

§ 5.3 双原子分子的能级和光谱—电子结构



单电子的方程:

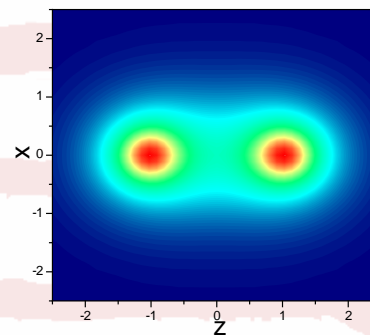
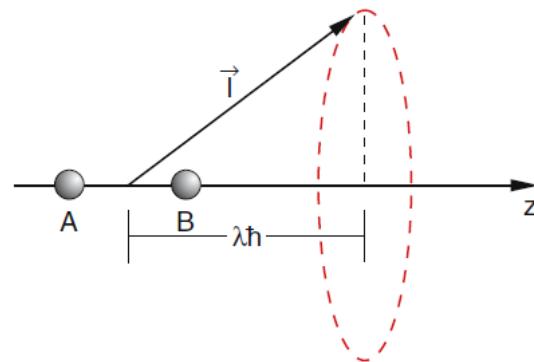
$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \frac{Z_a e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ai}} - \frac{Z_b e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{bi}} + V_{ei} \right) \psi_i = E_i \psi_i \quad i = 1, 2, \dots, N$$

原子在中心力场近似下，可以用量子数($n l m_l m_s$)来描述单电子的状态

在双原子分子中，电子所受轴对称场(对称轴为键轴，取为 z 方向)作用，中心力场近似不成立，电子的轨道角动量不再是守恒量，轨道角动量量子数 l 不是好量子数

作用在电子上的力矩在对称轴方向上的投影为零，角动量在对称轴上的分量是守恒量。

$$l_z = m_l \hbar, \quad m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$



§ 5.3 双原子分子的能级和光谱—电子结构

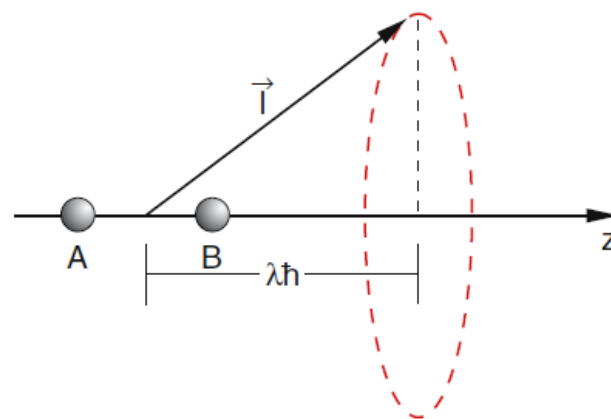


引入量子数 $\lambda = |m_l|$

λ	0	1	2	3	4
电子态	σ	π	δ	ϕ	γ

σ 轨道: $m_l = \lambda = 0$ 是非简并的

π, δ, ϕ 轨道: $m_l = \pm\lambda$ 是二重简并



§ 5.3 双原子分子的能级和光谱—电子结构



同核双原子分子的分子轨道

$$1s-1s, 2s-2s, 2p_z-2p_z$$

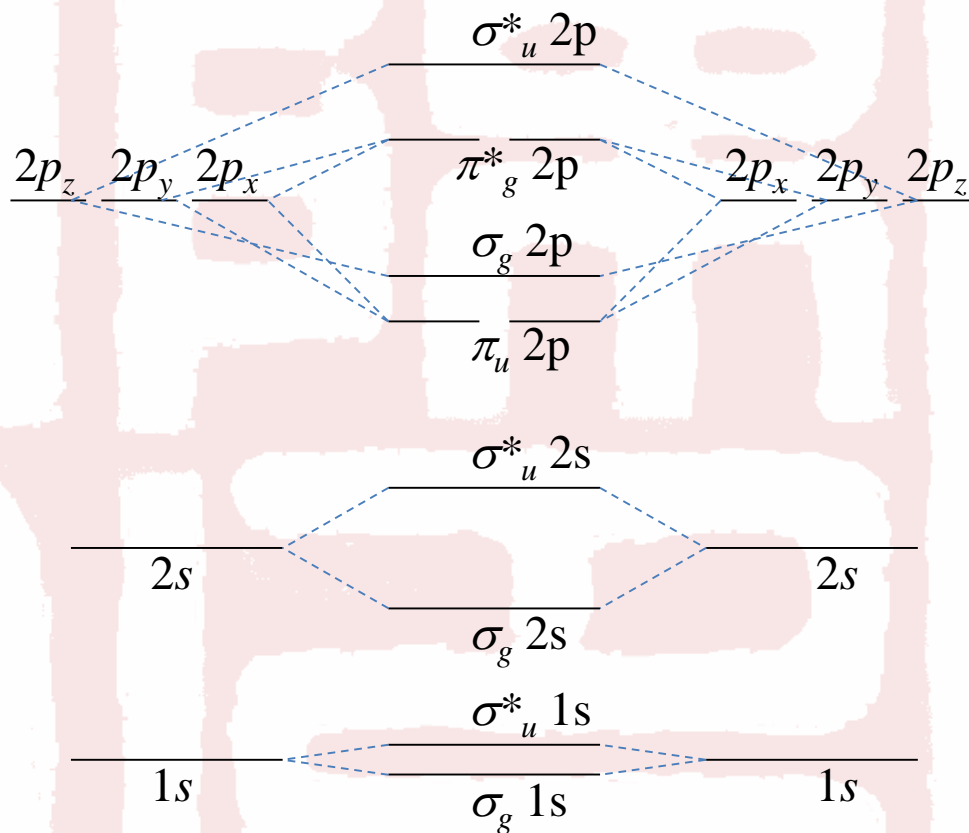
$$\lambda = |m_l| = 0$$

形成：成键的 σ_g 轨道
反键的 σ_u 轨道

$$2p_x-2p_x, 2p_y-2p_y$$

$$\lambda = |m_l| = |\pm 1| = 1$$

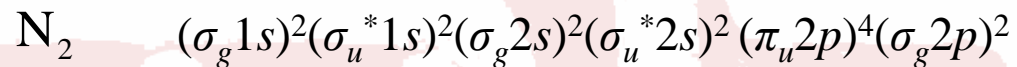
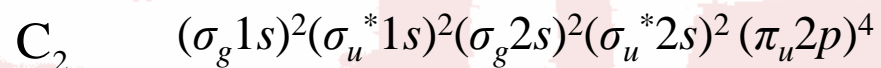
形成：成键的 π_u 轨道
反键的 π_g 轨道



从Li₂到N₂的能级图



同核双原子分子的基态电子组态



§ 5.3 双原子分子的能级和光谱—电子结构



罗素—桑德尔斯耦合

在单电子近似(轨道近似)下, 分子电子态用电子组态来描述。在考虑角动量耦合后, 与多电子原子类似, 我们要用总角动量量子数描述电子的状态, 对于由轻原子组成的分子, 运用罗素—桑德尔斯耦合。

单电子的轨道角动量在键轴上的投影是守恒量

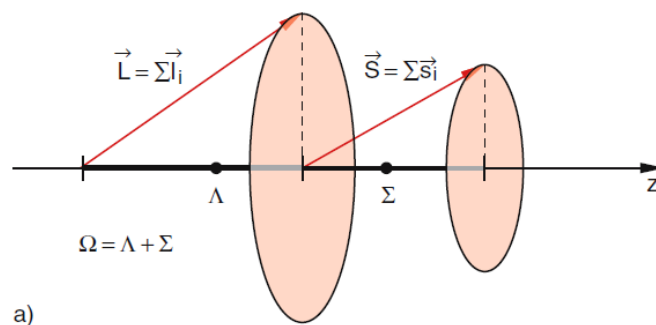
$$\lambda = |m_l|$$

分子电子的总轨道角动量的轴向分量为

$$M_L \hbar \quad (M_L = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots),$$

它是单电子轨道角动量轴向分量的简单代数和,

$$M_L = \sum m_l$$



§ 5.3 双原子分子的能级和光谱—电子结构



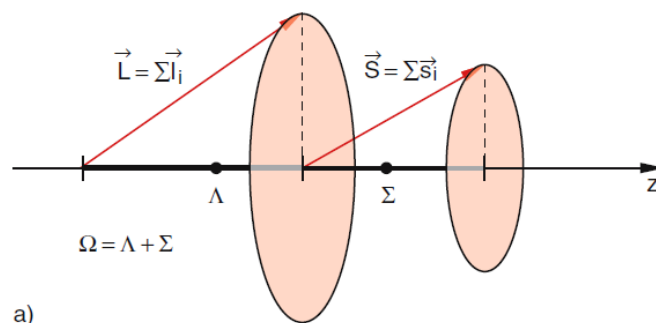
引入量子数 Λ ，定义为 $\Lambda = |M_L|$

对应分子不同 Λ 值的电子态，常用下列光谱学符号来表示

Λ 值: 0, 1, 2, 3, ...

电子态: Σ , Π , Δ , Φ , ...

