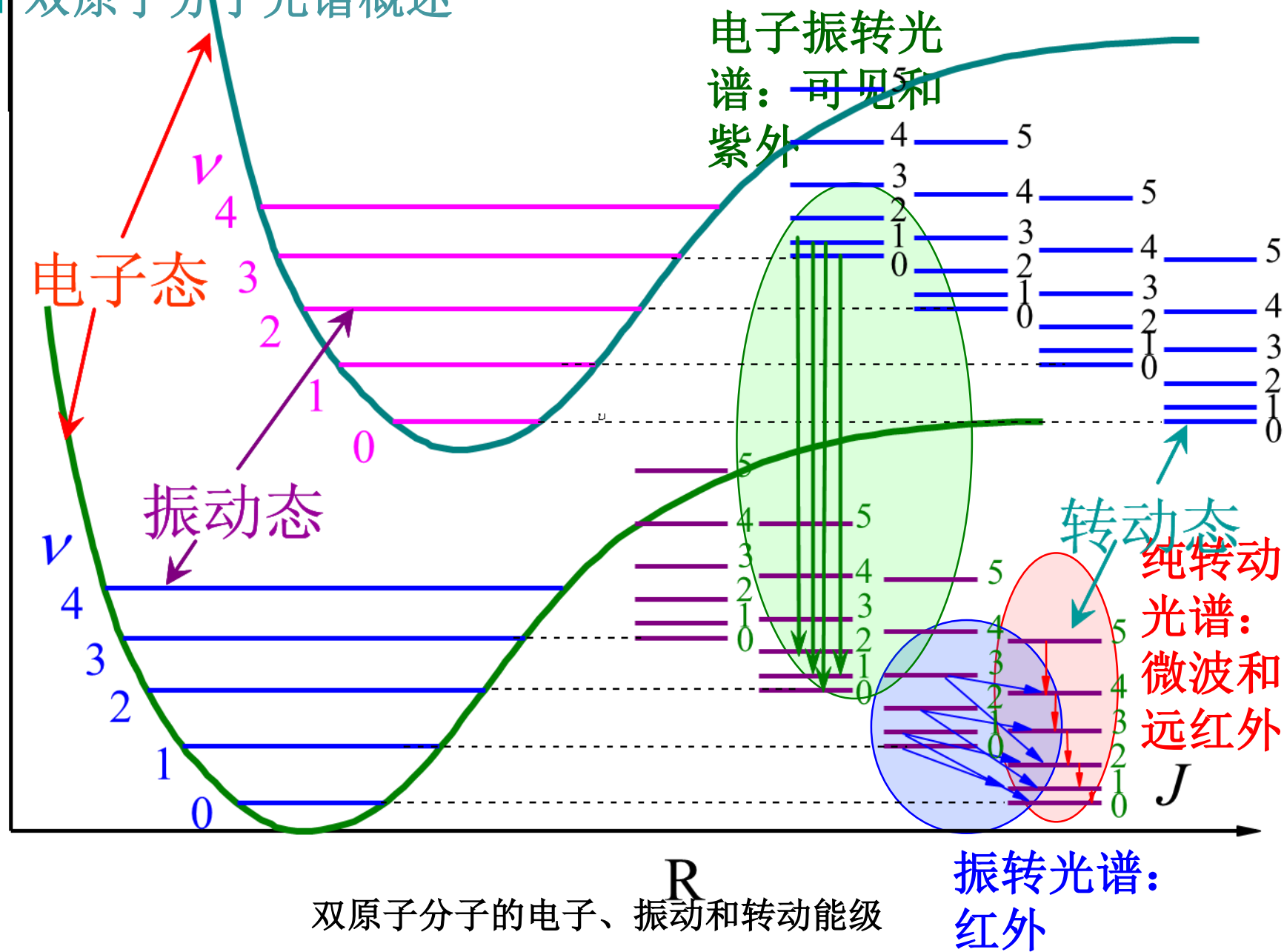
5.2.4 双原子分子的总能量

$$E = E_e + E_v + E_J$$

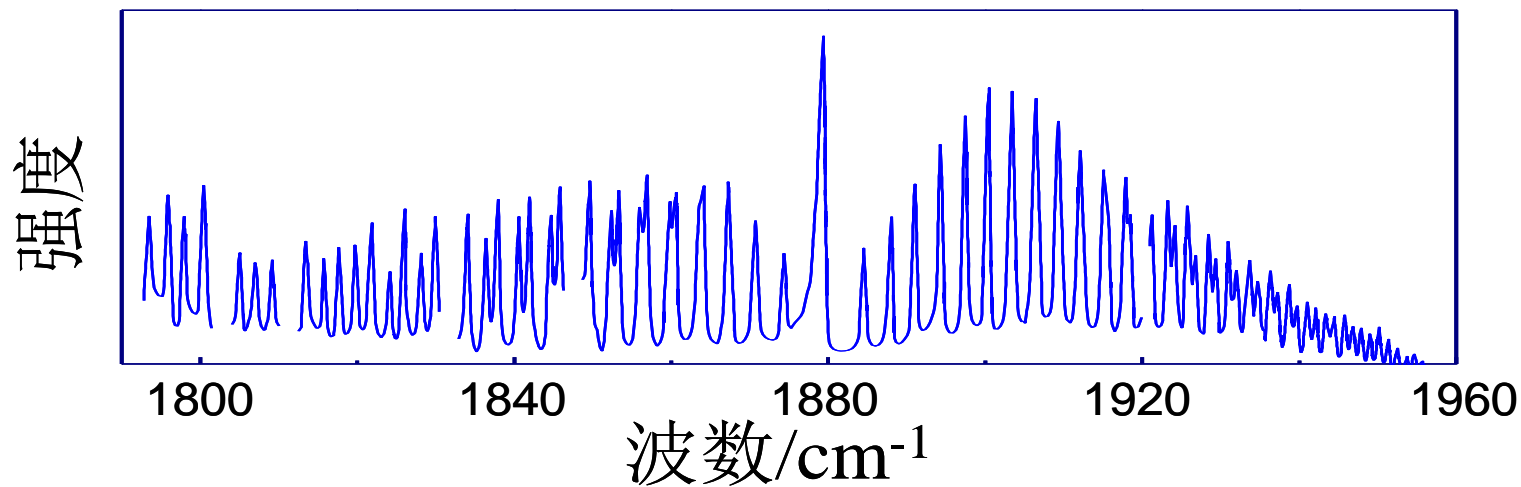


5.3 双原子分子的光谱

5.3.1 双原子分子光谱概述



双原子分子的电子、振动和转动能级



NO分子的振转光谱

- 极性分子（异核双原子分子）才有纯转动和振转光谱
- 非极性分子（同核双原子分子）没有纯转动和振转光谱
- 无论是极性还是非极性双原子分子，都有电子振转光谱

跃迁:

若初、末态之间存在电偶极矩, 就能够发生跃迁, 否则就不能。

量子力学给出的初末态的电偶极矩:

$$\bar{p}_{if} = -\int \psi_f^*(e\vec{r})\psi_i d\vec{r} = -e \int \psi_{n',l',m_l'}^*(\vec{r})\vec{r}\psi_{n,l,m_l}(\vec{r})d\vec{r}$$

跃迁概率:

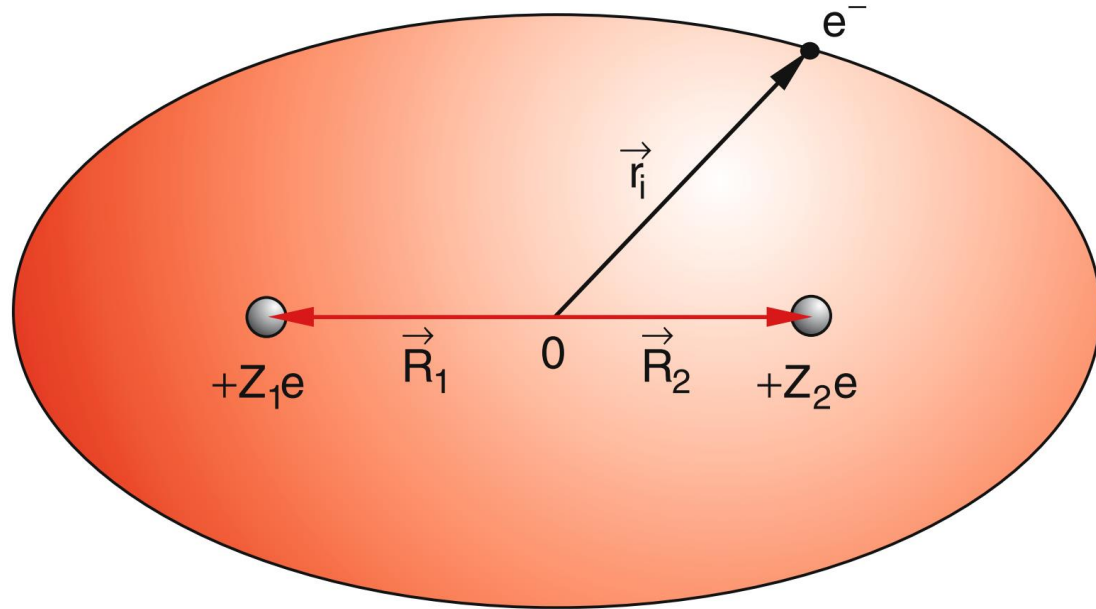
$$\lambda \propto |\bar{p}_{if}|^2$$

允许跃迁→初、末态之间的电偶极矩不为零

禁戒跃迁→初、末态之间的电偶极矩为零

$$\bar{p}_{if} = -\int \psi_f^*(e\vec{r})\psi_i d\vec{r} = -e \int \underbrace{\psi_{n',l',m_l'}^*(\vec{r})\vec{r}\psi_{n,l,m_l}(\vec{r})}_{\text{偶函数}} d\vec{r}$$

偶函数



$$\bar{D}_{if} = \iint \psi_f^* \bar{D} \psi_i d\vec{r}_{el} d\vec{R}$$

$$\begin{aligned} \bar{D} &= -e \sum_i \vec{r}_i + Z_1 e \vec{R}_1 + Z_2 e \vec{R}_2 \\ &= \bar{D}_e + \bar{D}_N \end{aligned}$$

对同核双原子分子:

$$Z_1 = Z_2$$

$$\vec{R}_1 = -\vec{R}_2$$

$$\bar{D}_N = 0$$

分子波函数:

$$\psi(\vec{r}_{el}, \vec{R}) = \varphi(\vec{r}_{el}, \vec{R}) \chi_N(\vec{R})$$

分子纯转动跃迁和振转跃迁:

$$\bar{D}_{if} = \iint \varphi_i(\vec{r}_{el}, \vec{R}) \chi_{Nf}(\vec{R}) (\bar{D}_e + \bar{D}_N) \varphi_i(\vec{r}_{el}, \vec{R}) \chi_{Ni}(\vec{R}) d\vec{r}_{el} d\vec{R}$$

同核双原子分子:

奇函数, 积分为零

$$\bar{D}_{if} = \iint \varphi_i(\vec{r}_{el}, \vec{R}) \chi_{Nf}(\vec{R}) \left(\bar{D}_e + \cancel{\bar{D}_N} \right) \varphi_i(\vec{r}_{el}, \vec{R}) \chi_{Ni}(\vec{R}) d\vec{r}_{el} d\vec{R}$$

同核双原子分子无纯转动光谱和振转光谱!

异核双原子分子:

奇函数, 积分为零

$$\begin{aligned} \bar{D}_{if} &= \iint \varphi_i(\vec{r}_{el}, \vec{R}) \chi_{Nf}(\vec{R}) \left(\bar{D}_e + \bar{D}_N \right) \varphi_i(\vec{r}_{el}, \vec{R}) \chi_{Ni}(\vec{R}) d\vec{r}_{el} d\vec{R} \\ &= \int \chi_{Nf}(\vec{R}) \bar{D}_N \chi_{Ni}(\vec{R}) d\vec{R} \end{aligned}$$

$$\bar{D}_N = e \frac{M_B Z_A - M_A Z_B}{M_A + M_B} R \hat{D}_N$$

异核双原子分子有纯转动光谱和振转光谱!

5.3.2 双原子分子纯转动光谱

- 电子态相同, E_e 相同, 例如电子基态
- 同一振动态, E_v 相同
- 转动能级 E_J 不同
- 只有极性双原子分子 (例如 HCl、HF、CO、NO 等) 才有
- 位于远红外和微波区域
- 能量一般在 $10^{-5} \sim 10^{-3} \text{eV}$ 的数量级

纯转动跃迁的选择定则:

$$\Delta J = \pm 1$$

纯转动光谱的频率为:

$$\nu = \frac{\Delta E_J}{h} = \frac{E_J - E_{J-1}}{h} = \frac{\hbar}{2\pi I_e} J \quad J = 1, 2, 3, \dots$$

以波数来表示:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\hbar}{2\pi I_e c} J = 2BJ \quad J = 1, 2, 3, \dots$$

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\hbar}{2\pi I_e c} J = 2BJ \quad J = 1, 2, 3, \dots$$

B 为转动常数:

$$B = \frac{\hbar}{4\pi I_e c}$$

双原子分子的纯转动光谱是等间隔的!

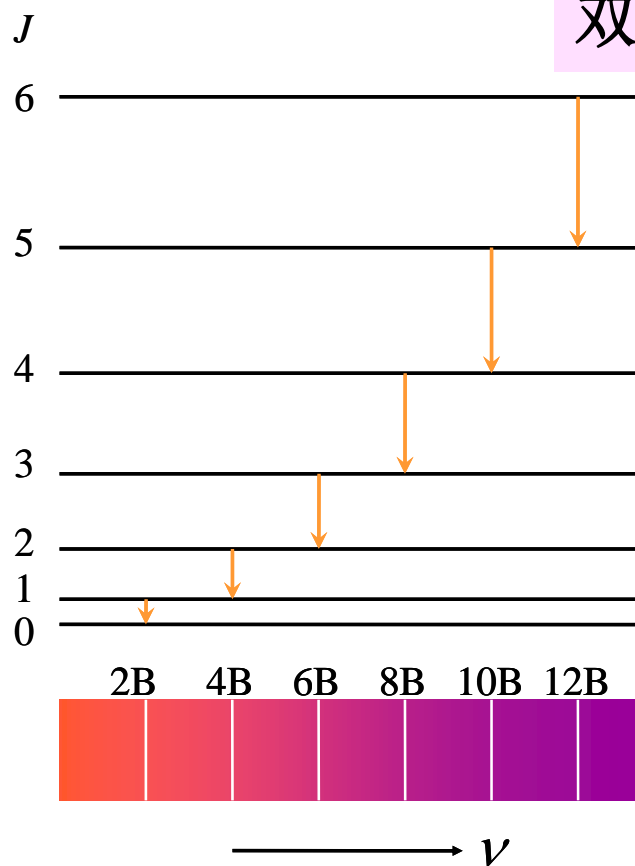
相邻光谱线之间的距离为:

$$\Delta \tilde{\nu} = \frac{\hbar}{2\pi I_e c} = 2B$$

实验测量的纯转动光谱

转动惯量 I_e

平衡核间距 R_e



双原子分子的纯转动能级
和纯转动光谱

例5.3.1 由HCl分子的纯转动光谱数据，可知其转动常数为 10.44cm^{-1} 。试求出其转动惯量和平衡核间距。已知氢的原子量为1.008， ^{35}Cl 的原子量为34.969。

解：由公式（5.3.4）可得：

$$I_e = \frac{\hbar}{4\pi B_c} = 2.679 \times 10^{-47} \text{ kg} \cdot \text{m}^2$$

由于电子的质量远小于原子核的质量，我们可以用原子的质量代替原子核的质量，代入可得：

$$\mu = \frac{1.008 \times 34.969}{1.008 + 34.969} \times 1.66 \times 10^{-27} \text{ kg} = 1.626 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

代入可得：

$$I_e = \mu R_e^2$$

$$R_e = \sqrt{\frac{I_e}{\mu}} = 1.284 \text{ \AA}$$

两个近似：

- 化学键近似为不会形变的刚性杆
- 核间距为 R_e

缺点：

- 转动量子数 J 不是很大时，与实验符合
- 随着转动量子数 J 的增加，偏离上述转动能级公式

分子转动时存在离心力：

两个原子核之间的真实距离

$$F_C = \mu\omega^2 R$$

$$F_C = \mu\omega^2 R = k(R - R_e) \quad ?$$

代入 $L = \mu R^2 \omega$:

$$R - R_e = \frac{\mu\omega^2 R}{k} = \frac{L^2}{\mu k R^3} \approx \frac{L^2}{\mu k R_e^3}$$

非刚性转子的转动能量为：

$$E_J = \frac{L^2}{2\mu R^2} + \frac{1}{2}k(R - R_e)^2$$

忽略掉 $R - R_e$ 的高于二次方的小量，代入 $L^2 = J(J + 1)\hbar^2$:

$$E_J = \frac{\hbar^2}{2\mu R_e^2} J(J + 1) - \frac{\hbar^4}{2\mu^2 k R_e^6} J^2(J + 1)^2$$

$B = \frac{\hbar}{4\pi I_e c}$

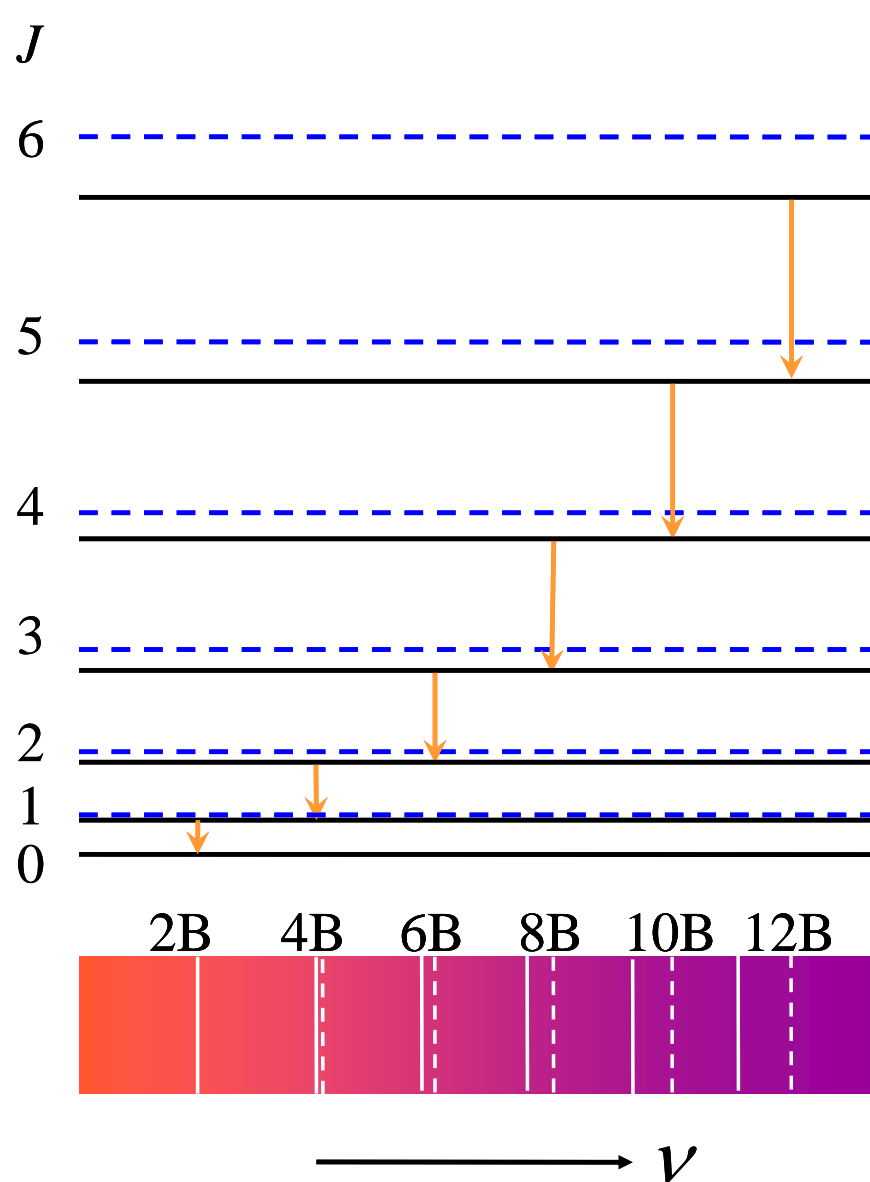
$D = \frac{\hbar^3}{4\pi k \mu R_e^6}$

$$E_J = hc \left[BJ(J + 1) - DJ^2(J + 1)^2 \right]$$

因此，非刚性转子由 $J \rightarrow J-1$ 的纯转动跃迁辐射的光子能量为：

$$\tilde{\nu} = \Delta E_J / hc = (E_J - E_{J-1}) / hc = 2BJ - 4DJ^3 \quad J=1, 2, 3\cdots$$

