

Molecular Astrophysics

- 分子天文物理
- 授課：
 - 呂聖元 (Sheng-Yuan Liu)
 - 中研院天文所 (ASIAA)
 - syliu@asiaa.sinica.edu.tw
 - 週四 2:10PM–5:00PM
 - 物222

Molecular Astrophysics

- 1 09/13 Chap 1. A brief history; Chap 2. Setting the astronomical scene
- 2 09/20 Chap 3. The tools of the trade
- 3 09/27 Chap 3. The tools of the trade (cont.)
- 4 10/04 Chap 3. The tools of the trade (cont.)
- 5 10/11(?) Chap 4. Chemistry after the Big Bang
- 6 10/18(?) Chap 5. Interstellar clouds - the birthplaces of stars (cont.)
- 7 10/25 Chap 5. Interstellar clouds - the birthplaces of stars (cont.)
- 8 11/01 Chap 5. Interstellar clouds - the birthplaces of stars (cont.)
- 9 11/08 Chap 5. Interstellar clouds - the birthplaces of stars (cont.)

Molecular Astrophysics (cont'd)

- | | | |
|----|-------|---|
| 10 | 11/15 | Chap 6. Star formation |
| 11 | 11/22 | Chap 6. Star formation (cont.) |
| 12 | 11/29 | Chap 7. The Solar System at birth |
| 13 | 12/06 | Chap 7. The Solar System at birth (cont.) |
| 14 | 12/13 | Chap 8. Stellar winds and outflows |
| 15 | 12/20 | Chap 8. Stellar winds and outflows (cont.) |
| 16 | 12/27 | Chap 9. Astronomical masers near bright stars |
| 17 | 01/03 | Chap 10. Supernovae: fairly big bangs |
| 18 | 01/10 | Chap 11. Molecules in active galaxies |

講義來源:

分子谱线物理基础

孙 锦

北京师范大学天文系

一.天文分子谱线类别

二.分子波动方程

玻恩—奥本海默近似

三.双原子分子波谱

四.多原子分子波谱

天文分子谱线不仅数量浩瀚,且类型多样。

多样化的谱线类型 ← 分子的复杂的能级结构

← 分子内部复杂的运动

- 电子运动 (对应电子能级),
- 振动运动(对应振动能级),
- 转动运动 (对应转动能级)
- 分子内部各种复杂的相互作用 (耦合) 。

Galactic Radio Astronomy - Molecular Clouds, Star Formation, and Chemistry

- Molecular transitions
 - Rotational Transitions
 - $1e(-3)$ eV \sim 10 K \sim 3mm
 - Vibrational Transitions
 - $1e(-1)$ eV \sim 1000 K \sim 30um
 - Electronic Transitions
 - 1 eV \sim 10000 K \sim 3um

一.天文分子谱线类别

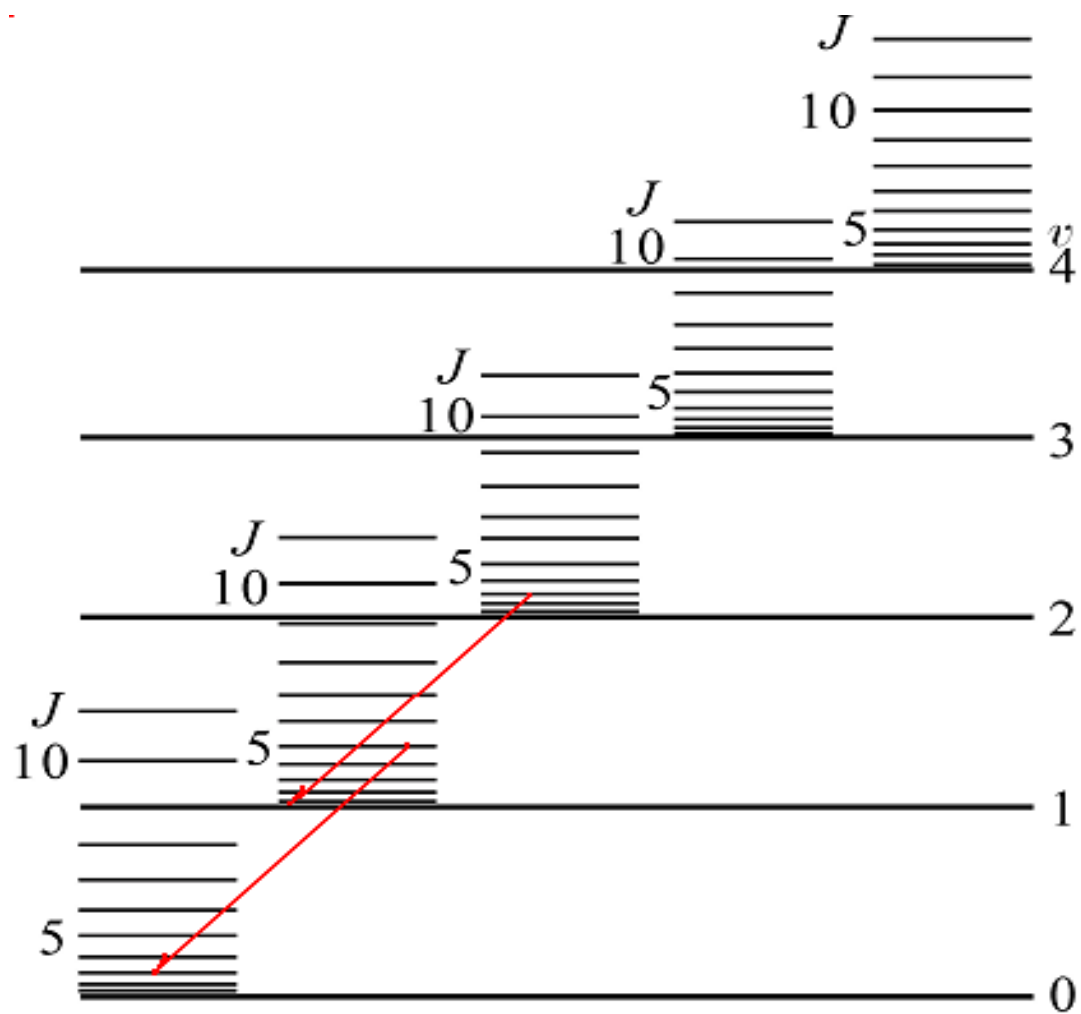
1) **电子光谱** --- 不同电子能级间的跃迁引起的谱线，
典型能量 $\sim 1\text{ev}$ ，主要在**紫外和光学波段**。

如： H_2 CO CH OH CH^+ CN NH

2) **转-振光谱** --- 同一电子态不同振动能级中转动能级间跃迁内引起的谱线，典型能量 $\sim 0.1\text{—}0.001\text{ev}$ ，主要在**红外波段**。如： H_2 , CO , CS , SiO , C_2H_2 , C_2H_4 , CH_4 , HCN

3) **转动谱** — 同一电子态（主要是基态）同一振动能级不同转动能级的跃迁，典型能量 $\sim 10^{-3}\text{ev}$ ，主要在**射电、远红外波段**。如： H_2O , CO , SiO . 在天文中占大多数

