

第四章 双原子分子的振动和转动

§ 4-1 分子光谱简介



1. 带状光谱

原子光谱是线状光谱

原子的能量是量子化的(只能是某些特定值)



当电子从一个能级跃迁到另一个能级,

吸收或发射的光的频率也只能是某些特定值

$$\Delta E = h\nu$$



反映在光谱上是一些分立的谱线



氢原子光谱的赖曼线系(紫外光范围)

1. 带状光谱

(1) 分子光谱是带状光谱

分子内部运动总能量

■ 电子的能量 $E_{\text{电子}}$

纯电子能量

电子的动能

电子-电子的排斥能

电子-核的吸引能

核间排斥能

■ 核的振动能 $E_{\text{振动}}$

■ 分子转动能 $E_{\text{转动}}$

$$E_{\text{总}} = E_{\text{电子}} + E_{\text{振动}} + E_{\text{转动}}$$

1. 带状光谱

- 每个电子运动状态对应着一个电子能级

电子能级间隔约为1-20eV

- 每个电子运动状态下，核有不同振动状态

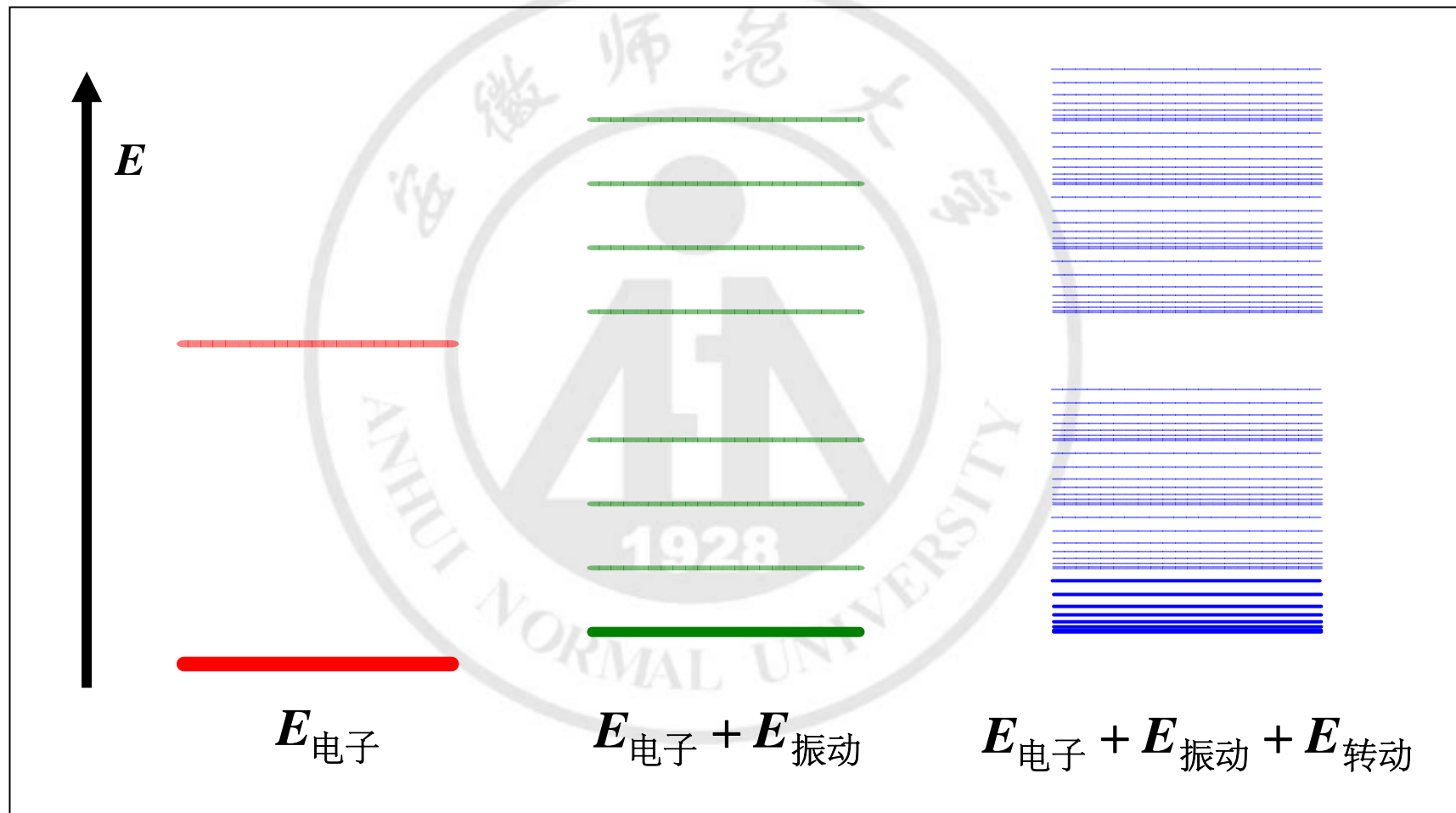
振动能级间隔0.05-1eV。

- 每个振动状态下，分子有不同的转动状态

转动能级间隔 10^{-4} - 10^{-2} eV。

1. 带状光谱

双原子分子的电子-振动-转动能级示意图



1. 带状光谱

分子的能级非常靠近，



能级跃迁产生的谱线密集，



在**低分辨率**的仪器下，不能将谱线分开



分子光谱表现为“连续性”的谱带。

若在高分辨的仪器下观察，仍是分立的谱线

1. 带状光谱

(2) 分子光谱的光谱区域

分子吸收或发射光辐射时:

- ◆ 单纯改变转动状态是可以的, 产生纯转动光谱
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

2. 双原子分子核运动的处理

根据波恩-奥本海默近似：电子和核的运动分开处理

- 处理电子运动时，假设核是固定不动的

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

\hat{H}_{el} ：纯的电子哈密顿算符

V_{NN} ：核间排斥能

Ψ_{el} ：电子运动的波函数

$U(R)$ ：电子能量，与核间距 R 有关

核间距 R = 平衡核间距 R_e 时

电子能量 $U(R_e)$ 称为：(平衡)电子能量

2. 双原子分子核运动的处理

- 在某一个特定的电子状态下，进一步将核的运动考虑进来

总的分子哈密顿算符为

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

(核的动能项 + 特定电子状态下的电子能量)



上式可重新理解为一个两粒子体系的哈密顿算符

两个粒子：质量为 m_a 和 m_b ，距离为 R ，相互作用的势能为 $U(R)$

2. 双原子分子核运动的处理



对于该两粒子体系，粒子的运动可分为两部分：

- 整体的平动

能量是常数，可不考虑

- 内部的相对运动 (质心保持固定下的两粒子的振动和转动)

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + U(R)$$

折合质量 $\mu = \frac{m_a m_b}{m_a + m_b}$

可理解为：一个质量为 μ 的假想粒子，在势场 $U(R)$ 中运动

和类氢原子问题的处理方式相同

2. 双原子分子核运动的处理



双原子分子的薛定谔方程:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + U(R) \right] \Psi_{\text{总}} = E_{\text{总}} \Psi_{\text{总}}$$

↓ 分离变量法: $\Psi_{\text{总}} = \Psi_{el} \Psi_N$ (Ψ_N : 核运动的波函数)

