

§ 6-4 分子的电子光谱

一、分子电子跃迁的简单分类

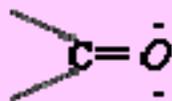
分子的电子光谱，常常近似地视为电子从一个占据的分子轨道到能量较高的空的MO的跃迁。

有机分子的电子跃迁：

$\sigma \rightarrow \sigma^*$ $\sim 100\text{nm}$

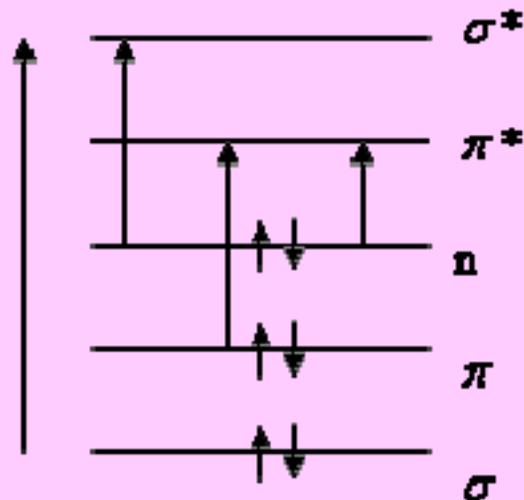
$n \rightarrow \pi^*$ $220 \sim 300\text{nm}$

$\pi \rightarrow \pi^*$
 $n \rightarrow \sigma^*$ } $150 \sim 250\text{nm}$



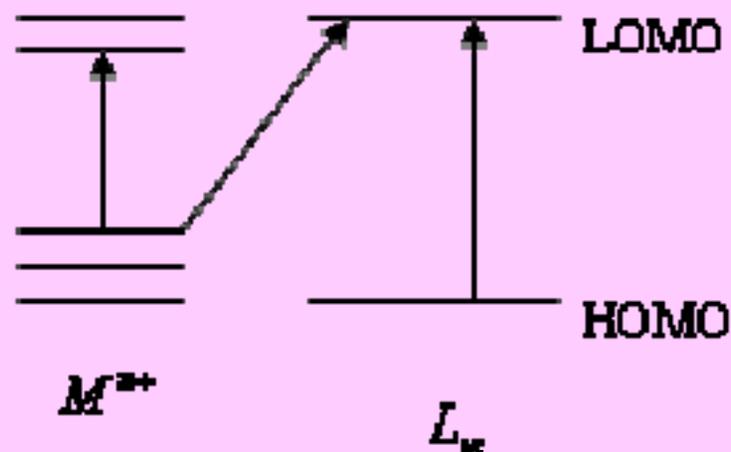
$\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁由于 π 电子的较强的流动性

性常常具有较大的强度



金属配位化合物

$\left\{ \begin{array}{l} d-d \text{ 跃迁} > 400\text{nm} \\ M-LCT & 200-400\text{nm} \end{array} \right.$
当 M-L 形成共价键时才能产生