对于同核双原子分子，其电子态还可以具有确定的宇称，我们同样用下标 g 和 u 表示分子电子态的奇偶，如 Σ_g 、 Σ_u 、 Π_g 、 Π_u 等。



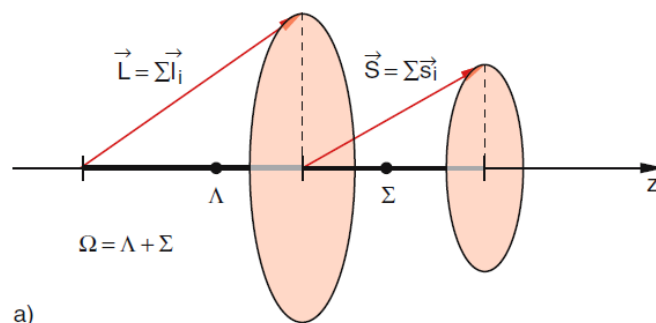
§ 5.3 双原子分子的能级和光谱—电子结构



电子的自旋角动量不受库仑场的影响，其耦合与原子的情况相同。分子中诸电子的自旋角动量合成一个总自旋角动量 \mathbf{S} ，相应的量子数 S 是一个好量子数。

$$\mathbf{S} = \sum \mathbf{s}_i$$

双原子分子的某个电子组态由于罗素—桑德尔斯耦合得到的诸分子电子态中，具有相同 Λ 和 S 的分子电子态称作属于同一多重态或多重项，简称项或谱项，记做 $^{2S+1}\Lambda$ ， $2S+1$ 是自旋的多重数， Λ 实际是用上述的大写希腊字母表示。





常见电子组态的分子多重态

(1) H_2^+ 的基态电子组态: $(\sigma_g 1s)^1$,

$A = \lambda = 0$, $S = 1/2$; 多重态是 $^2\Sigma$

(2) H_2 的基态电子组态: $(\sigma_g 1s)^2$ 闭壳层组态

$\lambda_1 = m_{l1} = 0$, $\lambda_2 = m_{l2} = 0$, 所以 $M_L = 0+0$, $A = 0$;

由于泡利原理的限制, 两个电子的自旋取向只能相反, 即 $S = 0$, 相应的谱项是 $^1\Sigma$ 。

(3) B_2^+ 离子的基态价电子组态: $(\pi_u 2p)^1$

$A = \lambda = 1$, $S = 1/2$; 多重态是 $^2\Pi$

(4) C_2 分子的价壳层电子组态: $(\pi_u 2p)^4$ 闭壳层组态

同样有 $A = S = 0$, 分子的电子态是单重态 $^1\Sigma$ 态。

§ 5.3 双原子分子的能级和光谱—电子结构

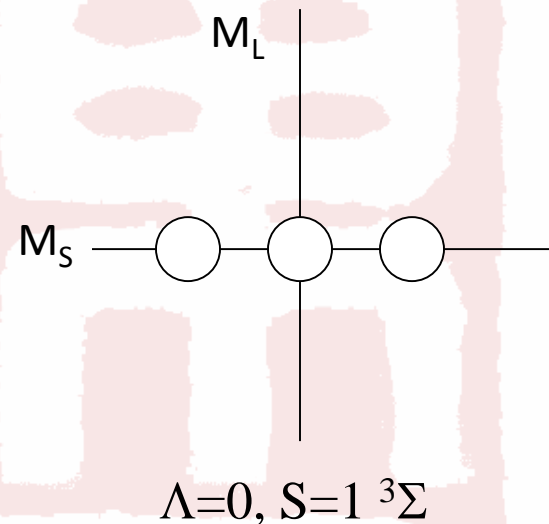


(5) B_2 分子的基态价电子组态: $(\pi_u 2p)^2$

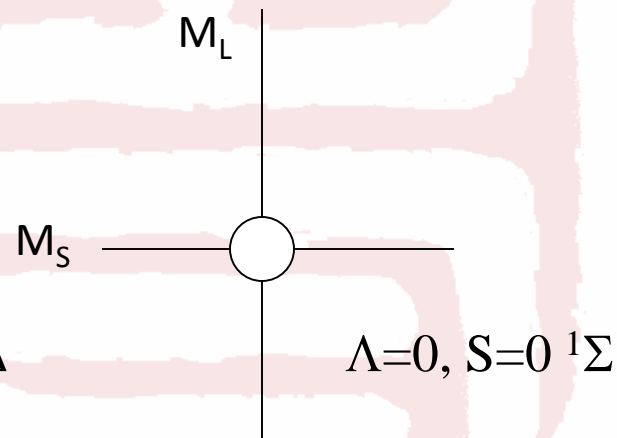
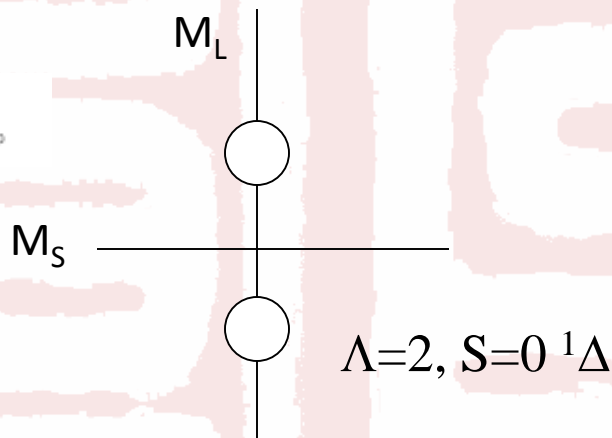
等效电子组态 $m_{l1} = m_{l2} = \pm 1 \rightarrow M_L = 0, \pm 2$

$s_1 = s_2 = 1/2 \rightarrow M_S = 0, \pm 1$

$M_S \backslash M_L$	-1	0	1
2	$(1^-, 1^-)$	$(1^+, 1^-)$	$(1^+, 1^+)$
0	$(1^-, -1^-)$	$(1^+, -1^-)$ $(1^-, -1^+)$	$(1^+, -1^+)$
-2	$(-1^+, -1^+)$	$(-1^+, -1^-)$	$(-1^-, -1^-)$



可以构成 $^3\Sigma$, $^1\Delta$ 和 $^1\Sigma$ 态。



§ 5.3 双原子分子的能级和光谱—电子结构



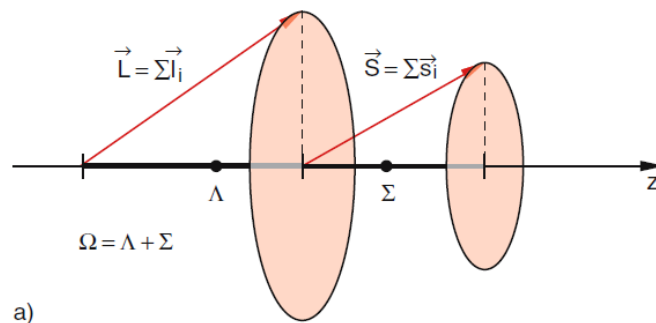
进一步考虑自旋—轨道相互作用，分子多重态能级会进一步分裂。

$\Lambda \neq 0$ 的态，电子的轨道运动会产生一个沿键轴方向的磁场，使电子总自旋角动量 \mathbf{S} 绕键轴进动， \mathbf{S} 在键轴上的投影分量为 $M_S \hbar$

在分子中，通常用 Σ 表示量子数 M_S (注意不要跟 $\Lambda = 0$ 的分子态符号 Σ):

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

$\Lambda = 0$ 的 Σ 态，电子总轨道角动量在键轴方向的投影为零，不产生轴向磁场，所以 \mathbf{S} 在键轴上的投影没有意义，量子数 Σ 没有定义。



§ 5.3 双原子分子的能级和光谱—电子结构



电子总的轨道角动量和总自旋角动量的轴向分量相加，得到电子总角动量的轴向分量，为

$$(\Lambda + \Sigma)\hbar$$

$\Lambda + \Sigma$ 的取值为：

$$\Lambda + S, \Lambda + S - 1, \dots, \Lambda - S + 1, \Lambda - S$$

对于双原子分子 $\Lambda \neq 0$ 的态，自旋-轨道相互作用能的大小近似正比于 $\Lambda\Sigma$ ， Σ 有 $2S + 1$ 个取值，所以自旋-轨道相互作用的结果使分子多重态能级进一步分裂为 $2S + 1$ 条，在光谱学中，用

$${}^{2S+1}\Lambda_{\Lambda+\Sigma}$$

表示多重态的精细结构子项。

例如，三重态 ${}^3\Delta$ 的 $\Lambda = 2$ ， $S = 1$ ，对应的 $\Sigma = 0, \pm 1$ ， $\Lambda + \Sigma = 1, 2, 3$ ，能级分裂为 ${}^3\Delta_1$ 、 ${}^3\Delta_2$ 和 ${}^3\Delta_3$ 三个子能级。

显然，在没有外磁场的情况下，由于 $M_L = \pm \Lambda$ ，所以 ${}^{2S+1}\Lambda_{\Lambda+\Sigma}$ 仍是双重简并的。