某个电子态上的分子转振能级示意图



二.分子波动方程 玻恩—奥本海默近似

为了解分子中引起谱线发射的各种物理过程，

必须建立和求解分子波动方程，

求出定态Shrodinger方程的**能量本征值和本征函数**，

导出**谱线频率，跃迁几率和选择定则**。

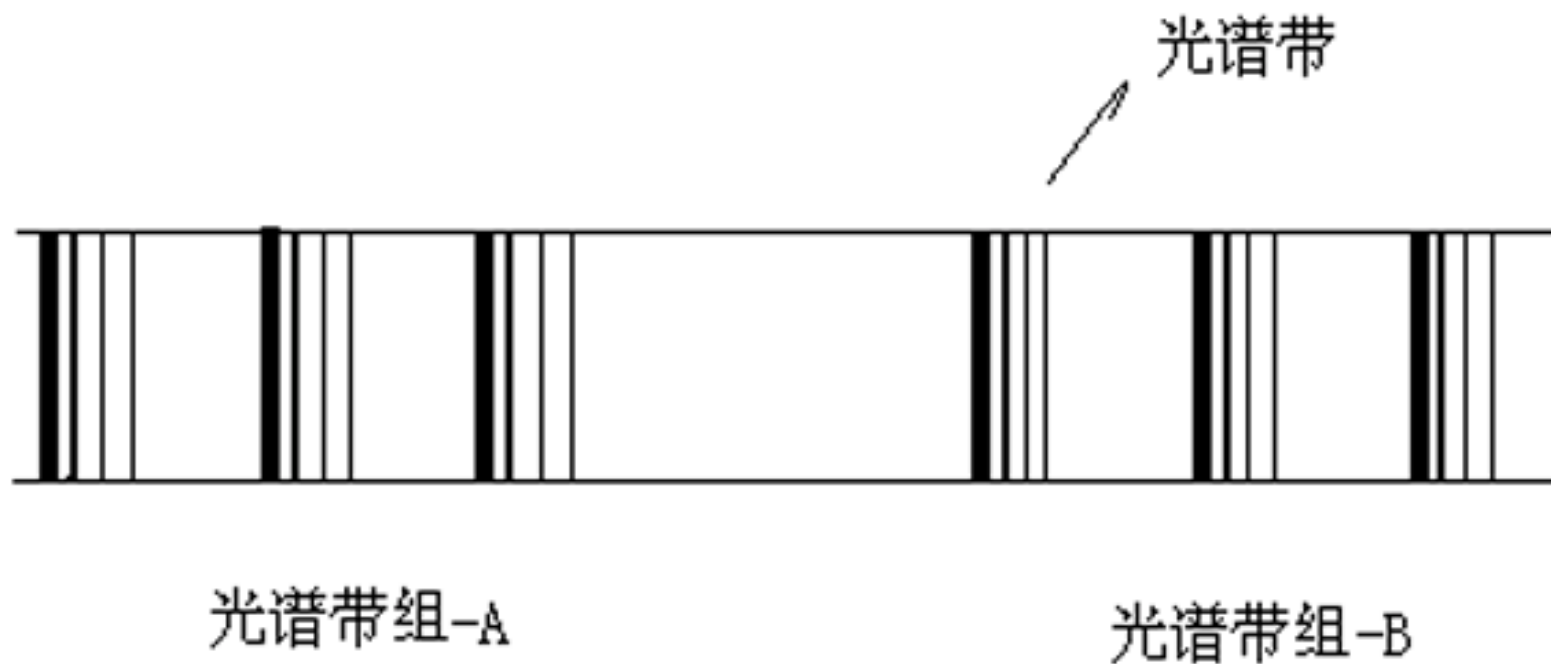
除最简单的分子，求解任意分子的波动方程极其困难。

由实验取得的分子光谱的带状特点

(**光谱线**⇒**光谱带**⇒**光谱带组**⇒**光谱**) 分子能量很可容

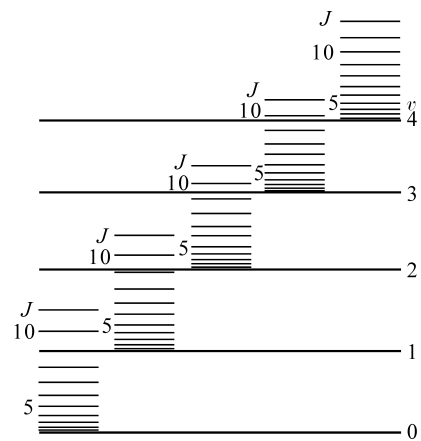
易地分成**电子能**，**振动能和转动能**的几部分。

分子光谱示意图

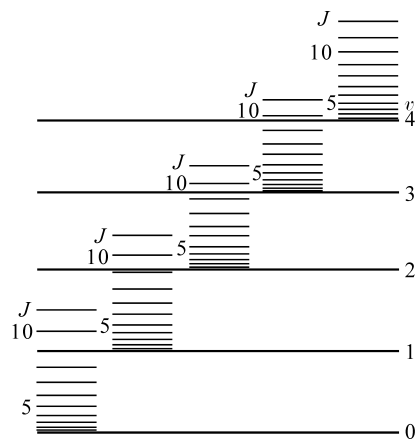


分子总能量

$$E \approx E_e + E_{\text{vir}} + E_{\text{rot}}$$



电子态 B



电子态 A

一个分子的两个
电子态
A和B的
振动和转动能
级示意图

*Born-Oppenheimer*近似

- 由于分子能量可近似分成三部分，从而可设想：
分子的波动方程也可分成三个方程，一个处理电子的运动，一个处理核的振动，一个处理核的转动。
- 这一近似处理方法由 *Born-Oppenheimer* 提出的，它忽略了分子中电子与转动，转动与振动间的相互作用，是一种零级近似。

零级近似下分子波动方程的建立

- 分子的哈密顿算符
 - 动能：电子和核
 - 势能：电子之间、核之间、电子与核之间
 - 电子自旋 $H(S)$ 和核自旋 $H(I)$ 引起的磁相互作用项
 $H(S)$ 和 $H(I)$ 暂忽略

$$\begin{aligned}
\hat{H} &= \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} + \dots \\
&= - \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2m_{N\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \sum_j \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_j^2 + \sum_{\alpha > \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta}|} \\
&\quad - \sum_{\alpha} \sum_j \frac{Z_{\alpha} e^2}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{r}_j|} + \sum_{j > k} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k|} + \dots
\end{aligned}$$

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

$$\psi = \psi(R, r) = \psi(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N; \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)$$

(1)

---- Born-Oppenheimer 近似下分子波动方程

Born-Oppenheimer 近似下的分子波函数

假设：分子尺度 a ($\sim 1\text{\AA}$)

Heisenberg: $\Delta p \Delta q \geq \hbar$ 由于 $\Delta q \sim a$

⇒ 典型的能量间隔

$$\Delta E \sim \frac{\Delta p^2}{2m} \sim \frac{\hbar^2}{2ma}$$

电子 $\Delta E \sim 1\text{eV}$ ($\cong 10^4\text{K}$)

核 $\Delta E \sim 0.001\text{eV}$ ($\cong 10\text{K}$)

电子的动能 \gg 核的动能。作为一级近似可忽略核的动能，---- 也称准静态近似。

可近似认为电子运动与核运动无关, 分子波函数可分离

变量如下:

$$\psi(r, R) = \psi_N(R) \cdot \psi_e(r, R) \quad (2)$$

(电子运动与核的瞬时位置R有关, R: 参量)

$$\begin{aligned} \hat{H}\psi_N(R) \cdot \psi_e(r, R) &= E\psi_N(R) \cdot \psi_e(r, R) \\ - \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2m_{N\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 (\psi_N(R) \cdot \psi_e(r, R)) &- \sum_j \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_j^2 (\psi_N(R) \cdot \psi_e(r, R)) \\ + (\hat{V}_{NN} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee}) (\psi_N(R) \cdot \psi_e(r, R)) &= E(\psi_N(R) \cdot \psi_e(r, R)) \end{aligned}$$

$$\nabla_{\alpha}^2 (\psi_N \psi_e) = \psi_e \nabla_{\alpha}^2 \psi_N + 2 \nabla_{\alpha} \psi_N \nabla_{\alpha} \psi_e + \psi_N \nabla_{\alpha}^2 \psi_e$$

利用 $\nabla_{\alpha}^2 \psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \ll \nabla_{\alpha}^2 \psi_N(\mathbf{R})$,

