

第九章 分子结构和光谱

9.1 HB_r 分子的远红外吸收光谱是一些 $\Delta\tilde{\nu} = 16.94 \text{ cm}^{-1}$ 等间隔的光谱线。试求 HB_r 分子的转动惯量及原子核间的距离。已知 H 和 B_r 的原子量分别为 1.008 和 79.92。

解：远红外光谱是由分子的转动能级跃迁产生的。分子转动能级为

$$E(J) = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) \quad \text{其中 } J=0, 1, 2, \dots, \text{ 为转动角动量量子数。}$$

由分子纯转动的跃迁选择定则 $\Delta J=1$ 得能级 J 至 $J-1$ 之间的跃迁能量

$$E(J \rightarrow J-1) = E(J) - E(J-1) = \frac{\hbar^2}{2I} [J(J+1) - (J-1)J] = \frac{\hbar^2}{I} J \quad J=1, 2, 3, \dots$$

$$\text{跃迁对应的光谱线的波数为: } \bar{\nu}(J \rightarrow J-1) = \frac{E(J \rightarrow J-1)}{hc} = \frac{h}{4\pi^2 Ic} J$$

两相邻跃迁的波数差为

$$\Delta\bar{\nu} = \bar{\nu}(J+1 \rightarrow J) - \bar{\nu}(J \rightarrow J-1) = \frac{h}{4\pi^2 Ic} [(J+1) - J] = \frac{h}{4\pi^2 Ic}$$

该间隔与 J 无关，为常数。

$$\text{由题中数据得} \quad \frac{h}{4\pi^2 Ic} = 16.94 \text{ cm}^{-1}$$

$$\Rightarrow I = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{4 \times 9.87 \times 16.94 \text{ cm}^{-1} \times 3 \times 10^8 \text{ m/s}} = 3.3025 \times 10^{-47} \text{ kg} \cdot \text{m}^2$$

又由 $I = mr^2 = \frac{m_H \times m_{Br}}{m_H + m_{Br}} \times r^2$ 得分子中两原子核之间距离

$$r = \sqrt{\frac{m_H + m_{Br}}{m_H \times m_{Br}} \times I} = \sqrt{\frac{(1.008 + 79.92) \times 1.66 \times 10^{-27} \text{ kg}}{1.008 \times 1.66 \times 10^{-27} \text{ kg} \times 79.92 \times 1.66 \times 10^{-27} \text{ kg}} \times 3.3025 \times 10^{-47} \text{ kg} \cdot \text{m}^2}$$

$$= 1.413 \times 10^{-10} \text{ m} = 1.413 \text{ \AA}$$

9.2 $HC1$ 分子有一个近红外光谱带，其相邻的几条谱线的波数是：

2925.78, 2906.25, 2865.09, 2843.56, 2821.49 cm^{-1} 。 H 和 $C1$ 的原子量分别是 1.008 和 35.46。试求这个谱带的基线波数 $\tilde{\nu}_0$ 和这种分子的转动惯量。

解：分子的近红外光谱带产生于分子的振动和转动。光谱带中任意谱线的波数可表达为（设分子转动惯量近似为常量）：

$$\bar{\nu} = \frac{E' - E}{hc} = \frac{E'_{\text{vib}} - E_{\text{vib}}}{hc} + \frac{E'_{\text{Rot}} - E_{\text{Rot}}}{hc} = \bar{\nu}_0 + \frac{h}{8\pi^2 c} \left[\frac{J'(J'+1)}{I} - \frac{J(J+1)}{I} \right]$$

考虑分子振转跃迁的选择定则 $\Delta J = \pm 1$ 。

对 $\Delta J = J' - J = +1$ 的跃迁：

$$\bar{\nu} = \bar{\nu}_0 + \frac{h}{8\pi^2 I c} [J'(J'+1) - (J'-1)J'] = \bar{\nu}_0 + \frac{h}{8\pi^2 I c} \times 2J' \quad J' = 1, 2, 3, \dots$$

对 $\Delta J = J' - J = -1$ 的跃迁：

$$\bar{\nu} = \bar{\nu}_0 + \frac{h}{8\pi^2 I c} [(J-1)J - J(J+1)] = \bar{\nu}_0 - \frac{h}{8\pi^2 I c} \times 2J \quad J = 1, 2, 3, \dots$$

因此，对于每类跃迁，相邻谱线的波数差均为常数 $\frac{h}{4\pi^2 I c}$ ；而在 $\bar{\nu}_0$ 位置则是一个空缺，此即振转谱带的基线位置。与基线相邻的两条谱线的波数差为前述波数差值的 2 倍，即 $\frac{h}{2\pi^2 I c}$ 。