绝大多数情况下 $D \ll 10^{-4}B$, 例如 HCl 中 $B=10.44\text{cm}^{-1}$, 而 $D=0.0004\text{cm}^{-1}$

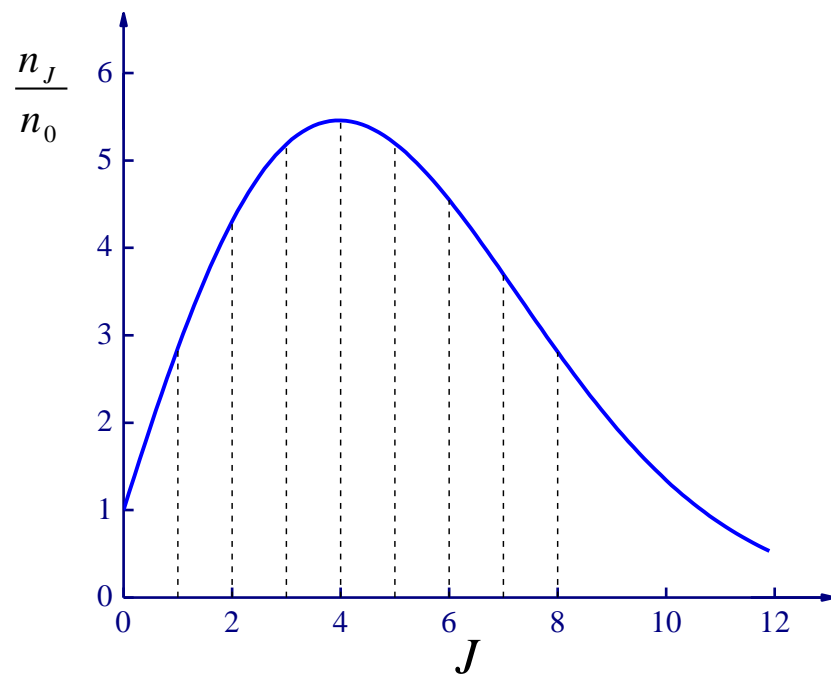


非刚性转子（实线）和刚性转子（虚线）下双原子分子的纯转动能级和纯转动光谱。

小知识：量子态的热分布

分子转动态的热布居就对应于在温度 T 下不同转动能级 J 上的分子数。

$$\frac{n_J}{n_0} = \frac{g_J}{g_0} \frac{e^{-E_J/k_B T}}{e^{-E_0/k_B T}} = (2J+1) e^{\frac{-BJ(J+1)hc}{k_B T}}$$



HCl分子在 $T=300\text{K}$ 时的转动能级的热布居

5.3.3 双原子分子的振转光谱

- 电子态相同, E_e 相同, 例如电子基态
- 不同振动态, E_v 不同
- 转动能级 E_J 不同
- 只有极性双原子分子 (例如 HCl、HF、CO、NO 等) 才有
- 位于红外区域
- 能量在 $10^{-2} \sim 10^{-1} \text{eV}$ 的数量级

一、双原子分子的振动跃迁

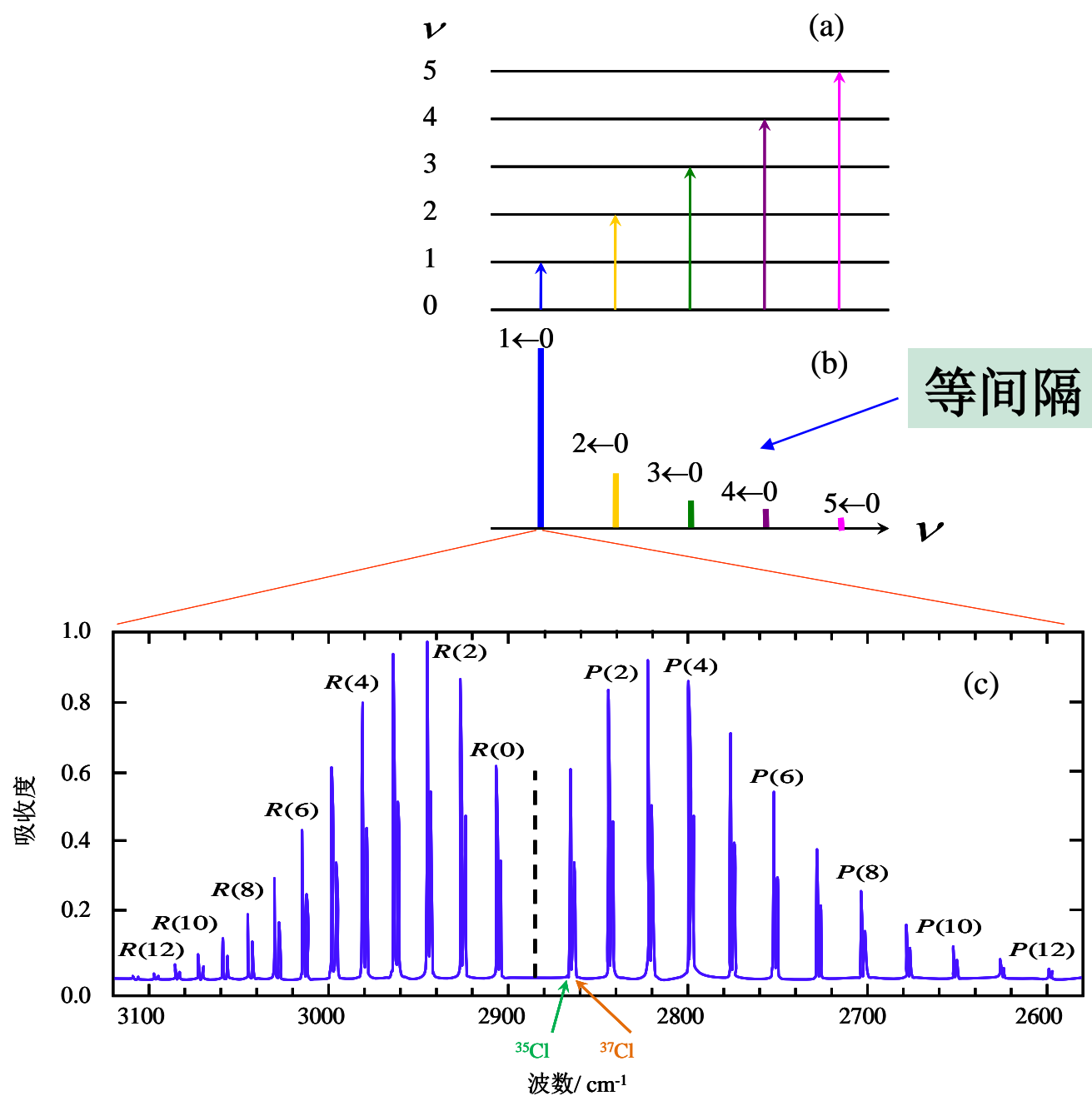
相应的振动跃迁的选择定则为:

$$\Delta \nu = \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots$$

从高能态 ν' 跃迁到低能态 ν'' 所辐射光子的波数为:

$$\tilde{\nu}(\nu' \rightarrow \nu'') = \frac{E_{\nu'} - E_{\nu''}}{hc} = \tilde{\nu}_0, 2\tilde{\nu}_0, 3\tilde{\nu}_0 \dots$$

基频 第一泛频 第二泛频



HCl分子：(a) 振动能级和跃迁； (b) 振动光谱； (c) 振转光谱（为图b中蓝色谱线的放大图）。

例5.3.2 已知 I_2 分子的基频 $\tilde{\nu}_0 = 213.20\text{cm}^{-1}$ ，试求在300K时处于振动能级 ν 上的分子数 n_ν 与处于 $\nu=0$ 基态上的分子数 n_0 之比。

解：

振动能级→非简并

分子数在不同能态上的布居遵循玻耳兹曼分布律：

$$\frac{n_\nu}{n_0} = \frac{e^{-hc\tilde{\nu}_0(\nu+\frac{1}{2})/kT}}{e^{-hc\tilde{\nu}_0\cdot\frac{1}{2}/kT}} = e^{-hc\nu\tilde{\nu}_0/kT}$$

$$\frac{n_\nu}{n_0} = e^{-1.022\nu}$$

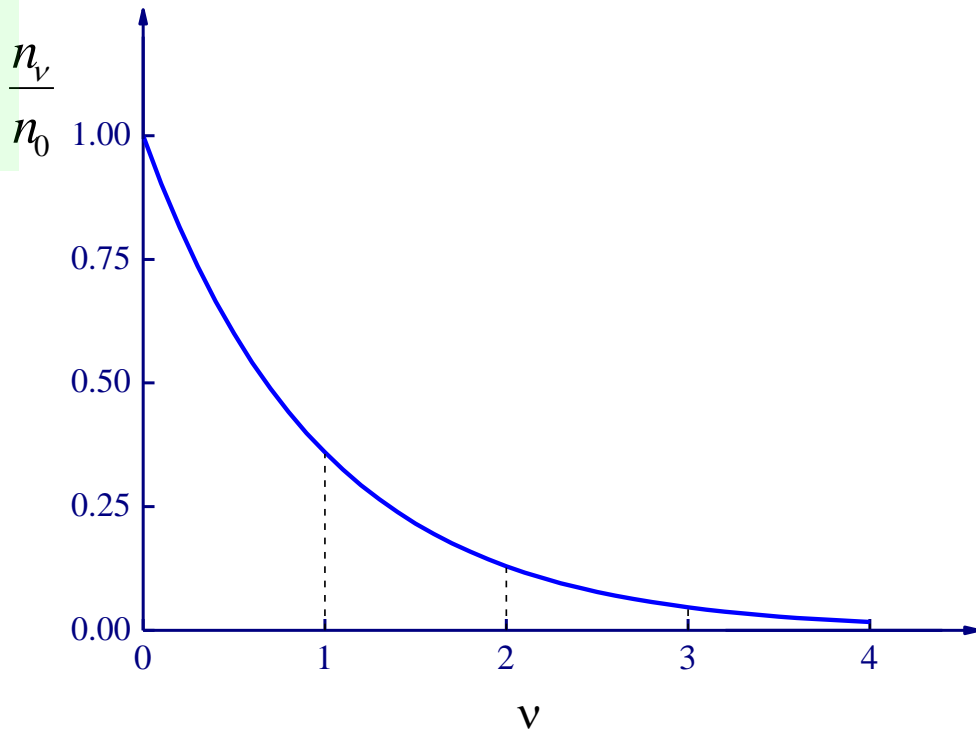


图1 I_2 分子在300K时处于各振动能级上的分子数布居

表5.3.1一些常见双原子分子在300K和1000K下的 n_1/n_0

分子	$\omega_e / \text{cm}^{-1}$	n_1/n_0	
		300K	1000K
H_2	4401.21	6.84×10^{-10}	1.78×10^{-3}
HCl	2990.95	5.91×10^{-7}	1.35×10^{-2}
N_2	2358.57	1.23×10^{-5}	3.36×10^{-2}
CO	2169.81	3.03×10^{-5}	4.41×10^{-2}
O_2	1580.19	5.12×10^{-4}	1.03×10^{-1}
S_2	725.71	3.08×10^{-2}	3.52×10^{-1}
Cl_2	559.7	6.83×10^{-2}	4.47×10^{-1}

书上此表格有错误！

二、双原子分子的振转光谱

$$\begin{aligned}\tilde{\nu} &= \frac{(E_{v'} + E_{J'}) - (E_{v''} + E_{J''})}{hc} = \frac{(E_{v'} - E_{v''})}{hc} + \frac{(E_{J'} - E_{J''})}{hc} \\ &= \tilde{\nu}_v + B' J'(J'+1) - B'' J''(J''+1)\end{aligned}$$

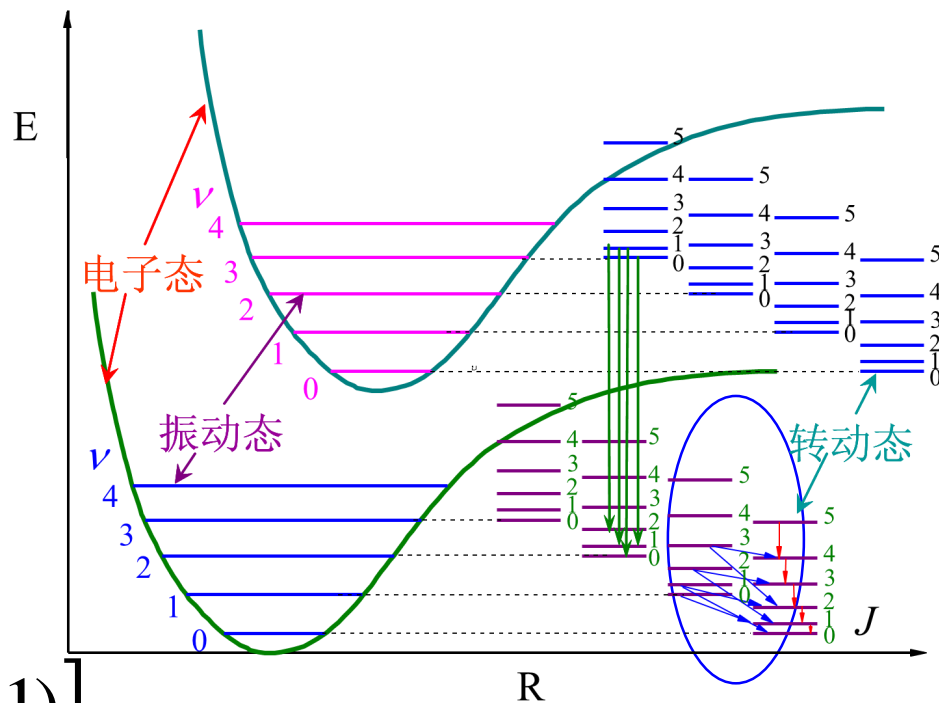
$$\tilde{\nu}_v = \frac{(E_{v'} - E_{v''})}{hc}$$

B' 和 B'' 并不完全相同，但对同一电子态， B' 和 B'' 相差极小，近似有 $B' \approx B''$

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_v + B[J'(J'+1) - J''(J''+1)]$$

转动选择定则：

$$\Delta J = \pm 1$$

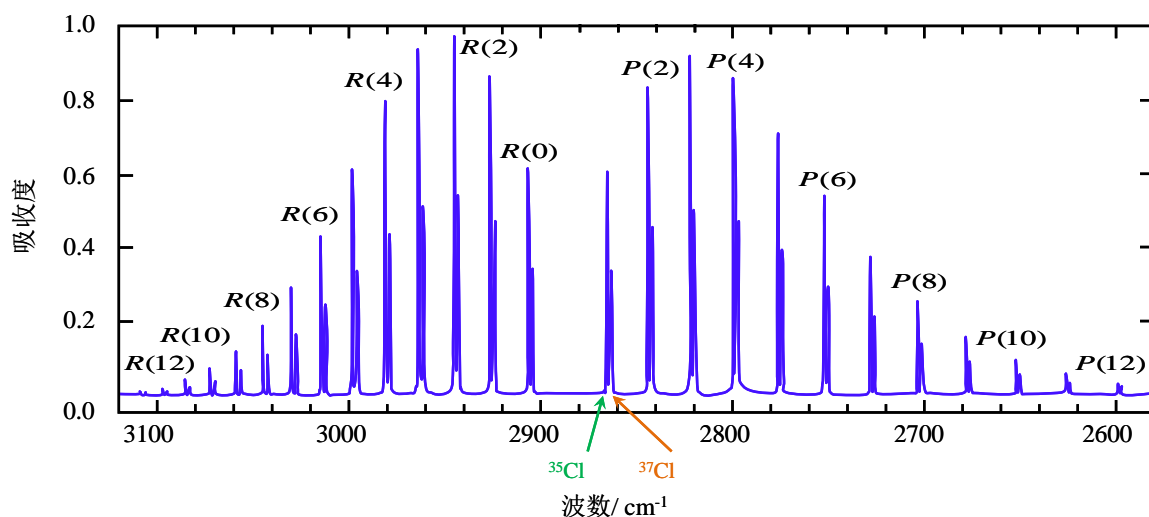
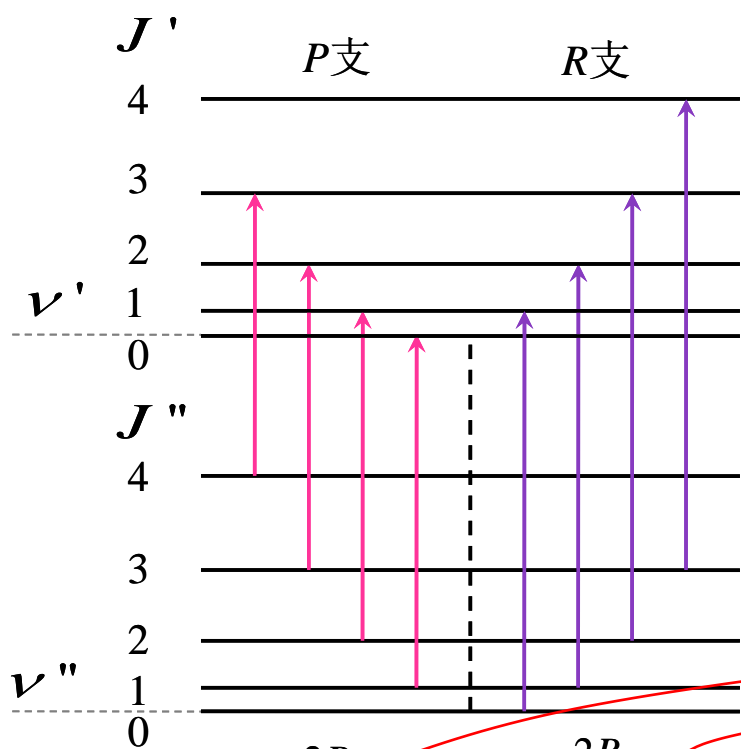


R支： 当 $\Delta J = +1$ 也即 $J' = J'' + 1$ 时，振转跃迁所辐射光子的能量为：

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_v + 2BJ' \quad J' = 1, 2, 3, \dots$$

P支： 当 $\Delta J = -1$ 也即 $J' = J'' - 1$ 时，振转跃迁所辐射光子的能量为：

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_v - 2BJ'' \quad J'' = 1, 2, \dots$$



