

§ 4.2 分子光谱-双原子分子电子振转光谱-振动结构



电子谱带中振动结构不象转动结构那样复杂，没有矢量耦合问题。

电子谱带中振动结构的强度分布：

吸收谱($v' \leftarrow 0$)有三种情况：

(1) $0 \leftarrow 0$ 带最强，随着 v' 的增大，谱带强度迅速减弱；例如 O_2 的 $E^3\Sigma_u^-$

(2) 谱带强度存在极大值。例如： CO 的 $A^1\Pi$ 和 H_2 的 $B^1\Sigma_u^+$, $C^1\Pi_u$, N_2 的 $b^1\Pi_u$ 。

(3) 谱带强度逐渐增强，紫端越来越密，形成连续区。

发射谱常有两个极大。

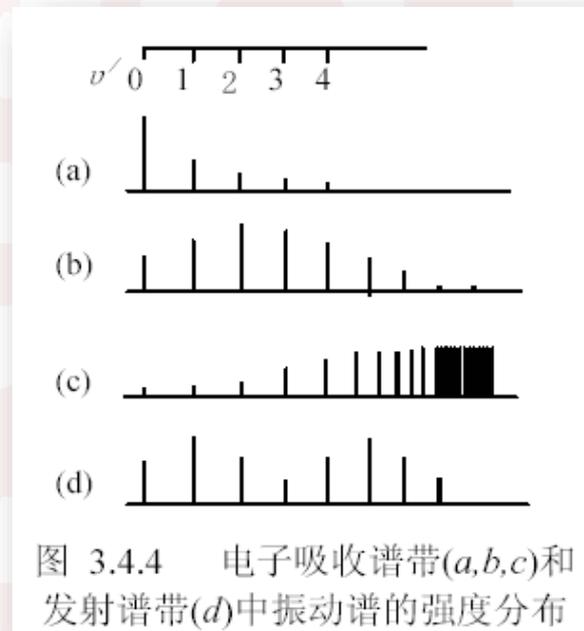
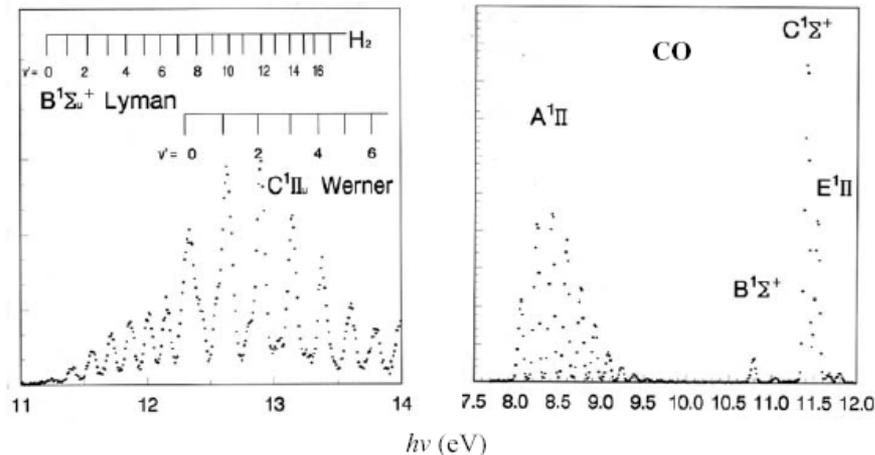


图 3.4.4 电子吸收谱带(a,b,c)和发射谱带(d)中振动谱的强度分布

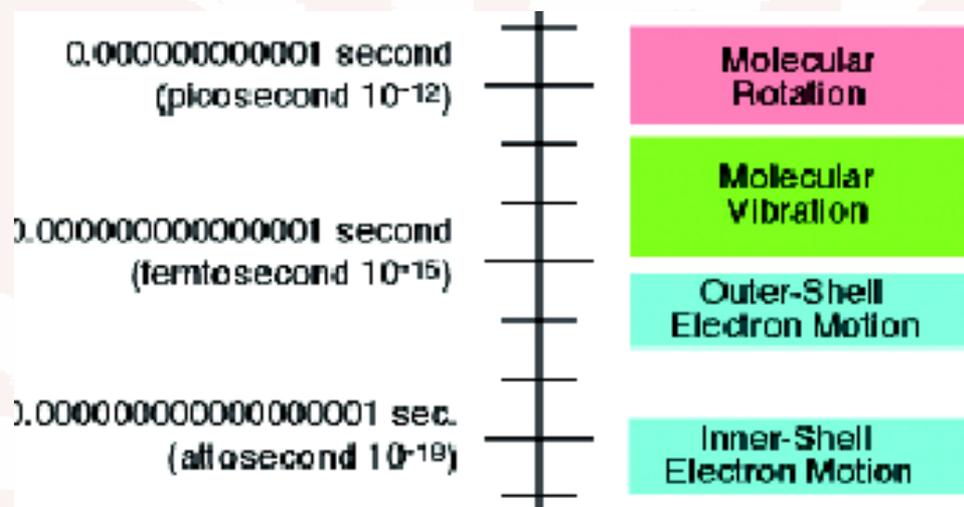


§ 4.2 分子光谱-夫兰克-康登 (Franck-Condon) 原理



Adv.At.Mol.Phys.

