

转动、振动很清楚的介绍见此书: Spectra Of Atoms And Molecules (Peter Bernat)

$$\text{约化质量: } \mu = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B}$$

平衡键长: r_e 或 R_e

解离能: $D_e = D_0 + \text{ZPE}$ (勿与下文 D_e 搞混, 含义完全不同)

双原子分子振动能量

Fundamental (基频) 的频率 ν 一般不按照频率来给出, 而是通过 $\omega_e = h\nu$ 转换成能量后以 cm^{-1} 为单位给出。

$$E_{\text{vib}}(\nu) = \left(\nu + \frac{1}{2}\right)\omega_e - \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^2 \omega_e x + \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^3 \omega_e y + \dots$$

$$\text{ZPE} \equiv E_{\text{vib}}(0) = \frac{1}{2}\omega_e - \frac{1}{4}\omega_e x + \frac{1}{8}\omega_e y + \dots$$

ν : 振动量子数

ω_e : vibrational constant – first term

$\omega_e x$: vibrational constant – second term

$\omega_e y$: vibrational constant – third term

双原子分子转动能量

$$E_{\text{rot}}(J) = BJ(J+1) - \underbrace{DJ^2(J+1)^2}_{\text{centrifugal distortion term}} + \dots$$

J : 转动量子数

B : Rotational constant (cm^{-1})。平衡键长时的值是 B_e

D : Centrifugal distortion constant (cm^{-1}), 比 B 小几个数量级。有时也用 D_J 或 D_{ele} 表示。平

衡键长时的值是 D_e , 可通过 Kratzer 关系得到 $D_e = 4B_e^3 / \omega_e^2$

选律: $\Delta J = \pm 1$

对于多原子体系的振动问题, 还要引入额外一个量子数 K , 是 J 在分子主轴上的投影。

双原子分子转-振能量

B 和 D 是依赖 ν 的。考虑振动对转动能量的影响时

$$E_{\text{rot}}^{\nu}(J) = B_{\nu} J(J+1) - \underbrace{D_{\nu} J^2 (J+1)^2}_{\text{centrifugal distortion term}} + \dots$$

$$B_{\nu} = \frac{h^2}{8\pi^2 \mu} \left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle = B_e - \alpha_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right) + \gamma_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots$$

$$D_{\nu} = D_e + \beta_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right) + \dots$$

α_e : Vibration-rotation interaction constant。表现出由于振动能级越高，平均键长越长，导致转动常数越小。 γ_e 是更高阶修正项。

转-振能量: $E_{\text{vib-rot}}(\nu, J) = E_{\text{vib}}(\nu) + E_{\text{rot}}^{\nu}(J)$