

第四章 双原子分子的振动和转动

§ 4-1 分子光谱概述

(一) 带状光谱

对于原子而言，原子的能量是量子化的，只能取某些确定值。例如，He 原子，在中心场近似下，各能级是 $1s^2$ 、 $1s2s$ 、 $1s2p$ 、 $1s3s$ 等。当原子从一个状态变化到另一个状态时，伴随着电子的跃迁，将吸收或发射光子， $\Delta E = h\nu$ 。由于原子的能量只能取某些特定值，跃迁时吸收或发射的光的频率也只能是某些特定值，反映在光谱上是一些分立的谱线。因此，原子光谱是线状光谱。

分子的运动比原子复杂，不仅要考虑电子的运动，还要考虑核的运动。分子内部运动总能量为

$$E = E_e + E_v + E_r$$

其中， E_e 是电子的能量，它包括纯电子能量和核间排斥能(纯电子能量则包括电子的动能、电子间的排斥能、电子与核之间的吸引能)； E_v 是核的振动能； E_r 是分子转动能。

- 每个电子运动状态对应着一个电子能级，间隔约为 1-20eV。
- 每一电子运动状态下，有不同振动状态，每个振动状态对应着一个振动能级，能级间隔 0.05-1eV。
- 每个振动状态下，有不同的转动状态，每个转动状态对应着一个转动能级，能级间隔 10^{-4} - 10^{-2} eV。
- ◆ 分子吸收或发射光辐射时，单纯改变转动状态是可以的，产生转动光谱，位于微波和远红外区。
- ◆ 振动状态变化时，往往伴随着转动状态的变化，产生振动-转动光谱，位于红外区。
- ◆ 电子状态变化时，往往伴随着振动、转动状态的变化，产生电子光谱，位于近红外、可见或紫外区。

由于这些能级非常靠近，谱线非常密集，在低分辨率的仪器下，不能将谱线分开，看上去象连续的谱带，因此，分子光谱表现为带状光谱。

(二) 核运动的处理

以双原子分子为例。首先处理电子运动，根据波恩-奥本海默近似，假设核是固定的，

$$(\hat{H}_{el} + V_{NN})\Psi_{el} = U(R)\Psi_{el}$$

$$\text{或 } \hat{H}_{el}\Psi_{el} = E_{el}(R)\Psi_{el}$$

\hat{H}_{el} 包含电子的动能、电子间的排斥能、电子与核之间的吸引能； V_{NN} 是核间的排斥能。相应的，能量本征值 $U(R)$ 是纯电子能量 $E_{el}(R)$ 与核间排斥能 V_{NN} 的加和。它与核间距 R 有关。

在平衡核间距 R_e 时， $U(R_e)$ 只与电子状态有关，称为“(平衡)电子能量”，即分子内部运动总能量中的 E_e

$$E_e = U(R_e) = E_{el}(R_e) + V_{NN} = E_{el}(R_e) + \frac{Z_a Z_b e^2}{R_e^2}$$

Z_a 和 Z_b 分别是两个核的核电荷。

薛定谔方程中的 $U(R)$ 是一系列的能量本征值，分别对应着不同的电子状态。在某一个特定的电子状态下，进一步考虑核的运动。分子总的哈密顿算符为

$$\hat{H}_{\text{总}} = -\frac{\hbar^2}{2m_a}\nabla_a^2 - \frac{\hbar^2}{2m_b}\nabla_b^2 + U(R)$$

m_a 和 m_b 分别是两个原子核的质量。上式可看作是一个假想体系的哈密顿算符：空间有两个质量为 m_a 和 m_b 的粒子，式中前两项是粒子的动能， $U(R)$ 是电子运动的能量本征值，这里可看作是两个假想粒子间的势能。和氢原子类似，这是一个两粒子问题。

对于两粒子问题，粒子的运动可分为两部分：整体的平动(将体系看作是质量集中在质心的质点)，内部运动(质心保持固定下的两粒子的振动和转动)。

对于整体平动，能量是常数，因此，只需要考虑内部运动。

在前面章节中处理两粒子问题时已经指出，内部运动可看作是：一个质量为 μ 的假想粒子，在势场 $U(R)$ 中运动，哈密顿算符为

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + U(R) \quad \text{其中 } \mu = \frac{m_a m_b}{m_a + m_b}, \text{ 称为折合质量}$$

设总的波函数

$$\Psi = \Psi_{el}\Psi_N$$

其中 Ψ_{el} 和 Ψ_N 分别是电子和核运动的波函数。薛定谔可表示为

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + U(R) \right] \Psi_{el}\Psi_N = E\Psi_{el}\Psi_N$$