电子谱带的振动结构的强度分布可用夫兰克-康登 (Franck-Condon) 原理加以解释。



夫兰克-康登的**经典表述**为：

电子跃迁时间比核振动快得多，因此在电子跃迁前后核间距离和核的速度几乎不变。

核间距离不变意味着：势能曲线不同的电子态之间的跃迁，竖直跃迁概率最大。

§ 4.2 分子光谱-夫兰克-康登 (Franck-Condon) 原理

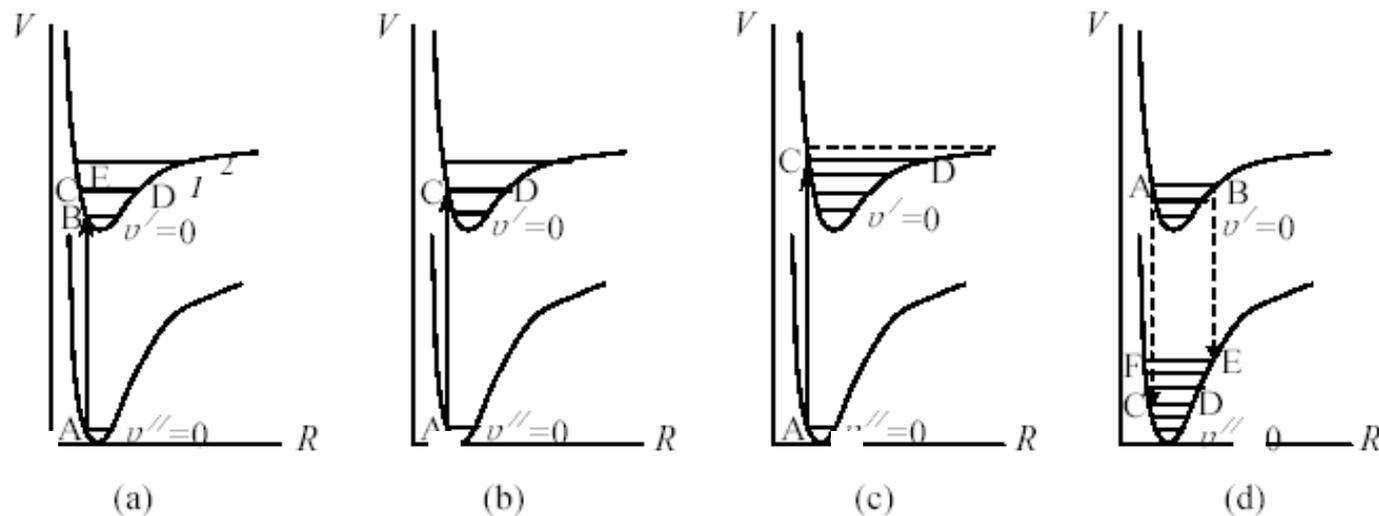
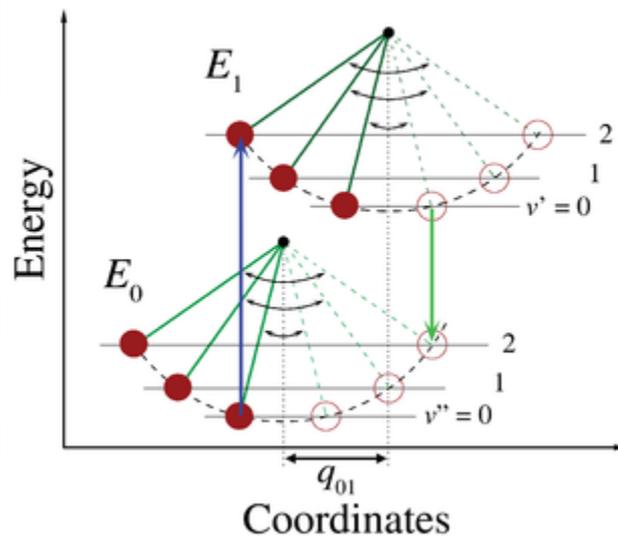