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

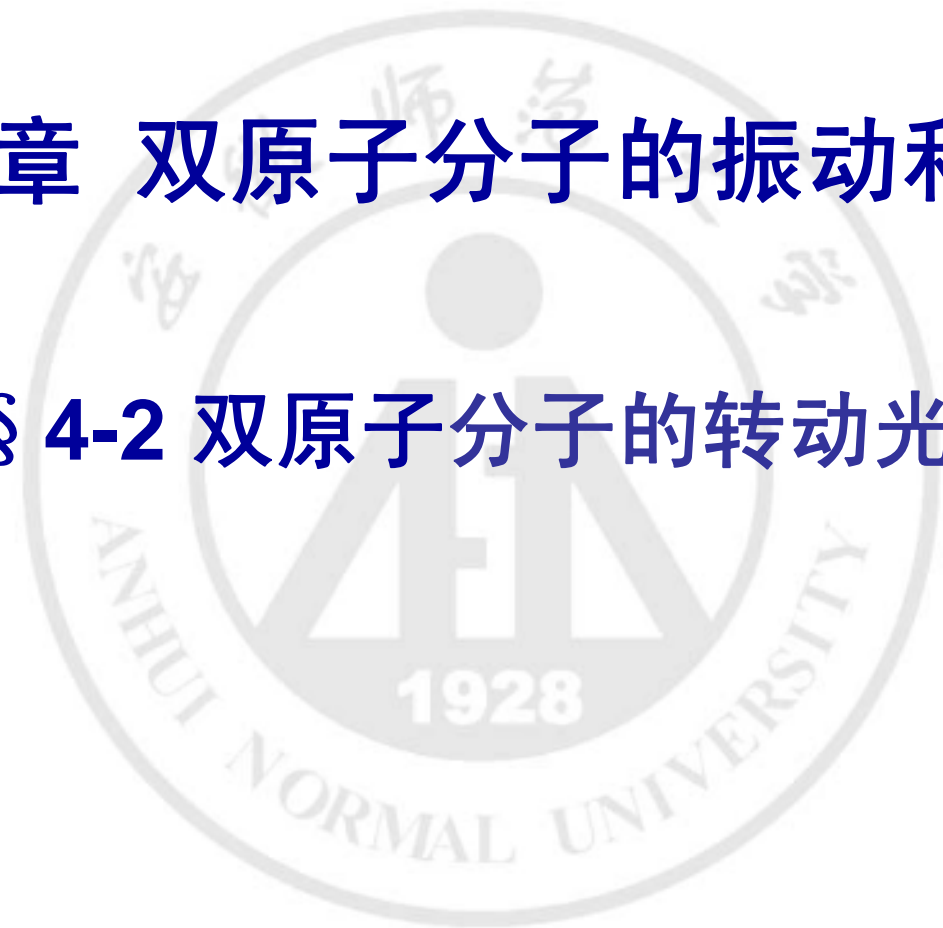
↓ 哈密顿算符只与核的坐标有关, 因此 Ψ_{el} 可看作常数, 消去

关于核的运动方程

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

第四章 双原子分子的振动和转动

§ 4-2 双原子分子的转动光谱

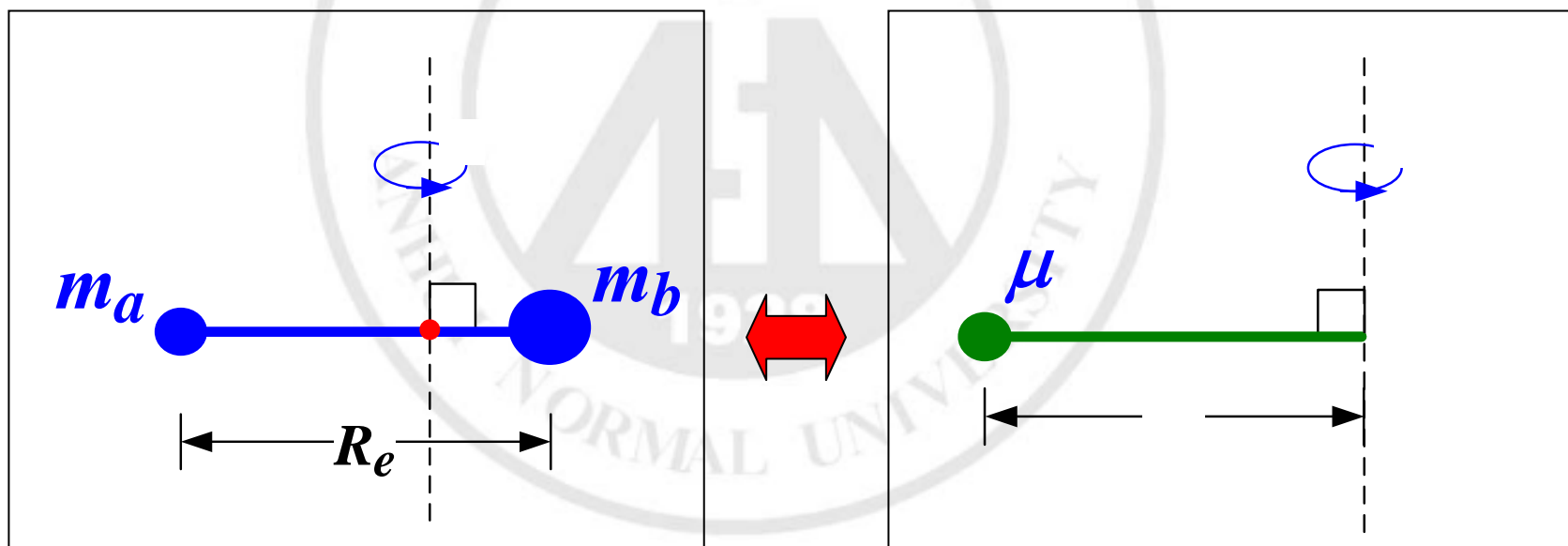


1. 刚性转子模型

(1) 刚性转子模型

假设:

- ① 将两个原子都看作体积可以忽略不计的质点
- ② 转动过程中，核间距保持不变， $R=R_e$



刚性转子

假想粒子的转动

1. 刚性转子模型

(2) 转动能级

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + U(R) \right] \Psi_N = E_{\text{总}} \Psi_N \quad (\text{核的运动方程})$$

■ 核间距 R_e 不变

$$\Rightarrow U(R) = U(R_e)$$

■ 纯转动 (转动波函数只与角度有关)

$$\Rightarrow \Psi_N = Y(\theta, \phi)$$

$$E_{\text{总}} = E_{\text{电子}} + E_{\text{转动}} = U(R_e) + E_{\text{转动}}$$

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

1. 刚性转子模型



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



代入拉普拉斯算符的球极坐标表达式

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\cancel{\frac{\partial^2}{\partial R^2}} + \cancel{\frac{2}{R_e} \frac{\partial}{\partial R}} - \frac{1}{R_e^2 \hbar^2} \hat{M}^2 \right] Y(\theta, \phi) = E_{\text{转动}} Y(\theta, \phi)$$



转动波函数 $Y(\theta, \phi)$ 与核间距 R 无关，对 R 求导时候等于 0

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

1. 刚性转子模型

↓ \hat{M}^2 的本征值为 $l(l+1)\hbar^2$ ，这里用量子数 J 替换 l

$$\frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R_e^2} Y(\theta, \phi) = E_{\text{转动}} Y(\theta, \phi)$$

↓

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

↓ 定义转动惯量 $I = \mu R_e^2$

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

2. 转动光谱

(1) 转动能级的跃迁选律

刚性转子从一个转动能级 (J) 跃迁到另外一个转动能级 (J') 时，满足如下的跃迁选律

①对于非极性分子，没有转动能级的跃迁

②对于极性分子， $\Delta J = J' - J = \pm 1$

只有相邻转动能级之间的跃迁才是允许的

如: $0 \rightarrow 1$, $1 \rightarrow 2$

2. 转动光谱

(2) 转动光谱

发生转动跃迁时 ($J \leftrightarrow J+1$)