有 $\nabla_{\alpha}^2 (\psi_N \psi_e) \approx \psi_e \nabla_{\alpha}^2 \psi_N$ (1) 变为 :

$$-\psi_e \left(\sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2m_{N\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 \psi_N \right) + \psi_e \hat{V}_{NN} \psi_N + \left[\left(- \sum_j \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_j^2 + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \right) \psi_e \right] \psi_N = E \psi_e \psi_N \quad (3)$$

电子波动方程和核的波动方程

*B-O*近似下, 电子满足的波动方程

$$\left[-\sum_j \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_j^2 + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \right] \psi_e(r, R) = E^{el}(R) \psi_e(r, R) \quad (4)$$

(4) 代入 (3), 得核满足的波动方程:

$$\left[-\sum_{N\alpha} \frac{\hbar^2}{2m_{N\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 + V_{NN}(R) + E^{el}(R) \right] \psi_N(R) = E \psi_N(R) \quad (5)$$

引入 $V_{eff}(R) = E^{el}(R) + V_{NN}(R)$ (6) 核的等效势能

代入 (5)，核的波动方程最后写成：

$$\left[-\sum \frac{\hbar^2}{2m_{N\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 + V_{eff}(R) \right] \psi_N(R) = E \psi_N(R) \quad (7)$$

利用 *Born-Oppenheimer* 思想，核的波动方程可进一步分解： $\psi_N \rightarrow \psi_v \psi_r$ $E - E_e \rightarrow E_v + E_r$

由于方程(4)中， $V_{Ne} V_{ee}$ 不再是有心力场，

方程的求解变得很困难，为此发展了各种近似方法。

三.双原子分子波谱

- 双原子分子的波动方程与转振能级

刚性转子 \rightarrow 非刚性修正 \rightarrow 线性谐振子
 \rightarrow 非谐修正 \rightarrow 振动 \leftrightarrow 转动

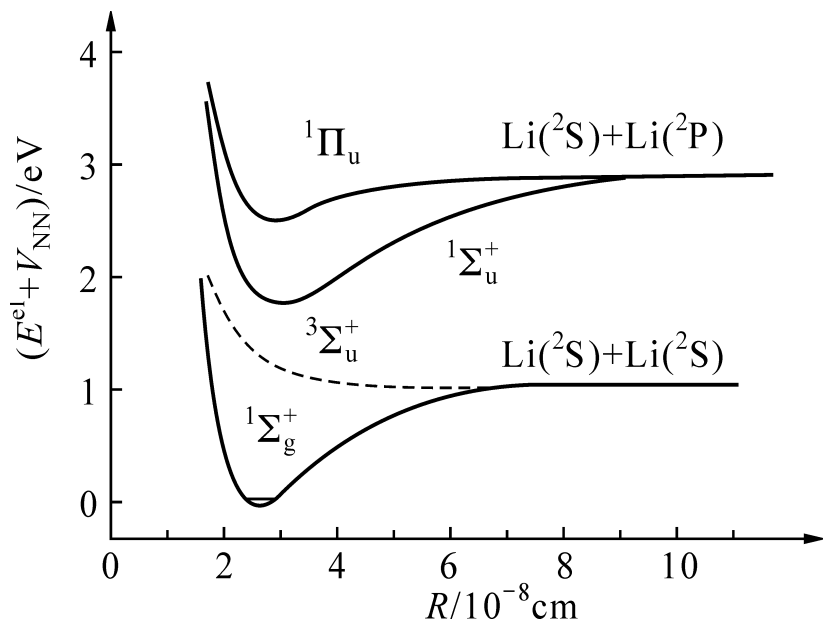
- 双原子分子的同位素效应

- 分子转动和电子运动的耦合 Λ -双重性

双原子分子的波动方程与转振能级

1. 刚性转子近似（不考虑振动对转动影响）（7）→

$$\frac{1}{m_{N1}} \nabla_1^2 \psi_N + \frac{1}{m_{N2}} \nabla_2^2 \psi_N + \frac{8\pi^2}{h^2} (E - V) \psi_N = 0 \quad (8)$$



E 是总能量，

等效势能 $V = V_{\text{NN}} + E_e$.

图：Li₂分子不同电子态的势能曲线

Galactic Radio Astronomy - Molecular Clouds, Star Formation, and Chemistry

Diatomic Molecule

■ H₂, CO, CS, SiO

■ Energy Levels

$$r = r_1 + r_2 \quad m_1 r_1 = m_2 r_2$$

$$I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2 = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} (r_1 + r_2)^2 = \mu r^2$$

$$H = \frac{I\omega^2}{2} \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

$$H = \frac{L^2}{2I} \quad L = I\omega$$

$$|L^2| = \hbar^2 J(J+1) \quad \text{quantization}$$

$$E_J = \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2I} = hBJ(J+1)$$

$$E_{J+1} - E_J = hB(J+1)(J+2) - hBJ(J+1) = 2hB(J+1)$$

$$\nu = \frac{\Delta E}{h} = 2B(J+1)$$

■ equally-spaced line
frequency

■ Selection rules

■ permanent dipole

$$\Delta J = \pm 1$$

$$\psi_N = \psi_N(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2)$$

(8) 相当于两粒子体系的定态薛定格方程。

类似量子力学中氢原子，

只是电子在这里对应分子中的另一个核。

处理方法：将(8)分解成两个方程：

质心运动方程和核间的相对运动方程。对于双原子分子分子内部的运动和状态，只须考虑相对运动方程，写成球坐标的形式：

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \Psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \varphi^2} \right] + \frac{8\pi^2 \mu}{h^2} [E - V_{\text{eff}}(r)] \Psi = 0$$

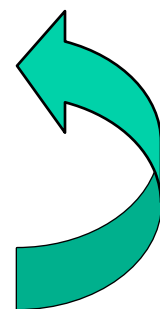
---- 球坐标形式下，双原子分子的的波动方程 (9)
 (描写核相对运动)

(9)由**径向**和**角向**两部分组成，其角向部分：

$$-\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] = \hat{J}^2$$

在**刚性转子近似**下， $\frac{\partial}{\partial r} = 0$ ，(9) 变为纯角向部分方程

在不考虑电子运动时， \hat{J} 就是核的转动角动量



(9) \rightarrow

$$\frac{1}{2\mu r^2} \hat{j}^2 \Psi = E\Psi \quad \text{或} \quad \frac{1}{2I} \hat{j}^2 \Psi = E\Psi, (I = \mu r^2)$$

\hat{j} 也是刚性转子总角动量。将 \hat{j} 的本征值代入

$$E = E_{rot} = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1) = hBJ(J+1)$$
$$\Psi(\theta, \phi) = Y_{JM}(\theta, \phi) = N_{JM} P_J^{|M|}(\cos\theta) e^{\pm M\phi}$$