图 3.4.5 电子谱带中振动谱强度分布的势能曲线解释

振子处于振动回转点(如图上势能曲线上的 $v'=1$ 的 C, D 点)的速度为零, 时间最长, C, D 之间有一定动能, 则通过得快些。

核的速度不变意味电子跃迁发生在两条势能曲线的回转点之间(速度不变, 均为0)的概率最大。



§ 4.2 分子光谱-夫兰克-康登 (Franck-Condon) 原理

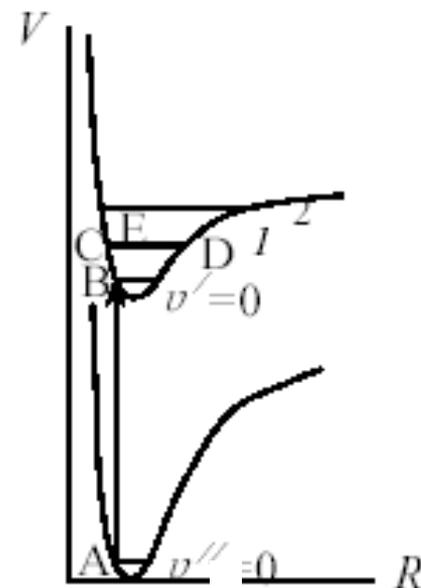


(a)上下电子态的平衡核间距 R_e 近似相等。

室温下分子处在振动 $v = 0$ 基态上，按夫兰克-康登原理，从回转点A点垂直向上跃迁到 $v' = 0$ 的回转点B点核间距离不变，核运动速度均是很小，也未变，跃迁概率最大， $0 \leftarrow 0$ 谱带强度最大。

从A点到较高振动能级 $v' = 1$ 上的跃迁也是可能，但竖直向上到E点虽然 R_e 相同，动能却增大，到CD点虽动能相同，均为0，但 R 又不同，因而不符合夫兰克-康登原理，跃迁概率小。

振动能级越高，偏离FC越多，谱线强度越弱。



(a)



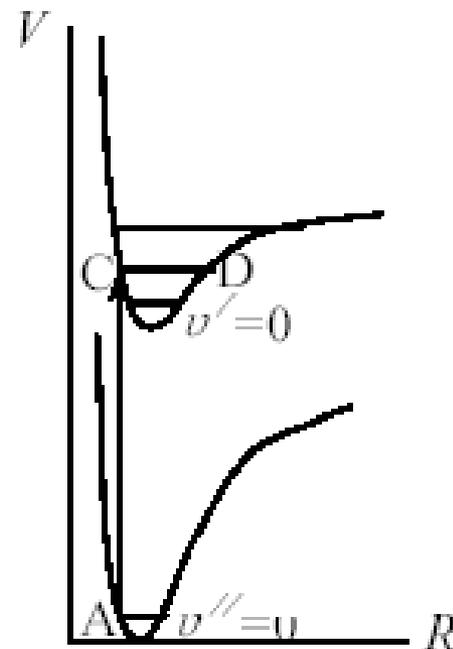
§ 4.2 分子光谱-夫兰克-康登 (Franck-Condon) 原理



(b) 上电子态的平衡核间距 R_e 比下电子态的大。

由A点到垂直跃迁到达的是 $v'_c (=1) \neq 0$ 的振动态的回转点C，此时的跃迁概率最大，即 $v'_c \leftarrow 0$ 谱带最强。

v' 较大或较小的谱带强度都减小。



(b)

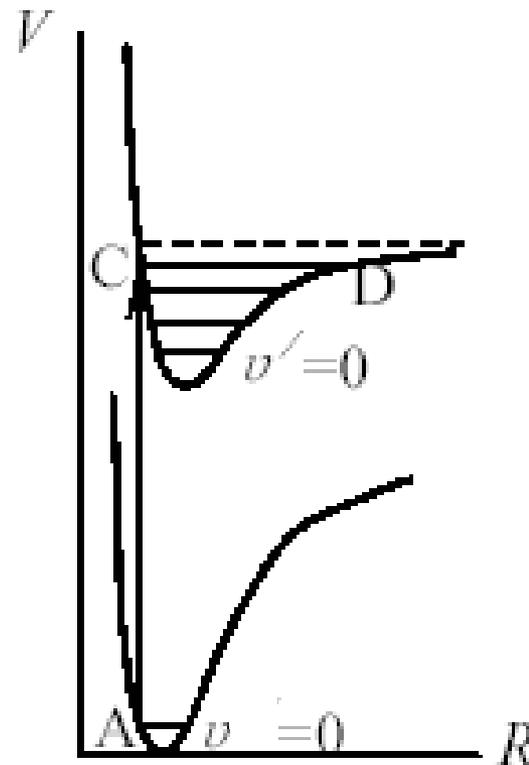


§ 4.2 分子光谱-夫兰克-康登 (Franck-Condon) 原理



(c) 上电子态的 R_e 与下电子态偏离较远。

从A到C的垂直跃迁对应的 v' 值很大，甚至到连续区，谱带 $v'_C \leftarrow 0$ 最强，比 v'_C 小的振动能级很多，比 v'_C 大的振动能级相距很小，强度相差不多。



(c)