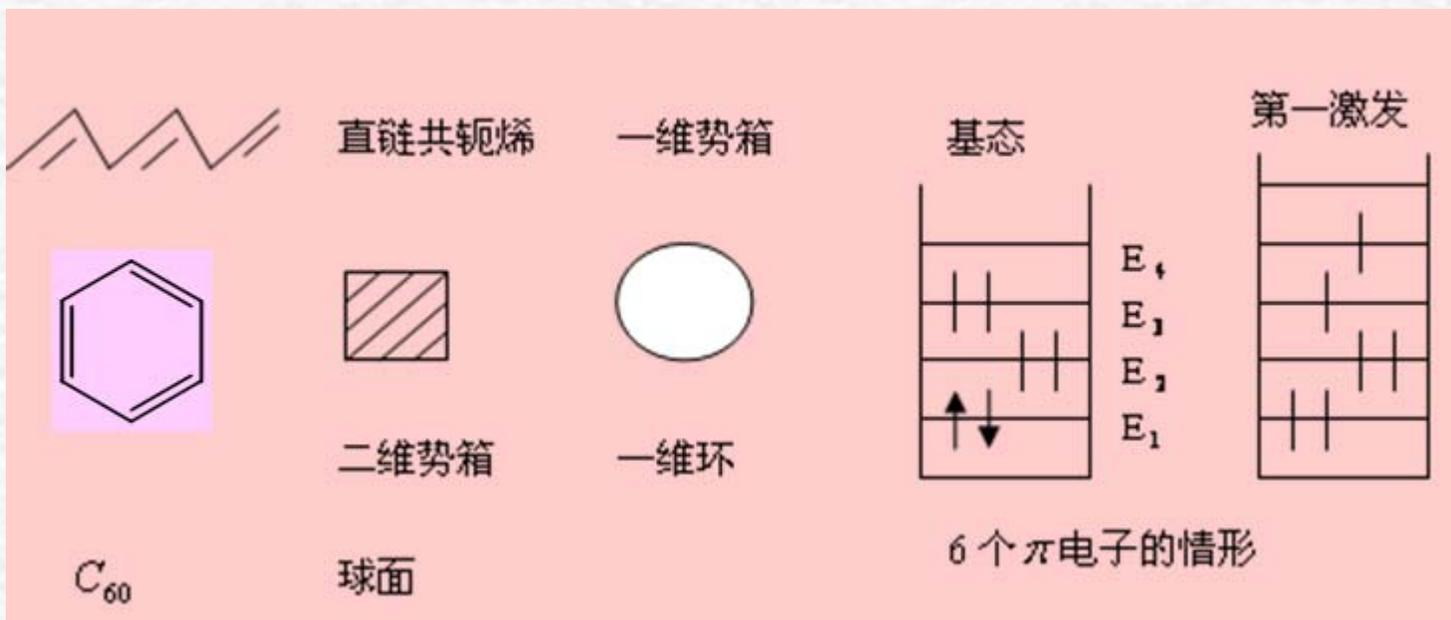


$d-d$ 跃迁的位置与金属离子的种类有关，因此不同的金属离子的水溶液有其特定的颜色。

$d-d$ 跃迁的位置也随配体而变化，由此可以确定晶体场的分裂 Δ 值的次序（光谱化学系列），它定性地给出配体场的强弱。

二、电子光谱的理论方法(电子激发态的处理)

早期曾对共轭分子采用势箱模型定性处理（FE模型）。



现代量子化学中，有一些方法可以计算激发态的能量，从而计算电子光谱。

如：CIS、TD-HF、TD-DFT、MCSCF、CC2等。

对于较大的分子体系计算激发态还较困难。因此一些较低等级的方法（ZINDO等）或经验模型仍有一定价值。

三、对称性与电子跃迁

1、光谱项

双原子分子:

$$\Lambda = \begin{matrix} 0 & 1 & 2 & 3 \\ \Sigma & \Pi & \Delta & \Phi \end{matrix}$$

多原子分子:

例: H₂O分子

基组态:

$$(1a_1)^2 (2a_1)^2 (1b_2)^2 (3a_1)^2 (1b_1)^2$$

基态光谱项: 1A_1

激发组态:

$$(1a_1)^2 (2a_1)^2 (1b_2)^2 (3a_1)^2 (1b_1)^1 (2b_2)^1$$

$$b_1 \otimes b_2 = a_2$$

激发态光谱项: $^1A_2, ^3A_2$

2、电子跃迁的选律

对称性选律：

若初态 Ψ''_{el} 和末态 Ψ'_{el} 所属的不可约表示的直积 $\Gamma' \times \Gamma''$ 包括 x, y 或 z 所属的不可约表示，则该跃迁为电偶极允许跃迁。