能量的变化

$$\begin{aligned} |\Delta E| &= E_{\text{转动}}(J+1) - E_{\text{转动}}(J) \\ &= [(J+1)(J+2) - J(J+1)] \frac{\hbar^2}{2I} \\ &= 2(J+1) \frac{\hbar^2}{2I} \\ &= 2(J+1) \frac{h^2}{8\pi^2 I} \end{aligned}$$

2. 转动光谱

谱线的波数

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{|\Delta E|}{hc} = 2(J+1) \frac{h}{8\pi^2 Ic}$$

定义转动常数

$$B = \frac{h}{8\pi^2 Ic}$$

单位: cm^{-1}

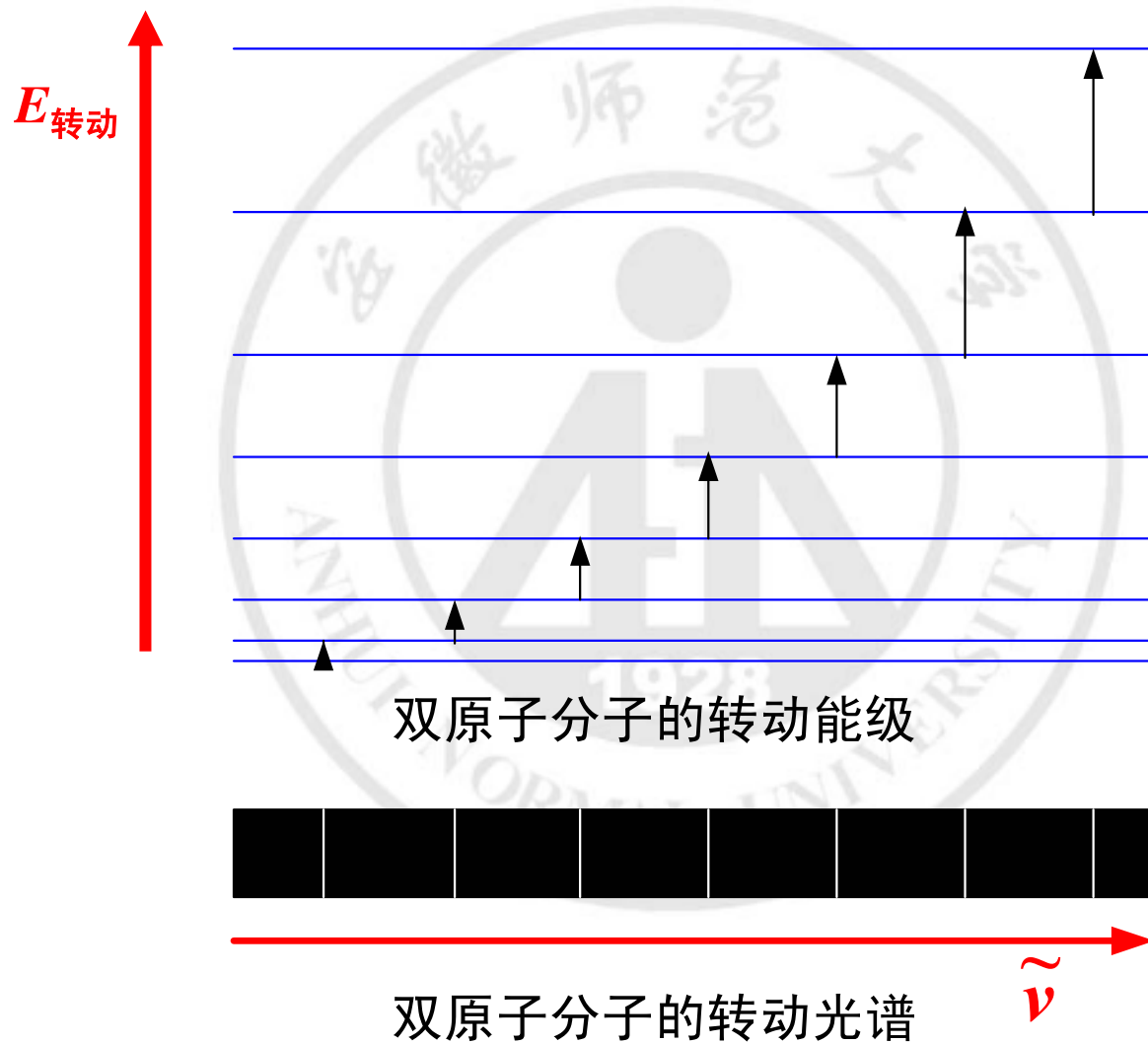
$$\tilde{\nu} = 2(J+1)B$$

单位: cm^{-1}

第一条谱线($J=0$)的波数: $2B$

相邻两条谱线的间隔: $2B$

2. 转动光谱



3. 转动光谱的应用

- (1) 根据实验转动光谱，计算的双原子分子的键长 (平衡核间距 R_e)