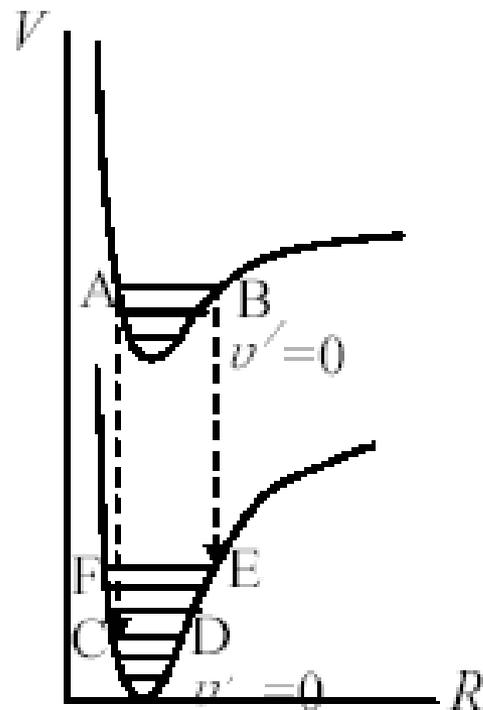
§ 4.2 分子光谱-夫兰克-康登 (Franck-Condon) 原理



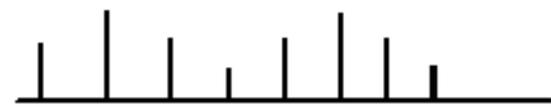
(d)发射谱情况。

上电子态 ν' 的回转点为 A, B ，由夫兰克-康登原理，从 A, B 处垂直向下跃迁的概率大，因此末态相应于 CD 和 EF 回转点的振动能级的跃迁强度最大。

比 CD 低的 ν (即 ν 更小)的跃迁强度比到 CD 的小，在 CD 与 EF 间的跃迁强度有一极小值，大于 EF 只能是斜跃迁，强度又比 EF 的小，即有两个极大。



(d)



量子力学描述

跃迁的电偶极矩阵元

$$\mathbf{D}_{fi} = \langle \Psi_f | \mathbf{D} | \Psi_i \rangle$$

$$\mathbf{D} = e \left(\sum_i Z_i \mathbf{R}_i - \sum_j \mathbf{r}_j \right) = \hat{\mathbf{D}}_N + \hat{\mathbf{D}}_e$$

由玻恩-奥本海默近似，忽略转动时，分子总波函数 Ψ 为电子与振动波函数乘积 $\Psi = \psi_e \psi_v$ 。

$$\mathbf{D}_{fi} = \iint \psi_e'^* \psi_v'^* (\hat{\mathbf{D}}_e + \hat{\mathbf{D}}_N) \psi_e \psi_v d\tau_e dR$$

§ 4.2 分子光谱-夫兰克-康登 (Franck-Condon) 原理



ψ_v 和 \mathbf{D}_N 均是 R 的函数，与电子坐标无关，可以从对电子坐标的积分中拿出。

$$\begin{aligned}\mathbf{D}_{fi} &= \iint \psi_e'^* \psi_v'^* (\hat{\mathbf{D}}_e + \hat{\mathbf{D}}_N) \psi_e \psi_v d\tau_e dR \\ &= \int \psi_v'^* \left[\int \psi_e'^* \hat{\mathbf{D}}_e \psi_e d\tau_e \right] \psi_v dR + \int \psi_v'^* \hat{\mathbf{D}}_N \psi_v dR \int \psi_e'^* \psi_e d\tau_e\end{aligned}$$

由电子态的正交性，上式第二项为零。

电子跃迁矩阵元计为

$$\mathbf{D}_e \equiv \int \psi_e'^* \hat{\mathbf{D}}_e \psi_e d\tau_e$$

则

$$\mathbf{D}_{fi} = \int \psi_v'^* \mathbf{D}_e \psi_v dR$$

§ 4.2 分子光谱-夫兰克-康登 (Franck-Condon) 原理



设 $\mathbf{D}_e \equiv \int \psi_e'^* \hat{\mathbf{D}}_e \psi_e d\tau_e$ 随 R 的变化较缓, 用平均值取代并提出

$$\mathbf{D}_{fi} = \bar{\mathbf{D}}_e \int \psi_v'^* \psi_v dR$$

电偶极跃迁速率正比于电偶极矩阵元的模平方

其中重叠积分因子:

$$q_{v'v} = \left| \int \psi_v'^* \psi_v dR \right|^2$$

称为夫兰克-康登因子。谱线的强度就取决于该因子的大小。

§ 4.2 分子光谱-夫兰克-康登 (Franck-Condon) 原理



FC因子表示两个振动波函数的重叠程度

(a) 上下电子态势能曲线有相同 R_e

$v'=0$ 和 $v=0$ 的振动波函数重叠最好，重叠积分值最大，(0,0)带最强。随 v' 增加，波函数节点增多，重叠积分变小，谱带越来越弱。

(b) 上下电子态的 R_e 有一定的位移。

$v'=0$ 和 $v=0$ 的波函数重叠较少， $v'=2, v=0$ 的波函数重叠最多，因而(2,0)带最强， v' 较大和较小的重叠均少。

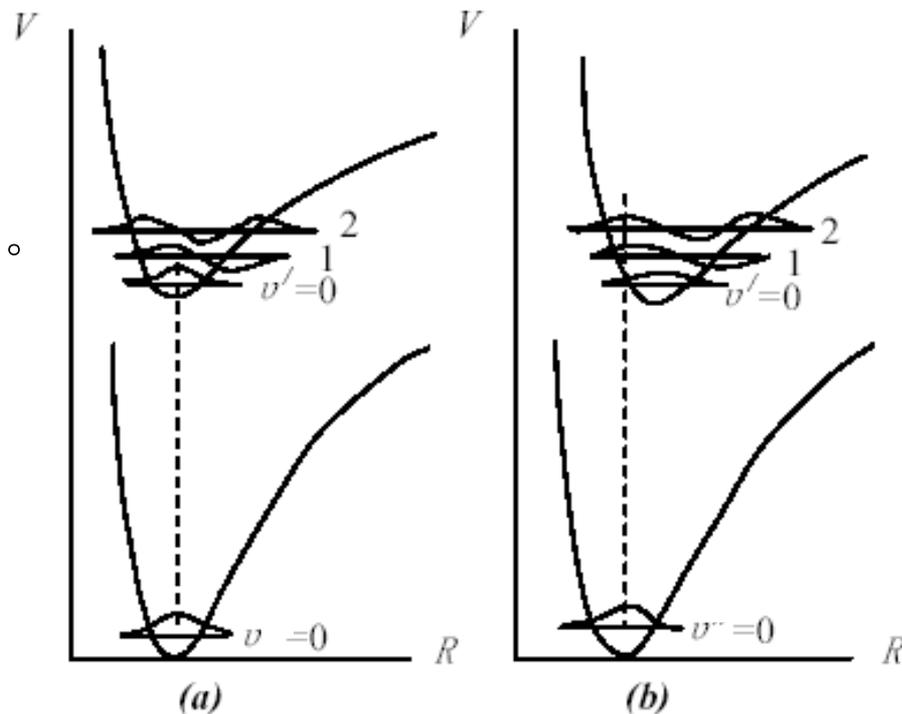


图 3.4.6 振动谱强度分布的量子力学解释



Bound-free radiative transitions

$$d\sigma_{ba} = C \frac{1}{\omega_{ba}} \left| \left\langle \psi_b \left| e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \hat{\boldsymbol{\epsilon}} \cdot \nabla \right| \psi_a \right\rangle \right|^2 \rho_b d\Omega$$

ρ_b 连续态的态密度

跃迁矩阵元:

$$M_{ba} = \left\langle \psi_b \left| e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \hat{\boldsymbol{\epsilon}} \cdot \nabla \right| \psi_a \right\rangle$$

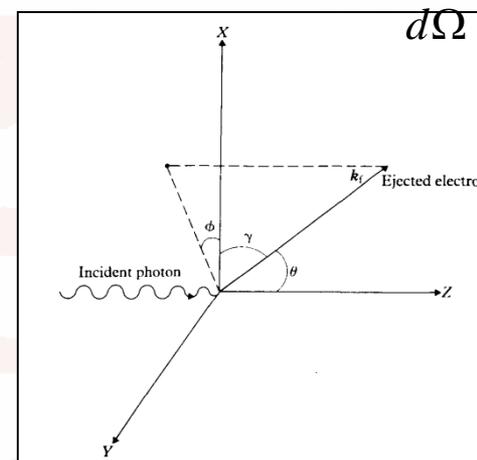
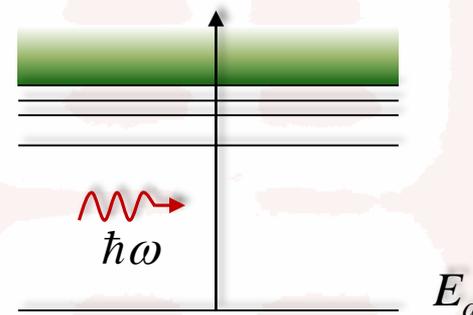
$$\equiv \int \underbrace{\psi_b^*(\mathbf{r})}_{\text{continuum wave function}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \hat{\boldsymbol{\epsilon}} \cdot \nabla \underbrace{\psi_a(\mathbf{r})}_{\text{bound wave function}} d\mathbf{r}$$