[说明] 两个电子态间的光跃迁是否可能，取决于：

$$\int \Psi'_{el} * \hat{\mu}_x \Psi''_{el} d\tau \neq 0$$

若：

$$\Psi''_{el} : \Gamma''$$

$$\Psi'_{el} : \Gamma'$$

这要求：

$$\Gamma \otimes \Gamma' \otimes \Gamma''$$

包含全对称表示，即：

$$\Gamma' \otimes \Gamma'' \rightarrow x, y, z$$

自旋选律：

$$\Delta S = 0$$

3、双原子分子的电子跃迁选律

$$\Delta S = 0, \quad \Delta \Lambda = 0, \pm 1, \quad \Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^+, \quad \Sigma^- \leftrightarrow \Sigma^-, \quad g \leftrightarrow u$$

[说明 (以 $C_{\infty v}$ 点群为例)]:

光谱项:

$$\begin{array}{cccc} \Lambda = & 0 & 1 & 2 & 3 \\ & \Sigma & \Pi & \Delta & \Phi \end{array}$$

对于 $\Sigma - \Sigma$ 跃迁 :

$$\Sigma^- \otimes \Sigma^- = \Sigma^+$$

$$\Sigma^+ \otimes \Sigma^+ = \Sigma^+$$

而:

$$\mu_x, \mu_y \sim (x, y) \sim \Pi$$

$$\mu_z \sim z \sim \Sigma^+$$

故允许跃迁为:

$$\Sigma^- \leftrightarrow \Sigma^-$$

$$\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^+$$

C_{∞}	E	$2C_{\infty}^{\phi}$...	$\infty\sigma_z$	
Σ^+	1	1	...	1	z
Σ^-	1	1	...	-1	R_z
Π	2	$2\cos\Phi$...	0	$(x, y); (R_x, R_y)$
Δ	2	$2\cos 2\Phi$...	0	
Φ	2	$2\cos 3\Phi$...	0	
...	

$\Lambda =$	0	1	2	3
	Σ	Π	Δ	Φ

假定:

$$\Psi'_{el} : \Gamma_1 \quad \chi_{\Gamma_1}(\hat{C}_{\infty}^{\varphi}) = 2 \cos \Lambda' \varphi$$

$$\Psi''_{el} : \Gamma_2 \quad \chi_{\Gamma_2}(\hat{C}_{\infty}^{\varphi}) = 2 \cos \Lambda'' \varphi$$

则:

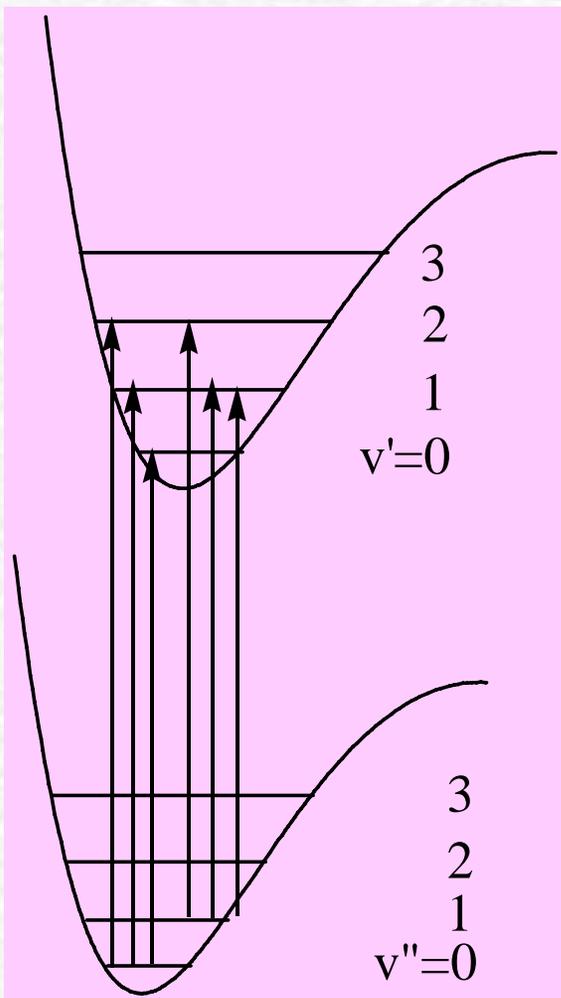
$$\begin{aligned} \chi_{\Gamma_1 \otimes \Gamma_2}(\hat{C}_{\infty}^{\varphi}) &= 4 \cos \Lambda' \varphi \cos \Lambda'' \varphi \\ &= 2 \cos(\Lambda' + \Lambda'') \varphi + 2 \cos(\Lambda' - \Lambda'') \varphi \end{aligned}$$