$$B = \frac{h}{8\pi^2 I}$$

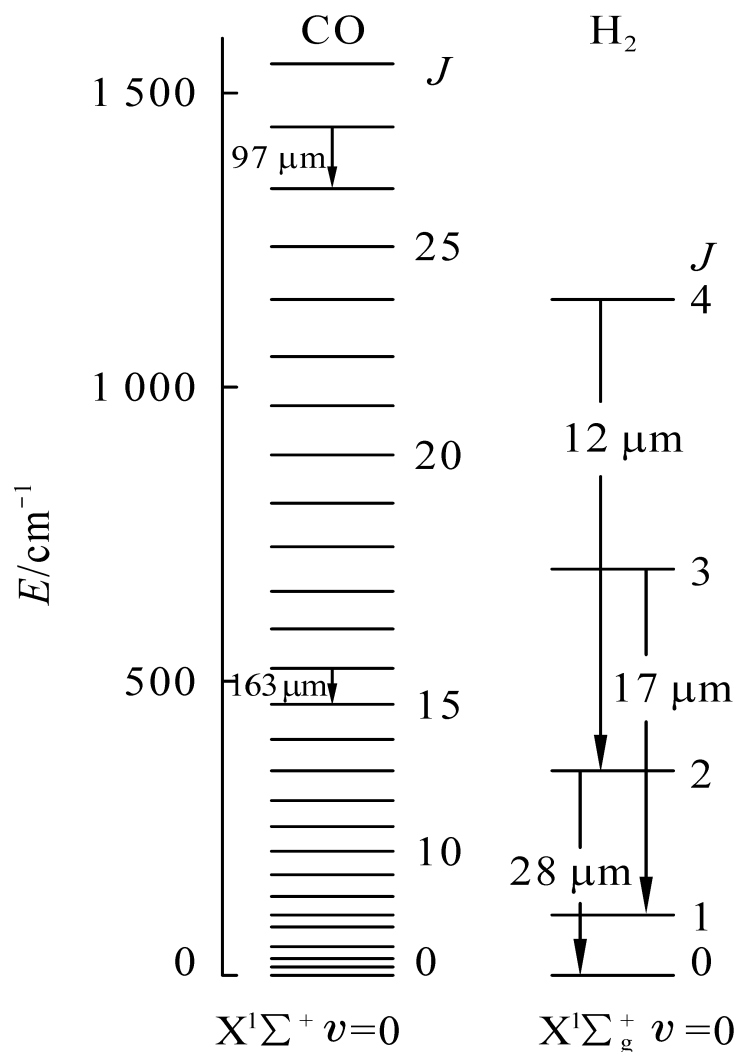
B ：分子的转动常数，单位频率。双原子分子波函数具有角向 φ 对称性。在纯转动跃迁时，选择定则 $\Delta J = \pm 1$,

$$\nu_{J+1,J} = 2B(J+1); \nu_{J,J-1} = 2BJ \quad I \text{ 越小, } B \text{ 越大, } \nu \text{ 越高(如H}_2\text{)}$$

双原子分子转动能级图：



能级间隔和 J 成正比



最低转动跃迁：
 2.6mm; 28μm
 -- CO -- H₂

2. 非刚性转子

当考虑振动和转速影响时, 核间距不再为常量.
必须按方程(9)求解. 角向部分用 $J(J+1)/r^2$ 代之.

$B-O$ 近似下 ,

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r)Y_{lm}(\theta, \varphi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$$

$$(9) \quad \longrightarrow \quad \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \left\{ + \frac{8\pi^2 \mu}{h^2} [E - V_{eff}(r)] - \frac{J(J+1)}{r^2} \right\} R = 0 \quad (10)$$

令 $R(r) = S(r)/r$, (10) \longrightarrow

$$\frac{d^2 S}{dr^2} + \left\{ -\frac{J(J+1)}{r^2} + \frac{8\pi^2 \mu}{h^2} [E - V_{eff}(r)] \right\} S = 0 \quad (11)$$

含J的项反映了分子转动对径向波函数，也即对振动波函数和振动能级的影响。

J越大，分子转速越大，离心畸变也越大。(11)的最后解取决于等效势能 $V_{eff}(r)$ 的具体形式。

3. 线性谐振子和非谐修正

- 考虑振动运动后, 把双原子分子看成是一个线性谐振子则其势能曲线 $V_{\text{eff}}(r)$ 具有抛物线的形式

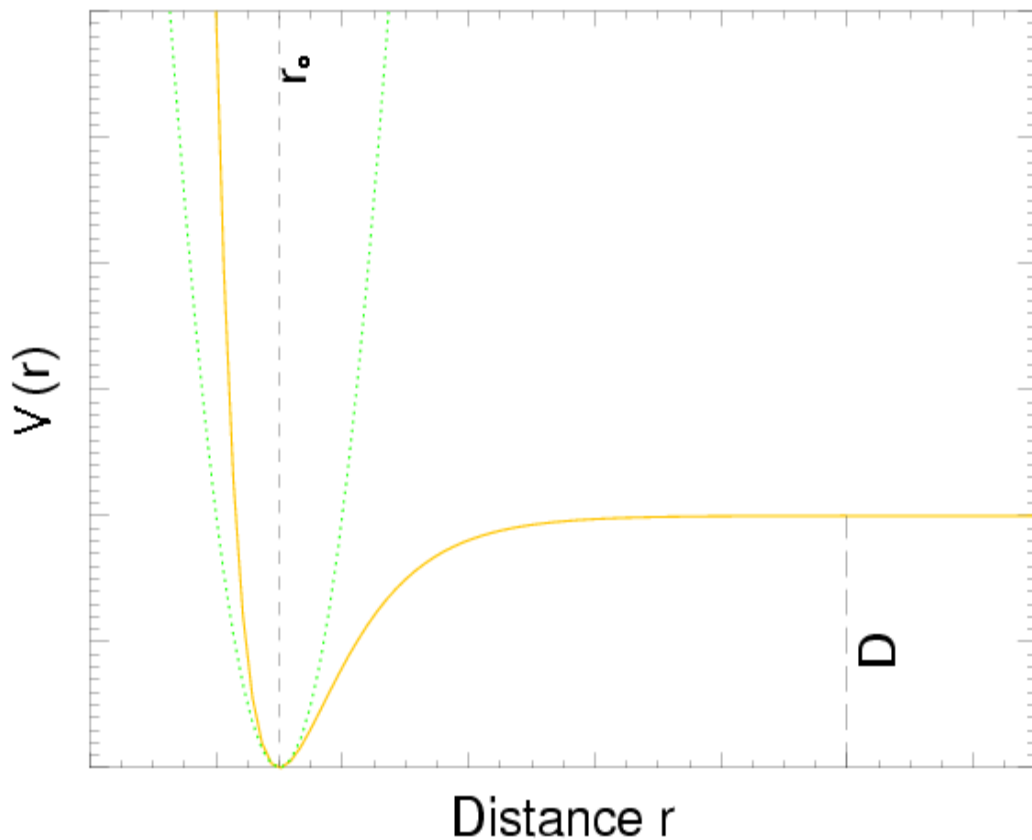
$$V(x) = \frac{1}{2}k(x - x_0)^2 \quad x - \text{位移}$$

(11) 变成一个谐振子的波动方程。 (11) 得振动波函数和振动能量的近似解。 在 $J=0$ 时，

$$\psi_v(x) = N_v e^{-\frac{\alpha}{2}x^2} H_v(\sqrt{\alpha}x), \alpha = 2\pi\sqrt{\mu K} / h$$

$$E = E_{\text{vib}} = \hbar\omega_0 \left(v + \frac{1}{2} \right), \omega_0 = \sqrt{\frac{K}{\mu}}$$