等间隔的，间隔为 $2B$

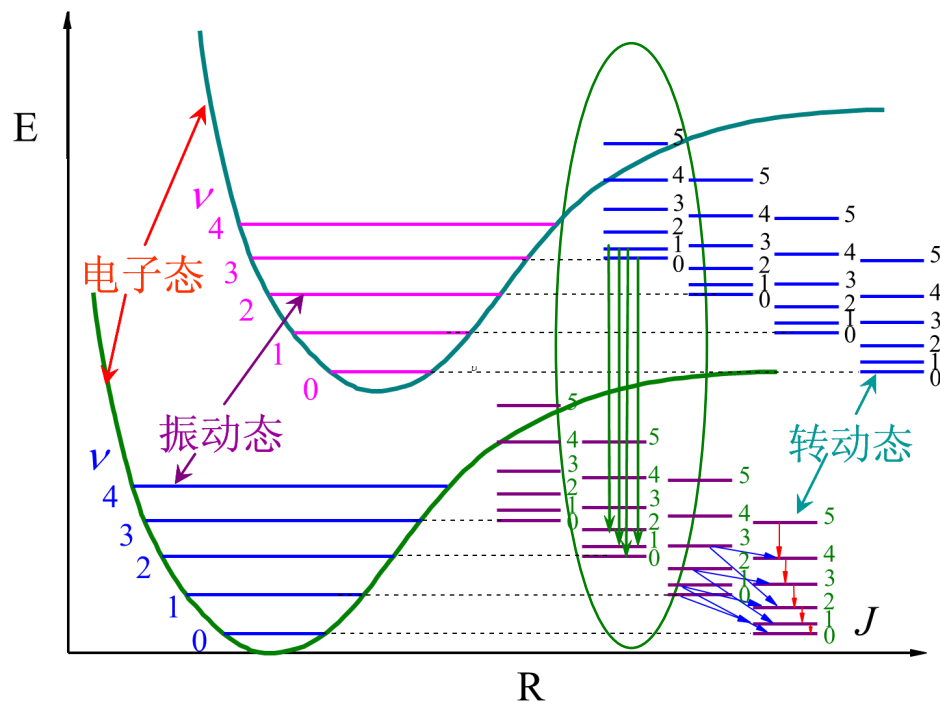
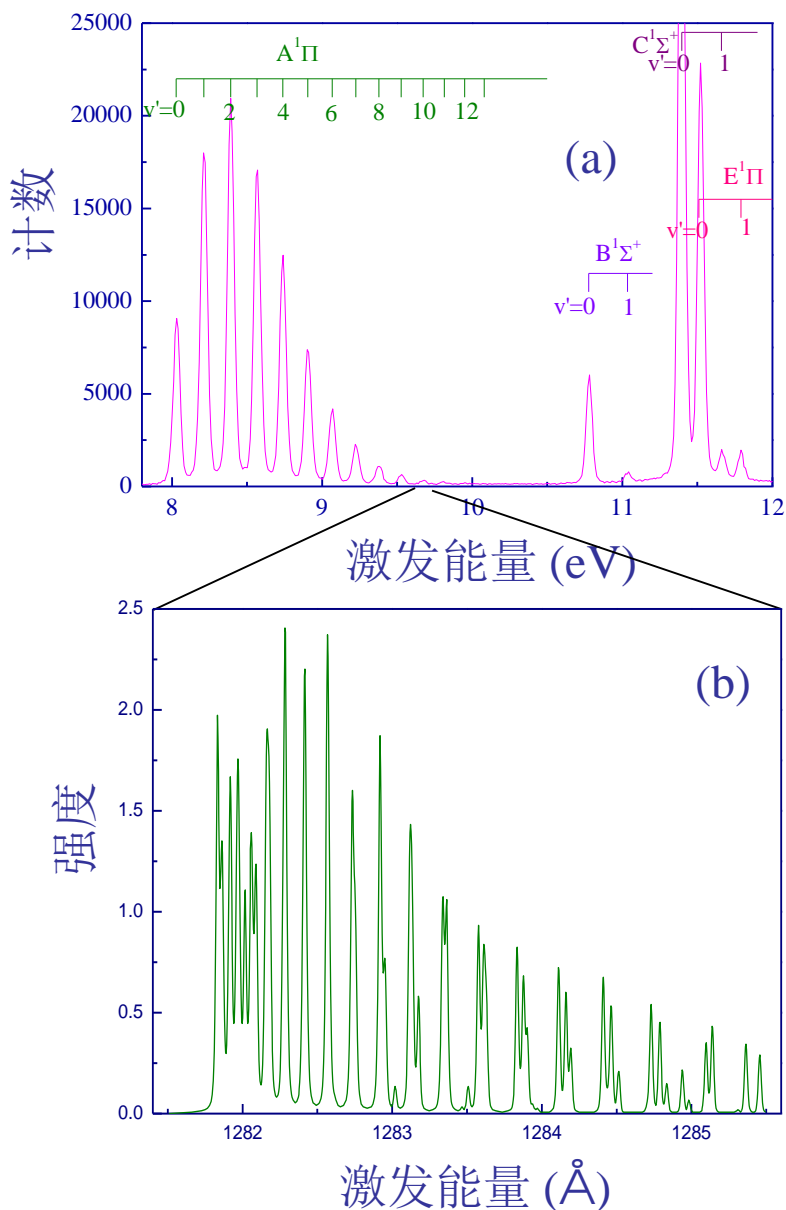
间隔为 $4B$

谱带基线，也称为“带心”或“带源”

振转光谱是分子的“指纹”：

分子	ω_e/cm^{-1}	$\omega_e x_e/\text{cm}^{-1}$	B_e/cm^{-1}	$D_e/10^{-1}$	$R_e/\text{Å}$
$^{12}\text{C}^{16}\text{O}$	2169.81	13.29	1.93128075	6.1216	1.12823
$^{35}\text{Cl}_2$	559.7	2.68	0.2440	0.186	1.988
$^{19}\text{F}_2$	916.64	11.24	0.89019	3.3	1.41193
$^1\text{H}_2$	4401.21	121.34	60.853	47100	0.74144
$^2\text{H}_2$	3115.50	61.82	30.444	11410	0.74152
$^3\text{H}_2$	2546.5	41.23	20.335		0.74142
$^1\text{H}^{81}\text{Br}$	2648.97	45.22	8.46488	345.8	1.41444
$^2\text{H}^{81}\text{Br}$	1884.75	22.72	4.245596	88.32	1.4145
$^1\text{H}^{35}\text{Cl}$	2990.95	52.82	10.59342	531.94	1.27455
$^2\text{H}^{35}\text{Cl}$	2145.16	27.18	5.448796	140	1.27458
$^1\text{H}^{19}\text{F}$	4138.32	89.88	20.9557	2151	0.91681
$^2\text{H}^{19}\text{F}$	2998.19	45.76	11.0102	594	0.91694
$^{14}\text{N}_2$	2358.57	14.32	1.99824	5.76	1.09769
$^{14}\text{N}^{16}\text{O}$	1904.20	14.07	1.67195	0.5	1.15077
$^{16}\text{O}_2$	1580.19	11.98	1.44563	4.839	1.20752

5.3.4 双原子分子的电子振转光谱



CO分子的 (a) 电子振动光谱和 (b) 电子振转光谱。图 (b) 相当于图 (a) 中所示小区间的高分辨放大图。

- 电子态 E_e 不同
- 不同振动态, E_v 不同
- 转动能级 E_J 不同
- 极性和非极性双原子分子都有
- 位于可见光、紫外、真空紫外波段
- 能量在 2~12eV 的数量级
- 要受到选择定则的限制

一、双原子分子的电子振动光谱

$$\begin{aligned}
 \tilde{\nu} &= \frac{1}{hc} [(E_{e'} + E_{v'}) - (E_{e''} + E_{v''})] \\
 &= \frac{1}{hc} [(E_{e'} - E_{e''}) + (E_{v'} - E_{v''})] \\
 &= \tilde{\nu}_e + \frac{1}{hc} (E_{v'} - E_{v''})
 \end{aligned}$$

$$\tilde{\nu}_e = \frac{1}{hc} (E_{e'} - E_{e''})$$

上电子态谐振子的振动频率

常数

差别很大

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_e + \left[\left(\nu' + \frac{1}{2} \right) \tilde{\nu}_0' - \left(\nu'' + \frac{1}{2} \right) \tilde{\nu}_0'' \right]$$

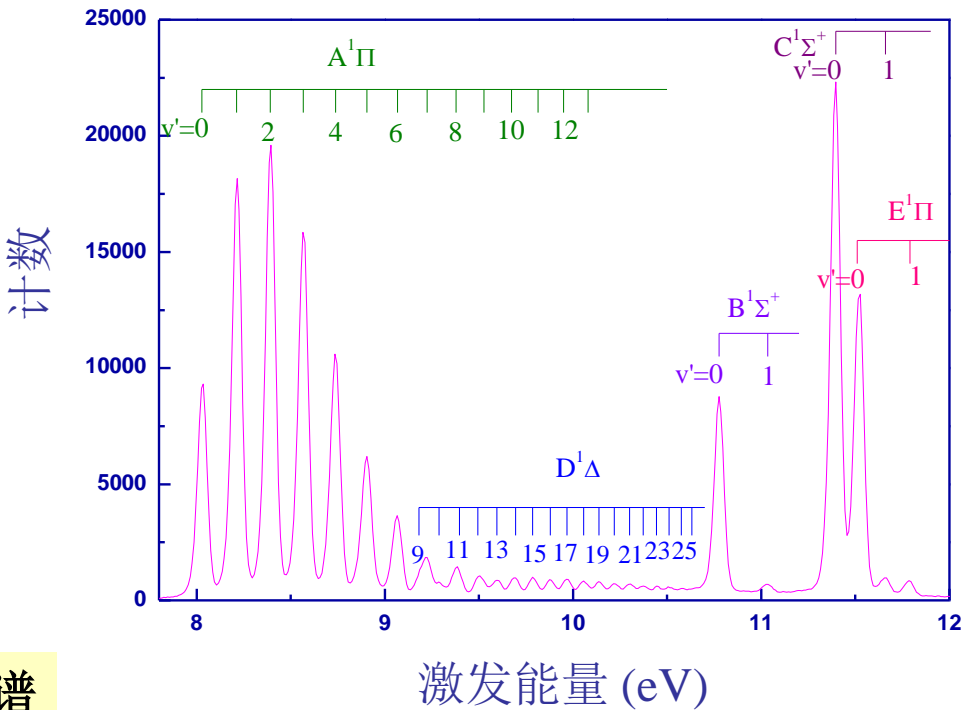
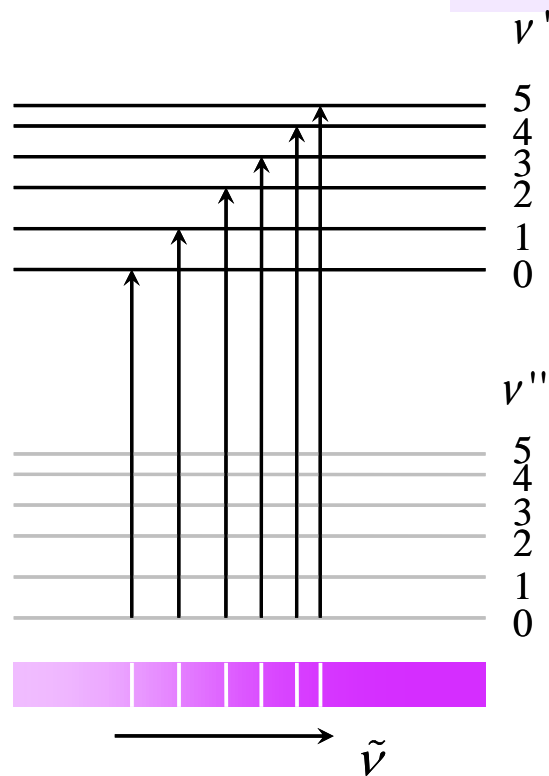
下电子态谐振子的振动频率

计入非谐项:

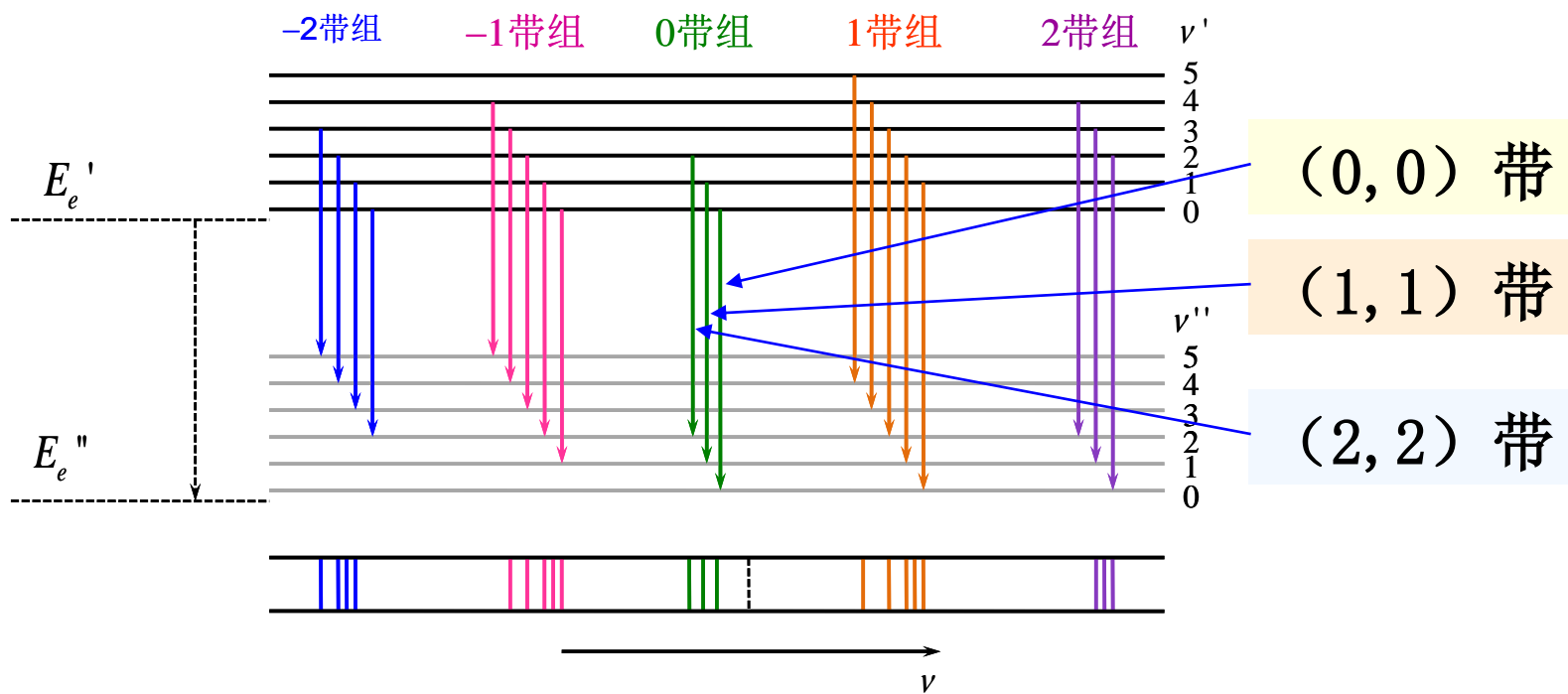
$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_e + \left[\left(\nu' + \frac{1}{2} \right) \tilde{\nu}_0' - \left(\nu' + \frac{1}{2} \right)^2 \chi_e' \tilde{\nu}_0' \right] - \left[\left(\nu'' + \frac{1}{2} \right) \tilde{\nu}_0'' - \left(\nu'' + \frac{1}{2} \right)^2 \chi_e'' \tilde{\nu}_0'' \right]$$

选择定则为:

$$\Delta \nu = \nu' - \nu'' = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots$$

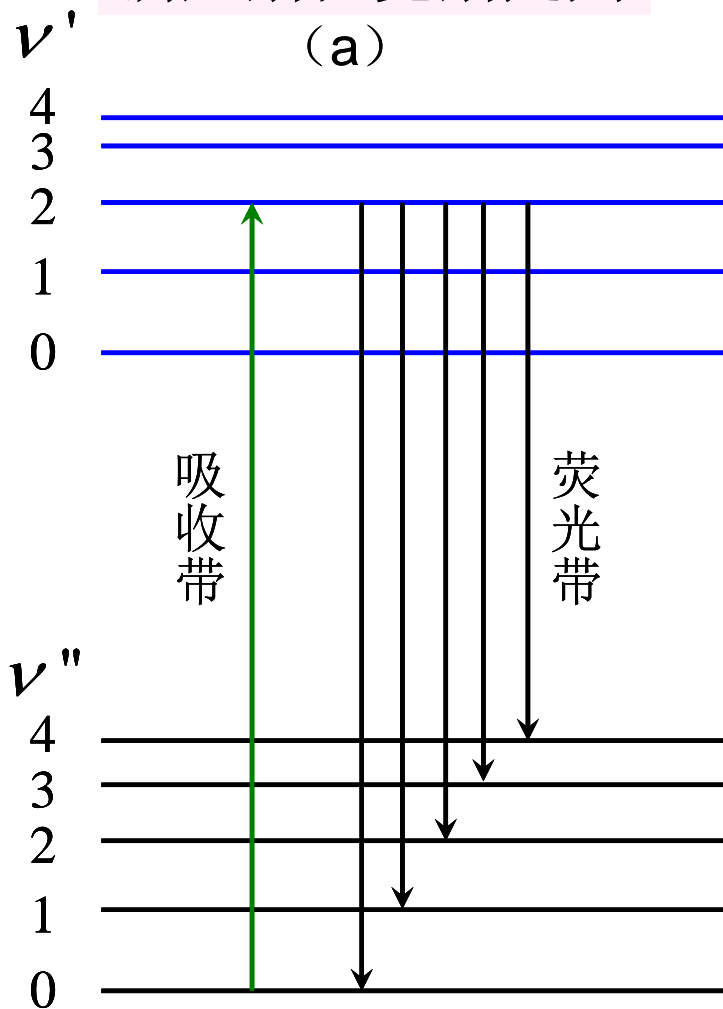


双原子分子的电子振动能级、跃迁和光吸收谱

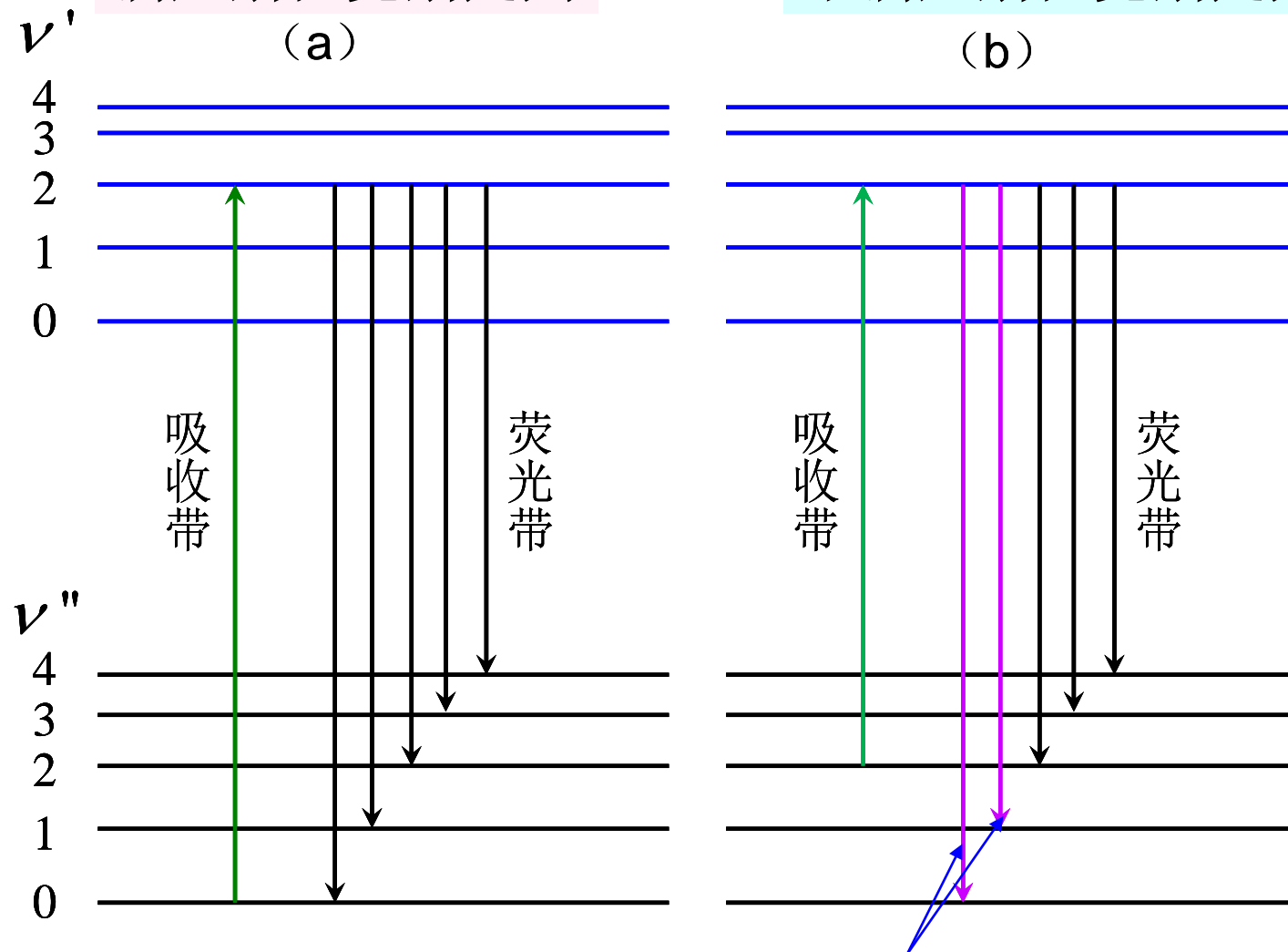


双原子分子的电子振动能级、跃迁和光发射谱

满足斯托克斯定则



不满足斯托克斯定则

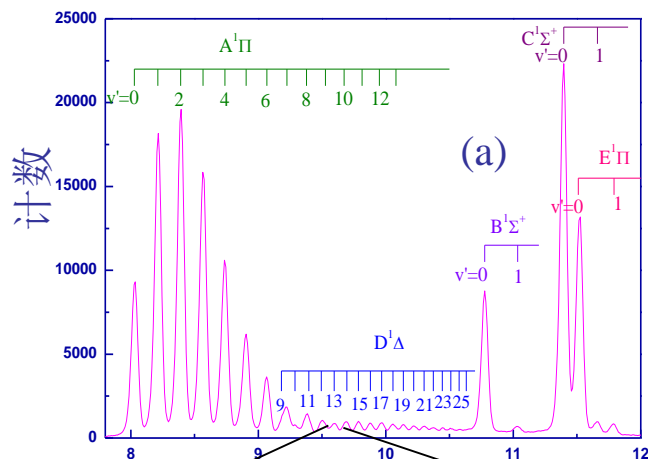


反斯托克斯辐射

单能光子激发的荧光光谱。(a) 初态处于振动基态，(b) 初态处于振动激发态。

二、双原子分子的电子振转光谱

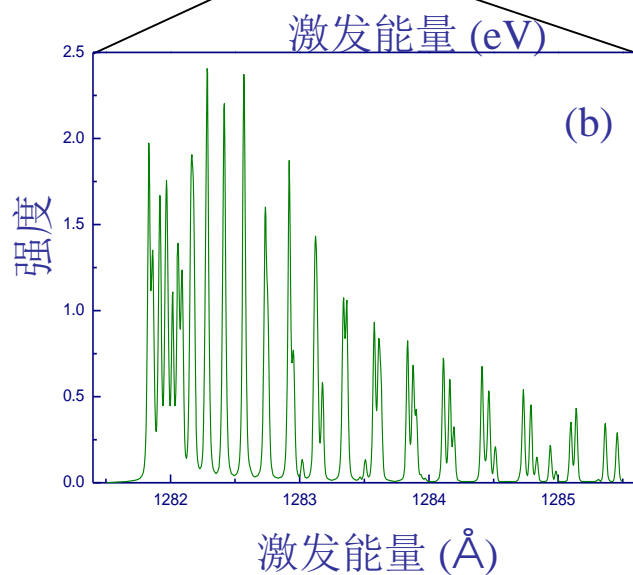
$$\tilde{\nu} = \frac{1}{hc} [(E_{e'} + E_{v'} + E_{J'}) - (E_{e''} + E_{v''} + E_{J''})] = \tilde{\nu}_{ev} + \frac{\Delta E_J}{hc}$$