因此, 直积表示 $\Gamma_1 \times \Gamma_2$ 包含 x, y 或 z 所属的不可约表示的条件为:

$$\Delta\Lambda = \Lambda' - \Lambda'' = 0, \pm 1$$

四、电子跃迁的振动结构

两个电子态之间的跃迁往往伴随振动态的改变。



由于两个电子态的势能面的形状、平衡构型不同，即使是在谐振子近似下，振动波函数也不正交。

选律：

$$\Delta v = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$$

电子-振动能级:

$$E_{e\nu} = E_e + \left(\nu + \frac{1}{2} \right) hc \tilde{\omega} - \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2 hc \tilde{\omega} \chi$$

电子-振动跃迁波数:

$$\begin{aligned} \tilde{\nu}(\nu'' \rightarrow \nu') &= \frac{E'_{e\nu} - E''_{e\nu}}{hc} \\ &= \frac{\Delta E}{hc} + \left(\nu' + \frac{1}{2} \right) \tilde{\omega}' - \left(\nu' + \frac{1}{2} \right)^2 \tilde{\omega}' \chi' - \left(\nu'' + \frac{1}{2} \right) \tilde{\omega}'' + \left(\nu'' + \frac{1}{2} \right)^2 \tilde{\omega}'' \chi'' \\ &= \tilde{\nu}_{00} + (a' \nu' - b' \nu'^2) - (a'' \nu'' - b'' \nu''^2) \end{aligned}$$

其中:

$$a = \tilde{\omega} - \chi \tilde{\omega}$$

$$b = \chi \tilde{\omega}$$

注意上下电子态的特征波数与非谐性常数不同。

接上页:

$$\tilde{\nu}(\nu'' \rightarrow \nu') = \tilde{\nu}_{00} + (a'\nu' - b'\nu'^2) - (a''\nu'' - b''\nu''^2)$$

式中0—0跃迁能:

$$\tilde{\nu}_{00} = \frac{\Delta E}{hc} + \frac{E'_0 - E''_0}{hc}$$

ΔE 是势能曲线最低点之差,

振动零点能:

$$E_0 = \frac{1}{2}hc\tilde{\omega} - \frac{1}{4}hc\tilde{\omega}\chi$$

(即: 0—0跃迁能不是势能面最低点的能量之差, 它包括了零点振动能)

上式是电子-振动谱带满足的一般公式, 实际工作中经常对某一带系进行分析。

例如，零谱带系： $\nu''=0$ 的 ν' 进行式带系。

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_{00} + (a'\nu' - b'\nu'^2)$$

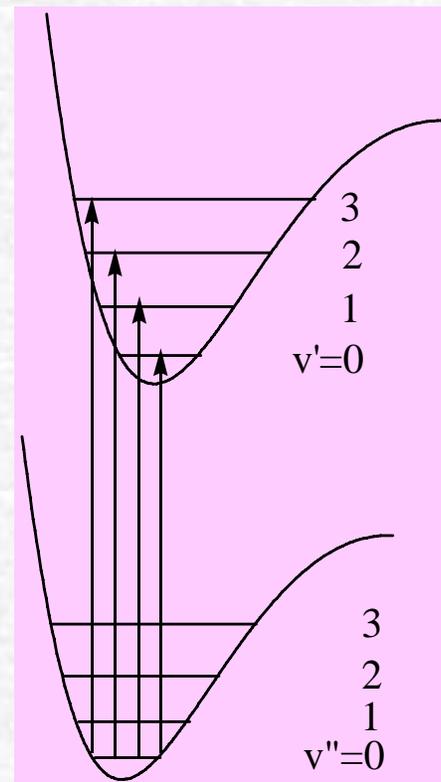
$\tilde{\nu}_{0 \rightarrow 1}$ 相当于纯振动谱的基频