把双原子分子看成是一个线性谐转子, 是一个很大的近似. 特别在转动能级较高, 振动振幅较大时. 要得到较精确的振动能量, 必须做非谐修正. 寻找合适的势函数形式



Morse的势能函数

$$V(r) = D(1 - e^{-\alpha(r-r_0)})^2$$

D : 分子离解能,
 α : 依赖于分子电子态的一个常数

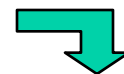
$r - r_0$ 很小时 ,

$$V(r) \sim \alpha^2 D (r - r_0)^2$$

4. 双原子分子的转动，振动能级

将Morse势代入方程(11), 经过一系列复杂的数学推演可以得到一个适于双原子分子的**比较完整转动, 振动能级公式**。

(详细推导见：Townes C.H., Schawlow A.L. Microwave Spectroscopy. New York:McGraw Hill, 1955) (12)



$$E_{J,v} = \hbar\omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - x_e \hbar\omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + hB_e J(J+1) - hD_e J^2(J+1)^2 - h\alpha_e \left(v + \frac{1}{2}\right) J(J+1)$$

$$\begin{aligned} \nu &= \frac{E_{J+1} - E_J}{h} = 2B_e(J+1) - 2\alpha_e \left(v + \frac{1}{2}\right)(J+1) - 4D_e(J+1)^3 \\ &= 2B_v(J+1) - 4D_e(J+1)^3 \end{aligned} \quad (13)$$

$$\omega_e = \alpha \sqrt{\frac{2D}{\mu}}, \text{ 谐振常数, 平衡时振动频率}$$

$$x_e = \frac{h\omega_e}{4D}, \quad x_e\omega_e : \text{ 也称非谐振常数}$$

$$B_e = \frac{h}{8\pi^2 I_e}, \text{ 纯转动常数}$$

$$D_e = \frac{4B_e^3}{\omega_e^2}, \text{ 离心畸变常数, 瓦解常数}$$

$$\alpha_e = \frac{3h^2\omega_e}{16\pi^2 \mu r_0^2 D} \left(\frac{1}{\alpha r_0} - \frac{1}{\alpha^2 r_0^2} \right), \text{ 转-振常数}$$

$$B_v = B_e - \left(v + \frac{1}{2} \right) \alpha_e, \text{ 考虑了振动的转动常数}$$

Table 11.1. Selected Constants for Diatomic Molecules. (Units are cm^{-1} except as indicated.)

State	T_e	ω_e	$\omega_e x_e$	B_e	α_e	D_e	$r_e(\text{\AA})$
		$^1\text{H}_2$	$D_0^0 = 4.4781_3 \text{ eV}$				
$C^1\Pi_u$	100 089.8	2 443.77	69.524	31.362 ₉	1.664 ₇	2.23	1.03
$B^1\Sigma_u^+$	91 700.0	1 358.09	20.888	20.15 ₄	1.184 5	1.625	1.29
$X^1\Sigma_g^+$	0.0	4 401.21 ₃	121.33 ₆	60.853 ₀	3.062 ₂	4.71	0.74
		$^{12}\text{C}_2$	$D_0^0 = 6.21 \text{ eV}$				
$d^3\Pi_g$	20 022.50	1 788.22	16.440	1.752 7	0.016 08	6.7 ₄	1.27
$c^3\Sigma_u^+$	13 312. ₁	1 961. ₆	13. ₇	1.87			1.23
$A^1\Pi_u$	8 391.00	1 608.35	12.07 ₈	1.616 3 ₄	0.016 8 ₆	6.44	1.32
$b^3\Sigma_g^-$	6 434.2 ₇	1 470.4 ₅	11.1 ₉	1.485 ₂	0.016 34	6.22	1.37
$a^3\Pi_u$	716.2 ₄	1 641.35	11.67	1.632 4 ₆	0.016 61	6.44	1.31
$X^1\Sigma_g^+$	0.0	1 854.71	13.34 ₀	1.819 8 ₄	0.017 6 ₅	6.92	1.24
		$^{12}\text{C} \ ^{14}\text{N}$	$D_0^0 = 7.7_6 \text{ eV}$				
$D^2\Pi_i$	54 486.3	1 004.7 ₁	8.7 ₈	1.162	0.013	7.	1.50
$a^4\Sigma^{(+)}$	(32 400.)						
$B^2\Sigma^+$	25 752.0	2 163.9	20.2	1.973	0.023	[6.6]	1.15
$A^2\Pi_i$	9 245.28	1 812.5 ₆	12.60 ₉	1.715 1	0.017 08	5.93	1.23
$X^2\Sigma^+$	0.0	2 068.59	13.087	1.899 7 ₄	0.017 36 ₉	6.40	1.17
		$^{12}\text{C} \ ^{16}\text{O}$	$D_0^0 = 11.09_2 \text{ eV}$				
$a^3\Sigma^+$	55 825.4 ₉	1 228.60	10.468	1.344 6	0.018 9 ₂	6.41	1.352 3
$a^3\Pi_r$	48 686.70	1 743.4 ₁	14.3 ₆	1.691 24	0.019 04	6.36	1.205 74
$X^1\Sigma^+$	0.0	2 169.814	13.288 3	1.931 3	0.017 5	6.121	1.128
		$^{16}\text{O} \ ^1\text{H}$	$D_0^0 = 4.392 \text{ eV}$				
$X^2\Pi_i$	0.0	3 737.76 ₁	84.881 ₃	18.910 ₈	0.7242	19.38	0.969 66

$$E_{J,v} = \hbar\omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - x_e \hbar\omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + hB_e J(J+1) - hD_e J^2(J+1)^2 - h\alpha_e \left(v + \frac{1}{2}\right) J(J+1)$$

各项意义：

- 1) 分子的纯振动能量
- 2) 考虑**非谐修正**时, 在 V 中加上Morse 函数展开的一个3次项 $D\alpha^3(r-r_0)^3$ 的结果。更精确的非谐修正还有 $y_e\omega_e(v+1/2)^3$ 项。
- 3) 理想刚性转子能级
- 4) 非刚性转子修正离心拉长部分的能量
- 5) 代表**振动对转动的影响**。因振动引起转动惯量变化从而导致转动能量的改变

Galactic Radio Astronomy - Molecular Clouds, Star Formation, and Chemistry

Diatomic Molecule

■ Radiative Transfer

$$\frac{dI_\nu}{ds} = -\kappa_\nu I_\nu + \varepsilon_\nu$$

$$I_\nu(s_0) = I_\nu(0)e^{-\tau_\nu(s_0)} + e^{-\tau_\nu(s_0)} \int_0^{s_0} \varepsilon_\nu e^{\tau_\nu(s)} ds$$
$$\tau_\nu(s) = \int_0^s \kappa_\nu ds$$

$$\varepsilon_\nu = \frac{h\nu A\phi(\nu)n_u}{4\pi} \quad \kappa_\nu = \frac{\lambda^2 A\phi(\nu)}{8\pi} \left(\frac{g_u}{g_l} n_l - n_u \right)$$

$$\int \phi(\nu) d\nu \equiv 1$$

$$I_0(s_0) = I_0(0)e^{-\tau_0(s_0)} + \left(\frac{\varepsilon_0}{\kappa_0} \right) (1 - e^{-\tau_0(s_0)})$$

■ Line Intensities

$$\Delta I_0 \equiv I_0(s_0) - I_0(0) = \left[\frac{\varepsilon_0}{\kappa_0} - I_0(0) \right] (1 - e^{-\tau_0(s_0)})$$

Galactic Radio Astronomy - Molecular Clouds, Star Formation, and Chemistry

Diatomic Molecule

■ Column Density

$$\tau_0 = \frac{2\sqrt{\ln 2}\lambda^2 A}{8\pi^{(3/2)}\delta\nu} \left(\frac{g_u}{g_l} N_l - N_u \right)$$

$$N_l = \int_0^{s_0} n_l ds$$

$$\tau_0 = \frac{2\sqrt{\ln 2}\lambda^2 A}{8\pi^{(3/2)}\delta\nu} \frac{g_u}{g_l} N_l (1 - e^{-h\nu/kT_e})$$

$$\frac{n_u}{n_l} = \frac{g_u}{g_l} e^{-h\nu_0/kT_e}$$

■ Partition Function

$$\frac{N_l}{N} = \frac{g_l e^{-E_l/kT_k}}{Q}$$

$$Q = \sum_{J,\dots} g_{J,\dots} e^{-(E_{J,\dots}/kT_k)}$$

$$Q = \sum_J (2J + 1) e^{-J(J+1) \frac{hB}{kT_k}}$$

$$g_J = (2J + 1)$$

$$E_J = J(J + 1)hB$$

$$Q = \frac{kT_k}{hB}$$

$$hB \ll kT_k$$

双原子分子的同位素效应

(12),(13) \rightarrow 双原子分子转-振能级和谱线跃迁频率与各种分子常数有关。这些常数又与分子的折合质量 μ 有关。

$$\omega_e \propto \frac{1}{\sqrt{\mu}}, \quad x_e \omega_e \propto \frac{1}{\mu}, \quad B_e \propto \frac{1}{\mu}, \quad D_e \propto \frac{1}{\mu^2}, \quad \alpha_e \propto \frac{1}{\mu^{3/2}}$$

同位素分子有同种核(Z相同)不同核质量(中子数不同), 因而 μ 也不同. 相应的谱线跃迁频率也不同.