§ 5.3 双原子分子的能级和光谱—电子结构

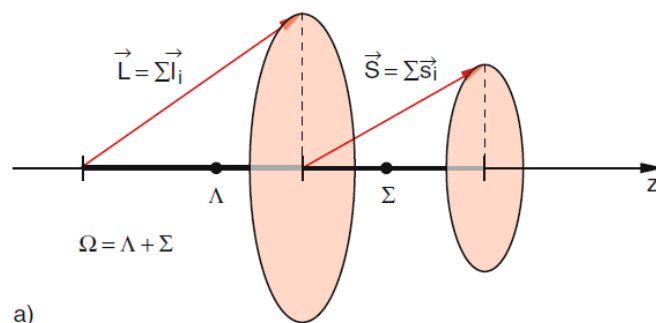


对于 $\Lambda = 0$ 的 Σ 态，自旋—轨道相互作用能近似为零，能级不分裂，这与原子的 S 态情况类似。

$\Lambda + \Sigma$ 的绝对值称为量子数 Ω ：

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

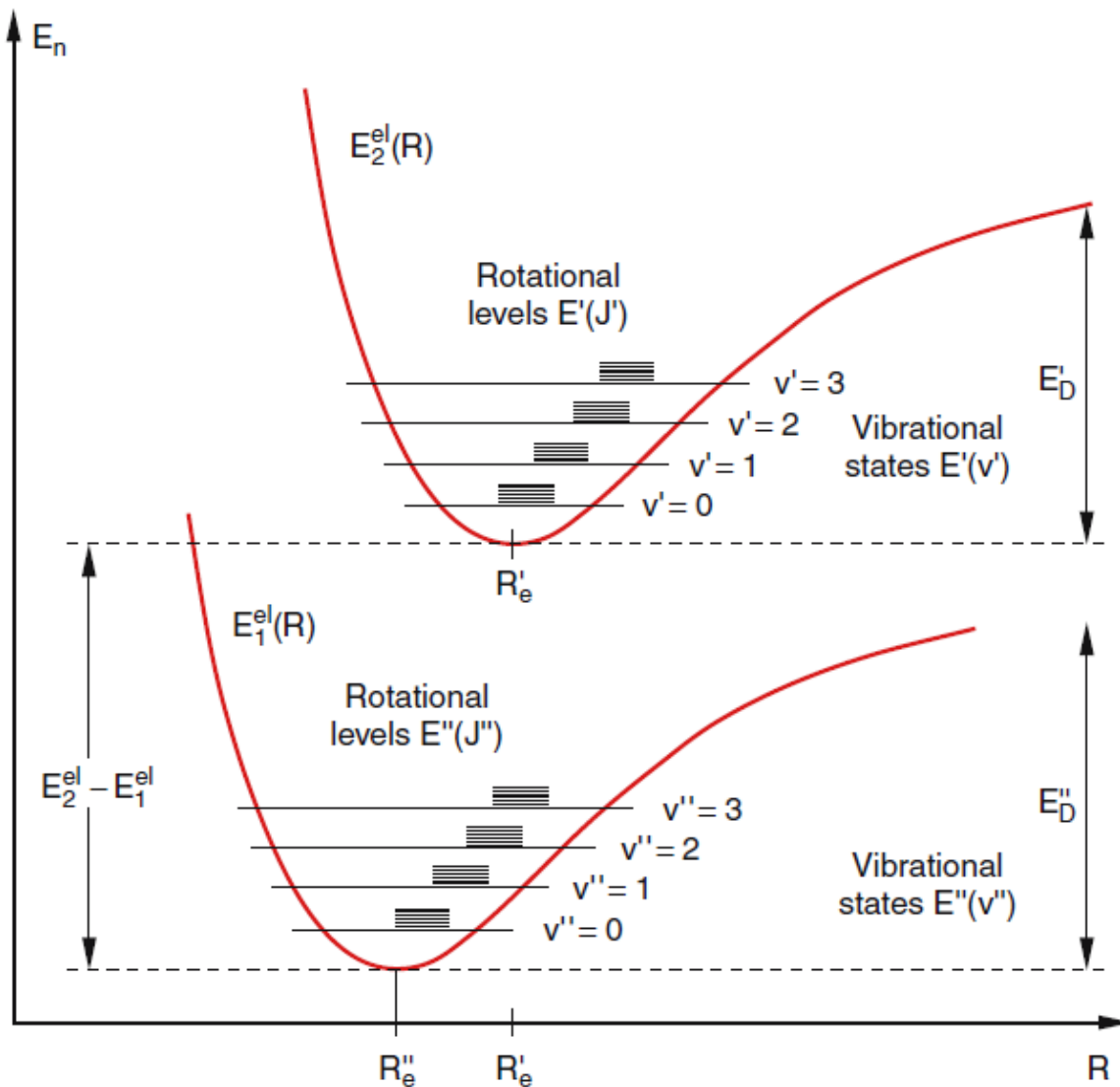
Ω 称为总角动量量子数。



§ 5.3 双原子分子的能级和光谱—电子振动转动光谱



$$2S+1 \Lambda_{\Lambda+\Sigma}$$



电偶极跃迁选择定则

$$\begin{cases} \Delta L = 0, \pm 1 \\ \Delta S = 0 \\ \Delta v = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \\ \Delta J = 0, \pm 1 \end{cases} \quad (\text{其中, } J = 0 \text{ 到 } J' = 0 \text{ 是禁戒的})$$

§ 5.3 双原子分子的能级和光谱—电子振动转动光谱

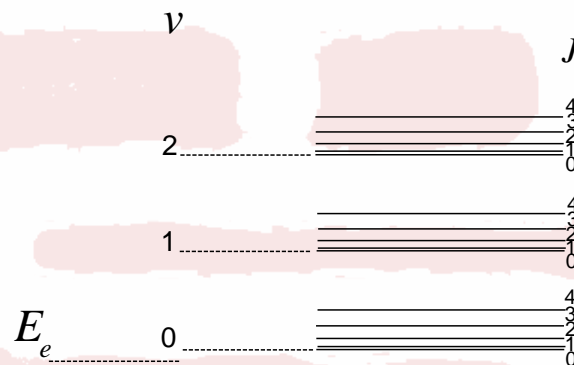
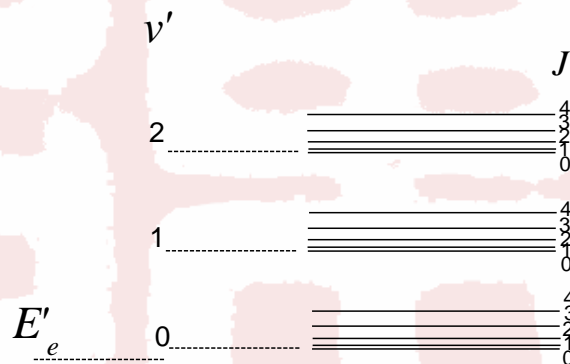


两个电子态之间的跃迁吸收或辐射的光子的波数为

$$\begin{aligned}\tilde{\nu} &= \frac{1}{hc} \left[(E'_e - E_e) + (E_{v'} - E_v) + (E_{J'} - E_J) \right] \\ &= \tilde{\nu}_e + \frac{1}{hc} \left[(E_{v'} - E_v) + (E_{J'} - E_J) \right]\end{aligned}$$

$$\tilde{\nu}_e = (E'_e - E_e) / hc$$

是两个电子能级差对应的波数。



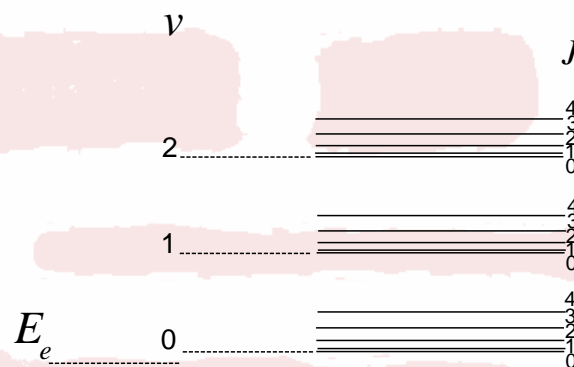
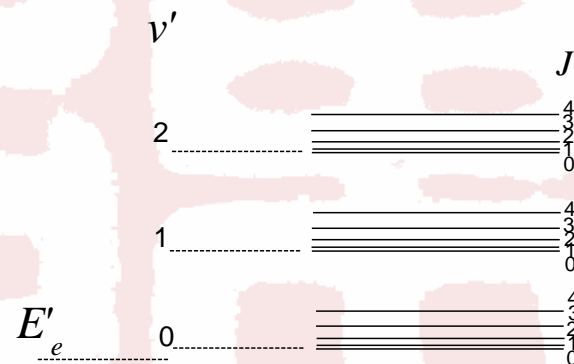
§ 5.3 双原子分子的能级和光谱—电子振动转动光谱



电子振转光谱的振动结构

$$\begin{aligned} \tilde{\nu} &= \tilde{\nu}_e + \frac{1}{hc}(E_{v'} - E_v) \\ &= \tilde{\nu}_e + \left(v' + \frac{1}{2}\right)\tilde{\nu}'_0 - \left(v' + \frac{1}{2}\right)^2 \eta' \tilde{\nu}'_0 \\ &\quad - \left(v + \frac{1}{2}\right)\tilde{\nu}_0 + \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \eta \tilde{\nu}_0 \end{aligned}$$