转动光谱的第一条谱线或谱线间隔为: $2B$

↓

$$B = \frac{h}{8\pi^2 I c} \quad (\text{得到转动惯量 } I)$$

↓

$$I = \mu R_e^2 \quad (\text{得到键长 } R_e)$$

- (2) 由双原子分子的键长，预测分子的转动光谱

按照与(1)相反的步骤，可由键长 R_e 得到转动常数 B

3. 转动光谱的应用

【例】已知 $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ 转动光谱的谱线间隔为 20.790 cm^{-1} ，计算键长

$$\text{转动常数 } B = \frac{20.790}{2} = 10.385\text{ cm}^{-1}$$

$$\text{根据 } B = \frac{h}{8\pi^2 Ic}$$

$$\text{转动惯量 } I = \frac{h}{8\pi^2 c} \cdot \frac{1}{B} = 2.6929 \times 10^{-47}\text{ kg}\cdot\text{m}^2$$

$$\begin{aligned}\text{折合质量 } \mu &= \frac{1.00 \times 35}{1.00 + 35} \times \frac{1}{6.02205 \times 10^{23}} \\ &= 1.6144 \times 10^{-24}\text{ g} = 1.6144 \times 10^{-27}\text{ kg}\end{aligned}$$

$$\text{根据 } I = \mu R_e^2$$

$$\text{键长 } R_e = \sqrt{\frac{I}{\mu}} = 1.29 \times 10^{-10}\text{ m} = 1.29\text{ \AA}$$

3. 转动光谱的应用

(3) 同位素效应

分子转动光谱的同位素效应

某一原子被其同位素取代后



约化质量 μ 发生变化



转动惯量 I 和转动常数 B 发生变化



谱线的位置和谱线间隔发生变化

3. 转动光谱的应用

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



$$\frac{B'}{B} = \frac{\mu}{\mu'}$$

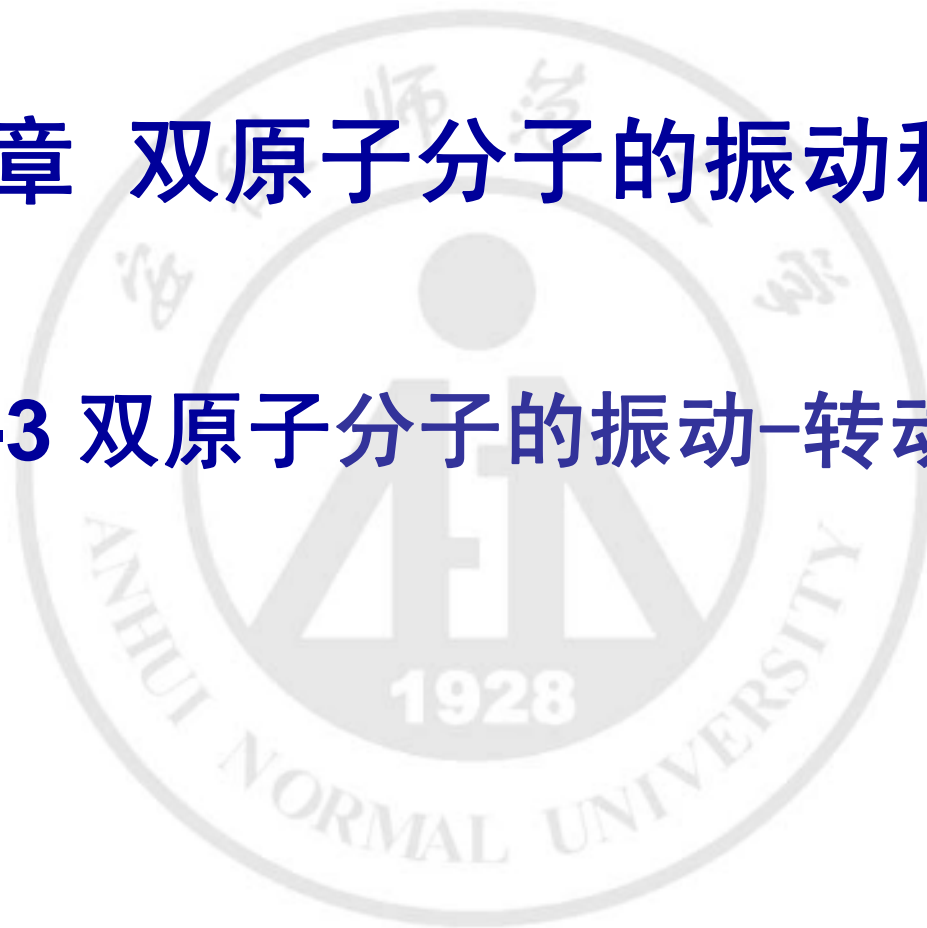


转动光谱谱线的同位素位移

$$\begin{aligned} \tilde{\nu} - \tilde{\nu}' &= 2(J+1)B - 2(J+1)B' \\ &= 2(J+1)B \cdot \left(1 - \frac{\mu}{\mu'}\right) \end{aligned}$$