$$\tilde{\nu}_{ev} = \frac{\Delta E_e}{hc} + \frac{\Delta E_v}{hc}$$

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_{ev} + B'J'(J'+1) - B''J''(J''+1)$$

$$B' \neq B''$$



选择定则:

$$\Delta J = J' - J'' = 0, \pm 1 \quad (0 \not\leftrightarrow 0)$$

CO分子的 (a) 电子振动光谱和 (b) 电子振转光谱。图 (b) 相当于图 (a) 中所示小区间的高分辨放大图。

分为三支：R支、P支和Q支

R支： $\Delta J = +1$ ，也即 $J' = J + 1$ 该支谱线的能量为：

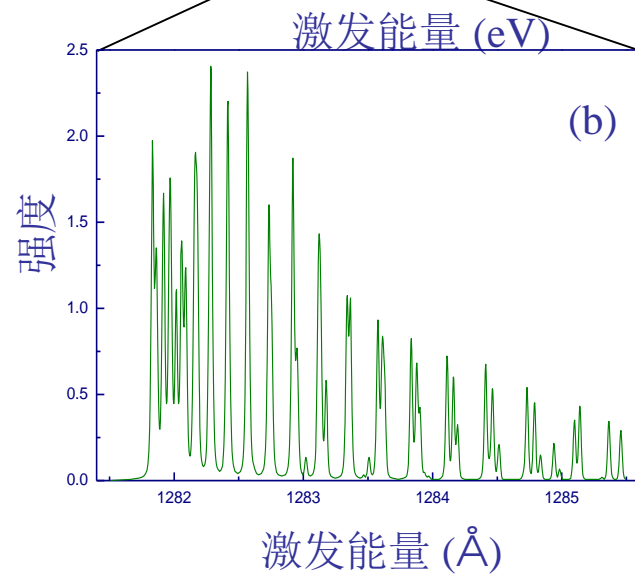
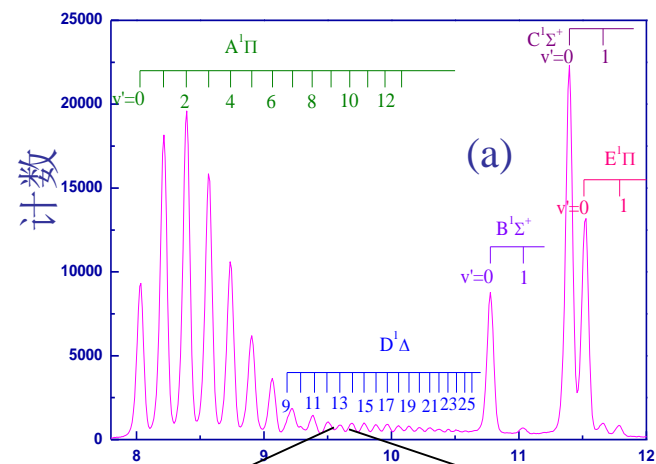
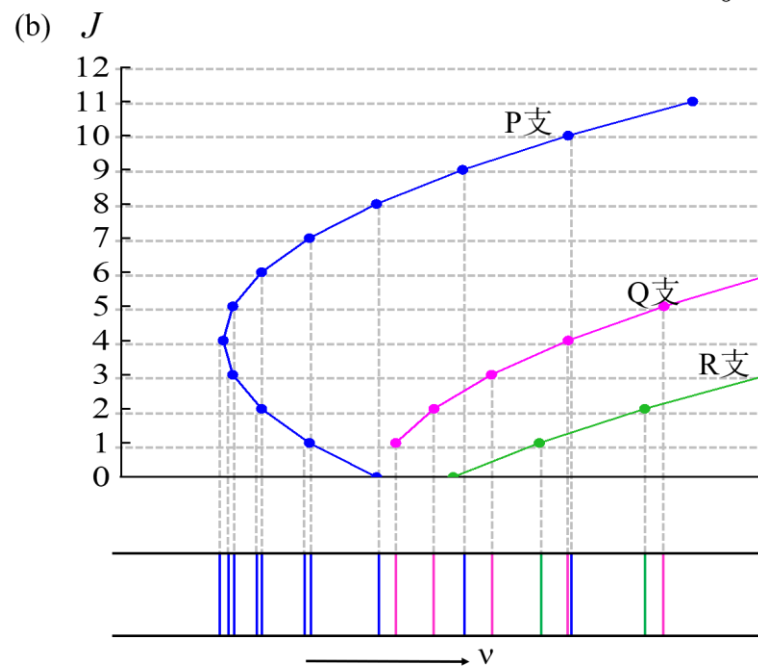
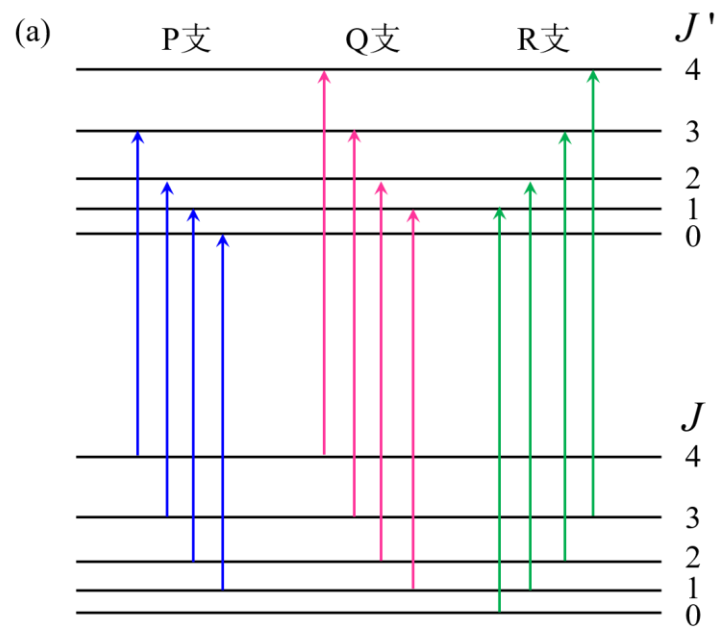
$$\begin{aligned}\tilde{\nu}_R &= \tilde{\nu}_{ev} + B'(J+1)(J+2) - B''J(J+1) \\ &= \tilde{\nu}_{ev} + 2B' + (3B' - B'')J + (B' - B'')J^2\end{aligned}$$
$$J = 0, 1, 2, 3, \dots$$

P支： $\Delta J = -1$ ，也即 $J' = J - 1$ 该支谱线的能量为：

$$\begin{aligned}\tilde{\nu}_P &= \tilde{\nu}_{ev} + B'(J-1)J - B''J(J+1) \\ &= \tilde{\nu}_{ev} - (B' + B'')J + (B' - B'')J^2\end{aligned}$$
$$J = 1, 2, 3, \dots$$

Q支： $\Delta J = 0$ ，也即 $J' = J$ 该支谱线的能量为：

$$\begin{aligned}\tilde{\nu}_Q &= \tilde{\nu}_{ev} + B'J(J+1) - B''J(J+1) \\ &= \tilde{\nu}_{ev} + (B' - B'')J + (B' - B'')J^2\end{aligned}$$
$$J = 1, 2, 3, \dots$$



5.4 拉曼散射

与振转能级有关

瑞利线

斯托克斯线

反斯托克斯线

大拉曼散射

小拉曼散射

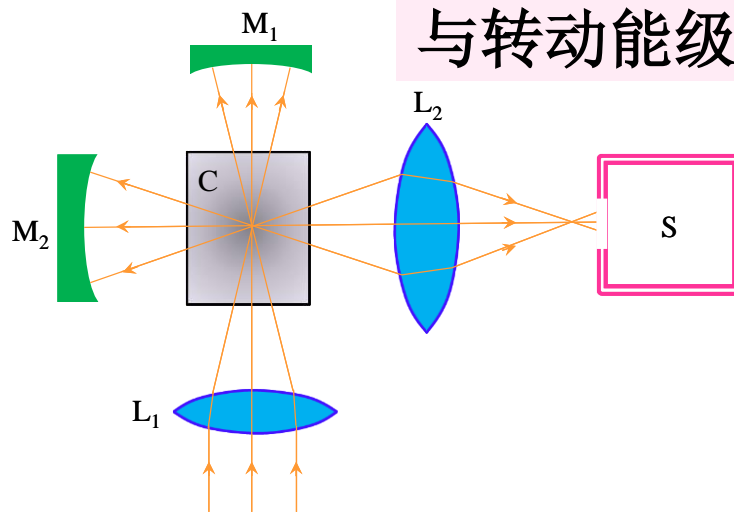
小拉曼散射

大拉曼散射

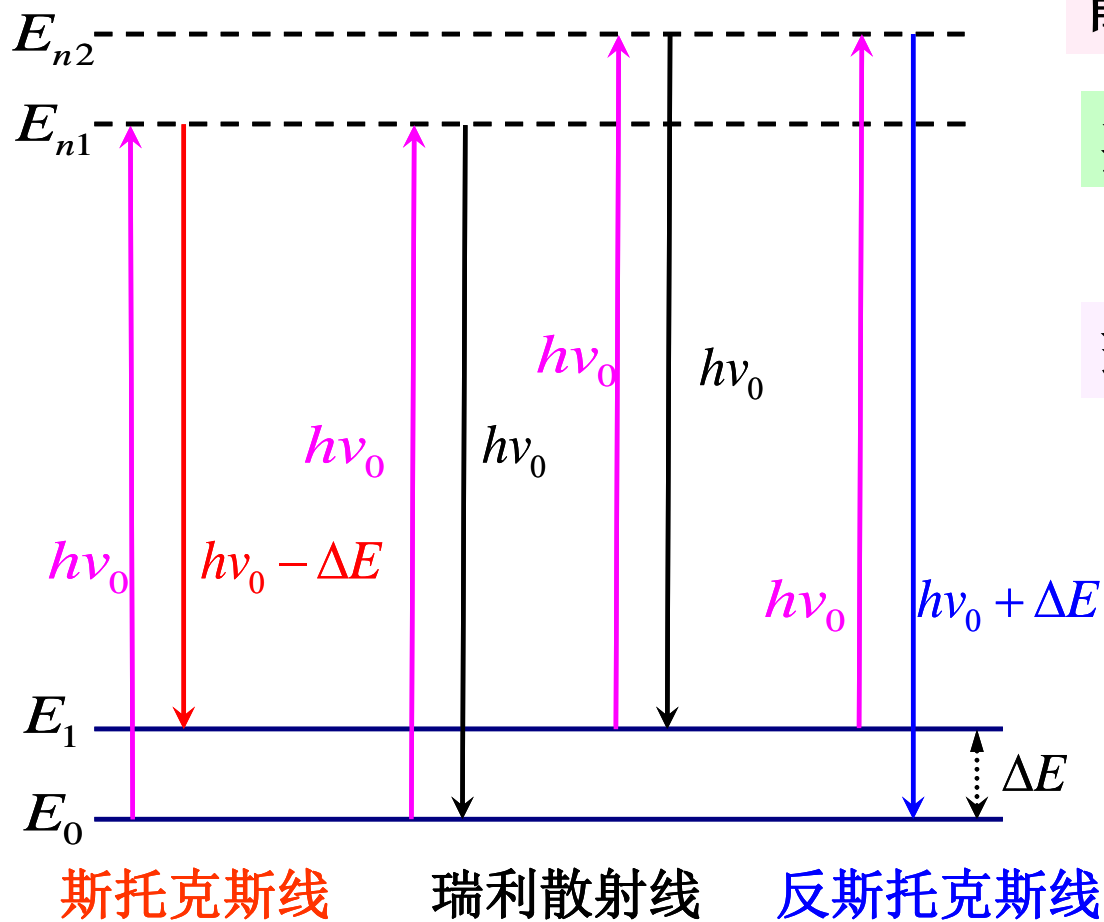
ν_0

ν

与转动能级有关



拉曼 (C. V. Raman, 1888-1970)，印度人，荣获1930年诺贝尔物理学奖。



散射光子的能量为：

斯托克斯线，：

$$h\nu'_0 = h\nu_0 - \Delta E$$

瑞利线：

$$h\nu'_0 = h\nu_0$$

反斯托克斯线：

$$h\nu'_0 = h\nu_0 + \Delta E$$

选择定则：

$$\Delta J = 0, \pm 2$$

拉曼散射的量子力学解释原理图

可研究同核双原子分子的振转能级结构！

小拉曼散射:

瑞利线 $\Delta J=0$ 与入射光重合

$$h\nu_0' = h\nu_0$$

斯托克斯线 $\Delta J=+2$:

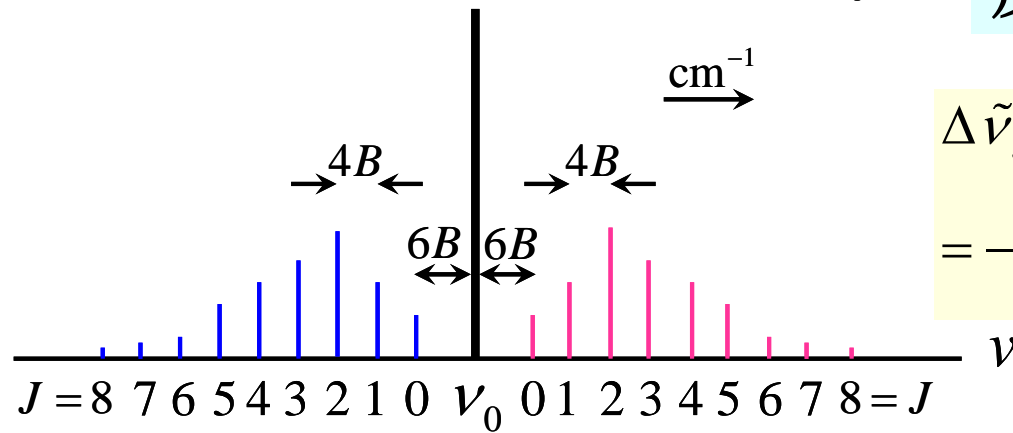
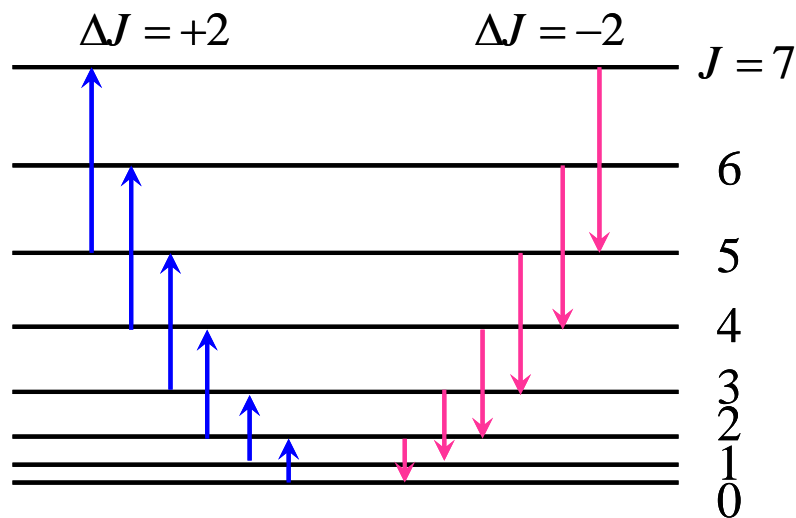
$$\begin{aligned}\Delta \tilde{\nu}_J &= \tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_J = B(J+2)(J+3) - BJ(J+1) \\ &= 4B\left(\frac{3}{2} + J\right) = (6 + 4J)B\end{aligned}$$

$$J = 0, 1, 2, \dots$$

反斯托克斯线 $\Delta J=-2$:

$$\begin{aligned}\Delta \tilde{\nu}_J &= \tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_J = BJ(J+1) - B(J+2)(J+3) \\ &= -4B\left(\frac{3}{2} + J\right) = -(6 + 4J)B\end{aligned}$$

$$J = 0, 1, 2, \dots$$



斯托克斯线 瑞利线 反斯托克斯线

大拉曼散射:

S支 $\Delta J = +2$, $J' = J+2$:

$$\begin{aligned}\Delta \tilde{\nu}_S &= \tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_S = \tilde{\nu}_i + B'(J+2)(J+3) - BJ(J+1) \\ &= \tilde{\nu}_i + 6B' + (5B' - B)J + (B' - B)J^2\end{aligned}$$

$$J = 0, 1, 2, \dots$$

O支 $\Delta J = -2$, $J' = J-2$:

$$\begin{aligned}\Delta \tilde{\nu}_O &= \tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_O = \tilde{\nu}_i + \left[B'(J-2)(J-1) - BJ(J+1) \right] \\ &= \tilde{\nu}_i + 2B' - (3B' + B)J + (B' - B)J^2\end{aligned}$$

$$J = 2, 3, 4, \dots$$

Q支 $\Delta J = +0$, $J' = J$:

$$\begin{aligned}\Delta \tilde{\nu}_Q &= \tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_Q = \tilde{\nu}_i + \left[B'J(J+1) - BJ(J+1) \right] \\ &= \tilde{\nu}_i + (B' - B)J + (B' - B)J^2\end{aligned}$$

$$J = 0, 1, 2, \dots$$

同一个电子态内不同振动能级的核间距十分接近，因此一般有 $B' \approx B$ 近似有：

$$\Delta \tilde{\nu}_S = \tilde{\nu}_i + 2B(2J + 3)$$

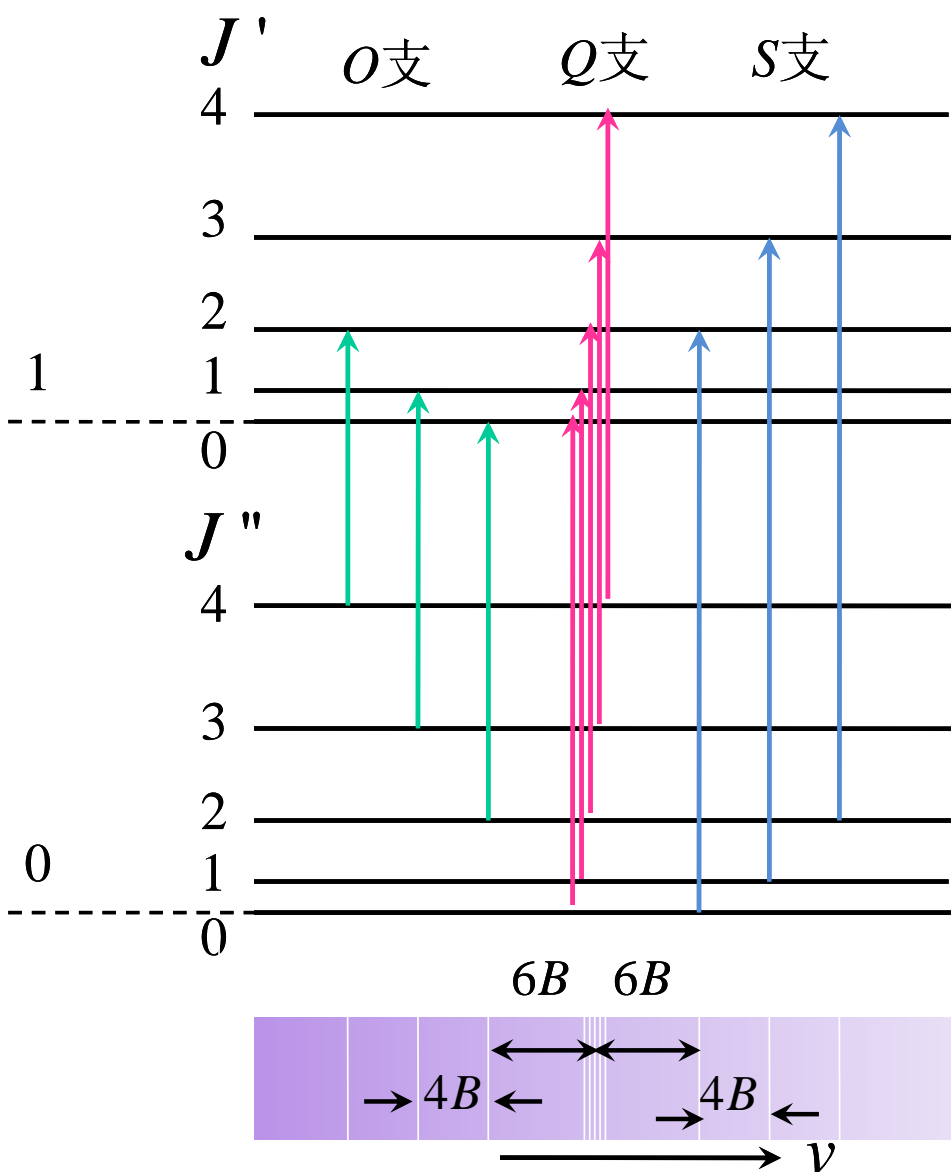
$$J = 0, 1, 2, \dots$$

$$\Delta \tilde{\nu}_O = \tilde{\nu}_i - 2B(2J - 1)$$

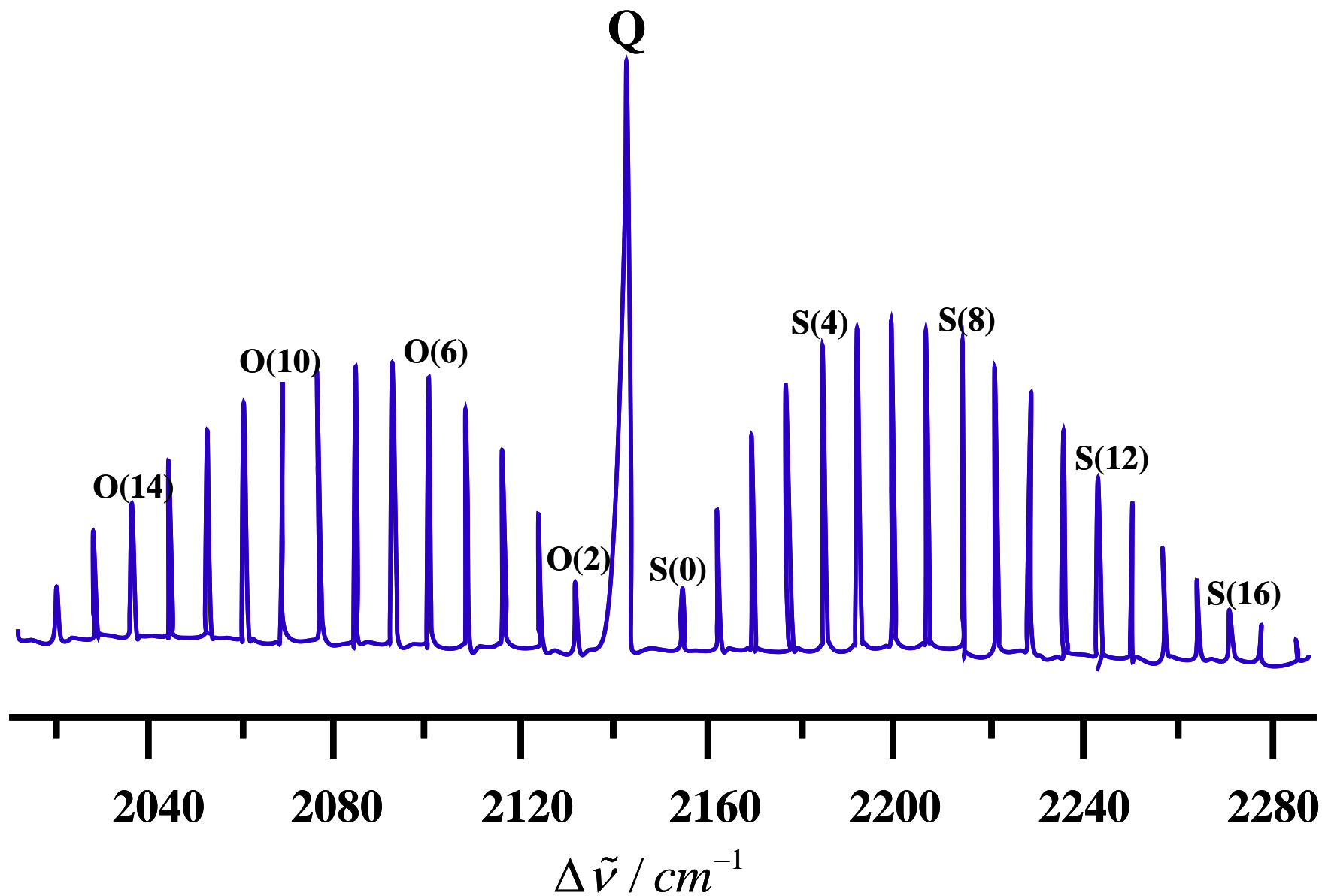
$$J = 2, 3, 4, \dots$$

$$\Delta \tilde{\nu}_Q = \tilde{\nu}_i$$

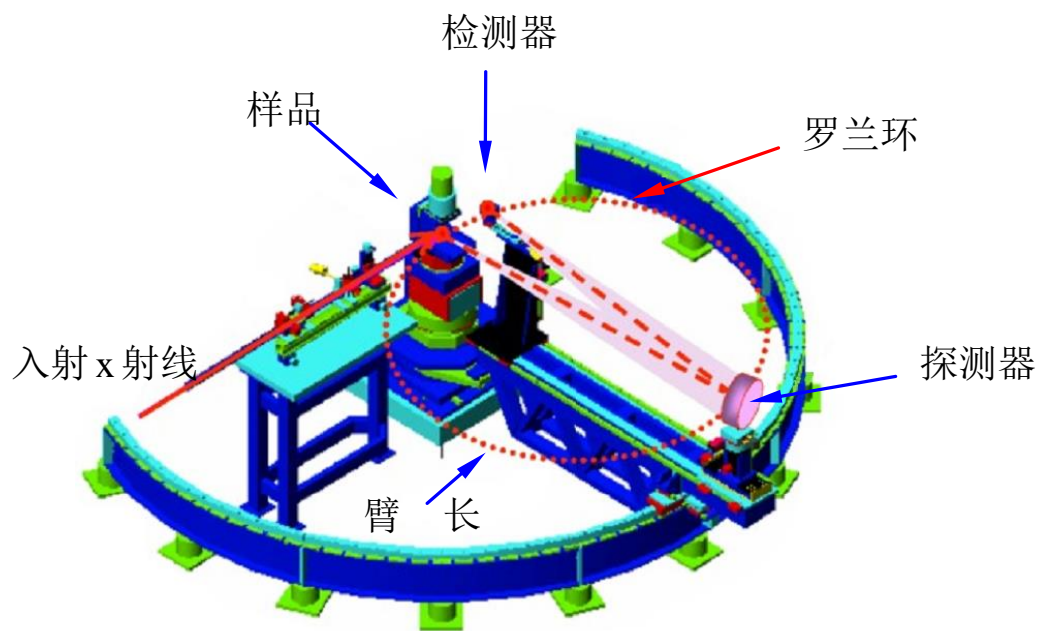
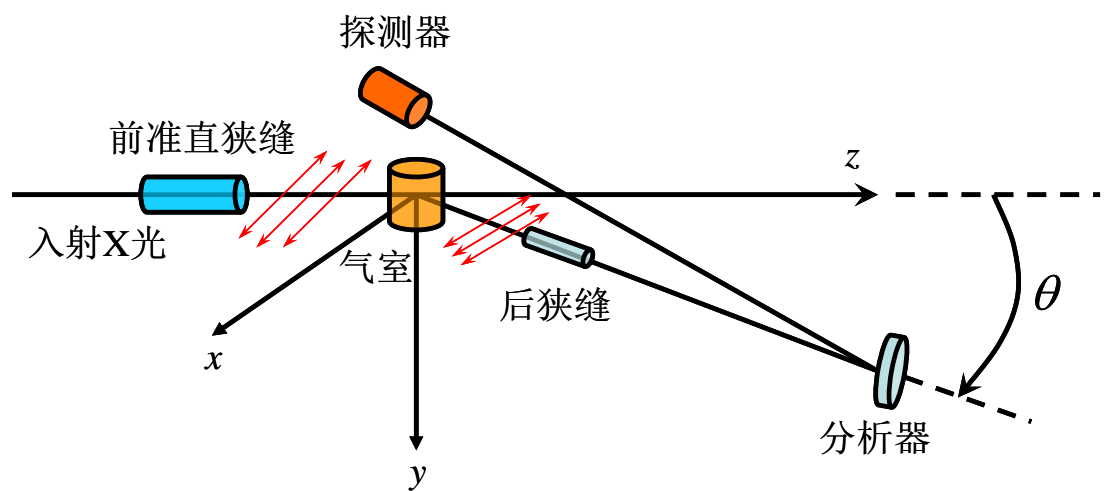
$$J = 0, 1, 2, \dots$$

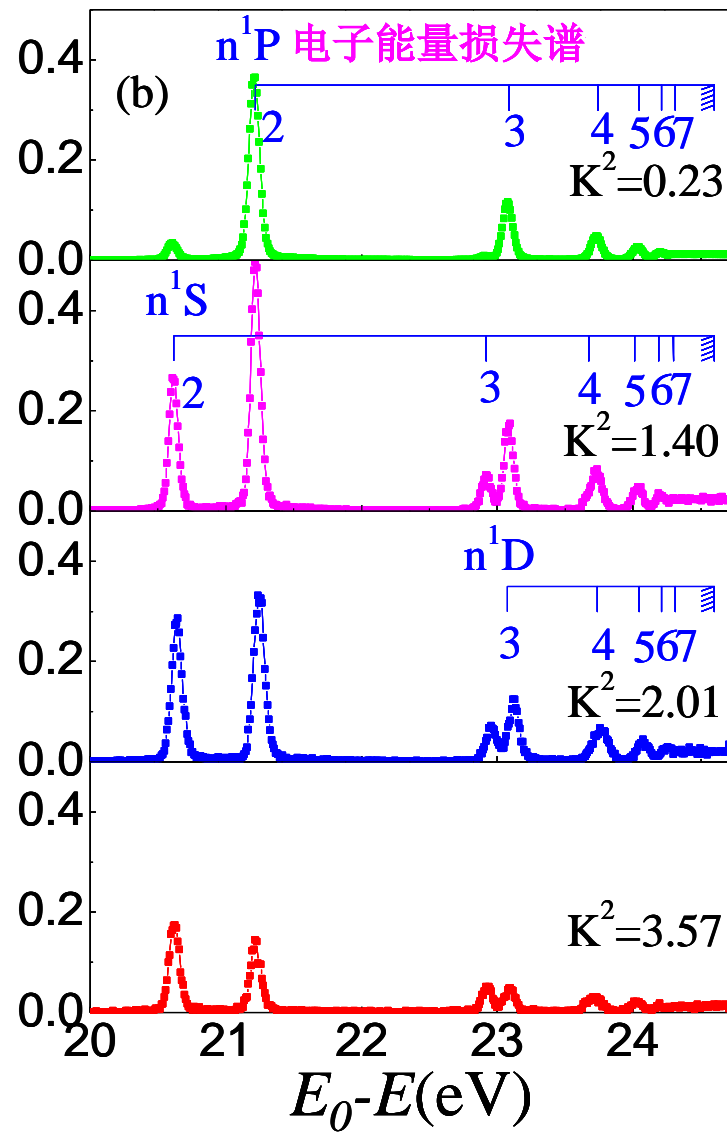
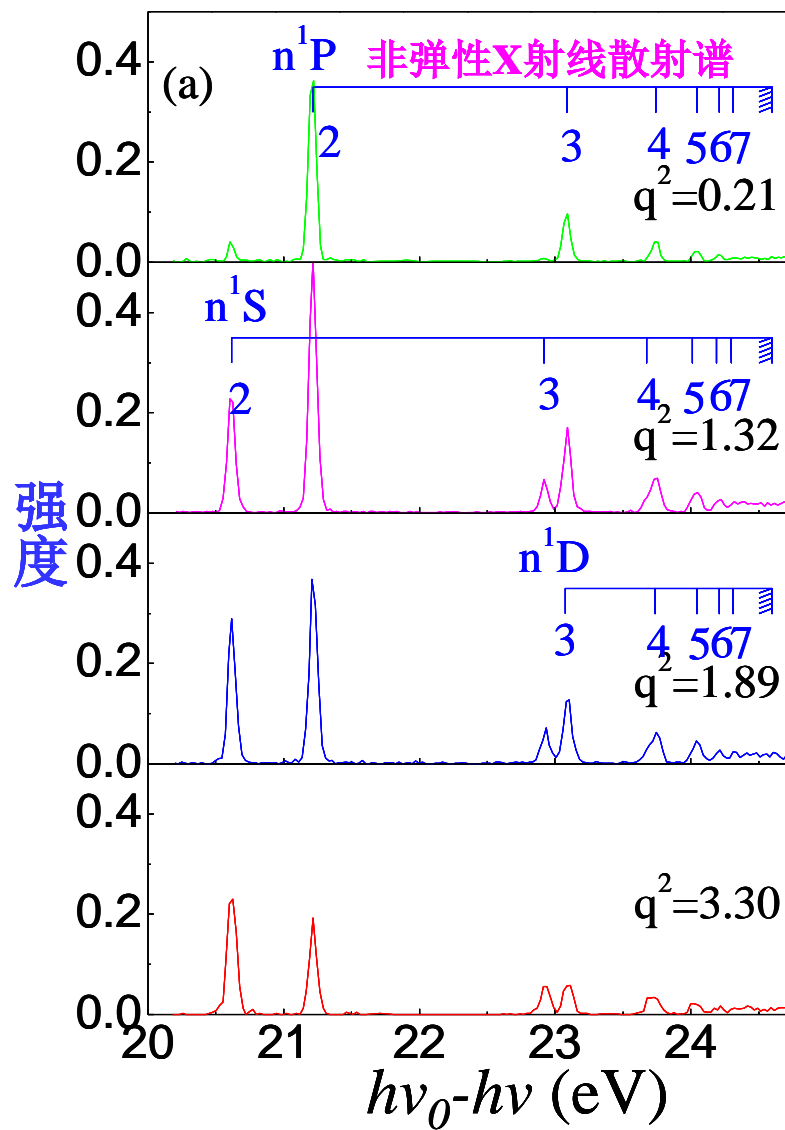


大拉曼散射对应的跃迁和光谱



CO分子拉曼光谱 $1 \leftarrow 0$ 的斯托克斯谱带





*5.5 双原子分子的电子态

5.5.1 双原子分子的单电子分子轨道

类似原子，先给出分子的电子组态，再耦合出分子态，进而给出电子态符号

双原子分子的库仑势关于分子轴旋转对称，电子的轨道角动量的轴向分量保持量子化，大小为 $\lambda\hbar$

$$\lambda = |m_l| = 0, 1, 2, \dots, l$$

用量子数 λ 标记单电子分子轨道， $\lambda=0, 1, 2, 3, 4 \dots$ 分别对应 $\sigma, \pi, \delta, \phi, \gamma \dots$ 轨道

为描述双原子分子的能量状态，还需要其他的量子数，分为分离原子模型和联合原子模型两种情况

联合原子模型

➤认为分子核间距趋于0，适合处理核间距小的分子，如H₂、DH、NaH、CH等

➤此时可将分子作为一个原子处理，电子具有确定的主量子数 n 和轨道量子数 l ， $l=0, 1, 2 \cdots n-1$

➤ $\lambda\hbar$ 作为轨道角动量的轴向分量，有：

$$\lambda = |m_l| = 0, 1, 2, \cdots l$$

➤用 n 、 l 和 λ 来标记分子轨道， n 和 l 写在 λ 的前面，例如1s σ 、2s σ 、2p π 、3d δ 等

➤对于 $\lambda \neq 0$ 的分子轨道， $m_l = \pm \lambda$ 有两个取值，因此 π 、 δ 、 ϕ 、 γ 等分子轨道是双重简并的

➤ $\lambda = 0$ 的 σ 轨道是非简并轨道

分离原子模型

- 认为分子核间距趋于无穷大，适合处理核间距大的分子，如 CO 、 O_2 、 N_2 等
- 此时可将分子作为两个单独的原子处理，每个电子具有确定的主量子数 n 、轨道角动量量子数 l 和 m_l
- $\lambda\hbar$ 作为轨道角动量的轴向分量，仍保持确定的取值
- 用单个电子的 n 、 l 和 λ 来标记分子轨道， n 和 l 写在 λ 的后面，每个原子符号写在的右下角以区分来自两个原子的量子数，例如 $\sigma 1s_A$ 、 $\sigma 1s_B$ 、 $\pi 2p_A$ 、 $\pi 2p_B$ 等
- 这些分子轨道可以近似理解成原子轨道的线性组合(LCAO)，例如 $\varphi_1 = a_1\varphi_{1s_A} + b_1\varphi_{1s_B}$ $\varphi_{12} = a_2\varphi_{1s_A} + b_2\varphi_{1s_B}$ 对应 $\sigma 1s_A$ 和 $\sigma 1s_B$

同核双原子分子的中心对称性

- ✓ 轨道波函数关于中心反演不变号，称为偶态（以g表示）
- ✓ 轨道波函数关于中心反演变号，称为奇态（以u表示）
- ✓ 分离原子模型中，轨道波函数的奇偶性分别写在 λ 的右下角，例如 $\sigma_g 1s$ 、 $\sigma_u 1s$ 等
- ✓ 联合原子模型下， l 为偶数的轨道波函数例如s、d、g...等是关于中心反演是不变号的，为g轨道。而 l 为奇数的轨道波函数例如p、f、h...等是关于中心反演是变号的，为u轨道。
- ✓ 分子轨道的g和u特性与量子数 l 一一对应，可以不用在分子轨道中专门标出

5.5.2 双原子分子的电子组态和电子态

一、双原子分子的电子组态

双原子分子基态的电子组态也遵循能量最低原理，也即在泡利不相容原理的限制下，电子按分子轨道的能量高低次序，依次由低到高逐步填充分子的相应轨道

表5. 5. 1 联合原子模型下的分子轨道

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	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	
分子轨道	1s σ	2s σ	2p σ	2p π		3s σ	3p σ	3p π		3d σ	3d π		3d δ		...
可容纳电子数目	2	2	2	4		2	2	4		2	4		4		...