由于两个电子态的势能曲线可能不一样，所以对应的经典振动频率和非谐性常数可以不同。



§ 5.3 双原子分子的能级和光谱—电子振动转动光谱

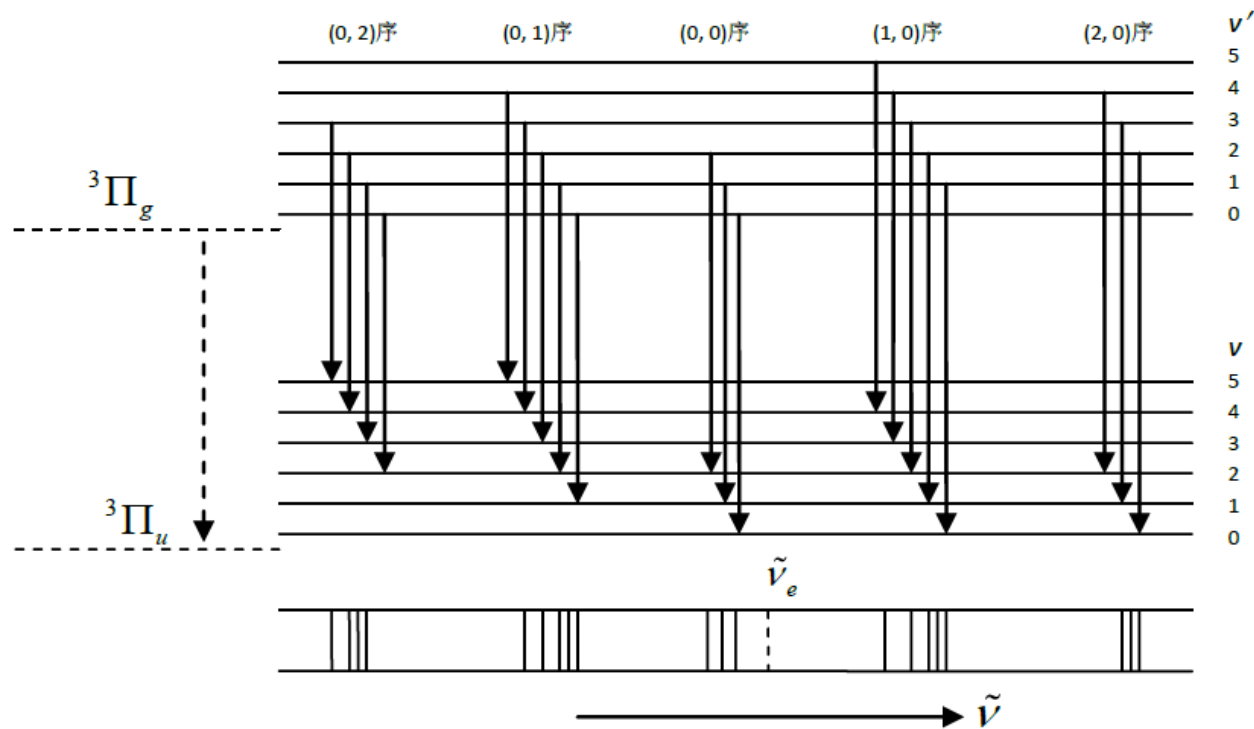


发射光谱

谱带序 $\Delta v = \text{常数}$

(0, 0) 序包括: (0,0)带, (1, 1)带和(2, 2)带等

(1, 0)序包括: (1,0)带, (2, 1)带和(3, 2)带等



C_2 分子的斯簧谱带系的振动结构

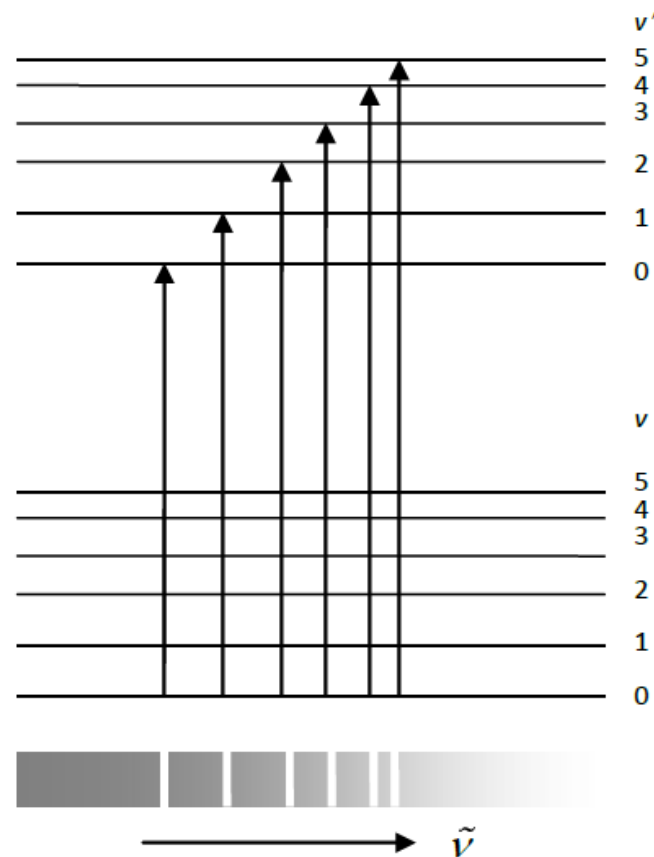
§ 5.3 双原子分子的能级和光谱—电子振动转动光谱



吸收光谱

谱线的波数

$$\begin{aligned} \tilde{\nu}(v' \leftarrow 0) &= \tilde{\nu}_e + \left(v' + \frac{1}{2}\right) \tilde{\nu}'_0 \\ &\quad - \left(v' + \frac{1}{2}\right)^2 \eta' \tilde{\nu}'_0 - \frac{1}{2} \tilde{\nu}_0 + \frac{1}{4} \eta \tilde{\nu}_0 \end{aligned}$$

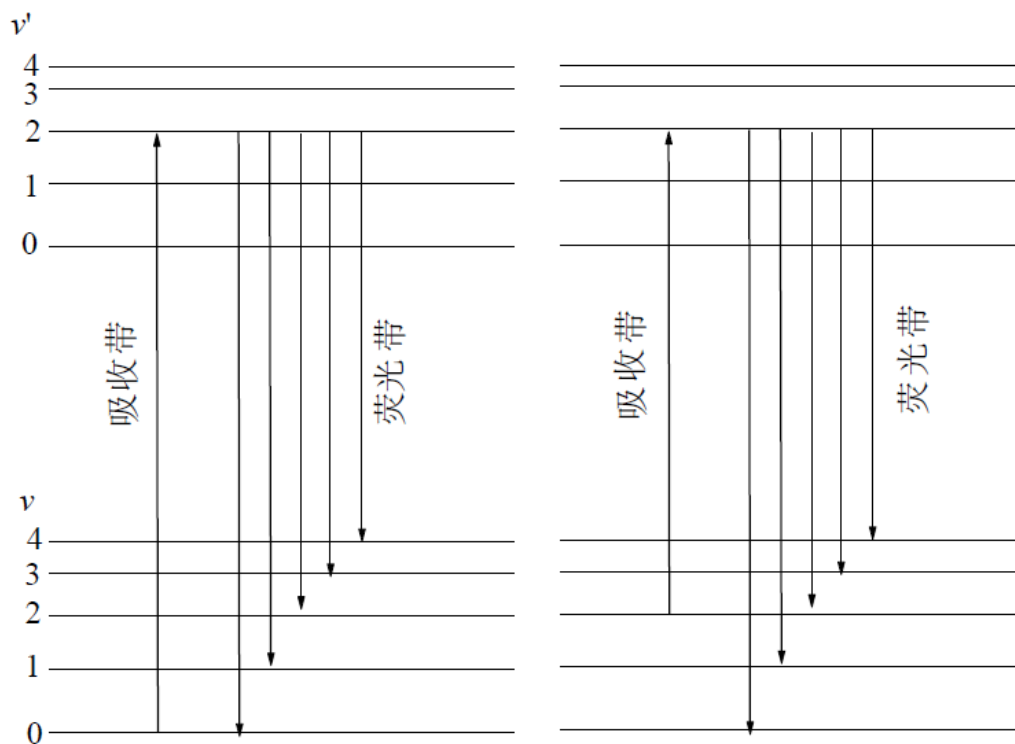


双原子分子的吸收光谱带系的振动结构

§ 5.3 双原子分子的能级和光谱—电子振动转动光谱



荧光光谱



双原子分子的斯托克斯和反斯托克斯辐射光谱带系

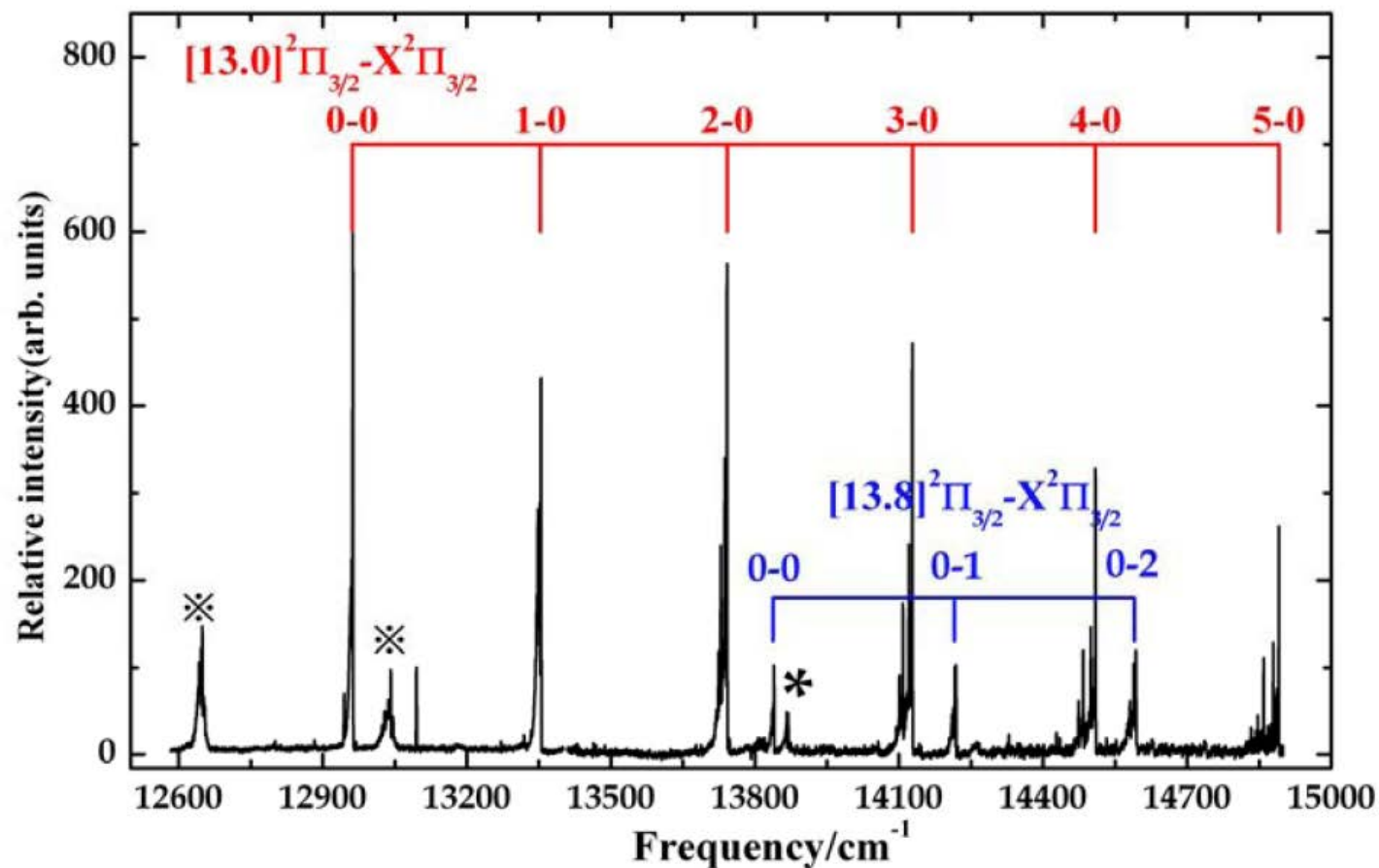
斯托克斯 (Stokes) 定则：荧光光谱的波长大于或至少等于原来入射光的波长。