转动谱与最多的分子常数有关, 故用分子转动谱来探测分子同位素更灵敏更有效. 也是星际分子微波谱中大量发现同位素的原因.

- 利用分子与其同位素分子谱线间距的变化可以**精确测量同位素质量**;
- 利用各种同位素谱线强度比可得到星际元素的**丰度比**.
- 同位素效应对**U-谱线的证认**也十分重要.

CO及其同位素的分子常数和转动跃迁频率

同位素	$B(\text{MHz})$	$D(\text{KHz})$	跃迁	频率(MHz)	
$^{12}\text{C}^{16}\text{O}$	57635.9687	183.567	J=1-0	115271.202	
$^{12}\text{C}^{17}\text{O}$	56179.9828	174.388	1-0 F=3/2-5/2	112358.780	*
			1-0 F=7/2-5/2	112358.988	*
			1-0 F=5/2-5/2	112360.005	*
$^{13}\text{C}^{16}\text{O}$	55101.0205	167.745	J=1-0	110201.353	
$^{12}\text{C}^{18}\text{O}$	54891.4239	166.462	J=1-0	109782.173	
$^{14}\text{C}^{16}\text{O}$	52935.8646	154.786	J=1-0	105871.110	
$^{13}\text{C}^{18}\text{O}$	52356.0108	151.406	J=1-0	104711.398	

*同位素 ^{17}O 核自旋 $I = 5/2$ 具有四极矩，核电四极耦合常数 $eqQ = 4.53\text{MHz}$,

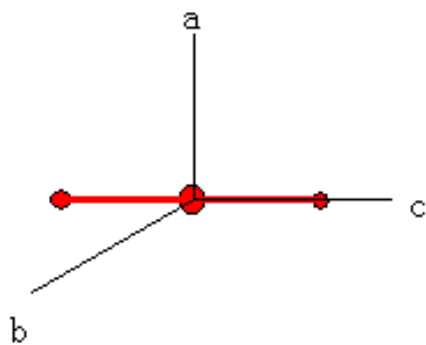
自旋-转动超精细耦合常数 $C = 24.6\text{KHz}$

四. 多原子分子波谱

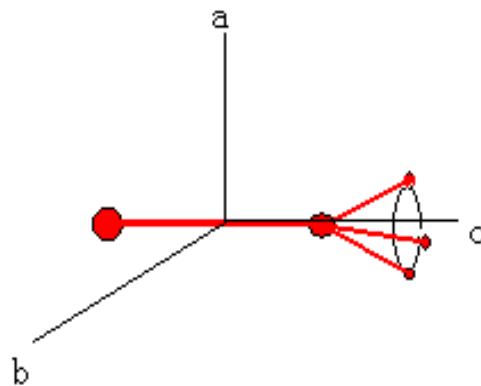
- 线形分子
- 对称陀螺及 NH_3 的反演跃迁
- 非对称陀螺及K-双重性

线形和对称陀螺分子两个主转动惯量相等,
一个不等.

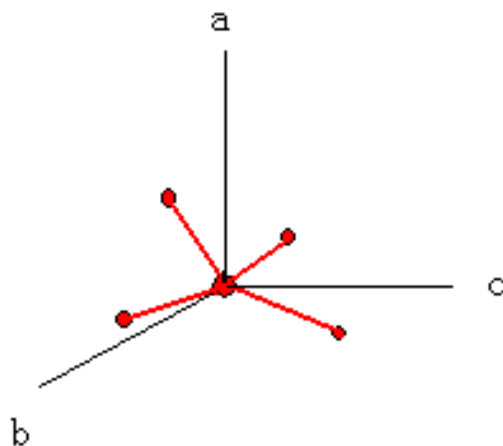
非对称陀螺分子三个主转动惯量都不等



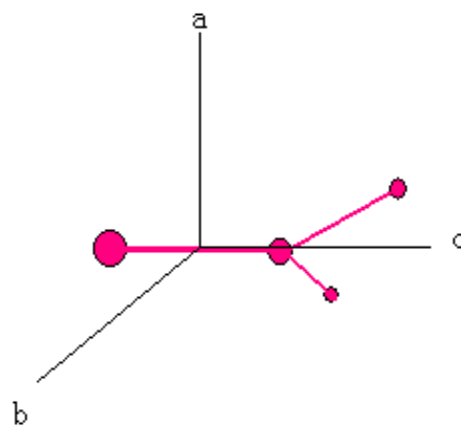
(线形)



(对称)



(球形)



(非对称)

1. 线形分子

在星际中占比例很大, 如: HCN, OCS, CO₂, HC₃N,
HC₅N.....

线形分子的**振动光谱, 转动光谱**和双原子分子类似.

线形分子端对端的转动能量也具有形式:

$$E_{rot} = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1) = hBJ(J+1)$$

但如考虑了振动会有许多新的现象发生, 将双原子分子遇到过的振动效应外推, 线形分子的 B 可写成:

$$B = B_e - \sum_i \alpha_i \left(v_i + \frac{1}{2} \right) - J(J+1)D_e$$

α_i : 由第 i 个振动激发所引起 B_e 值的改变。

D_e : 由离心拉长引起，注意在基振动态转动常数也要变化。

一个线形分子具有一个或多重的简并振动模式，

若 d_i 表示 v_i 态的简并度，则：

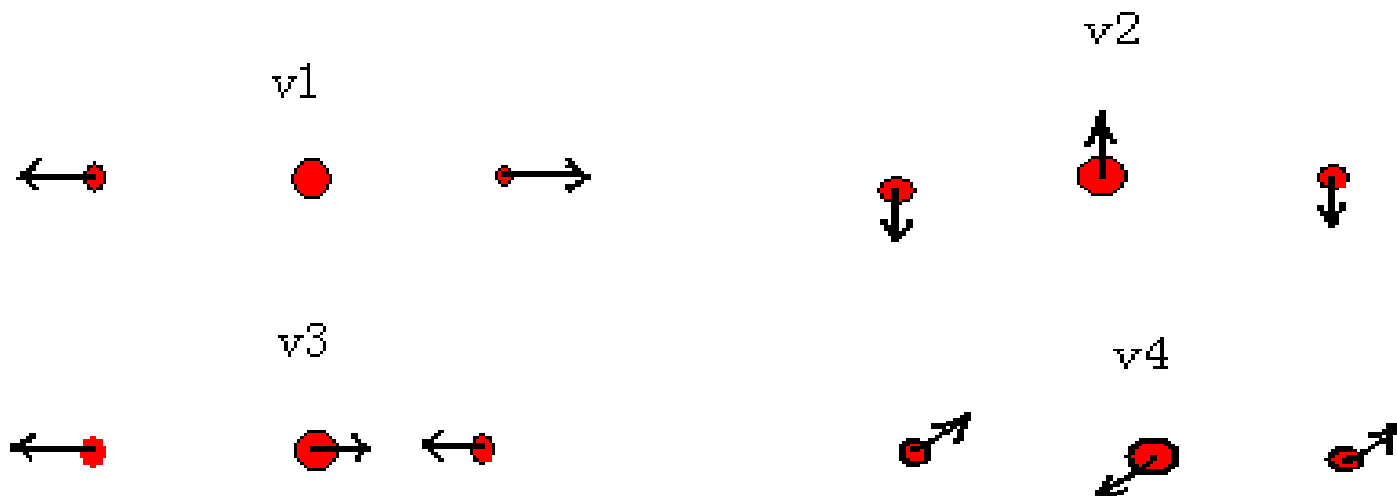
$$B = B_e - \sum_i \alpha_i \left(v_i + \frac{d_i}{2} \right) - J(J+1)D_e$$