continuum wave function

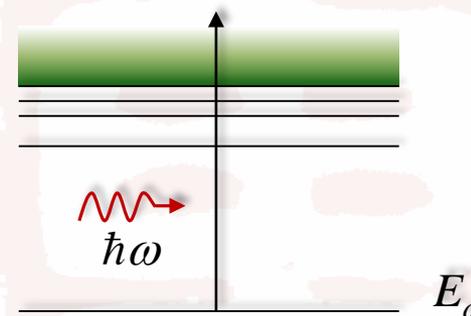
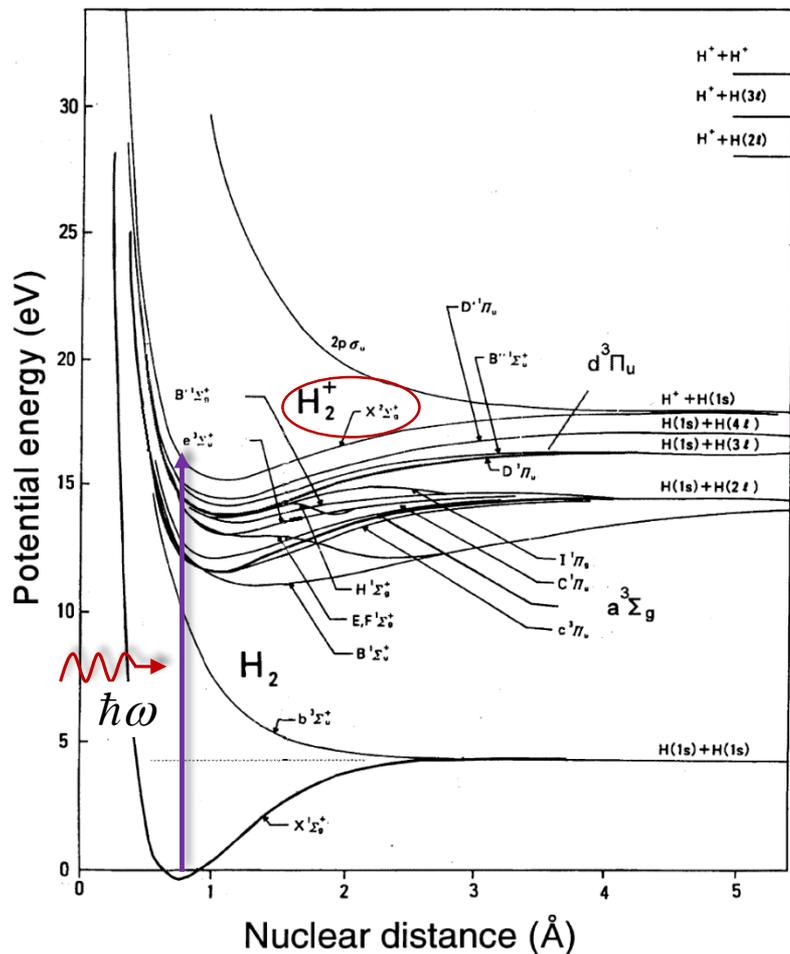
bound wave function

多极分解

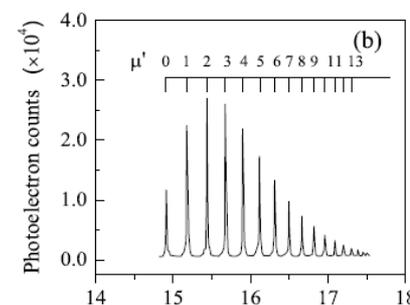
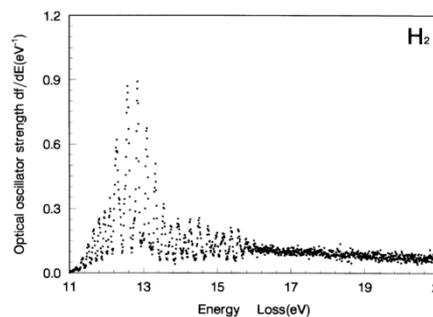
$$e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = 1 + i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} + \frac{1}{2} (i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})^2 + \dots$$