对 v 个电子的双原子分子，其电子组态可写为：

$$(n_1 l_1 \lambda_1)^{v_1} (n_2 l_2 \lambda_2)^{v_2} \cdots (n_t l_t \lambda_t)^{v_t}$$

例5.5.1 BH分子的核间距较小，可以用联合原子模型描述。试写出其基态和激发态的电子组态。

解：BH分子共有6个电子，根据表5.5.1和公式（5.5.5），其基态的电子组态可写为：

$$(1s\sigma)^2 (2s\sigma)^2 (2p\sigma)^2$$

由于其1s的壳层已经填充了两个电子，为满支壳层结构，可以用K表示。因此其基态的电子组态也可写为：

$$K(2s\sigma)^2 (2p\sigma)^2$$

当把它的一个电子从 $2p\sigma$ 激发到 $2p\pi$ 时，其激发态的电子组态可写为：

$$K(2s\sigma)^2 2p\sigma 2p\pi$$

BH的其它激发态的电子组态可写为

$$K(2s\sigma)^2 2p\sigma (ns\sigma, np\sigma, np\pi, nd\sigma, nd\pi) \quad n > 2$$

➤在分离原子模型近似下，若 $A \neq B$ ，分子轨道的能量次序由低到高为：

$$\sigma 1s_A、\sigma 1s_B、\sigma 2s_A、\sigma 2s_B、\sigma 2p_A、\sigma 2p_B、\pi 2p_A、\pi 2p_B \cdots$$

➤同核双原子分子，分子轨道的能量次序由低到高为：

$$\sigma_g 1s、\sigma_u 1s、\sigma_g 2s、\sigma_u 2s、\sigma_g 2p、\pi_u 2p、\pi_g 2p、\sigma_u 2p \cdots$$

例5.5.2 Na_2 分子的核间距较大，可以用分离原子模型描述。试写出其基态的电子组态。

解： Na_2 分子有22个电子，根据公式（5.5.7）可写出其基态的电子组态：

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

由于 Na_2 两个原子的K和L的壳层都填满了，所以其基态的电子组态也可写为：

$$KKLL(\sigma_g 3s)^2$$

二、双原子分子的电子态

总角动量在分子轴方向的分量 $\bar{\Lambda}$ 为不变量

$$\bar{\Lambda} = \sum_{i=1}^v \bar{\lambda}_i$$

由于矢量方向共线， Λ 为 λ_i 的代数和。

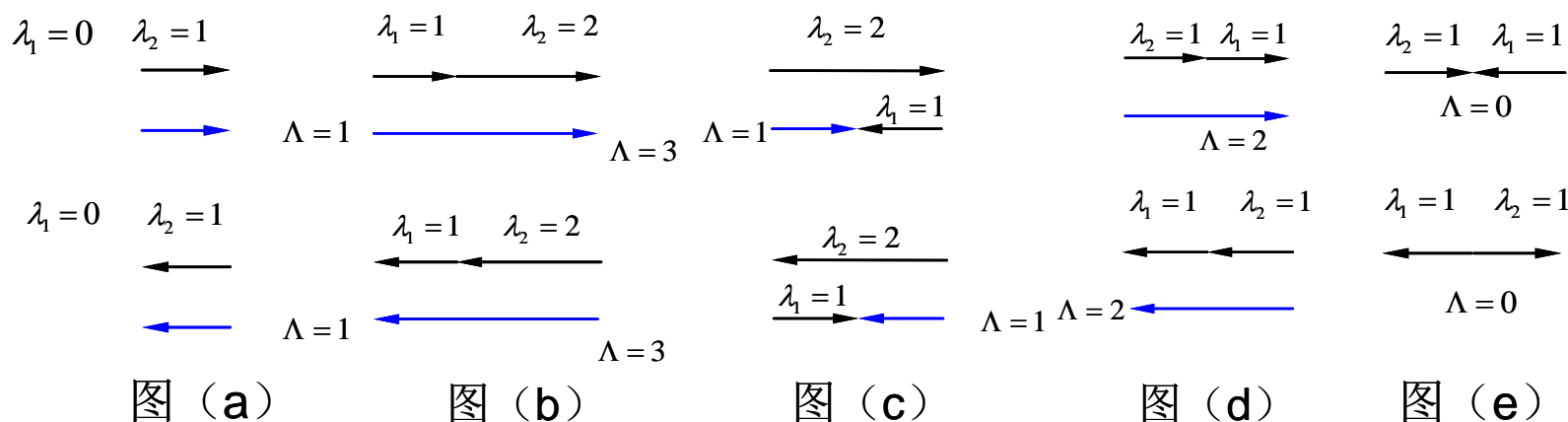
$\Lambda=0、1、2、3、4\cdots$ 的分子态分别记为大写的 $\Sigma、\Pi、\Delta、\Phi、\Gamma\cdots$

Σ 是非简并的，而 $\Pi、\Delta、\Phi、\Gamma\cdots$ 都是双重简并的。

例5.5.3 试分别求两个非等价电子 (n 和 l 不完全相同, 类似于原子物理中的非同科电子) (1) $\sigma\pi$, (2) $\pi\delta$ 和 (3) $\pi\pi$ 的 Λ 值。

解: (1) σ 电子: $\lambda_1=0$:
 π 电子: $\lambda_2=1$: } $\Lambda=1$

取分子轴为水平方向, 其耦合情形如图 (a) 所示。



(2) π 电子, $\lambda_1=1$; δ 电子, $\lambda_2=2$

考虑电子轨道角动量在分子轴上的取值后, 其耦合无外乎图 (b) 和 (c) 两种情形。因此, 只能有两种取值, 分别为 $\Lambda=3$ 和 $\Lambda=1$

(3) 第一个 π 电子, $\lambda_1=1$; 第二个 π 电子, $\lambda_2=1$

耦合情况如图 (d) 和图 (e) 所示, 可得 $\Lambda=2$ 和 $\Lambda=0$ 。

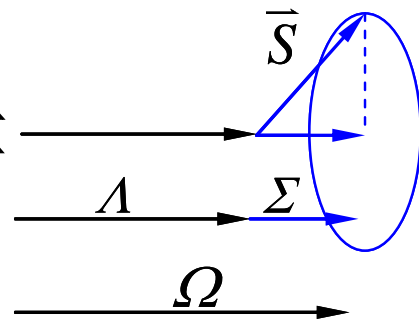
所有电子的自旋耦合出分子的总自旋：

$$\bar{S} = \sum_{i=1}^v \bar{s}_i$$

分子中电子态的**多重性**为 $2S+1$ 。

在 $\Lambda \neq 0$ 的电子态中，电子的轨道运动会产生一个沿分子轴方向的磁场，使得 \bar{S} 绕分子轴进动

\bar{S} 在分子轴上的投影值为 $M_S \hbar$ ，显然 $M_S \hbar$ 是量子化的。在此引入 Σ （注意与电子轨道角动量耦合出的 Σ 含义完全不同）：



$$\Sigma = M_S = S, S-1, \dots, -S$$

电子的总角动量沿分子轴方向，计入自旋-轨道耦合，总角动量可写为 Ω ：

$$\Omega = |\Lambda + \Sigma|$$

Ω 是 Λ 和 Σ 的代数相加

对 $\Lambda \neq 0$ 的电子态，自旋-轨道相互作用分裂为 $2S+1$ 个支项。

对 $\Lambda = 0$ 的 Σ 电子态，不存在自旋-轨道相互作用

分子的电子态符号记为：

多重性 $2S+1$ 标于谱项的左上角， Λ 依其取值0、1、2、3、4 写为 Σ 、 Π 、 Δ 、 Φ 、 $\Gamma\cdots$ ，而 Ω 的取值写在右下角。

在一级近似下，电子的轨道运动和自旋磁矩的相互作用能正比于 $\Lambda \cdot \Sigma$ ，相应地考虑自旋-轨道相互作用后，分子电子态的能量可写为：

$$T = T^0 + A\Lambda \cdot \Sigma$$

分子的精细结构与 Λ 和 Σ 耦合出的 Ω 取值个数有关

例5.5.4 试写出 $\Lambda=2$ 、 $S=1$ 的电子态符号，并说明其耦合过程及能级分裂情况。

解：电子态分别为 ${}^3\Delta_3$ 、 ${}^3\Delta_2$ 和 ${}^3\Delta_1$ ，耦合情况见图

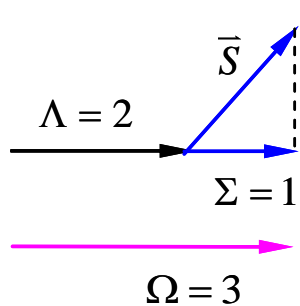


图 (a)

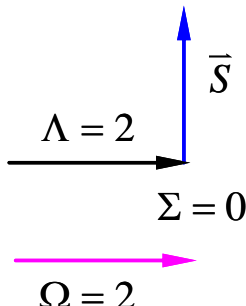


图 (b)

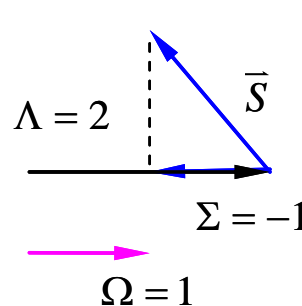


图 (c)

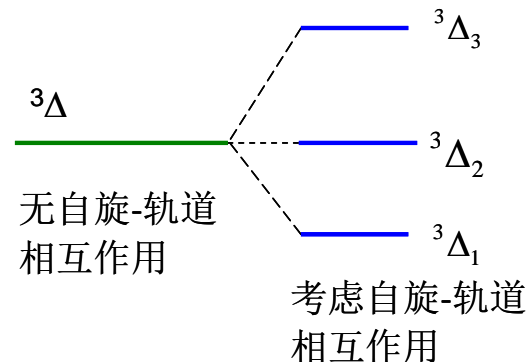


图 (d)

- 对于双原子分子的 Σ 电子态而言，其电子波函数关于平面 σ_{xz} 做映射操作，其波函数可以改变符号（在电子谱项的右上角以“-”号表示），也可以不改变符号（在电子谱项的右上角以“+”号表示），也即可写为 Σ^+ 和 Σ^- 。电子态 Σ^+ 和 Σ^- 的能量并不相同，要分别表示出来
- 对 Π 、 Δ 、 Φ 和 Γ 等电子态，“+”和“-”两种情形的能量相同

- 同核双原子分子还存在电子波函数关于对称中心的反演奇偶性（电子态波函数改变“-”“+”号）
- 若电子波函数关于对称中心反演不变号，以 g 表示，写于电子谱项右下角。
- 若电子态波函数关于对称中心反演改变符号，则以 u 表示，也写于电子谱项右下角

$$\Sigma_g^+ \quad \Sigma_u^+ \quad \Sigma_g^- \quad \Sigma_u^- \quad \Pi_g \quad \Pi_u \quad \Delta_g \quad \Delta_u$$

例5.5.5 试写出非等价电子 (1) $\sigma_g \pi_u$, (2) $\pi_g \delta_g$ 和 (3) $\pi_u \pi_u$ 的电子谱项符号。

解：它们都是两个电子组成的电子组态，所以 $S=1$ 和 0

(1) $\Lambda=1$, 电子谱项 $^3\Pi_u$ 、 $^1\Pi_u$

(2) $\Lambda=1$ 和 3 , 电子谱项 $^1\Pi_g$ 、 $^1\Phi_g$ 、 $^3\Pi_g$ 、 $^3\Phi_g$

(3) $\Lambda=0$ 和 2 , 电子谱项 $^1\Sigma_g^+$ 、 $^1\Sigma_g^-$ 、 $^1\Delta_g$ 、 $^3\Sigma_g^+$ 、 $^3\Sigma_g^-$ 、 $^3\Delta_g$

此例说明，分子的电子态的奇偶性由电子组态的奇偶性决定。

例 5.5.6 试写出 σ^2 、 π^4 和 δ^4 耦合后的电子谱项。

解：

✓ 对于 σ^2 、 π^4 和 δ^4 ，它们都是满支壳层，所有电子的自旋都成对，因此 $S=0$ 。

✓ 满支壳层中所有电子的 m_l 也都成对，必有 $\Lambda=0$ 。

✓ 因此， σ^2 、 π^4 和 δ^4 的电子态均为 $^1\Sigma^+$ 。

此例说明，满支壳层的电子组态与其它电子耦合时，不用考虑满支壳层的贡献，且大部分双原子分子的基态为 $^1\Sigma^+$ 或 $^1\Sigma_g^+$

表 5.5.2 非等价电子组态耦合的电子态

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

* () 内表示电子态的数目，例如 $\sigma\pi\pi$ 中的 $^2\Sigma^+$ 有两个，但是这两个 $^2\Sigma^+$ 的能量不同。

表 5.5.3 等价电子组态及等价和非等价电子混合组态耦合的电子态

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

表 5.5.4 π^2 电子组态光谱的推导

M_L	M_S	泡利原理允许的 (m_l, m_s) 组合	态的数目	相应的电子态 [*]
2	1		0	$^3\Delta$
2	0	$\{ (1,+) (1,-) \}$	1	$^1\Delta + ^3\Delta$
2	-1		0	$^3\Delta$
0	1	$\{ (1,+) (-1,+) \}$	1	$^3\Sigma$
0	0	$\{ (1,+) (-1,-) \} \{ (1,-) (-1,+) \}$	2	$^3\Sigma + ^1\Sigma$
0	-1	$\{ (1,-) (-1,-) \}$	1	$^3\Sigma$
-2	1		0	$^3\Delta$
-2	0	$\{ (-1,+) (-1,-) \}$	1	$^1\Delta + ^3\Delta$
-2	-1		0	$^3\Delta$

*蓝色表示的是存在的电子态，它们是 $^1\Delta$ 、 $^3\Sigma$ 和 $^1\Sigma$ 。

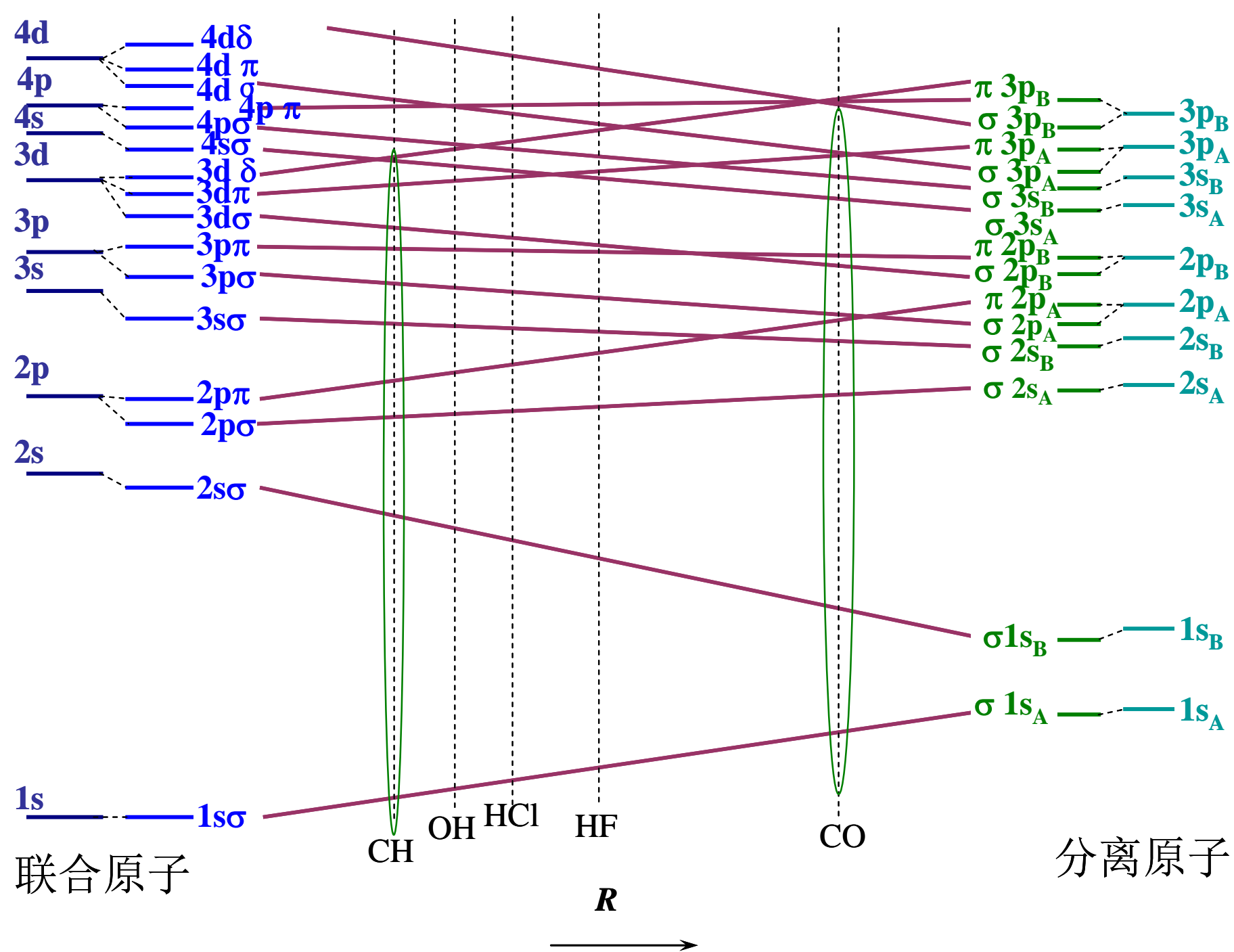
5.5.3 分子轨道相关图

考虑到双原子分子的有限核间距，实际上分子轨道能量次序介于联合原子模型和分离原子模型给出的结果中间。

把联合原子模型给出的分子轨道与分离原子模型给出的分子轨道关联起来，可大致给出分子核间距由小到大情况下分子轨道能量的高低次序，这就是**分子轨道相关图**。

分子轨道相关图的连线遵循以下规则：

- (1) 由于分子中电子的 λ 值是一定的，因此由下往上只能左右的 σ 轨道或左右的 π 轨道相连，其它轨道也类似处理；
- (2) 相同类型的轨道相连不能相交，对于同核双原子分子，只有相同奇偶性的分子轨道才能够相连。