对于双原子分子只有一种振动模式， α_e 可相当简单处理。

α_e 与 D 有关，也即与势曲线有关。

对多原子分子振动效应处理复杂得多。

例：三原子分子的4种简正振动模式



v2和v4模式简并，能量相同，都对应分子的弯曲。其转动常数：

$$B_v = B_e - \alpha_1 \left(v_1 + \frac{1}{2} \right) - \alpha_2 (v_2 + 1) - \alpha_3 \left(v_3 + \frac{1}{2} \right) - J(J + 1)D_e$$

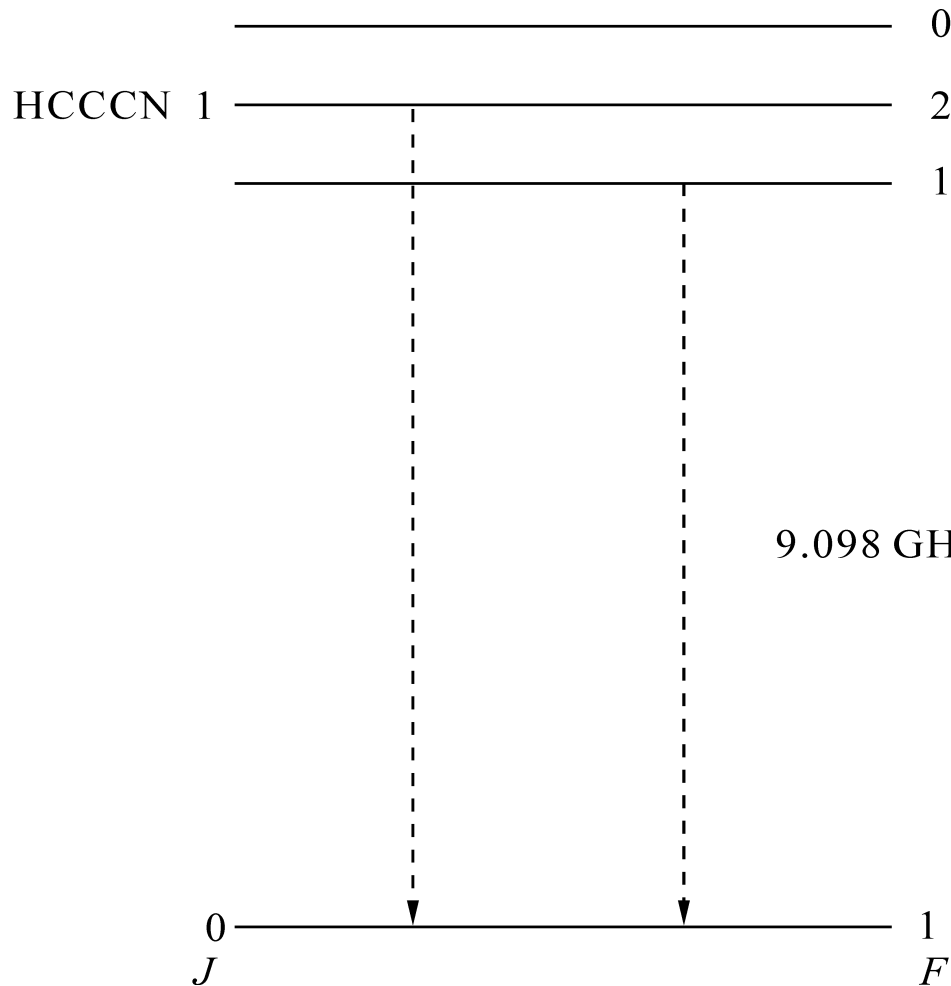
α_i 应从分子势函数中推导出来

一个线形三原子分子的势函数要比双原子分子的复杂多了。无论采用Morse还是Dunham的势能曲线，都会涉及到每个原子对平衡位置的偏离，同时还要考虑每个原子在其他两个方向上坐标的变化。

对于离心畸变常数在三原子情况下也要复杂得多。

(参看：Townes & Schawlow, “Microwave Spectroscopy”
和 Nielsen H H. J Chem Phys. 11, 160)

线形多原子分子HC₃N转动能级 (含超精细结构)



¹⁴N核 :

$I=1$

$F=J+I, \dots$

$\dots, |J-I|$

$F=2, 1, 0$

Galactic Radio Astronomy - Molecular Clouds, Star Formation, and Chemistry

Symmetric Top Molecule

■ CH₄, CH₃CN, NH₃

■ Energy Level

$$H = \frac{I\omega_x^2}{2I_x} + \frac{I\omega_y^2}{2I_y} + \frac{I\omega_z^2}{2I_z} = \frac{L_x^2}{2I_x} + \frac{L_y^2}{2I_y} + \frac{L_z^2}{2I_z}$$

$$I_x = I_y = I_B \quad I_z = I_C \quad L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2$$

$$H = \frac{L^2}{2I_B} + L_z^2 \left(\frac{1}{2I_C} - \frac{1}{2I_B} \right)$$

$$|L^2| = \hbar^2 J(J+1) \quad |L_z^2| = \hbar^2 K^2$$

$$E_{J,K} = J(J+1) \frac{\hbar^2}{2I_B} + K^2 \left(\frac{\hbar^2}{2I_C} - \frac{\hbar^2}{2I_B} \right)$$

$$B = \frac{h}{8\pi^2 I_B} \quad C = \frac{h}{8\pi^2 I_C}$$

$$E_{J,K} = hBJ(J+1) + h(C-B)K^2$$

■ Selection Rules

$$\Delta J = 0, \pm 1, \Delta K = 0$$

2. 对称陀螺及NH₃的反演跃迁

(1) 对称陀螺分子：

如：CH₃CN(甲基氰)，NH₃，CH₃C₂H(甲基乙炔)等

对称陀螺分子两个主转动惯量相等 ($I_a = I_b$)，一个不等。

两个特例： 线形分子： $I_a = I_b$ ， $I_c \approx 0$

球对称陀螺分子： $I_a = I_b = I_c$

先不考虑电子态，对称陀螺分子的哈密顿函数

$$H_{rot} = \frac{J_A^2}{2I_A} + \frac{J_B^2}{2I_B} + \frac{J_C^2}{2I_C} = \frac{J^2}{2I_B} + J_C^2 \left(\frac{1}{2I_C} - \frac{1}{2I_B} \right)$$

转动能量：

$$E_{JK} = \frac{\hbar^2}{2I_B} (J+1)J + \hbar^2 K^2 \left(\frac{1}{2I_C} - \frac{1}{2I_B} \right)$$

K是角动量 **J** 在分子轴上**投影量子数**,

对称陀螺的**转动能量**由两个量子数 **J** 和 **K** 决定

设：**B**, **C** 和**A**是多原子分子绕3个对称轴的转动常数

$$B = \frac{h}{8\pi^2 I_b}, \quad C = \frac{h}{8\pi^2 I_c}, \quad A = \frac{h}{8\pi^2 I_a}$$

则：
：

$$E_{JK} = BhJ(J+1) - K^2 h(B - C)$$

对称陀螺分子的波函数与双原子分子的类似，但它不仅和J,M有关，还和量子数K有关。

$$\Psi_{JKM}(\theta) = F_{KM}^J(\theta)_{JKM} e^{iK\varphi} e^{iM\varphi}$$

$$F_{KM}^J(\theta) = (-2)^{J-K} \left[\frac{(J+K)!(J+M)!}{(J-K)!(J-M)!} \right]^{1/2} \frac{2^{J-M}}{(2J)!} \sqrt{\frac{2J+1}{2}} \frac{\sin^{K-M} \frac{\theta}{2}}{\cos^{K+M} \frac{\theta}{2}} \frac{d^{J-M}}{d(\cos\theta)^{J-M}} \sin^{2(J-K)} \frac{\theta}{2}$$