反斯托克斯辐射：伴随的荧光光谱不符合斯托克斯定则。

§ 5.3 双原子分子的能级和光谱—电子振动转动光谱



· Laser-induced fluorescence (LIF) excitation spectrum of NiCl



§ 5.3 双原子分子的能级和光谱—电子振动转动光谱



电子振动光谱的转动结构

谱线波数

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

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

表示电子振动光谱的波数

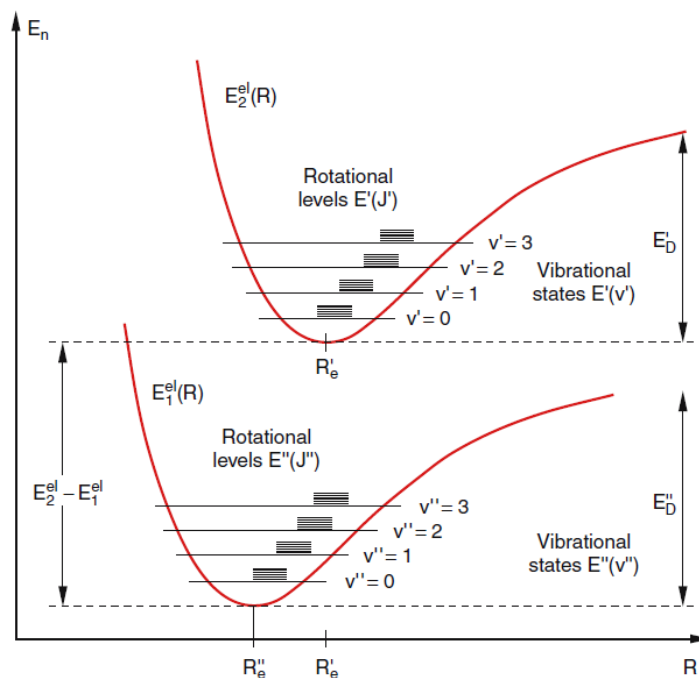
将转动能量的公式代入

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

两个电子态的势能曲线不相同，平衡距离也不相同，因此

$$B' \neq B,$$

甚至相差很远。



§ 5.3 双原子分子的能级和光谱—电子振动转动光谱



转动量子数 J 的选择定则为

$$\Delta J = 0, \pm 1, \text{ (} J=0 \text{ 到} J=0 \text{ 的跃迁除外)}$$

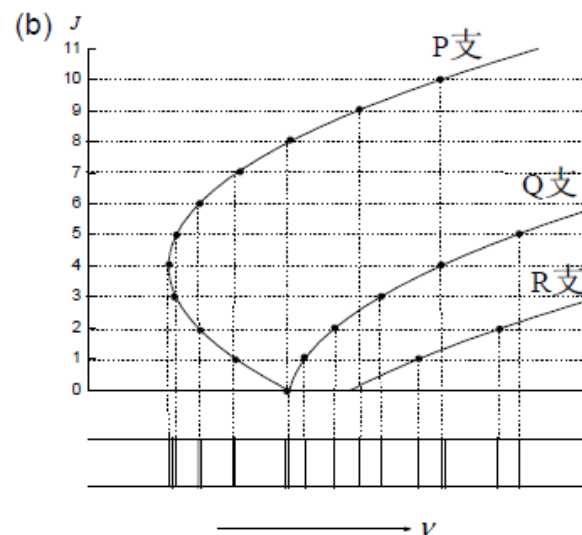
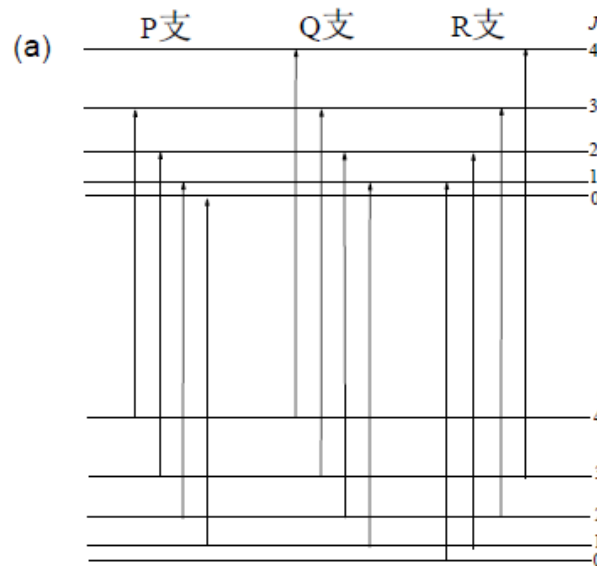
上能级减下能级

$\Delta J = -1,$	$0,$	$+1$
P 支	Q 支	R 支

R 支: $\Delta J = +1$, 即 $J' = J + 1$

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

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



§ 5.3 双原子分子的能级和光谱—电子振动转动光谱



P支: $\Delta J = -1$, 即 $J' = J - 1$

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_{ev} - (B' + B)J + (B' - B)J^2$$

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

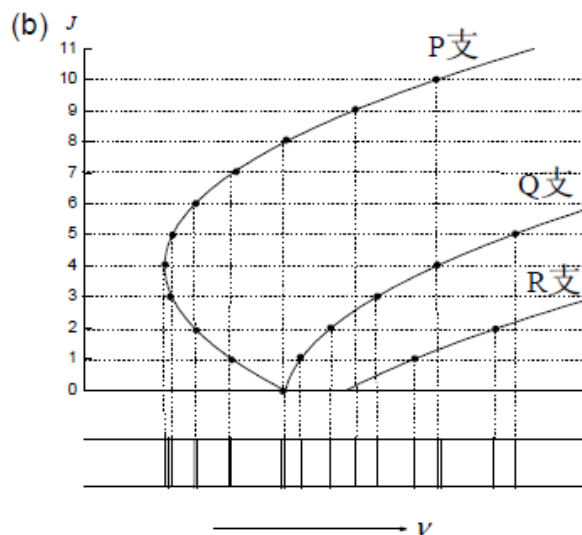
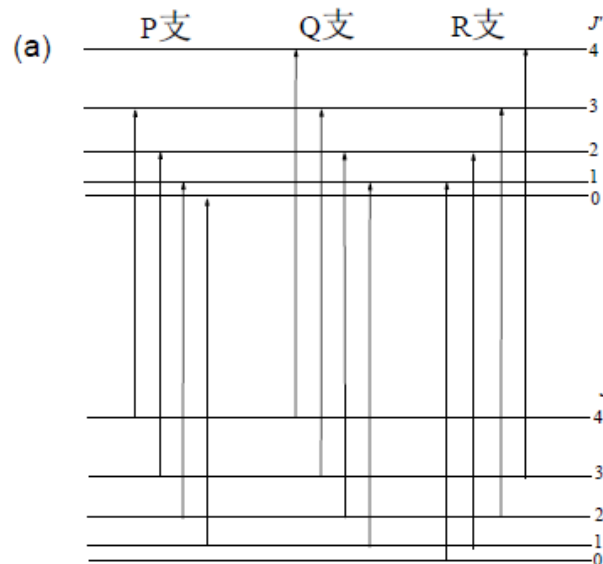
Q支: $\Delta J = 0$, 即 $J' = J$

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_{ev} + (B' - B)J + (B' - B)J^2$$

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

($J' = 0$ 到 $J = 0$ 禁戒)

电子振动转动光谱有一个例外, 假如上、下能级均为 $^1\Sigma$ 态, 选择定则为 $\Delta J = \pm 1$, 只有R支和P支, 没有Q支。



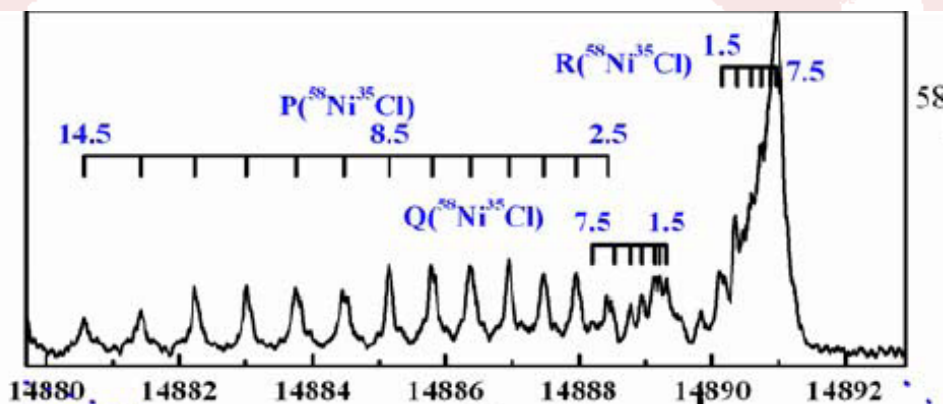
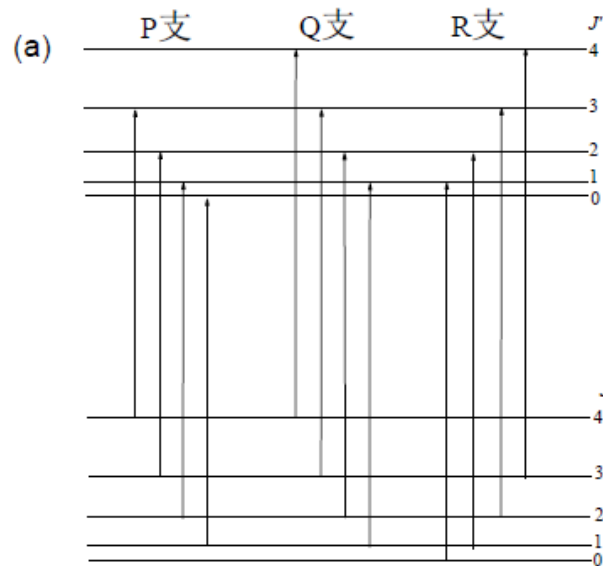
§ 5.3 双原子分子的能级和光谱—电子振动转动光谱