由于哈密顿算符只与核的坐标有关， Ψ_{el} 可看作常数，两边消去 Ψ_{el} ，得到核的运动方程

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + U(R) \right] \Psi_N = E\Psi_N$$

E 是分子内部运动的总能量，包含电子能量(纯电子+核间排斥能)、核的振动能，分子转动能。

§ 4-2 双原子分子的转动光谱

(一) 刚性转子模型

假设分子只发生纯转动，转动时核间距保持为平衡核间距不变，则

$$U(R) = U(R_e), \quad E = E_{\text{电子}} + E_{\text{转动}} = U(R_e) + E_{\text{转动}}$$

核的波函数只与角度有关，薛定谔方程为

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + U(R_e) \right] Y(\theta, \phi) = [U(R_e) + E_{\text{转动}}] Y(\theta, \phi)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \right] Y(\theta, \phi) = E_{\text{转动}} Y(\theta, \phi)$$

这称为**刚性转子模型**，在该模型中

- ① 把两个原子都看作体积可以忽略不计的质点。
- ② 分子的平衡核间距在转动过程中保持不变。

在球极坐标系中，上面的薛定谔方程具有如下形式，

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{2}{R} \frac{\partial}{\partial R} - \frac{2}{R^2 \hbar^2} \hat{M}^2 \right] Y(\theta, \phi) = E_{\text{转动}} Y(\theta, \phi)$$

其中 \hat{M}^2 是角动量平方的算符。由于转动波函数 $Y(\theta, \phi)$ 与核间距 R 无关，上式可简化为

$$\frac{\hat{M}^2}{2\mu R_e^2} Y(\theta, \phi) = E_{\text{转动}} Y(\theta, \phi)$$

在关于角动量的讨论中已经指出， \hat{M}^2 的本征值为 $l(l+1)\hbar^2$ ，这里用量子数 J 替换 l ，给出

$$E_r = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R_e^2} \quad J=0,1,2,\dots$$

定义**转动惯量**

$$I = \mu R_e^2$$

双原子分子的转动能级可表示为

$$E_{\text{转动}} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I} \quad J=0,1,2,\dots$$

(二) 跃迁选择

当双原子分子的转动状态变化时，体系能量的变化为

$$\Delta E(J \rightarrow J') = [J(J+1) - J'(J'+1)] \frac{\hbar^2}{2I}$$

但是，并不是任意两个能级间都能发生跃迁，发生跃迁的两个能级的量子数必须满足如下的跃迁选择律

- ① 对于极性分子， $\Delta J = J' - J = \pm 1$ 。即，只有相邻转动能级之间的跃迁才是允许的。如 $0 \rightarrow 1$ ， $1 \rightarrow 2$ 等。
- ② 对于非极性分子， $\Delta J = 0$ 。即，非极性分子没有纯转动光谱。

根据跃迁选律，发生转动跃迁时，谱线波数为

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{|\Delta E|}{hc} = [(J+1)(J+2) - J(J+1)] \frac{h}{8\pi^2 I c} = 2(J+1)B$$

其中 J 为发生跃迁时低能级的量子数； $B = \frac{h}{8\pi^2 I c}$ ，称为转动常数，通常以 cm^{-1} 为单位。

从上式可进一步得到相邻两条谱线的间隔，

$$\Delta\tilde{\nu} = 2B$$

结合谱线波数的公式，容易看出， $2B$ 也是第一条谱线的波数($J=0$)。

(三) 转动光谱的应用

(1) 由实验得到的转动光谱可以计算的双原子分子的平衡核间距(键长)

转动光谱的第一条谱线或谱线间隔为 $2B$ ，由于

$$B = \frac{h}{8\pi^2 I c}; \quad I = \mu R_e^2$$

得到

$$2B = \frac{h}{4\pi^2 c \mu R_e^2}$$

这样，根据 $2B$ 的数值，可计算出平衡核间距 R_e 。

(2) 由双原子分子的键长和质量，预测分子的转动光谱

根据(1)给出的公式，亦可由键长和折合质量求出转动光谱第一条谱线的波数以及相邻谱线之间的距离。

(3) 同位素效应

当分子中的某一原子被其同位素取代后，分子的平衡核间距不变，而约化质量 μ 发生变化，因此转动常数 B 也会发生变化，从而使谱线的位置和谱线间隔发生变化，这就是分子转动光谱的同位素效应。

$$\frac{2B}{2B'} = \frac{\mu'}{\mu} \Rightarrow 2B - 2B' = \left(\frac{\mu}{\mu'} - 1\right) \cdot (2B)$$