➤CH分子基态电子组态为 $^2\Sigma^+$ 、 $^2\Sigma^-$ 、 $^2\Delta$ 和

➤CO分子的核间距为

$(\sigma 1s_A)^2 (\sigma 1s_B)^2$
考虑分子轨道的杂化

$(1\sigma)^2$

基态的电子态为

按照分子轨道相

$\sigma 3s_A$ 和 $\sigma 3s_B$

实际上，考虑分子

区别，为 2π 、 6σ 、 7σ 和 5π

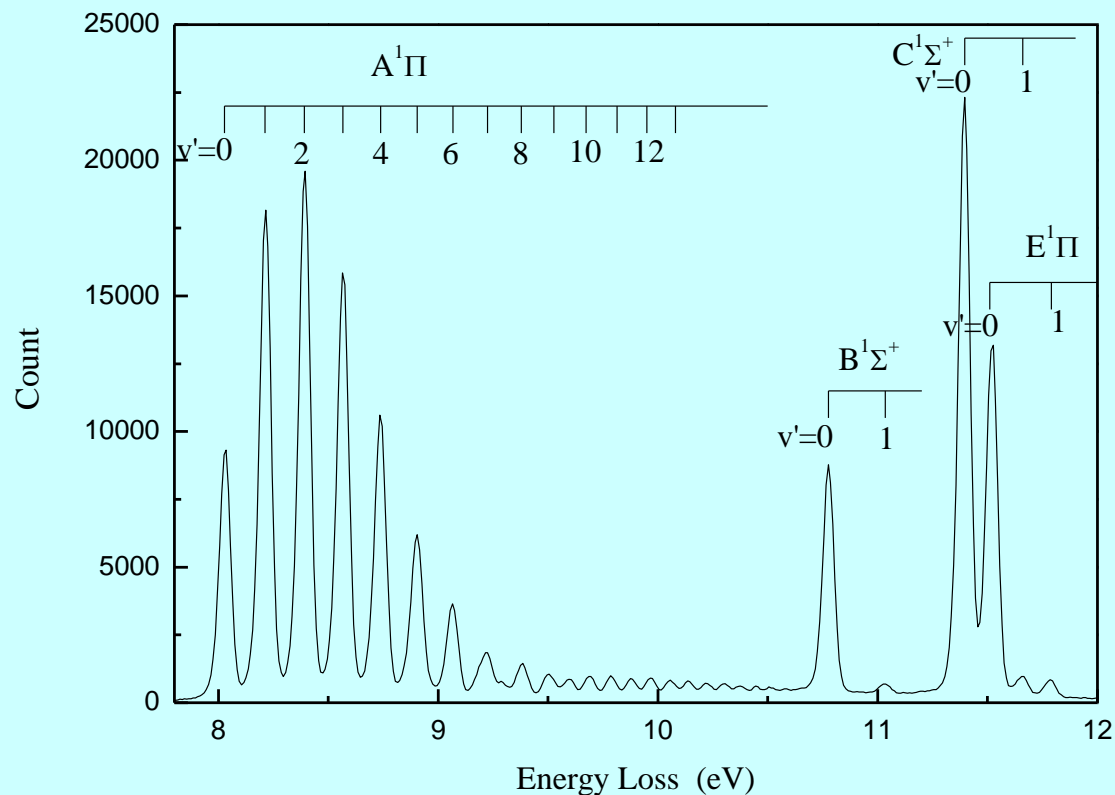
CO分子激发态电子组态为

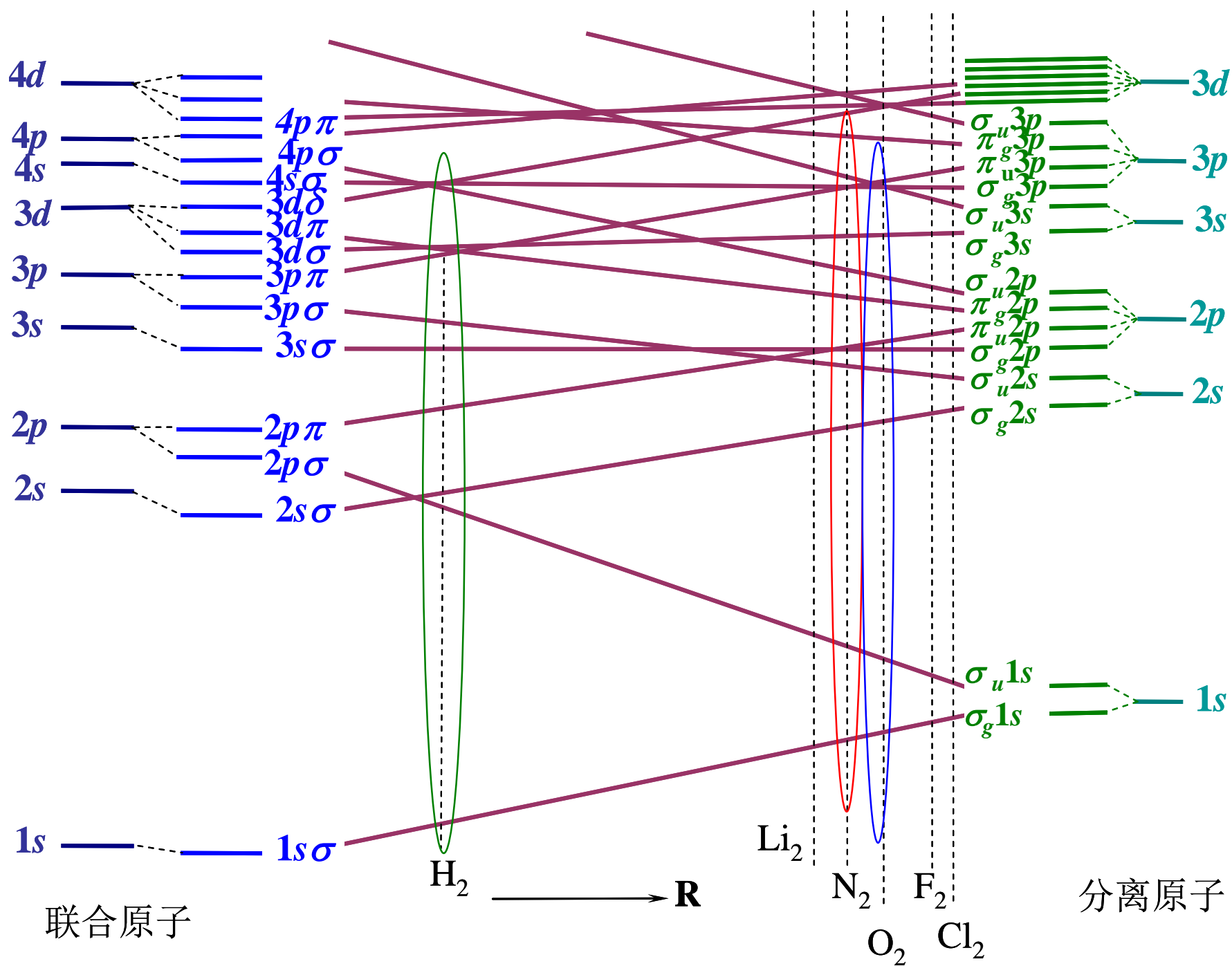
$$KK(3\sigma)^2(4\sigma)^2(1\pi)^4 5\sigma 2\pi \Rightarrow A^1\Pi, a^3\Pi$$

$$KK(3\sigma)^2(4\sigma)^2(1\pi)^4 5\sigma 6\sigma \Rightarrow B^1\Sigma^+, ^3\Sigma^+$$

$$KK(3\sigma)^2(4\sigma)^2(1\pi)^4 5\sigma 7\sigma \Rightarrow C^1\Sigma^+, ^3\Sigma^+$$

$$KK(3\sigma)^2(4\sigma)^2(1\pi)^4 5\sigma 3\pi \Rightarrow E^1\Pi, ^3\Pi$$





5.5.3 双原子分子电子态的跃迁选择定则

➤ $\Delta S=0$

只有相同多重态的电子态之间才能发生跃迁

➤ $\Delta \Lambda=0, \pm 1$

➤ $\Delta \Omega=0, \pm 1$

➤ $\Delta \Sigma=0$

这条选择定则源于自旋S在对称轴上的分量不改变

➤ $g \leftrightarrow u$ ($g \not\leftrightarrow g, u \not\leftrightarrow u$)

这一条选择定则只对同核双原子分子有效

➤ 对 $\Sigma \leftrightarrow \Sigma$ 跃迁, 有 $\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^+$, $\Sigma^- \leftrightarrow \Sigma^-$ ($\Sigma^- \not\leftrightarrow \Sigma^+$)

例5.5.11 H_2 分子的基态电子组态为 $(1s\sigma)^2$ ，相应的基态电子谱项为 $X^1\Sigma_g^+$ 。其激发态为一个电子处于 $1s\sigma$ 不动，而另一个电子被激发到空轨道而形成，其能级高低次序为：

$$1s\sigma 2s\sigma: A^1\Sigma_g^+, a^3\Sigma_g^+$$

$$1s\sigma 2p\sigma: B^1\Sigma_u^+, b^3\Sigma_u^+$$

$$1s\sigma 2p\pi: C^1\Pi_u, c^3\Pi_u$$

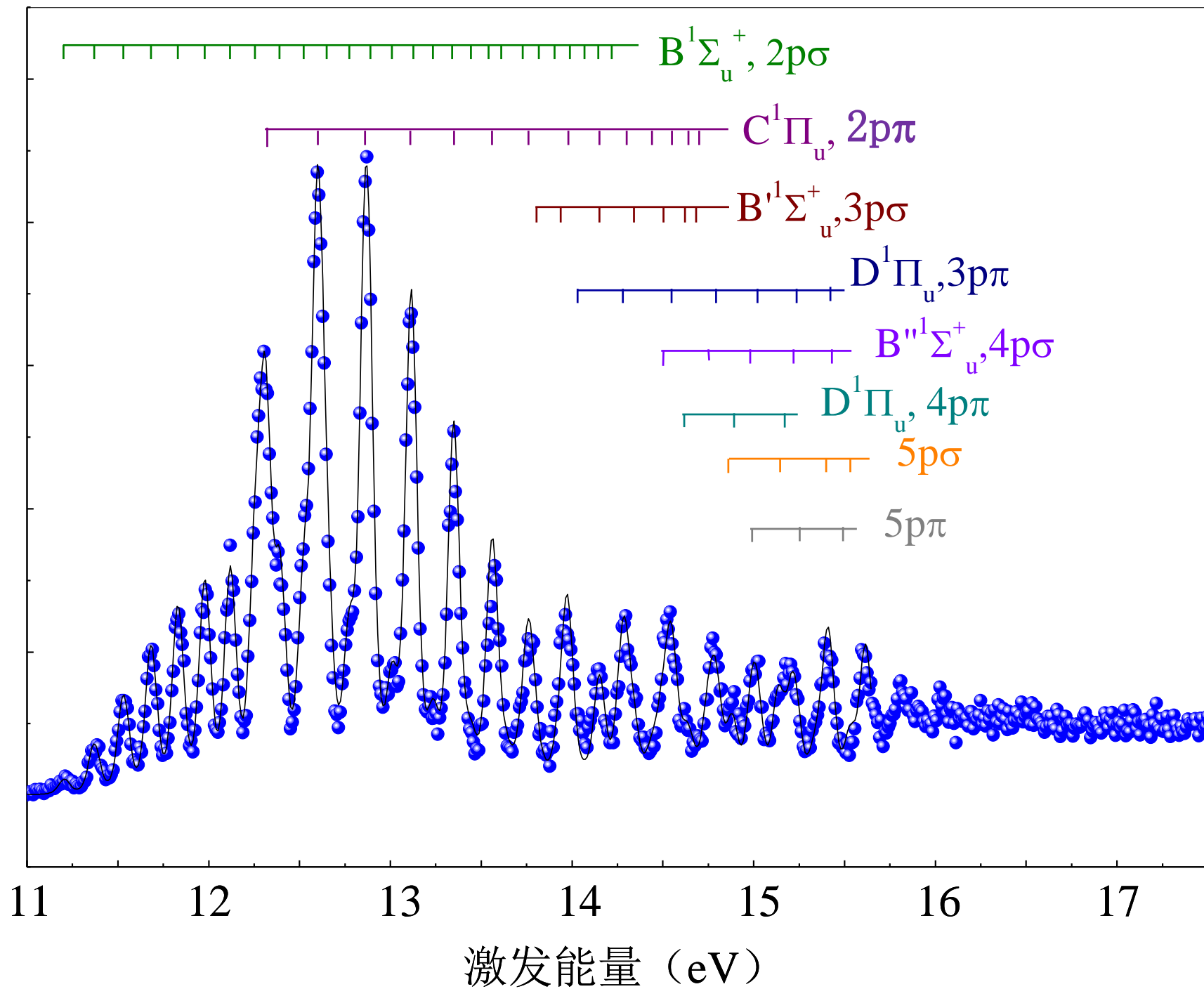
$$1s\sigma 3s\sigma: E^1\Sigma_g^+, e^3\Sigma_g^+$$

$$1s\sigma 3p\sigma: B'^1\Sigma_u^+, ^3\Sigma_u^+$$

$$1s\sigma 3p\pi: D^1\Pi_u, ^3\Pi_u$$

上述能级中只有 $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow B^1\Sigma_u^+$ 、 $C^1\Pi_u$ 、 $B'^1\Sigma_u^+$ 和 $D^1\Pi_u$ 的跃迁才是允许跃迁。这一分析与实验光谱吻合。

强度



一、双原子分子的转动能级

双原子分子的转动能:

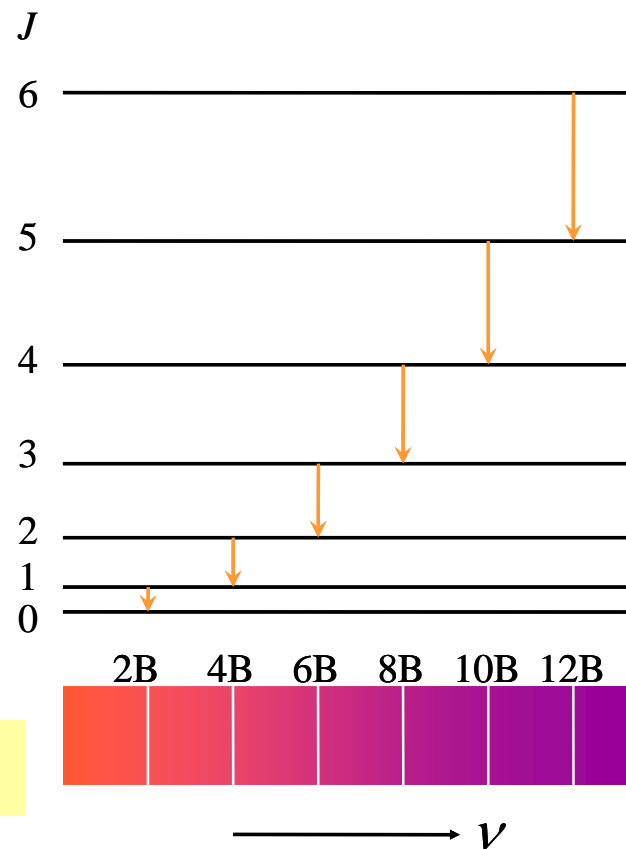
$$E_J = \frac{\hat{L}^2}{2\mu R_e^2} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I_e}$$

转动量子数

$$J = 0, 1, 2, 3, \dots$$

$$\Delta E_J = E_J - E_{J-1} = \frac{\hbar^2}{I_e} J$$

$$J = 0, 1, 2, 3, \dots$$



双原子分子的纯转动能级和纯转动光谱

二、 双原子分子的振动能级

$$E_{\nu} = (\nu + \frac{1}{2})h\nu_0$$

$$\nu = 0, 1, 2, 3 \dots$$

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

三、双原子分子纯转动光谱

- 电子态相同, E_e 相同, 例如电子基态
- 同一振动态, E_v 相同
- 转动能级 E_J 不同
- 只有极性双原子分子 (例如 HCl、HF、CO、NO 等) 才有
- 位于远红外和微波区域

纯转动跃迁的选择定则:

$$\Delta J = \pm 1$$

纯转动光谱的频率为:

$$\nu = \frac{\Delta E_J}{h} = \frac{E_J - E_{J-1}}{h} = \frac{\hbar}{2\pi I_e} J \quad J = 0, 1, 2, 3, \dots$$

以波数来表示:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\hbar}{2\pi I_e c} J = 2BJ \quad J = 1, 2, 3, \dots$$

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\hbar}{2\pi I_e c} J = 2BJ \quad J = 1, 2, 3 \dots$$

B 为转动常数:

$$B = \frac{\hbar}{4\pi I_e c}$$

双原子分子的纯转动光谱是等间隔的!

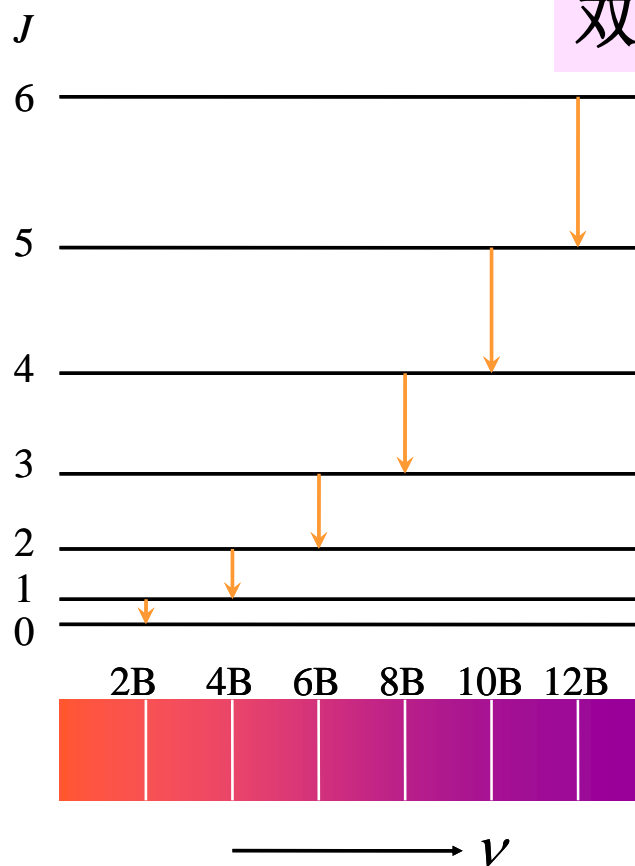
相邻光谱线之间的距离为:

$$\Delta \tilde{\nu} = \frac{\hbar}{2\pi I_e c} = 2B$$

实验测量的纯转动光谱

转动惯量 $I_e = \mu r_e^2$

平衡核间距 R_e



双原子分子的纯转动能级
和纯转动光谱

四、双原子分子的振转光谱

- 电子态相同, E_e 相同, 例如电子基态
- 不同振动态, E_v 不同
- 转动能级 E_J 不同
- 只有极性双原子分子 (例如 HCl、HF、CO、NO 等) 才有
- 位于红外区域

相应的振动跃迁的选择定则为:

$$\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots$$

$$\tilde{\nu} = \frac{(E_{\nu'} + E_{J'}) - (E_{\nu''} + E_{J''})}{hc} = \frac{(E_{\nu'} - E_{\nu''})}{hc} + \frac{(E_{J'} - E_{J''})}{hc}$$

$$= \tilde{\nu}_{\nu} + B' J'(J'+1) - B'' J''(J''+1)$$

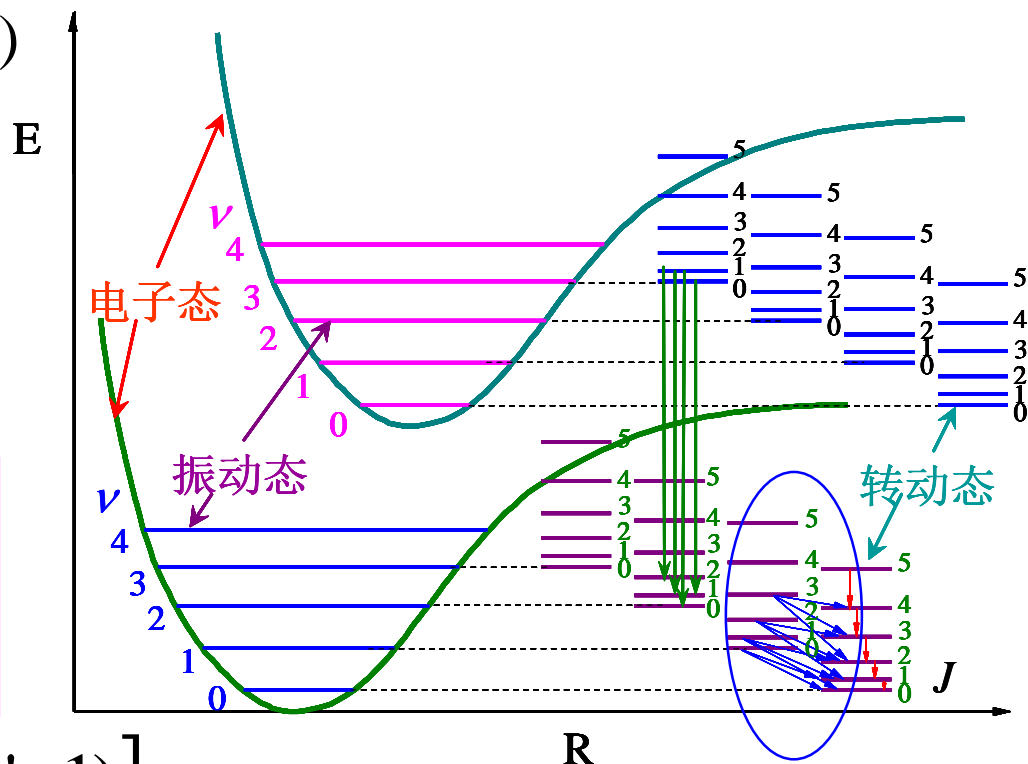
$$\tilde{\nu}_{\nu} = \frac{(E_{\nu'} - E_{\nu''})}{hc}$$

B' 和 B'' 并不相同，但对同一电子态， B' 和 B'' 相差极小，近似有 $B' \approx B''$

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_{\nu} + B[J'(J'+1) - J''(J''+1)]$$

转动选择定则：

$$\Delta J = \pm 1$$

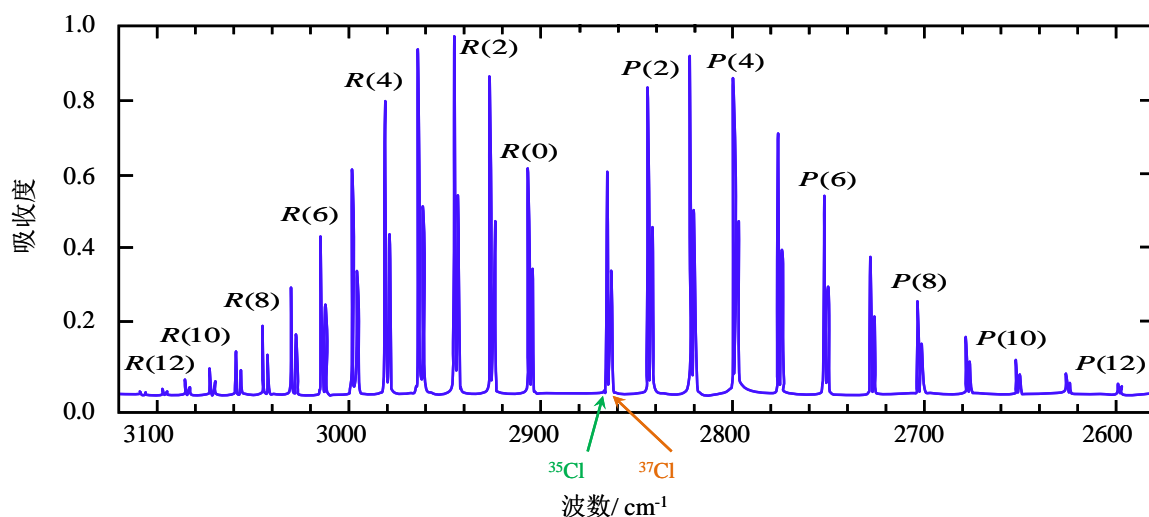
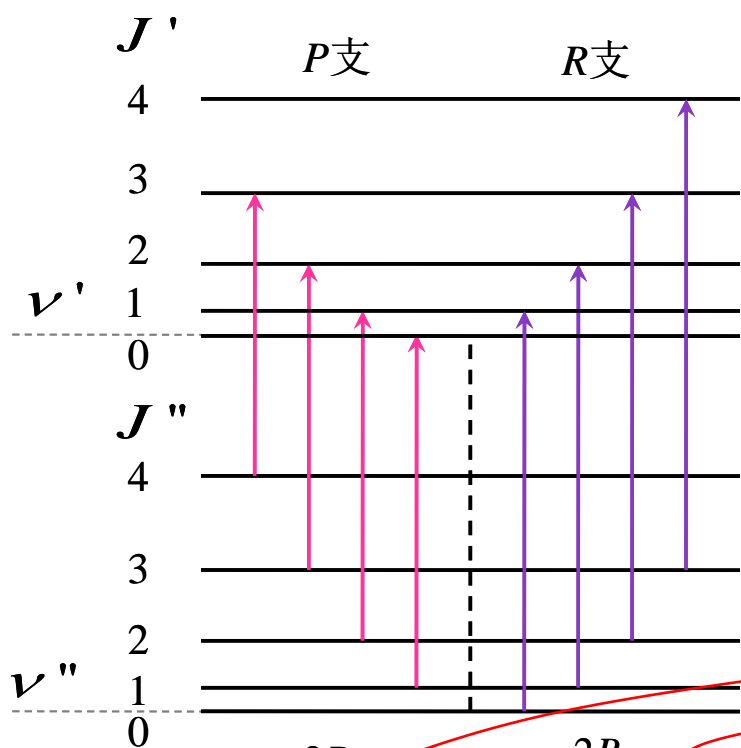