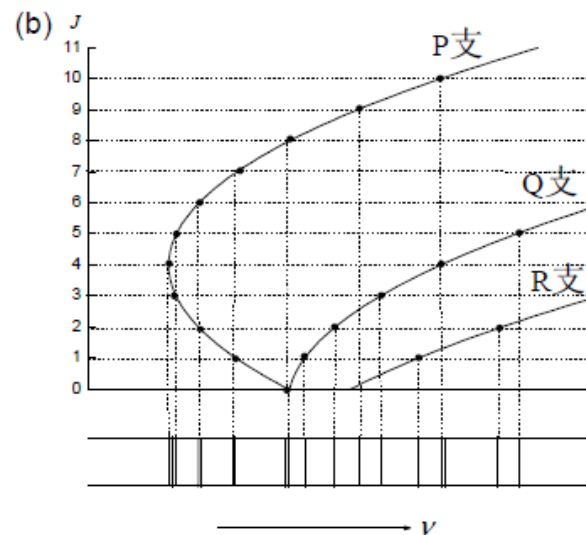
$B' < B$ 或 $B' > B$

例如 $B' > B$

$$B' - B > 0$$



$B' < B$



谱带头

$B' > B$

§ 5.4 拉曼散射



Rayleigh scattering



Raman scattering



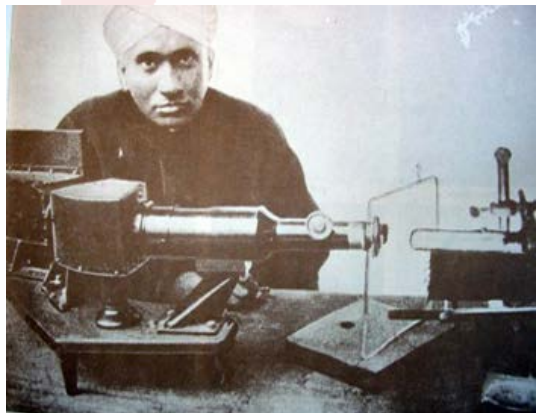
John Strutt Lord Rayleigh
(1842-1919)

$$I = I_0 \frac{8\pi^4 \alpha^2}{\lambda^4 R^2} (1 + \cos^2 \theta).$$

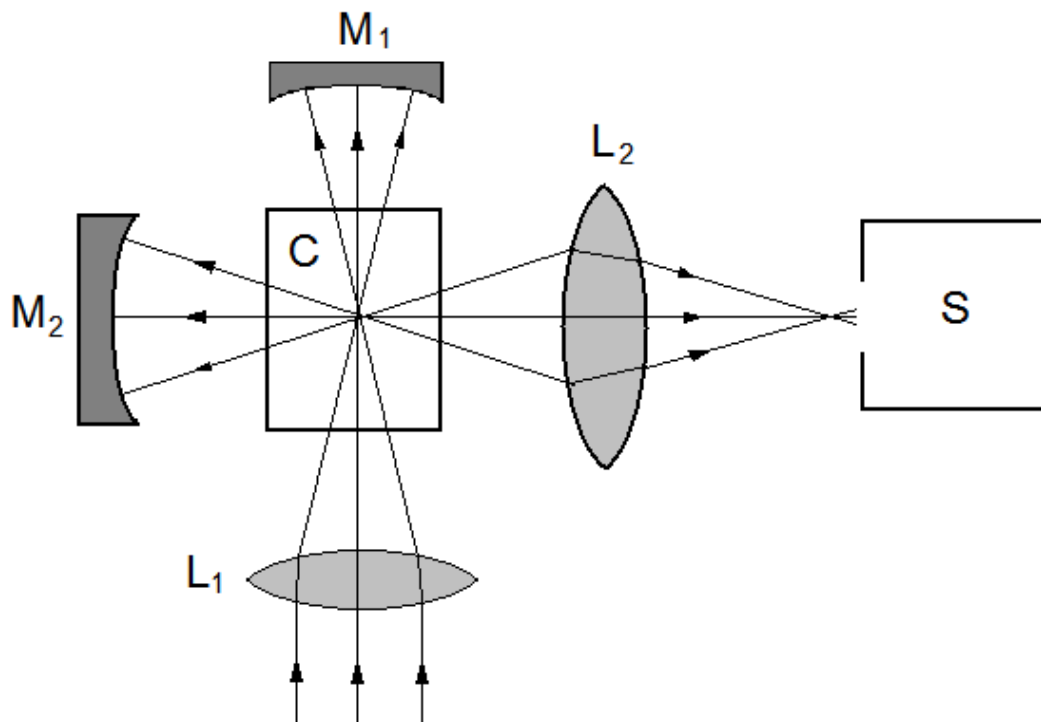


Sir Chandrasekhara Venkata Raman
(1888 –1970)

§ 5.4 拉曼散射



德国物理学家史梅克(A. Smekal)于1923年首先从理论上预言了这一现象，印度物理学家拉曼(C.V. Raman) 在1928年从实验上观察到了这种波长改变的非弹性散射，



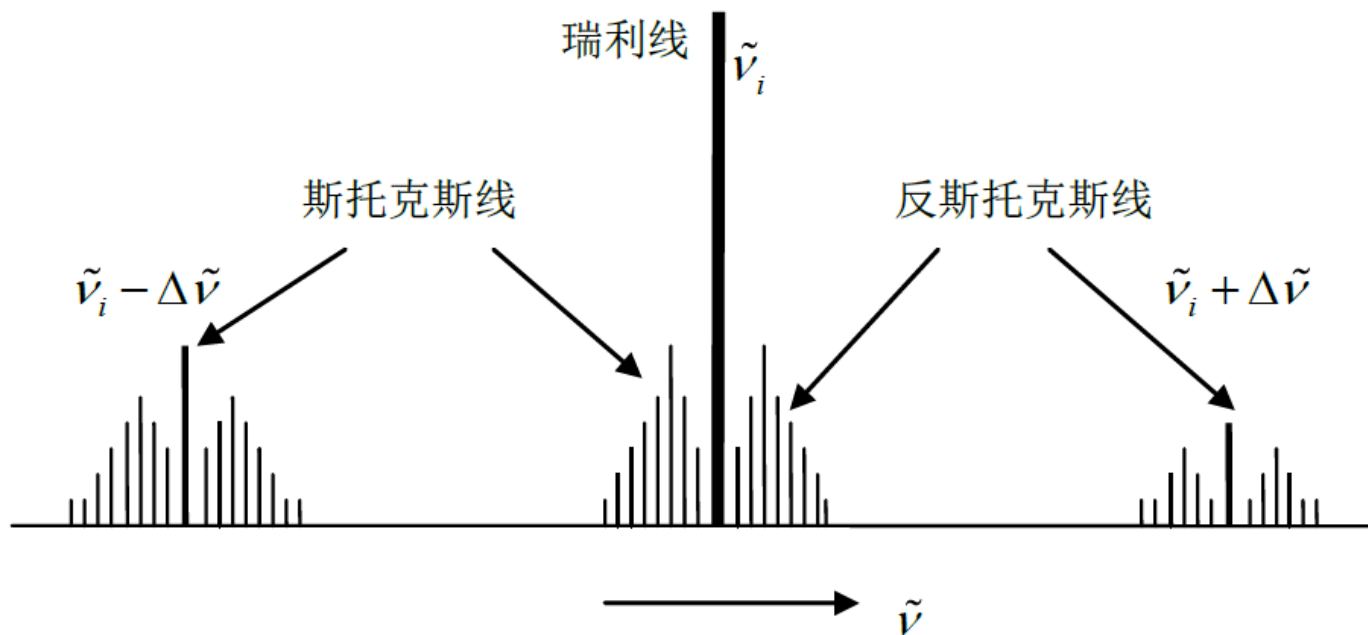
§ 5.4 拉曼散射—实验现象



(1) 大Raman位移的散射：波数差为 2888.1 cm^{-1} ，与HCl分子的红外 $1\leftarrow 0$ 吸收带的基频波数相同 (振动相关)

(2) 小Raman位移的散射：波数差是 $4B$ (转动相关)

§ 5.4 拉曼散射—实验现象



入射光为单色光，波数为 $\tilde{\nu}_i$

散射光：(1) 瑞利散射线 $\tilde{\nu}_i$

(2) 斯托克斯线（又称为红伴线） $\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_i - \Delta\tilde{\nu}$

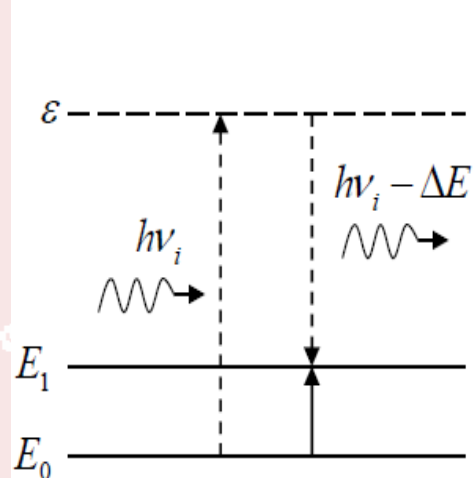
(3) 反斯托克斯线（又称为紫伴线） $\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_i + \Delta\tilde{\nu}$