§ 4.2 分子光谱-光电离



光电离



电离能 $I.P. = h\nu - E_e$

§ 4.2 分子光谱-光电离-垂直电离势



Franck-Condon原理

$$D_{fi} = \bar{D}_e \int \psi_v'^* \psi_v dR$$

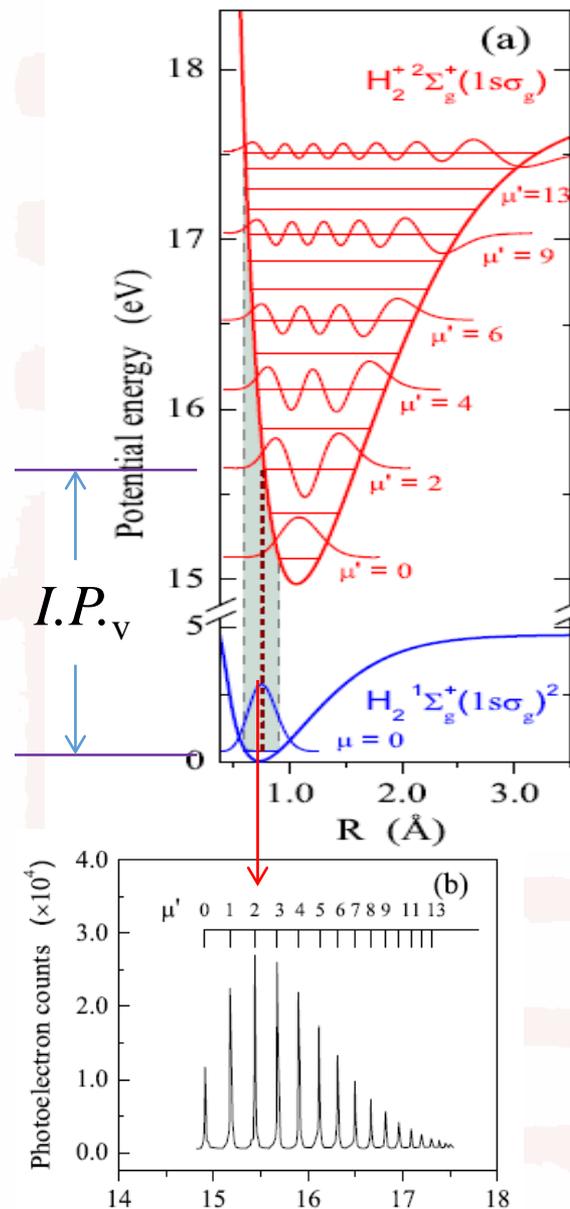
Franck-Condon因子

$$q_{v'v} = \left| \int \psi_v'^* \psi_v dR \right|^2$$

垂直电离几率最大(R不变)。

垂直电离能 $I.P._v$

实验上, $v=0 \rightarrow v'$





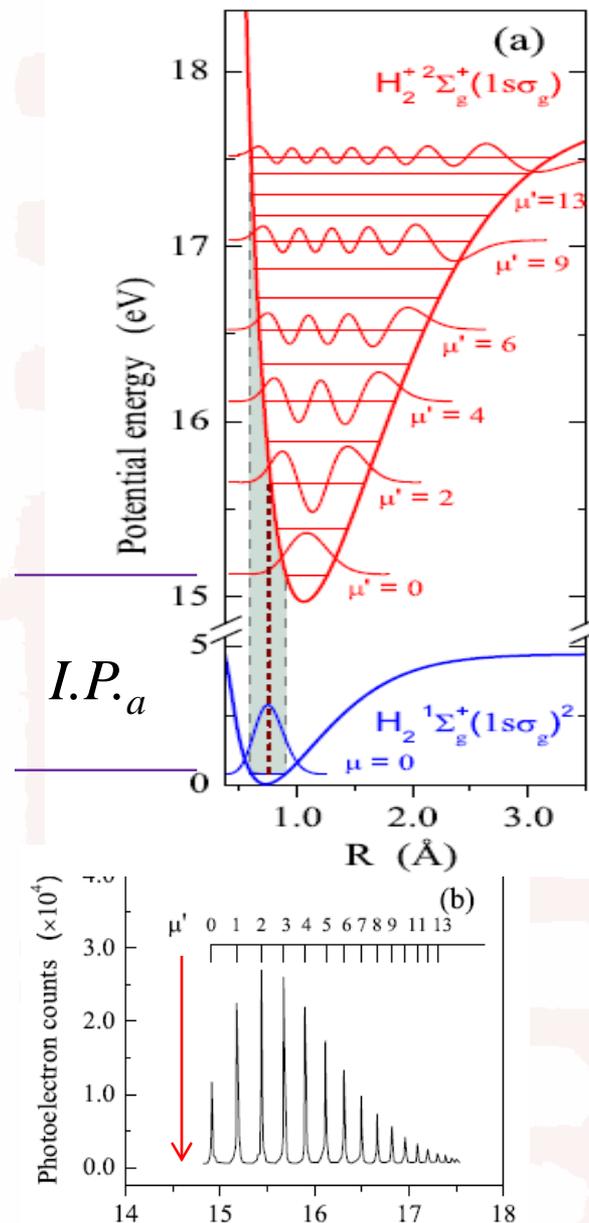
§ 4.2 分子光谱-光电离--绝热电离势

中性分子基态和它的一次电离的离子的基态势能曲线极小点之间的能量差，称为绝热电离势。

$$I.P._a$$

实验上， $v=0 \rightarrow v'=0$

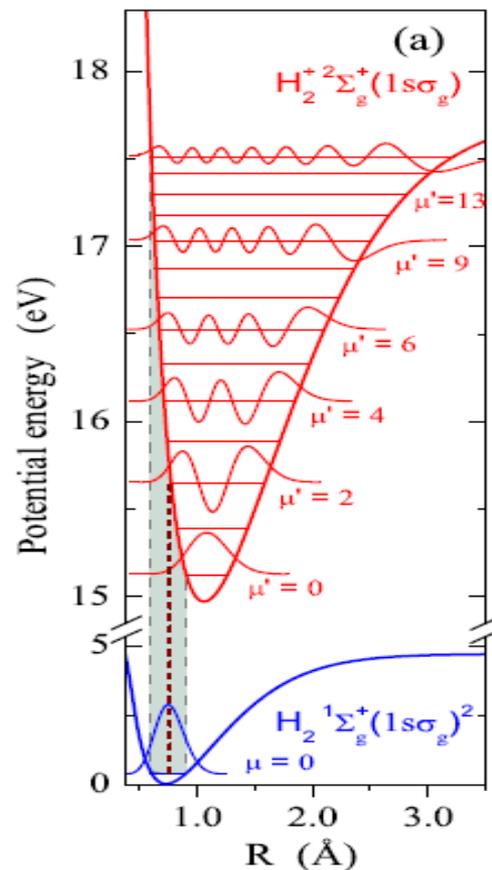
当从某一轨道电离出一个电子时会使原来体系中平衡的势场遭到破坏，分子中电荷要重新分布，其余电子轨道将会收缩或膨胀，并使分子平衡构型发生变化。这种电子结构的重新调整叫**电子驰豫**，驰豫的结果是放出驰豫能 δE 。