第四章 双原子分子的振动和转动

§ 4-3 双原子分子的振动-转动光谱

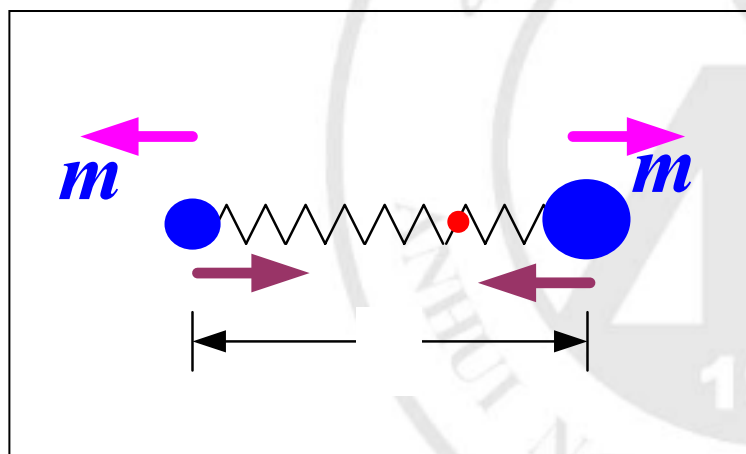


1. 谐振子模型

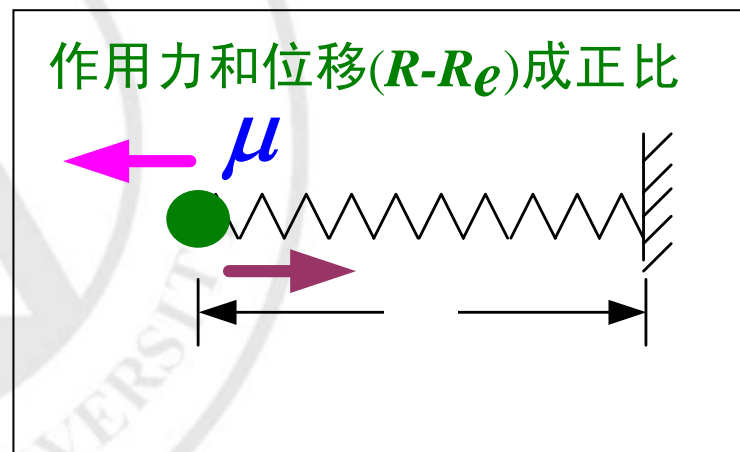
(1) 谐振子模型

假设:

双原子分子在平衡位置附近做微小的简谐振动



谐振子模型



假想粒子的简谐振动

1. 谐振子模型

- 假想粒子离开平衡位置的位移 $x = R - R_e$

- 假想粒子所受作用力 $f = -kx$

k : 称为力常数

- $$f = -kx \quad f = \mu a = \mu \frac{d^2 x}{dt^2} \quad (\text{牛顿第二定律})$$



$$\mu \frac{d^2 x}{dt^2} = -kx$$



位移

$$x = A \sin(2\pi\nu_0 t) + B \cos(2\pi\nu_0 t) \\ = A' \sin(2\pi\nu_0 t + B')$$

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

是简谐振动的频率
称为特征振动频率

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

称为特征波数

1. 谐振子模型

- 假想粒子的势能

$$\begin{aligned} U(R) &= -\int f dR \\ &= \int kx dR \\ &= \int k(R - R_e) dR \\ &= \frac{1}{2}k(R - R_e)^2 + C \end{aligned}$$



$R = R_e$ 时, $U(R) = U(R_e)$

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

1. 谐振子模型

(2) 振动能级

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + U(R) \right] \Psi_N = E_{\text{总}} \Psi_N \quad (\text{核的运动方程})$$



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


■ 单纯的振动 (振动波函数只与核间距 R 有关)

$$\blacksquare \Psi_N = F(R)$$

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

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + \cancel{U(R_e)} + \cancel{\frac{1}{2} k (R - R_e)^2} \right] F(R) = [U(R_e) + E_{\text{振动}}] F(R)$$

1. 谐振子模型


$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + \frac{1}{2} k (R - R_e)^2 \right] F(R) = E_{\text{振动}} F(R)$$



解薛定谔方程 (过程略)

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

最低振动态 ($\nu=0$) 的能量不等于0

即, 有零点振动能 $E_{\text{振动},0} = \frac{1}{2} h\nu_0$

2. 振动-转动光谱

(1) 振动能级的跃迁选律

谐振子从一个振动能级 (ν) 跃迁到另外一个转动能级 (ν') 时, 满足如下的跃迁选律

①对于非极性分子, 没有振动能级的跃迁

②对于极性分子, $\Delta\nu = \nu' - \nu = \pm 1$

只有相邻振动能级之间的跃迁才是允许的

2. 振动-转动光谱

(2) 振动能级的间隔

发生振动能级的跃迁时 ($\nu \leftrightarrow \nu+1$)

能量的变化

$$\begin{aligned} |\Delta E| &= E_{\text{振动}}(\nu+1) - E_{\text{转动}}(\nu) \\ &= \left[\left(\nu + 1 + \frac{1}{2} \right) - \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \right] h\nu_0 \\ &= h\nu_0 \end{aligned}$$