$\Delta\tilde{\nu}$ 称为拉曼位移

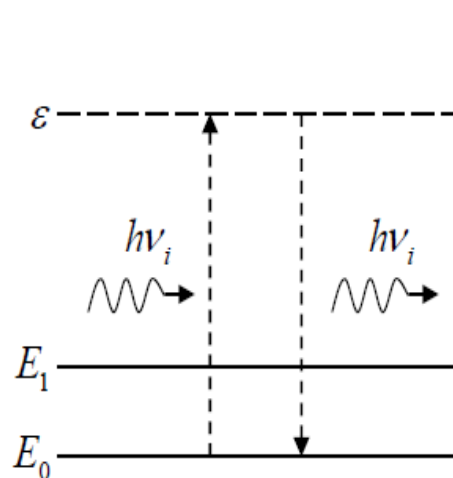
§ 5.4 拉曼散射—量子力学图像



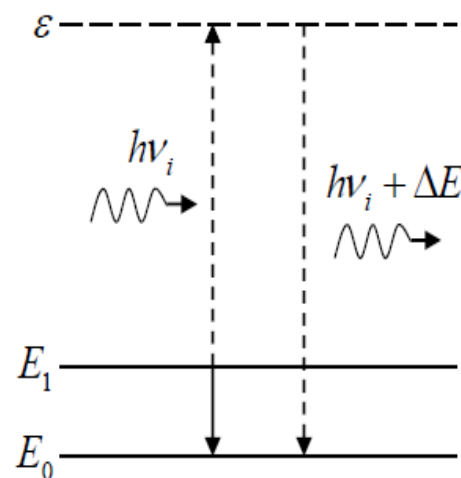
光子的散射是一个两步过程 (量子力学的高阶效应)



斯托克斯线



瑞利线



反斯托克斯线



§ 5.4 拉曼散射—转动拉曼

选择定则

$$\left. \begin{array}{l} \text{第一步 } \Delta J = \pm 1 \\ \text{第二步 } \Delta J = \pm 1 \end{array} \right\} \Delta J = 0, \pm 2$$

$\Delta J = 0$ 对应的就是中心最强的瑞利散射线

$\Delta J = +2$ 斯托克斯线 $J+2 \leftarrow J$

Raman位移

$$\Delta \tilde{\nu}_J = BJ(J+1) - B(J+2)(J+3) = -4B \left(\frac{3}{2} + J \right)$$

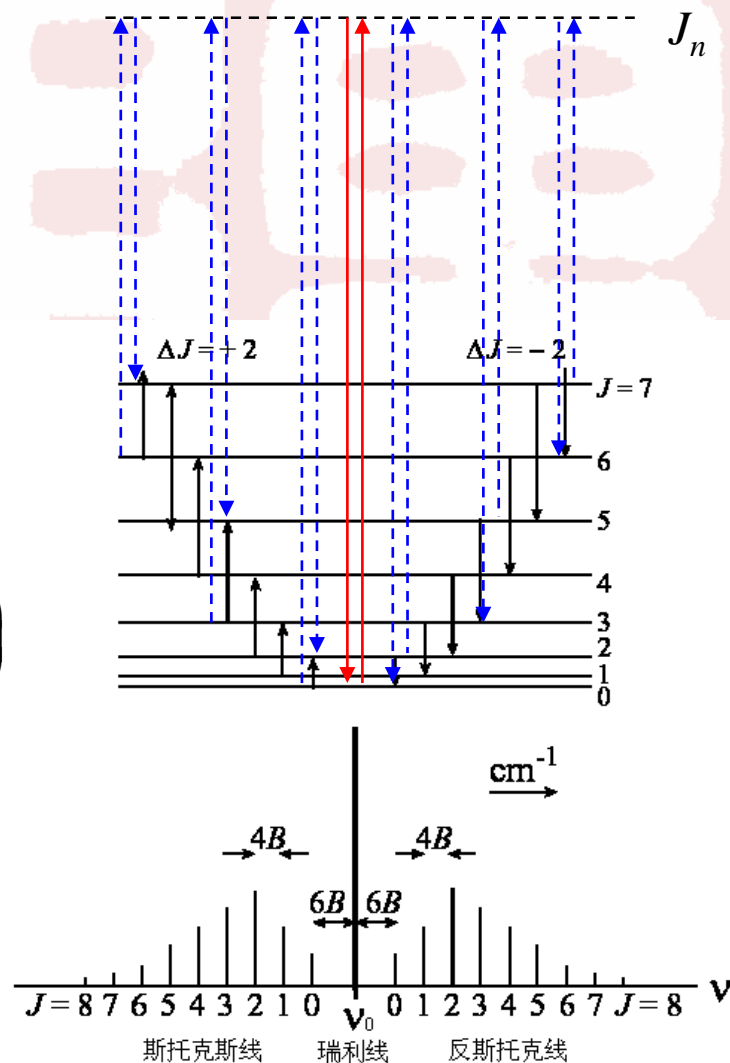
$$J = 0, 1, 2, \dots$$

$\Delta J = -2$ 反斯托克斯线 $J+2 \rightarrow J$

Raman位移

$$\Delta \tilde{\nu}_J = B(J+2)(J+3) - BJ(J+1) = 4B \left(\frac{3}{2} + J \right)$$

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



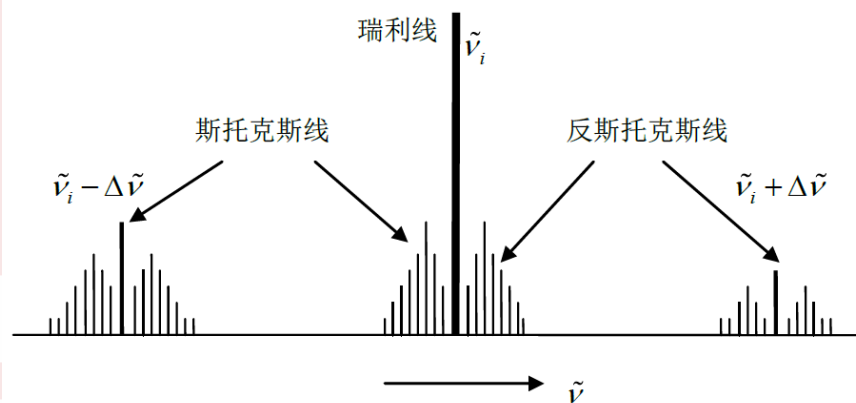
拉曼散射中的转动跃迁和纯转动拉曼光谱

§ 5.4 拉曼散射—振动拉曼



选择定则

在非谐振模型下，振动跃迁的选择定则没有限制。



Rayleigh散射

273.7 nm

HCl散射



在室温下 $1 \leftarrow 0$ 的振动斯托克斯谱带最强

如HCl分子的273.7 nm谱带的带心的拉曼位移约为 2888.1 cm^{-1} (振动的基频)

