

§ 4.2 分子的转动光谱

假设:

- 1: 两原子A, B可看作质点, 其质量为 m_a, m_b
- 2: 原子间平衡距离 R_{eq} 在转动过程中保持不变

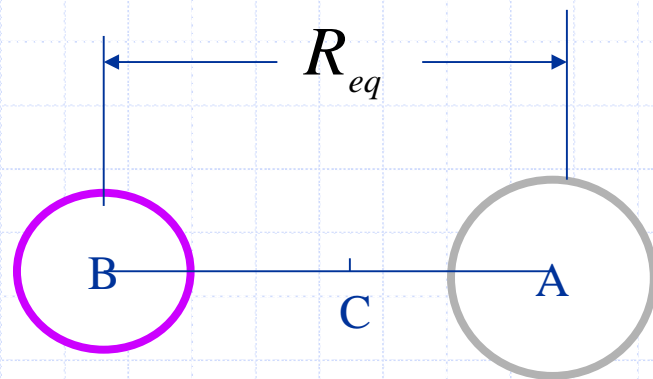
设想分子绕质心C以角速度 ω 作转动:

线速度:

$$v_A = R_{CA} \omega$$
$$v_B = R_{CB} \omega$$

动能为:

$$\varepsilon_A = \frac{1}{2} m_A v_A^2$$
$$\varepsilon_B = \frac{1}{2} m_B v_B^2$$



故分子的总转动能为:

$$\varepsilon_R = \frac{1}{2} m_A v_A^2 + \frac{1}{2} m_B v_B^2$$

同时有:

$$\frac{R_{CA}}{R_{eq}} = \frac{M_B}{M_A + M_B}$$

即

$$R_{CA} = \frac{M_B R_{eq}}{M_A + M_B}$$

同理:

$$R_{CB} = \frac{M_A R_{eq}}{M_A + M_B}$$

由此可以得到:

$$\begin{aligned}\mathcal{E}_R &= \mathcal{E}_A + \mathcal{E}_B \\ &= \frac{1}{2} M_A \left(\frac{M_B R_{eq}}{M_A + M_B} \omega \right)^2 + \frac{1}{2} M_B \left(\frac{M_A R_{eq}}{M_A + M_B} \omega \right)^2 \\ &= \frac{1}{2} \frac{M_A M_B}{M_A + M_B} R_{eq}^2 \times \omega^2\end{aligned}$$

记为

$$\frac{1}{2} \mu R_{eq}^2 \omega^2 = \frac{1}{2} I \omega^2 = \frac{1}{2 I} (I \omega)^2$$

$$= \frac{1}{2 I} M$$

M为角动量

记作 $\mu = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B}$

称为折合质量

I为分子转动惯量

可见分子的转动（二体）可以用一个质量为 m 的粒子，以 R_{eq} 为半径，以 ω 为角速度旋转来模拟。

$$\varepsilon_R = \frac{1}{2I} M^2$$

l 为角量子数

对于电子有： $|M|^2 = l(l+1)\hbar^2$ $l=0,1,2,\dots$

对于分子（刚性转子）亦有：

$$|M|^2 = J(J+1)\hbar^2$$

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

J 也为转动量子数

于是 $\varepsilon_R = \frac{1}{2I} J(J+1)\hbar^2 = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1)$ $J=0,1,2,\dots$

到 $J+1$ 状态的能级差

$$\Delta E(J \rightarrow J+1) = \frac{h^2}{8\pi^2 I} [(J+1)(J+2) - J(J+1)] = \frac{h^2}{8\pi^2 I} 2(J+1)$$

$$\text{令 } \frac{h^2}{8\pi^2 IC} = B (\text{cm}^{-1}) \quad (\text{B为转动常数})$$

$$\text{则有 } \Delta E(J \rightarrow J+1) = 2Bhc(J+1)$$

转动光谱的选律:

(1) 只有偶极距不为零的分子才有可能在外界电磁辐射的可变电磁场作用下, 发生转动运动能级的跃迁表现出转动光谱。

(2) 只有在 $\Delta J = \pm 1$ 的每二能级之间的跃迁其机率才是显著的。

说明: (只考虑吸收光谱)

$J \longrightarrow J+2, J+3 \dots$ 是不可能的, 只有 $J \longrightarrow J+1$ 是可能的。

于是转动光谱各谱线的波数为:

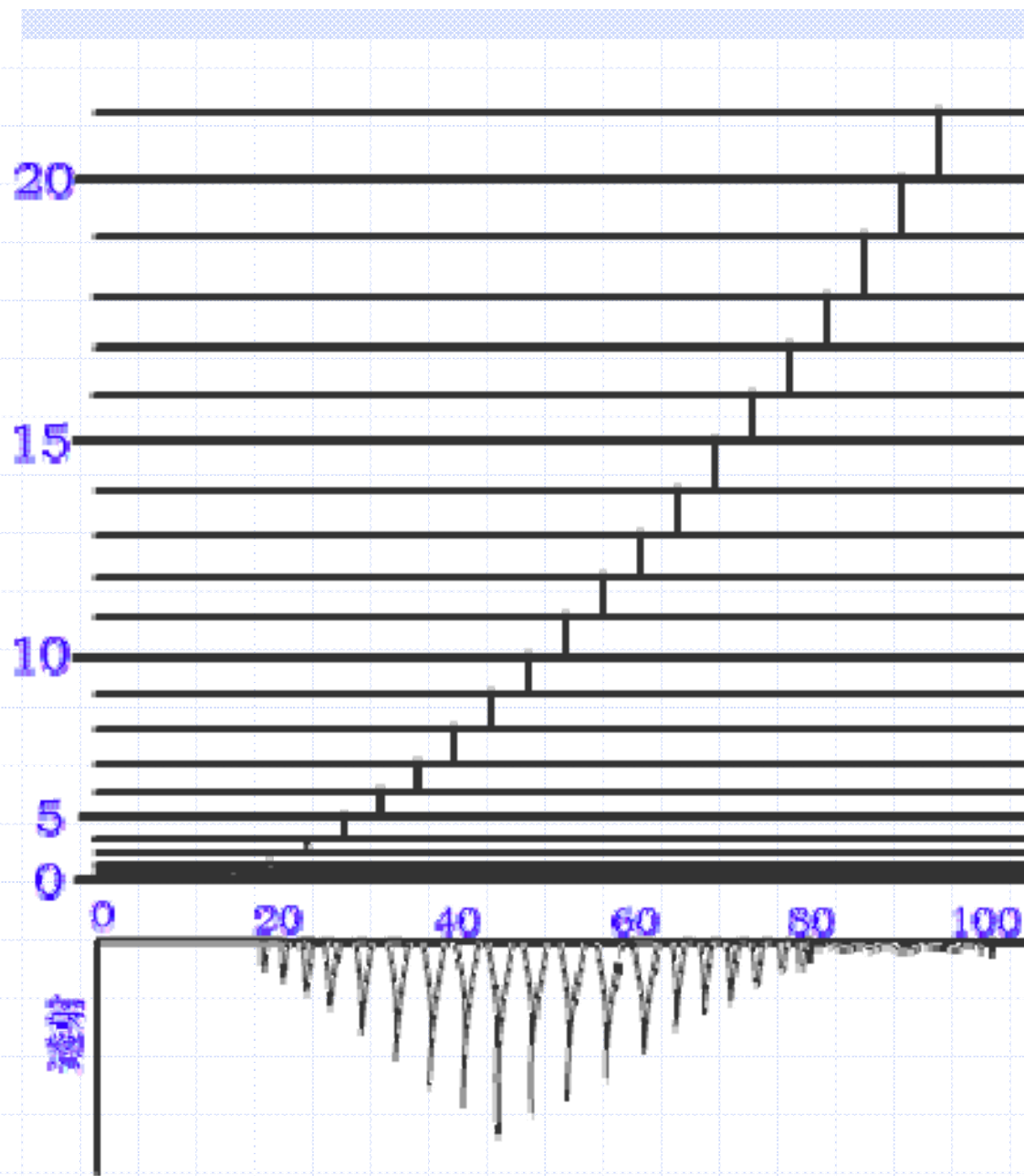
$$\begin{aligned}\tilde{\nu}(J \rightarrow J + 1) &= \frac{\Delta E(J \rightarrow J + 1)}{hc} = \frac{2B(J + 1)hc}{hc} \\ &= 2B(J + 1)\end{aligned}$$

于是有下面谱线:

J=	0	1	2	3	4
$\tilde{\nu}$:	2B	4B	6B	8B	10B
	0 → 1	1 → 2	2 → 3	3 → 4	4 → 5

由上可见，
用刚性转子模型
研究双原子分子
的转动光谱，其
谱线是等间距的，
每两条谱线间的
距离均为 $2B$ 。

由实验得到
的图谱中，可测
量两谱间的距离，
于是得到 $2B$ ，从
而可计算分子常
数



双原子分子的转动能级与转动光谱

由于分子的折合质量的数量级一般为 $(1\sim 100) \times 1.66 \times 10^{-27} \text{kg}$ ， R_{eq} 的数量级一般为 10^{-10}m ，故分子的转动惯量 I 的数量级为 $(1\sim 100) \times 10^{-47} \text{kg}\cdot\text{m}^2$

如： $I \approx 10^{-47} \text{kg}\cdot\text{m}^2$

则
$$\tilde{\nu}(0) \approx \frac{6.6262 \times 10^{-34}}{4 \times 3.1416^2 \times 10^{-47} \times 2.9979 \times 10^8}$$
$$= 5596 \text{m}^{-1} = 56 \text{cm}^{-1}$$

$$\lambda(0) = \frac{1}{\tilde{\nu}(0)} \approx 0.18 \text{mm} \quad (\text{属远红外波段})$$

如： $I \approx 100 \times 10^{-47} \text{kg}\cdot\text{m}^2$

则 $\tilde{\nu}(0) \approx 0.56 \text{cm}^{-1}$

$$\lambda(0) \approx 18 \text{mm} \quad (\text{属微波波段})$$

因此分子的纯转动光谱在远红外和微波段。

例： ${}^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ 的B的实验值为 10.395cm^{-1}

计算 ${}^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ 的转动惯量I为：

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

因为折合质量 $\mu = \frac{1.00 \times 35}{1.00 + 35} \times \frac{1}{6.02205 \times 10^{23}}$

$$= 1.6144 \times 10^{-24} \text{ g} = 1.6144 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

${}^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ 的键长 R_{eq} 为：

$$R_{eq} = \sqrt{\frac{I}{\mu}} = \sqrt{\frac{2.6929 \times 10^{-47}}{1.6144 \times 10^{-27}}} = 1.29 \times 10^{-10} \text{ m} = 0.129 \text{ nm}$$

采用振动光谱的数据计算的键长为 0.1275nm 。

总之，转动光谱的重要性在于由测得的转动谱线的波数确定B 值，进而计算双原子分子的转动惯量I 和分子的核间距Req。

总结：

转动光谱的条件：

- 1、偶极距不为零的双原子分子才有转动光谱如HCl。
- 2、符合转动光谱的选律 $\Delta J = \pm 1$