通常情况下，分子大都处于基态振动。

振动能级的跃迁主要是基态($\nu = 0$)到第一激发态($\nu = 1$)之间的跃迁

2. 振动-转动光谱

(3) 振动-转动光谱

振动能级的跃迁往往伴随着转动能级的变化，产生振动-转动光谱

振动-转动能级

$$E_{\text{振-转}} = \left(\nu + \frac{1}{2}\right)h\nu_0 + \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I}$$

2. 振动-转动光谱

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

谱线波数为

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{|\Delta E_{\text{振-转}}|}{hc} = \omega_e + 2(J+1)B \quad \text{单位: cm}^{-1}$$



R支谱的谱线间隔为 $2B$

J : 较低的转动能级的量子数

2. 振动-转动光谱

- P支谱 $\Delta v = +1, \Delta J = -1$, 或者, $\Delta v = -1, \Delta J = +1$

谱线波数为

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

单位: cm^{-1}



P支谱的谱线间隔也是 $2B$

2. 振动-转动光谱

- Q支谱 $\Delta v = \pm 1, \Delta J = 0$

若双原子分子具有奇数个电子，
则 $\Delta J = 0$ 的转动跃迁是允许的

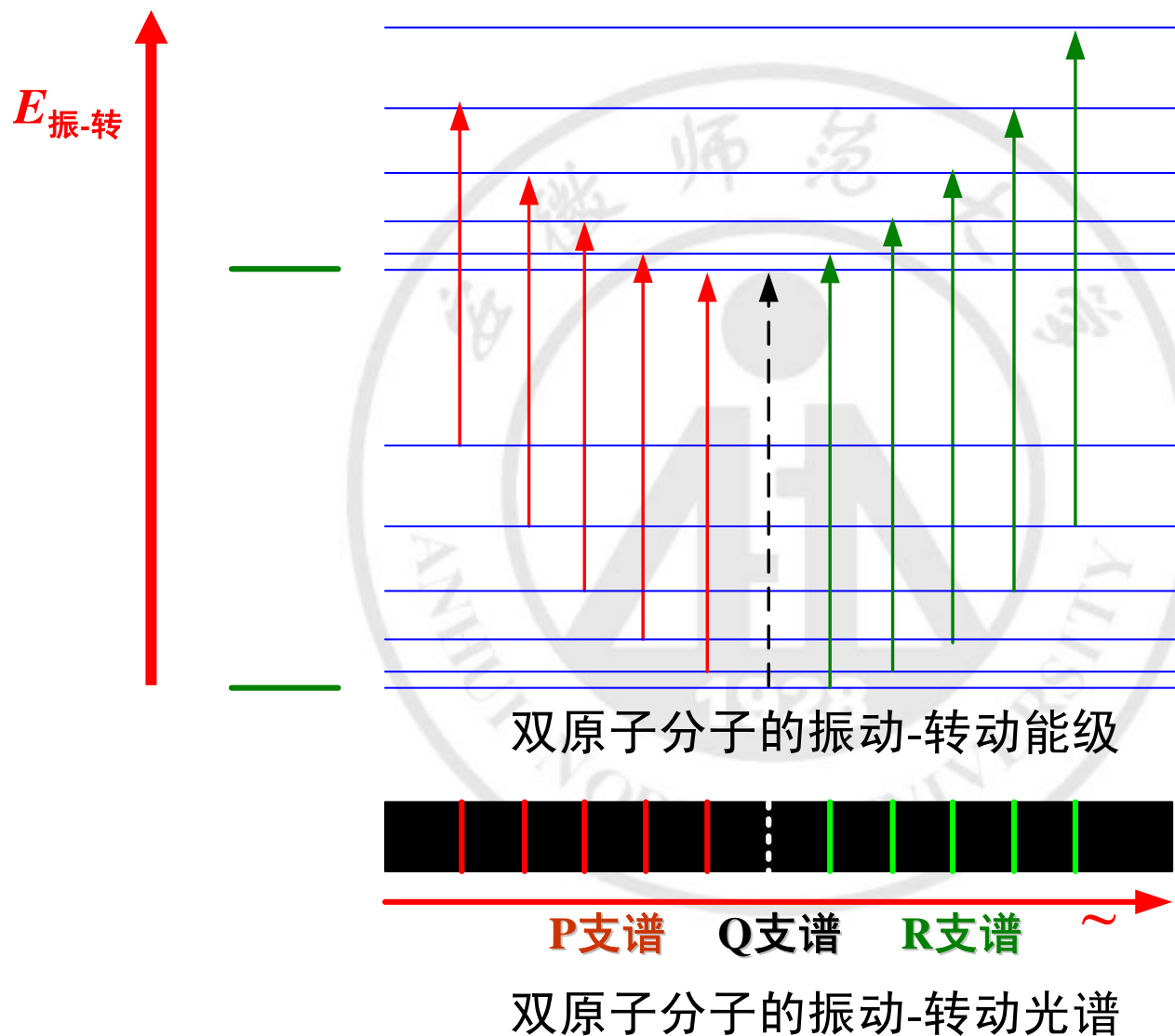
谱线波数为

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{|\Delta E_{\text{振-转}}|}{hc} = \omega_e \quad \text{单位: cm}^{-1}$$