绝热电离势包含了弛豫能。
理论上，通过计算末态离子和初态离子的总能量后相减得到。

更精确的计算还要考虑相对论效应和电子的关联作用造成的修正，同时还要考虑零点能修正，即不是从势能曲线的最低点，而是从振动态 $v=0$ 处计算。

显然 $I.P._v > I.P._a$



§ 4.2 分子光谱-解离

分子除了电离之外，还会出现解离。

一种常见的解离情况是：

分子吸收光子由稳定的束缚态(1)跃迁到不稳定的排斥态(3)，这时最可几的吸收跃迁是从低态势能极小点E垂直向上到达F点。然而排斥态(3)是不稳定的，分子会沿曲线(3)解离成A + B。

分子的解离能等于F点和E点的能量差 $V_3 + D_e$ ，大于平衡解离能 D_e ，多余的部分 V_3 转变为中性粒子A和B的动能。

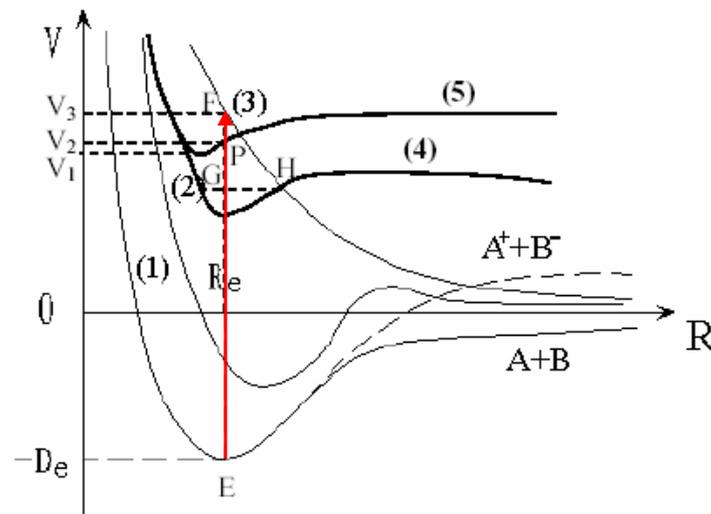


图 3.1.1

分子被从曲线(1)的基态激发到曲线(4)的激发态。

曲线(4)与解离态(3)在H点有交叉，如果(3)和(4)的电子态对称性相同，且曲线(4)状态的振动能较高并达到H点，从曲线(1)的基态跃迁到曲线(4)态较高振动态的分子，将经由曲线(3)无辐射跃迁到连续区而解离，使曲线(4)状态的寿命大大缩短，称为预解离。

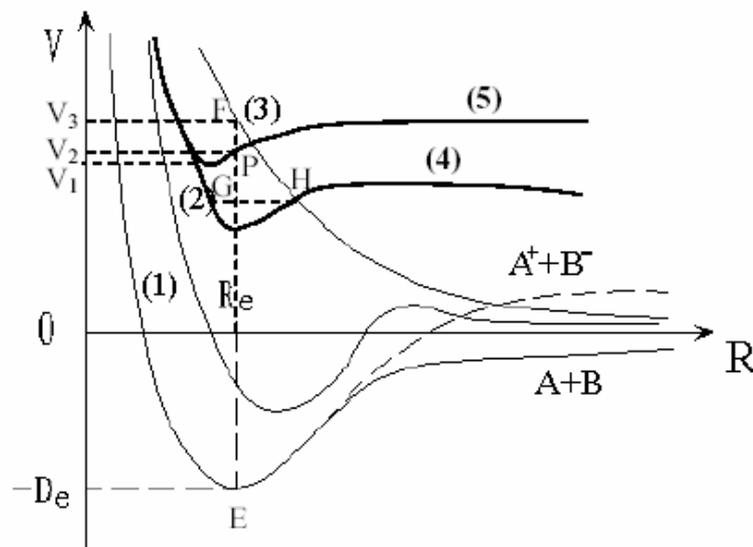


图 3.1.1