§ 5.4 拉曼散射—振动拉曼



振动拉曼的转动结构

选择定则： $\Delta J = 0, \pm 2$

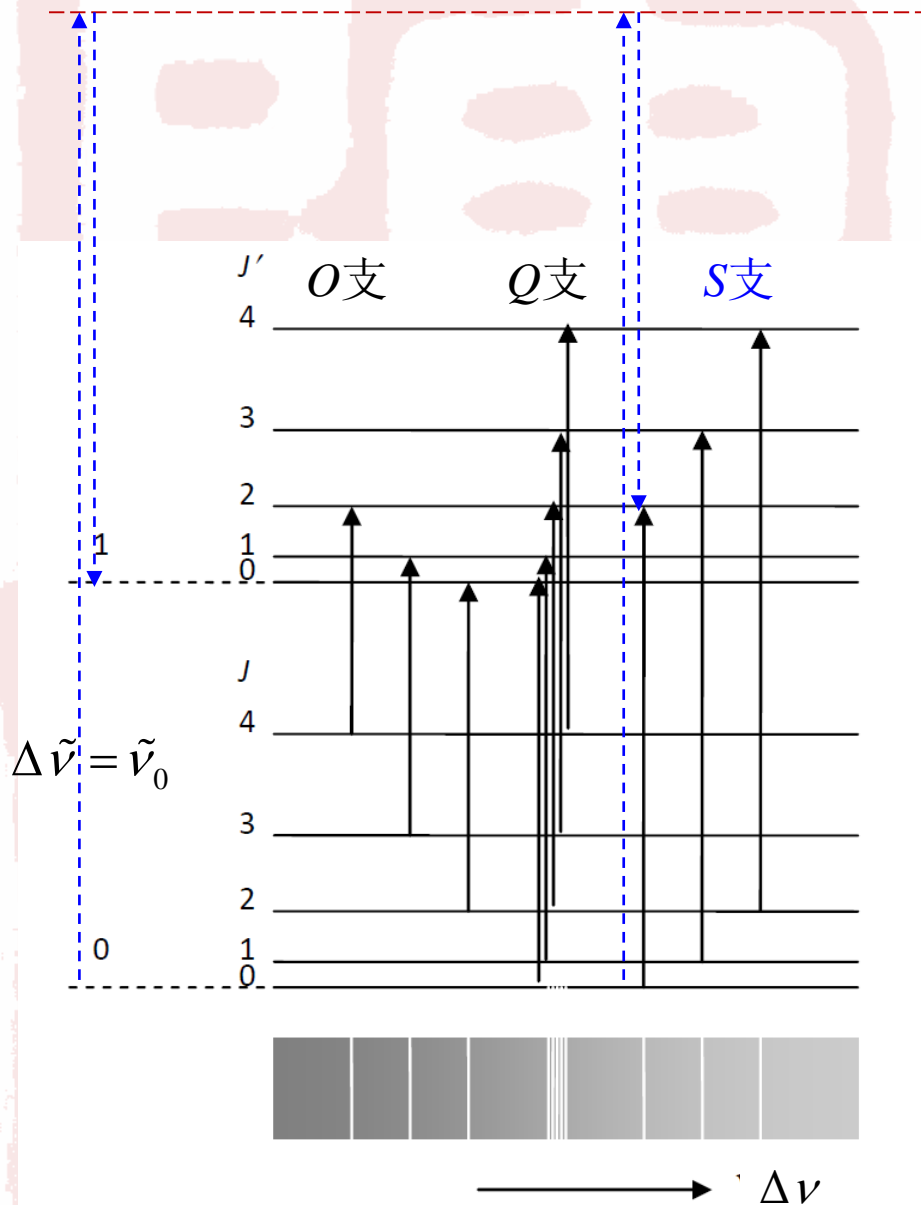
上能级减下能级

$\Delta J =$	-2,	-1	0,	+1	+2
	O支	P支	Q支	R支	S支

S支: $\Delta J = +2$, 即 $J+2 \leftarrow J$

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

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





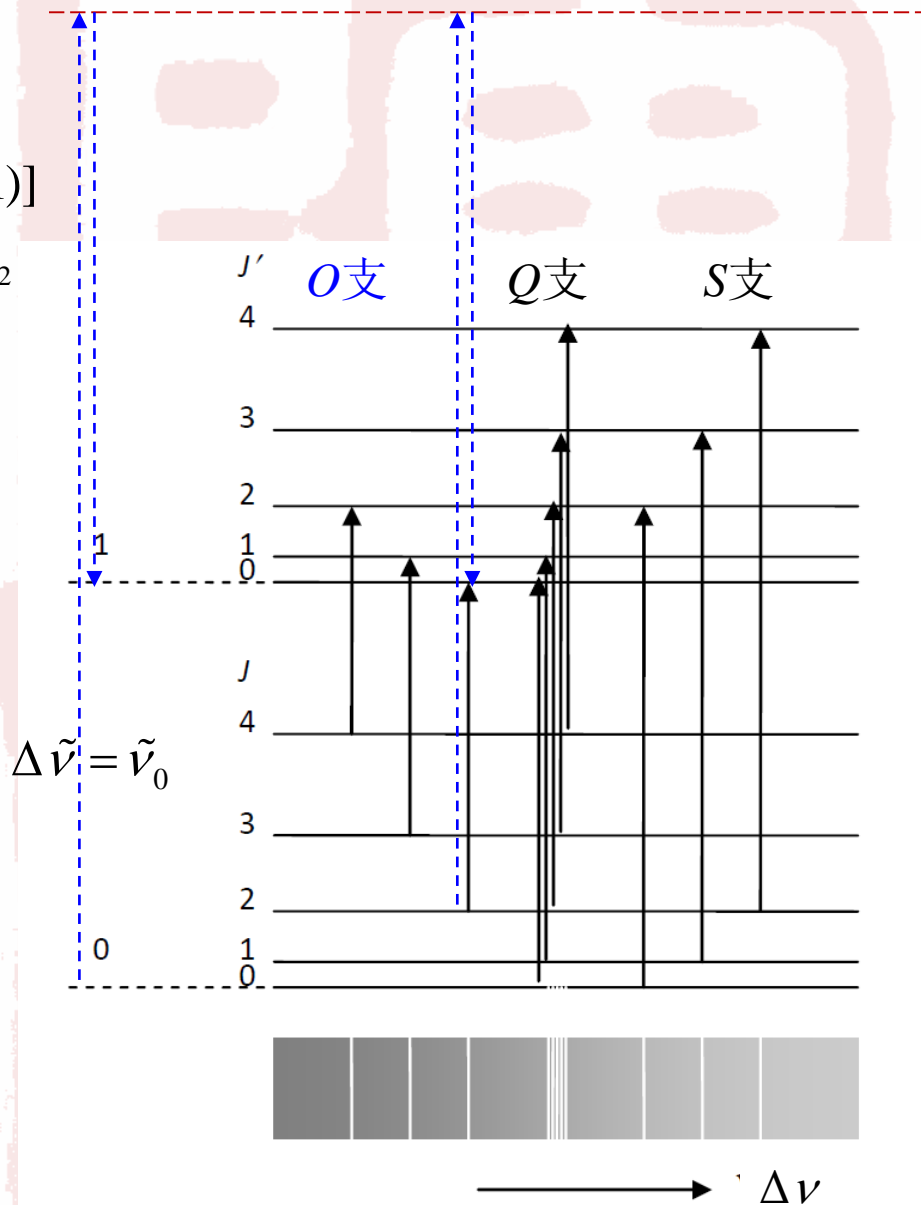
§ 5.4 拉曼散射—振动拉曼

O支: $\Delta J = -2$, 即 $J-2 \leftarrow J$

$$\tilde{\nu}_o = \tilde{\nu}_i - [\tilde{\nu}_0 + B'(J-2)(J-1) - BJ(J+1)]$$

$$= \tilde{\nu}_i - \tilde{\nu}_0 - 2B' + (3B' + B)J - (B' - B)J^2$$

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



§ 5.4 拉曼散射—振动拉曼

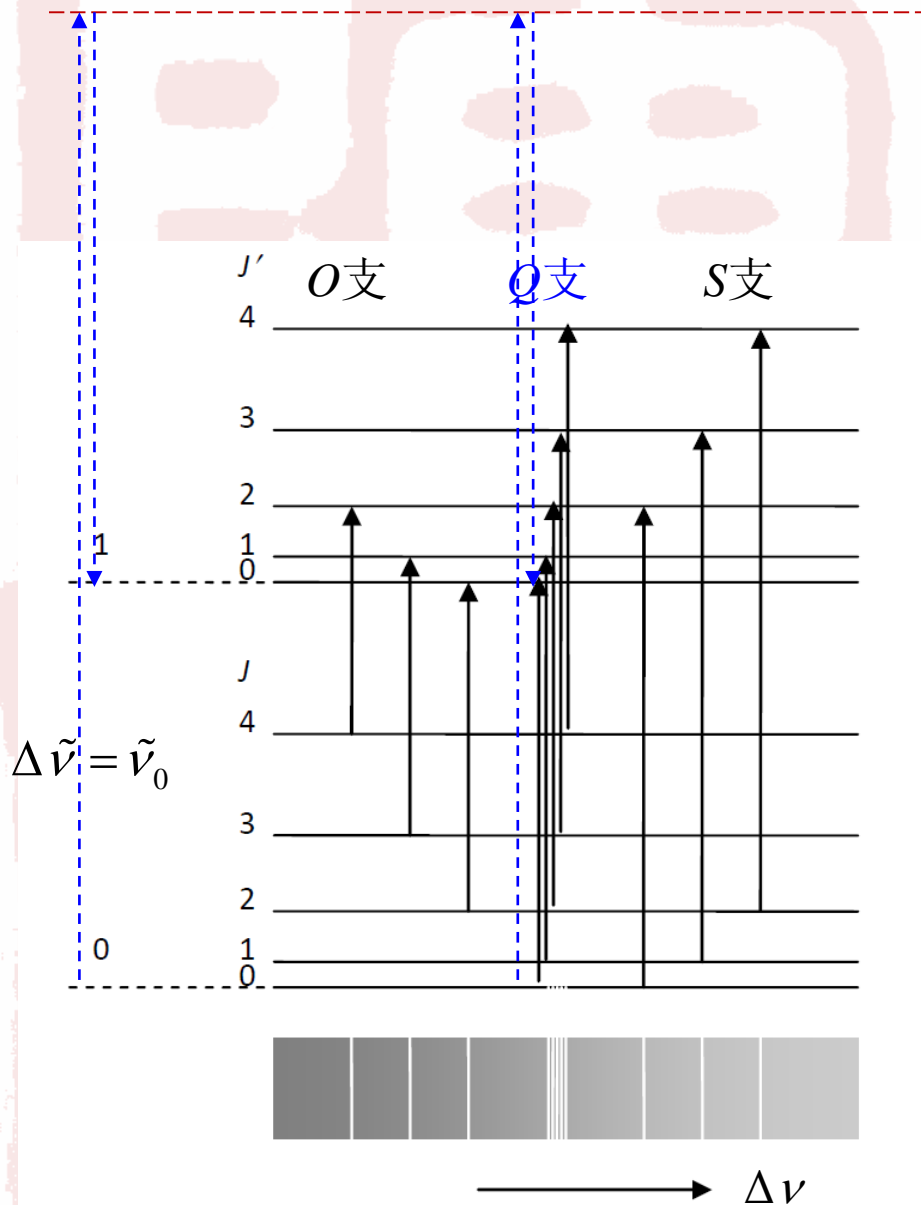


Q支: $\Delta J = 0$, 即 $J \leftarrow J$

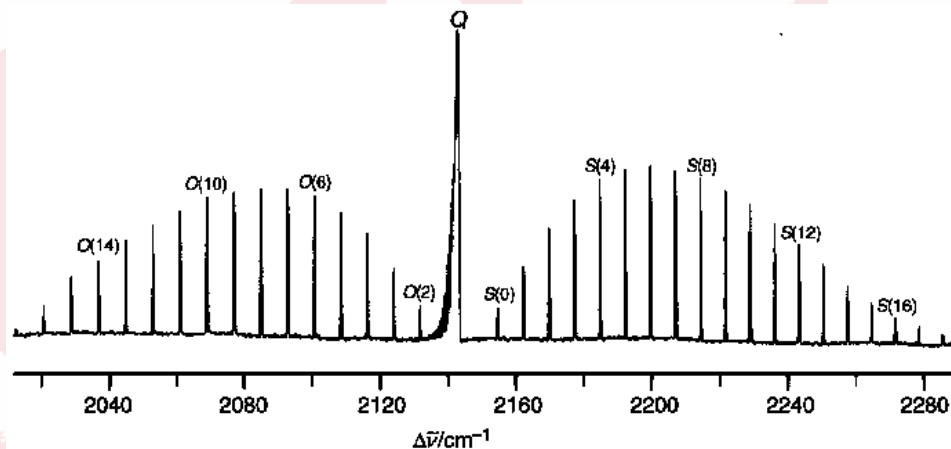
$$\tilde{\nu}_o = \tilde{\nu}_i - [\tilde{\nu}_0 + B'J(J+1) - BJ(J+1)]$$

$$= \tilde{\nu}_i - \tilde{\nu}_0 - (B' - B)J - (B' - B)J^2$$

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



§ 5.4 拉曼散射—振动拉曼



CO分子 $1 \leftarrow 0$ 振动拉曼斯托克斯谱带

Surface-enhanced Raman spectroscopy