R支： 当 $\Delta J = +1$ 也即 $J' = J'' + 1$ 时，振转跃迁所辐射光子的能量为：

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_v + 2BJ' \quad J' = 1, 2, 3, \dots$$

P支： 当 $\Delta J = -1$ 也即 $J' = J'' - 1$ 时，振转跃迁所辐射光子的能量为：

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_v - 2BJ'' \quad J'' = 1, 2, \dots$$



等间隔的，间隔为 $2B$

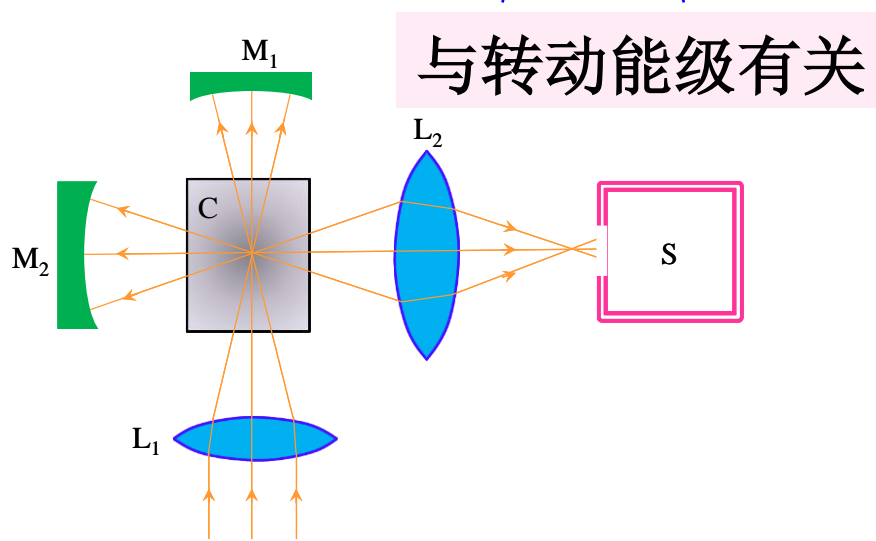
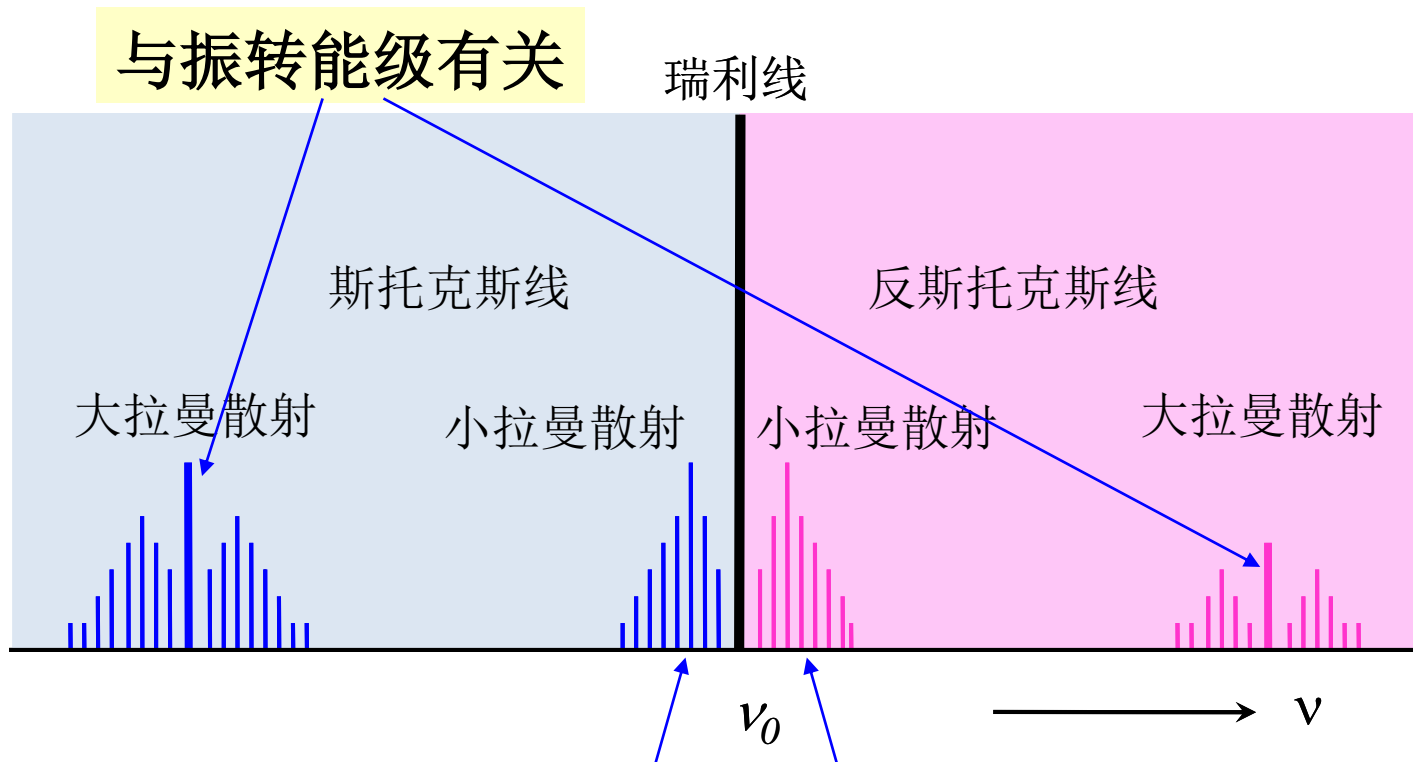
间隔为 $4B$

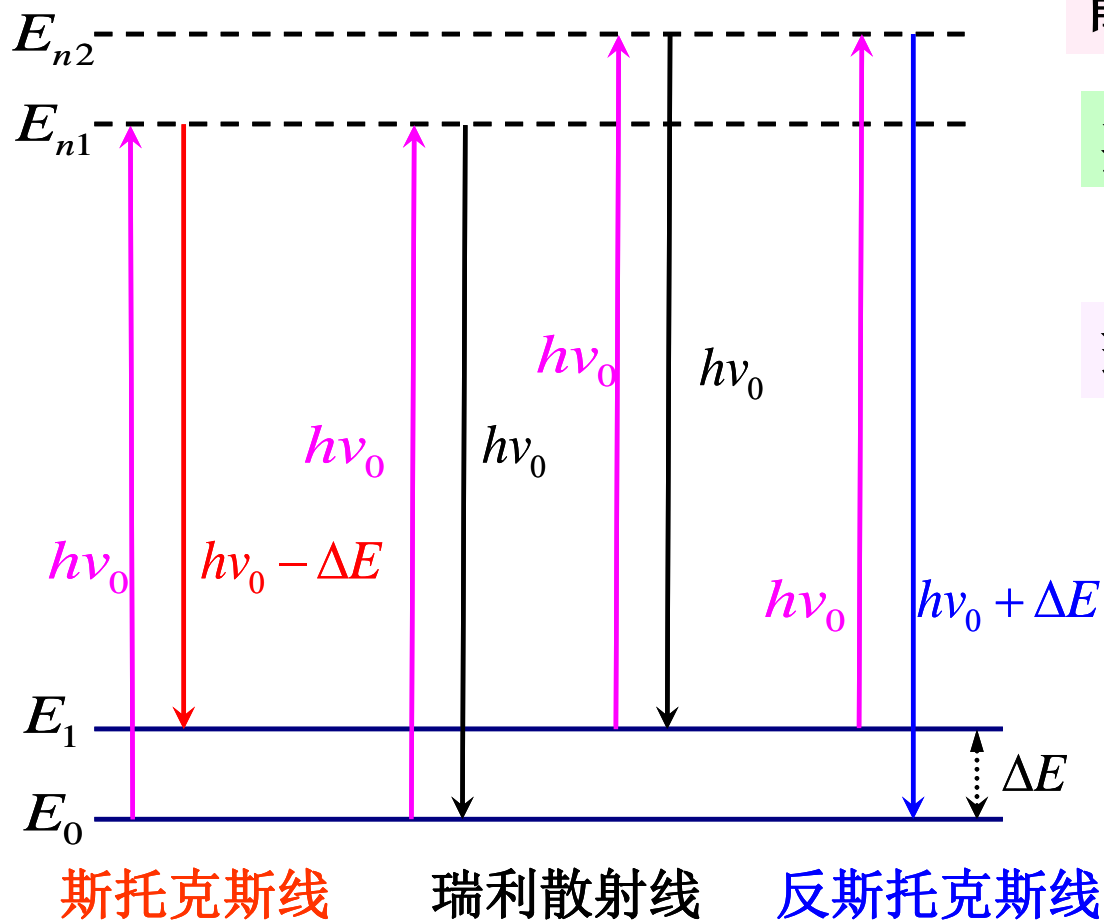
谱带基线，也称为“带心”或“带源”

五 拉曼散射



拉曼 (C. V. Raman, 1888-1970), 印度人, 荣获1930年诺贝尔物理学奖。





散射光子的能量为：

斯托克斯线，：

$$h\nu_0' = h\nu_0 - \Delta E$$

瑞利线：

$$h\nu_0' = h\nu_0$$

反斯托克斯线：

$$h\nu_0' = h\nu_0 + \Delta E$$

选择定则：

$$\Delta J = 0, \pm 2$$

拉曼散射的量子力学解释原理图

可研究同核双原子分子的振转能级结构！

小拉曼散射:

瑞利线 $\Delta J=0$ 与入射光重合

$$h\nu_0' = h\nu_0$$

斯托克斯线 $\Delta J=+2$:

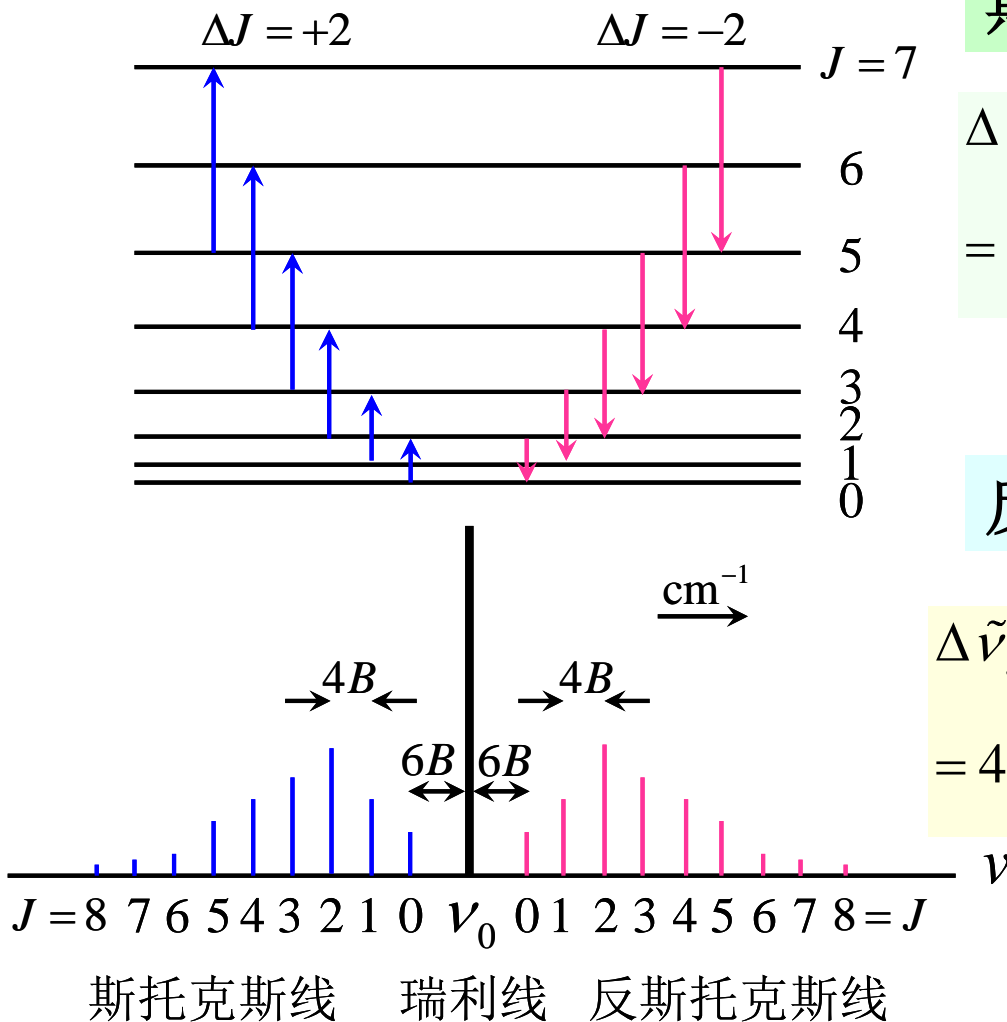
$$\begin{aligned}\Delta \tilde{\nu}_J &= \tilde{\nu}_J - \tilde{\nu}_0 = BJ(J+1) - B(J+2)(J+3) \\ &= -4B\left(\frac{3}{2} + J\right) = -(6 + 4J)B\end{aligned}$$

$$J = 0, 1, 2, \dots$$

反斯托克斯线 $\Delta J=-2$:

$$\begin{aligned}\Delta \tilde{\nu}_J &= \tilde{\nu}_J - \tilde{\nu}_0 = B(J+2)(J+3) - BJ(J+1) \\ &= 4B\left(\frac{3}{2} + J\right) = (6 + 4J)B\end{aligned}$$

$$J = 0, 1, 2, \dots$$



大拉曼散射:

$\tilde{\nu}_i$ 为分子的振动能量

$\tilde{\nu}_0$ 为入射光子的波数

S支 $\Delta J = +2$, $J' = J + 2$:

$$\begin{aligned}\Delta \tilde{\nu}_S &= \tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_S = \tilde{\nu}_i + B'(J+2)(J+3) - BJ(J+1) \\ &= \tilde{\nu}_i + 6B' + (5B' - B)J + (B' - B)J^2\end{aligned}$$

$$J = 0, 1, 2, \dots$$

O支 $\Delta J = -2$, $J' = J - 2$:

$$\begin{aligned}\Delta \tilde{\nu}_O &= \tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_O = \tilde{\nu}_i + [B'(J-2)(J-1) - BJ(J+1)] \\ &= \tilde{\nu}_i + 2B' - (3B' + B)J + (B' - B)J^2\end{aligned}$$

$$J = 2, 3, 4, \dots$$

Q支 $\Delta J = +0$, $J' = J$:

$$\begin{aligned}\Delta \tilde{\nu}_Q &= \tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_Q = \tilde{\nu}_i + [B'J(J+1) - BJ(J+1)] \\ &= \tilde{\nu}_i + (B' - B)J + (B' - B)J^2\end{aligned}$$

$$J = 0, 1, 2, \dots$$

同一个电子态内不同振动能级的核间距十分接近，因此一般有 $B' \approx B$ 近似有：

$$\Delta \tilde{\nu}_S = \tilde{\nu}_i + 2B(2J + 3)$$

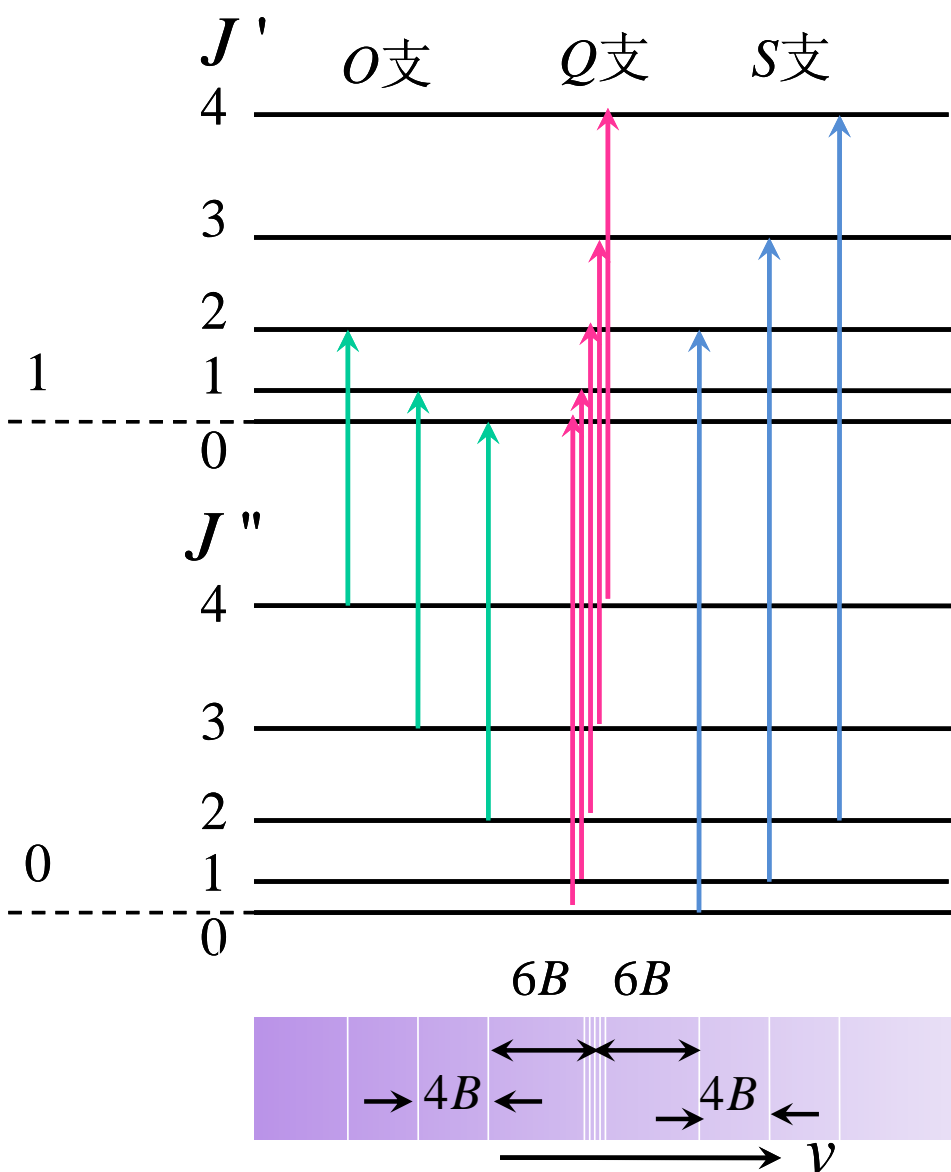
$$J = 0, 1, 2, \dots$$

$$\Delta \tilde{\nu}_O = \tilde{\nu}_i - 2B(2J - 1)$$

$$J = 2, 3, 4, \dots$$

$$\Delta \tilde{\nu}_Q = \tilde{\nu}_i$$

$$J = 0, 1, 2, \dots$$



大拉曼散射对应的跃迁和光谱