从题中数据得 HCl 近红外谱带中相邻谱线的波数差分别为：

$$19.53、41.16、21.53、22.07 \quad \text{厘米}^{-1}$$

显然，四个数值中有三个值彼此近似相等，而另外一个值为其它三个值的 2 倍。因此，与谱带基线相邻的两条谱线的波数分别为 2906.25、2865.09 厘米⁻¹。

因此谱带的基线 $\bar{\nu}_0 = (2906.25 + 2865.09) / 2 = 2885.67 \text{ cm}^{-1}$ 。

由 $\frac{h}{2\pi^2 I c} = 41.16 \text{ cm}^{-1}$ 可以计算出这种分子的转动惯量 $I = 2.72 \times 10^{-47} \text{ kg} \cdot \text{m}^2$

9.3 Cl 原子的两同位素 Cl^{35} 和 Cl^{37} 分别与 H 化合成两种分子 HCl^{35} 和 HCl^{37} 。试求这两种分子的振动光谱中相应光谱带基线的频率 ν_0 之比。

解：

$$\frac{f_1}{f_2} = \frac{\frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m_1}}}{\frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m_2}}} = \sqrt{\frac{m_2}{m_1}} = \sqrt{\frac{\frac{m_H \cdot m_{Cl^{37}}}{m_H + m_{Cl^{37}}}}{\frac{m_H \cdot m_{Cl^{35}}}{m_H + m_{Cl^{35}}}}} = 1.002$$

9.4 试证明双原子分子相邻振动能量之间跃迁时发射光的频率与两核间固有振动频率一致。假设两原子间相互作用力为弹性力。

证明：在同一电子态中，振动能级的跃迁时发光频率 ν 由下式决定：

$$h\nu = E_2 - E_1$$

$$\text{波数为：} \tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{E_2 - E_1}{hc} = \frac{1}{hc} \left\{ \left[\left(v' + \frac{1}{2} \right) a - \left(v' + \frac{1}{2} \right)^2 b \right] - \left[\left(v + \frac{1}{2} \right) a - \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 b \right] \right\}$$

式中 $x = b/a$, $\omega = a/hc = f/c$; f 是固有振动频率。

若原子间为弹性作用，第二项或能级修正项 $(v + \frac{1}{2})^2 b$ 应略去。因此

$$\tilde{\nu} = (v' - v)\omega = \Delta\nu\omega, \Delta\nu = 1, 2, 3, \dots$$

也就是 $\tilde{\nu} = \omega, 2\omega, 3\omega, \dots$; 对于相邻振动能级, $\Delta\nu = 1$

$$\therefore \tilde{\nu} = \omega$$

而 $\omega = f/c$; 所以两相邻能级间跃迁时发射光的频率为: $\nu = c\tilde{\nu} = f$

9.5 怎样解释分子的组合散射有下列两个特点:

- (1) 波长短的伴线比波长长的伴线的强度弱;
- (2) 随散射体温度的升高, 波长短的伴线强度明显增强而波长长的伴线的强度几乎不变。

解: (1) 根据统计分布律, 处在较高能级的分子数少于处在较低能级的分子数。因此, 分子在纯转动能级间的受激辐射比受激吸收要弱得多。辐射的能量归并于原光子, 吸收的能量取自原光子。因而波长短的伴线比波长长的伴线的强度弱的多。

$$(2) \text{按玻尔兹曼分布律, } N_i = N_0 \frac{g_i}{g_0} e^{-(E_i - E_0)/KT}, \quad N_i \text{ 是处在高能级 } E_i \text{ 上}$$

的分子数, N_0 是处在低能级 E_0 上的分子数。 g_i, g_0 是对应的权重。可见当 T 增高时, 位于较高能级上的分子数 N_i 就会明显增多。因而, 随温度升高, 波长短的伴线的强度明显增强。而在一般温度范围内, 处于低能级 (通常是基态) 上的分子数变化不十分显著, 因而波长长的伴线的强度几乎不变。

9.6 光在 HF 分子上组合散射使某谱线产生波长 2670 \AA 和 3430 \AA 为两条伴线。试由此计算该分子的振动频率和两原子间已知的原子量分别为 1.008 和 19.00。

解: 设两条伴线的频率分别为 ν' 和 ν'' , 则

$$\nu' = \nu_0 + \nu_1; \quad \nu'' = \nu_0 - \nu_1;$$

式中 ν_0 是入射频率; ν_1 是振动谱带频率。由上两式可得:

$$\nu_1 = \frac{1}{2}(\nu' - \nu'') = \frac{c}{2} \left(\frac{1}{\lambda'} - \frac{1}{\lambda''} \right) = 1.24 \times 10^{14} \text{ Hz}$$

$$\text{而 } \nu_1 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{m}},$$

$$\therefore K = (2\pi\nu_1)^2 m = (2\pi\nu_1)^2 \frac{m_H m_F}{m_H + m_F} = (2\pi\nu_1)^2 \frac{A_H A_F}{N_0(A_H + A_F)} = 9.65 \times 10^2 \text{ N/m}$$