$\tilde{\nu}_{0 \rightarrow 2}$ 相当于纯振动谱的第一泛频

$\tilde{\nu}_{0 \rightarrow 3}$ 相当于纯振动谱的第二泛频

可见解析电子-振动吸收谱可以提供上电子态（激发态）的振动能级信息。

零谱带系通常是电子-振动吸收光谱中最强的带系，因为室温下，分子一般处于振动基态。

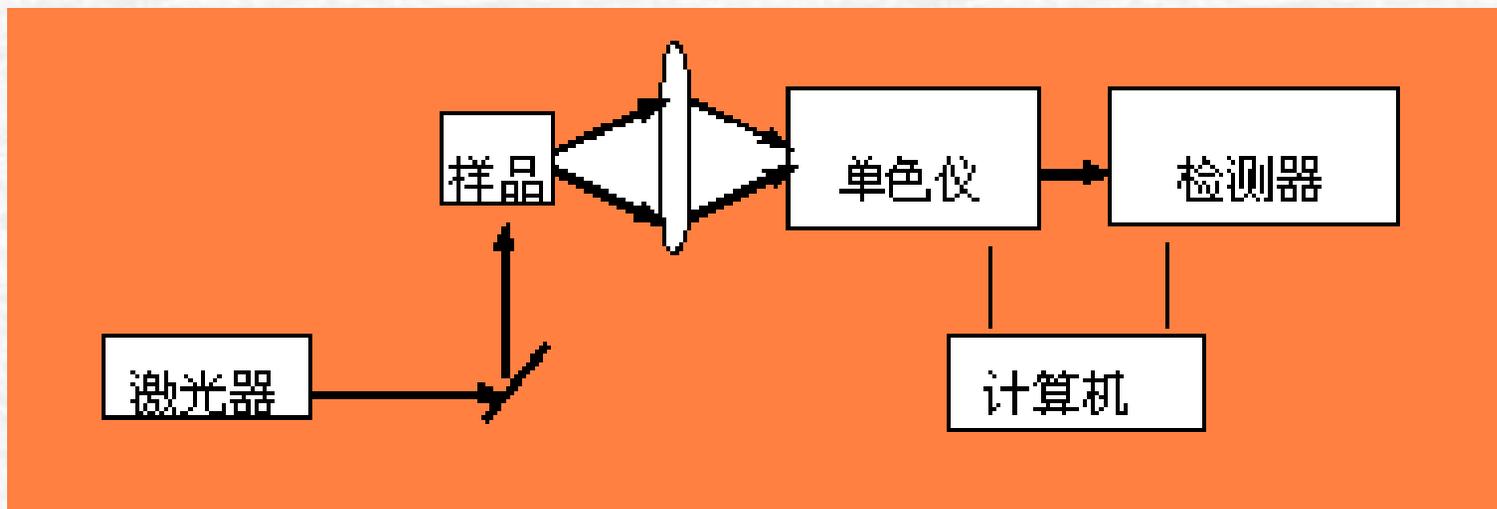


§ 6-5 拉曼（Raman）光谱

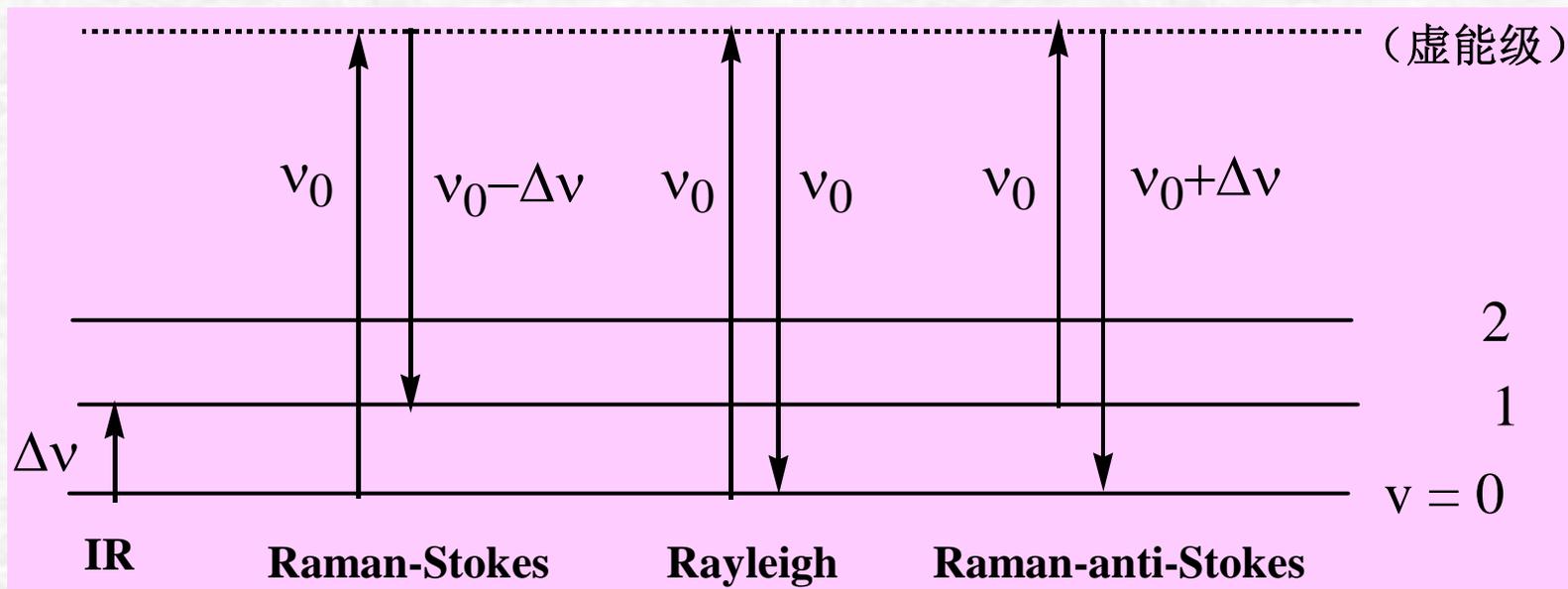
一、拉曼效应

拉曼效应，为一非弹性光散射现象，1928年，由C.V. Raman发现，1931年获得诺贝尔物理学奖。

由于散射光非常弱，现代Raman光谱通常用激光作为激发光源，并采用高灵敏的检测器。



光散射过程的能级示意图



二、拉曼散射的产生机制

1、经典解释

(Smekal , 1923年)

入射光（交变电磁场）：

$$E = E^0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad I \propto |E^0|^2$$

在外电场作用下，分子会产生诱导偶极距，它产生交变电磁场，向外辐射，即发出散射光。

$$P = \alpha E$$

α 为极化率，是分子的固有性质。极化率随分子的振动变化：

$$\alpha = \alpha(x) = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial x} \right)_e x + \dots$$

$$x = x_0 \cos(2\pi\nu_R t + \delta)$$

令：

$$\alpha(x) = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial x} \right)_e x = \alpha_0 + \alpha' x_0 \cos(2\pi\nu_R t + \delta)$$