如果有Q支谱，则只有一条谱线

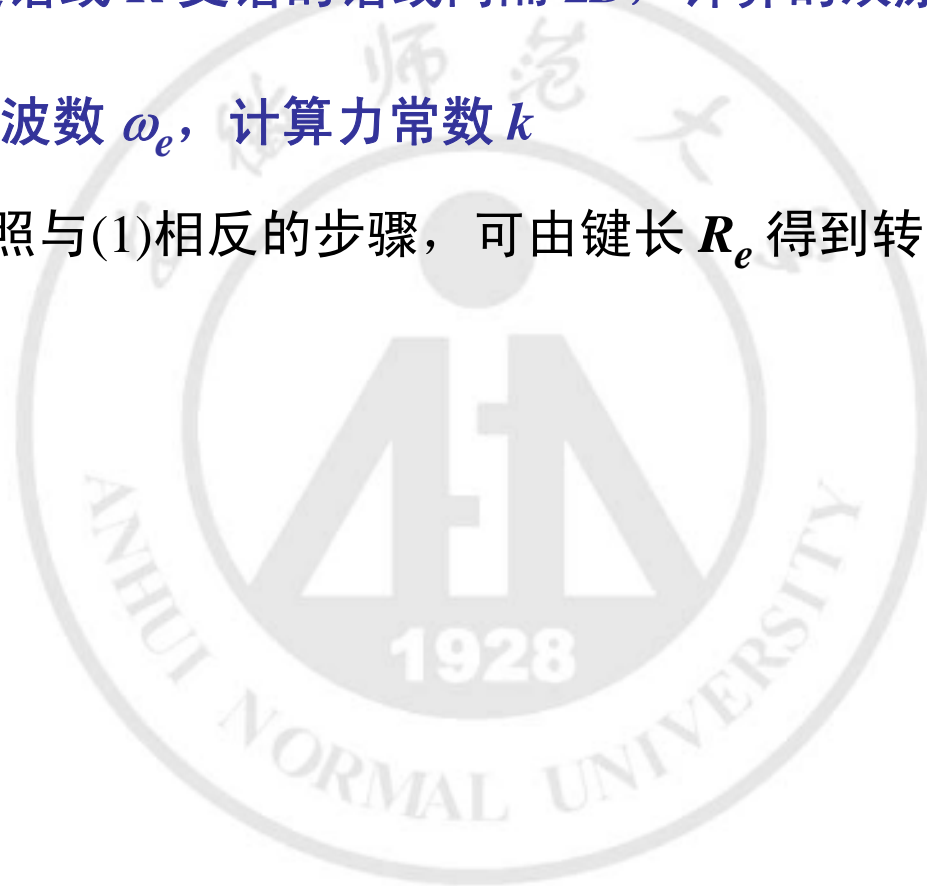
2. 振动-转动光谱



3. 振动-转动光谱的应用

- (1) 根据 P 支谱或 R 支谱的谱线间隔 $2B$ ，计算的双原子分子的键长
- (2) 根据特征波数 ω_e ，计算力常数 k

按照与(1)相反的步骤，可由键长 R_e 得到转动常数 B



3. 转动光谱的应用

【例】已知 $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ 转动光谱的谱线间隔为 20.790 cm^{-1} ，计算键长

$$\text{转动常数 } B = \frac{20.790}{2} = 10.385\text{ cm}^{-1}$$

$$\text{根据 } B = \frac{h}{8\pi^2 Ic}$$

$$\text{转动惯量 } I = \frac{h}{8\pi^2 c} \cdot \frac{1}{B} = 2.6929 \times 10^{-47}\text{ kg}\cdot\text{m}^2$$

$$\begin{aligned}\text{折合质量 } \mu &= \frac{1.00 \times 35}{1.00 + 35} \times \frac{1}{6.02205 \times 10^{23}} \\ &= 1.6144 \times 10^{-24}\text{ g} = 1.6144 \times 10^{-27}\text{ kg}\end{aligned}$$

$$\text{根据 } I = \mu R_e^2$$

$$\text{键长 } R_e = \sqrt{\frac{I}{\mu}} = 1.29 \times 10^{-10}\text{ m} = 1.29\text{ \AA}$$

3. 转动光谱的应用

(3) 同位素效应

分子转动光谱的同位素效应

某一原子被其同位素取代后



约化质量 μ 发生变化



转动惯量 I 和转动常数 B 发生变化



谱线的位置和谱线间隔发生变化

3. 转动光谱的应用

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



$$\frac{B'}{B} = \frac{\mu}{\mu'}$$



转动光谱谱线的同位素位移

$$\begin{aligned} \tilde{\nu} - \tilde{\nu}' &= 2(J+1)B - 2(J+1)B' \\ &= 2(J+1)B \cdot \left(1 - \frac{\mu}{\mu'}\right) \end{aligned}$$