§ 4-3 双原子分子的振动-转动光谱

(一) 谐振子模型

假设双原子分子在平衡位置附近做微小简谐振动。由于两粒子问题可转变成一粒子问题进行处理，这种运动也可看作是质量为 μ 的一个假想粒子的简谐振动。

若假想粒子离开平衡位置的位移为 $x=R-R_e$,

$$\left. \begin{aligned} F &= -kx \\ F &= \mu \frac{d^2x}{dt^2} \end{aligned} \right\} \Rightarrow -kx = \mu \frac{d^2x}{dt^2} \Rightarrow x = A \sin(2\pi\nu_0 t) + B \cos(2\pi\nu_0 t) \Rightarrow x = A' \sin(2\pi\nu_0 t + B')$$

其中 $\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$ 是简谐振动的频率, 称为**特征振动频率**; k 称为**力常数**。

根据势能 U 与作用力 F 之间的关系, 有

$$\left. \begin{aligned} U &= -\int F dx = \int kx dx = \frac{1}{2} kx^2 + C \\ x=0 \text{ 时, } U &= U(R_e) \end{aligned} \right\} \Rightarrow U = U(R_e) + \frac{1}{2} kx^2 = U(R_e) + 2\pi^2 \nu_0^2 \mu x^2$$

由于是做微小振动, 可近似认为电子能量 $E_{\text{电子}}$ 等于在平衡位置时的电子能量 $U(R_e)$,

$$E = E_{\text{电子}} + E_{\text{振动}} \approx U(R_e) + E_{\text{振动}}$$

振动波函数 $F(R)$ 只与核间距有关. 将上面两式带入核运动的薛定谔方程, 薛定谔方程为

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + U(R_e) + 2\pi^2 \nu_0^2 \mu x^2 \right] F(R) = [U(R_e) + E_{\text{振动}}] F(R)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + 2\pi^2 \nu_0^2 \mu (R - R_e)^2 \right] F(R) = E_{\text{振动}} F(R)$$

解方程(略去过程), 可得到**双原子分子的振动能级公式**,

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

当 $\nu=0$ 时, 最低振动态的能量不为 0, 即 $E_0 = \frac{1}{2} h\nu_0$, 称为**零点振动能**。

根据振动能级公式, 振动能级的间距为

$$\Delta E_{\text{振动}} = h\nu_0$$

如果用波数表示, 有

$$\Delta \tilde{\nu}_{\text{振动}} = \frac{\nu_0}{c} = \omega_e$$

上式中的 ω_e 称为**特征波数**。

(二) 跃迁选择

① 对于极性分子, $\Delta\nu = \pm 1$ 。即, 只有相邻振动能级之间的跃迁才是允许的。

② 对于非极性分子, $\Delta v=0$ 。即, 非极性分子没有纯振动光谱。

(三) 振动-转动光谱

振动能级的跃迁都伴随着转动能级的变化。振动-转动能为

$$E_{\text{振-转}} = \left(v + \frac{1}{2}\right)h\nu + \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I}$$

(1) **R 支谱** $\Delta v=+1, \Delta J=+1$, 或者 $\Delta v=-1, \Delta J=-1$

谱线波数为

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{|\Delta E|}{hc} = \omega_e + 2(J+1)B$$

R 支谱的谱线间隔为 $2B$ 。

(2) **P 支谱** $\Delta v=+1, \Delta J=-1$, 或者 $\Delta v=-1, \Delta J=+1$

谱线波数为

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{|\Delta E|}{hc} = \omega_e - 2(J+1)B$$

P 支谱的谱线间隔也为 $2B$ 。

(四) 振动-转动光谱的应用

(1) 根据 P 支谱、R 支谱的谱线间隔 $2B$, 可以计算转动惯量 I 和平衡核间距 R_e

(2) P 支谱、R 支谱的中间位置为特征波数

$$w_e = \frac{\nu_0}{c}$$

根据 w_e , 可得到振动频率 ν_0 。再根据

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

可以计算出分子力常数 k_e 。

(3) 同位素效应

当分子中的某一原子被其同位素取代化, 分子的力常数 k 不变, 但其约化质量 μ 发生变化, 从而使其特征振动频率 ν_0 (或特征波数 w_e) 发生变化, 这就是分子振动光谱的同位素效应。

$$\frac{\omega_e'}{\omega_e} = \sqrt{\frac{\mu}{\mu'}} \Rightarrow \omega_e - \omega_e' = \left(\sqrt{\frac{\mu}{\mu'}} - 1\right)\omega_e$$