诱导电偶极距可进一步表为：

$$P = [\alpha_0 + \alpha' \cos(2\pi\nu_R t + \delta)] [E^0 \cos(2\pi\nu_0 t)]$$

$$P = \alpha_0 E^0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \alpha' x_0 E^0 \cos[2\pi(\nu_0 - \nu_R)t - \delta] + \frac{1}{2} \alpha' x_0 E^0 \cos[2\pi(\nu_0 + \nu_R)t + \delta]$$

三项分别给出Rayleigh、Raman-Stokes、Raman-anti-Stokes 散射光。

经典解释：分子光散射由3种成分构成。Rayleigh是入射电磁场诱导产生的振荡偶极矩发生的辐射，而振荡偶极矩还受到分子振动的调制，因此可以发出频率不同于外场的辐射——Raman散射光。

2、补充说明

(1) 严格说来，极化率是一个张量：

$$\begin{pmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix}$$

(2) 对于分子转动，分子取向不断变化，也使极化率变化，产生转动拉曼散射。

(3) 光散射的量子力学处理，采用含时微扰理论。

(4) 当入射光能量与分子的某一电子跃迁能量相近时，拉曼信号极大地增加，这称为共振拉曼散射。

三、振动Raman选律

散射光的强度取决于:

$$\begin{aligned}\langle v' | P | v'' \rangle &= E_0 \int \psi_{v'}^* \alpha \psi_{v''} d\tau = E_0 \int \psi_{v'}^* (\alpha_0 + \alpha' x) \psi_{v''} d\tau \\ &= E_0 \alpha_0 \langle v' | v'' \rangle + E_0 \alpha' \int \psi_{v'}^* x \psi_{v''} d\tau\end{aligned}$$

Rayleigh散射:

$$\langle v' | v'' \rangle = \delta_{v', v''}$$

Raman散射的强度不为零, 必须:

$$\alpha' = \left(\frac{\partial \alpha}{\partial x} \right)_e \neq 0$$

$$\langle v' | x | v'' \rangle \neq 0$$

谐振子模型:

$$\Delta v = v' - v'' = \pm 1$$

非谐振子模型:

$$\Delta v = v' - v'' = \pm 1, \pm 2, \dots$$

IR和Raman 都用于揭示分子的振动态信息，但因产生机制不同，两者选律不同。

能够引起偶极矩变化的振动是红外活性的。

能够引起极化率变化的振动是Raman活性的。

同核双原子分子: IR × Raman ✓

例:

$$\text{H}_2 \quad \tilde{\omega} = 4400 \text{cm}^{-1}$$

$$k = 575 \text{N} / \text{m} = 5.75 \text{mdyn} / \text{\AA}$$

$$\text{H}_2^+ \quad \tilde{\omega} = 2300 \text{cm}^{-1}$$

$$k = 160 \text{N} / \text{m} = 1.60 \text{mdyn} / \text{\AA}$$

作业

1、HCl基本谱带的波数为

$$\tilde{\nu} = 2885.9 + 20.557m - 0.3034m^2, \quad m = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$$

求振-转耦合常数和平衡核间距。。

2、O₂分子基态光谱项为 $X^3\Sigma_g^-$ ，其若干激发态光谱项为

$a^1\Delta_g$ ， $b^1\Sigma_g^+$ ， $A^3\Sigma_g^+$ ， $B^3\Pi_u$ ，试回答：由基谱项到哪些激发态光谱项的光跃迁是允许的？

3、用汞的435.8 nm谱线为光源照射CCl₄，观察到四条Raman线为4399，4418，4446和4507Å，计算CCl₄的Raman位移（cm⁻¹）。

本章小结

分子光谱的分类，跃迁几率。

双原子分子的转动光谱及其应用：

刚性转子、非刚性转子、跃迁选律、谱线位置的计算、转动常数、键长、同位素效应。

双原子分子的振动光谱及其应用：

谐振子、非谐振常数、跃迁选律、力常数、离解能。

分子的电子光谱：

简单分类、光谱项、选律。

拉曼散射的产生机理，振动红外选律与振动拉曼选律。