(参看：Shaffer W H. J Mol Spectroscopy, 1 69,1957)

对称陀螺分子转动谱线频率(当 $\Delta K=0$)

$$\nu_{J+1,J} = 2B(J+1); \nu_{J,J-1} = 2BJ$$

结果与K无关

长对称陀螺和扁对称陀螺

长椭圆对称陀螺转子 (prolate top)

$$I_a = I_b > I_c$$

橄榄形

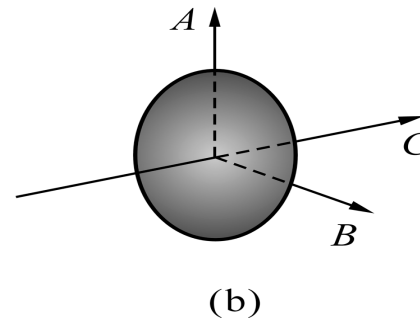
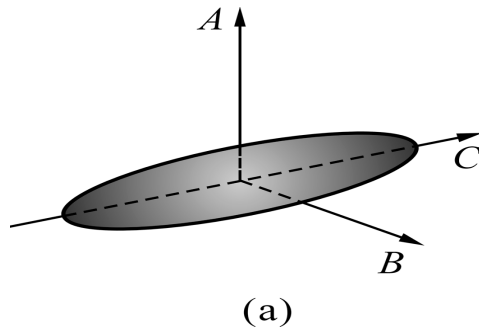
$$(C > B)$$

扁椭圆对称陀螺转子 (oblate top)

$$I_a = I_b < I_c$$

铁饼形

$$(C < B)$$



长对称陀螺转动能级

E 随J ↑ 而 ↑ ， 随K ↑ 也↑

$$E_{JK} = BhJ(J+1) + K^2h(C-B)$$

扁对称陀螺转动能级

E 随J ↑ 而 ↑ ， 随K ↑ 而↓

$$E_{JK} = BhJ(J+1) - K^2h(B-C)$$

长对称陀螺 令： $K = k_p$ $C-B > 0$

扁对称陀螺 令： $K = k_o$ $C-B < 0$

对同一个 J 值， 分别有 J+1 个 $|k_p|$ 和 $|k_o|$ 值不同的能级

- 二重简并

对于 $\pm K$ 态虽对应两个转动方向，但能量相同。

K - 简并可以因分子对称性的破坏或者振动的影响而消除,前者即 K -双重性，后者如 NH_3 的反演。

- 选择定则

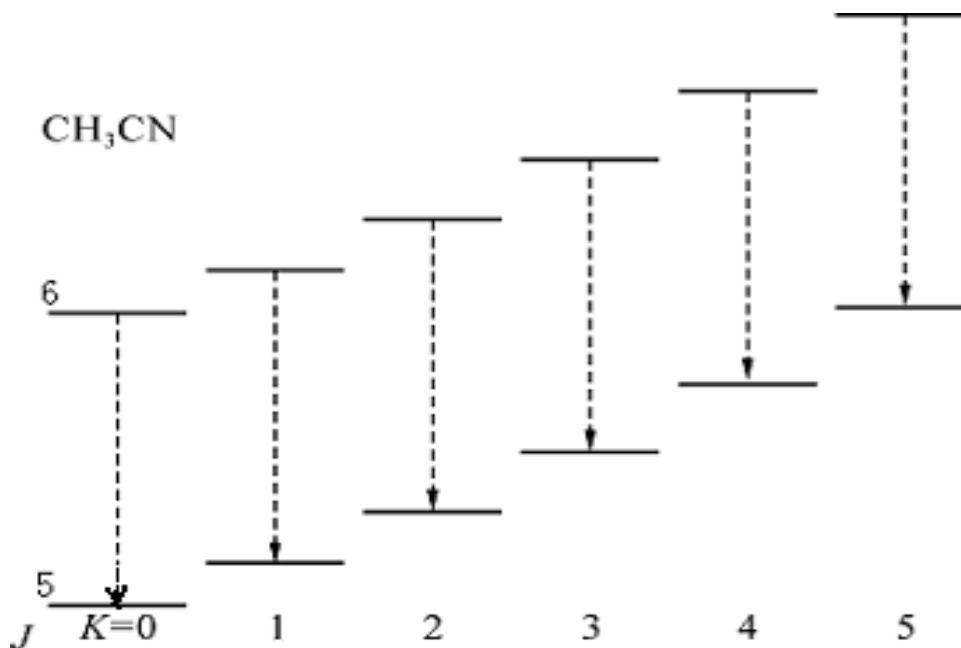
$$\Delta J = 0, \pm 1$$

$$\Delta K = 0, + \rightarrow -.$$

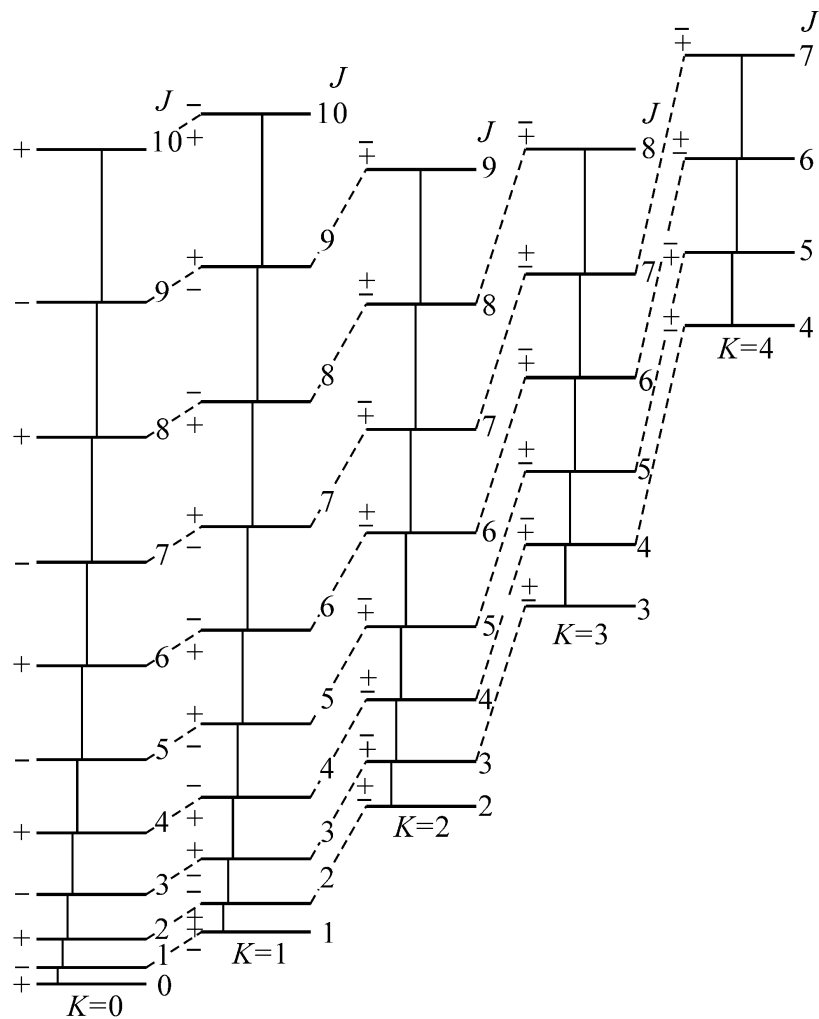
例: CH_3CN

$$J=6-5, \Delta K = 0$$

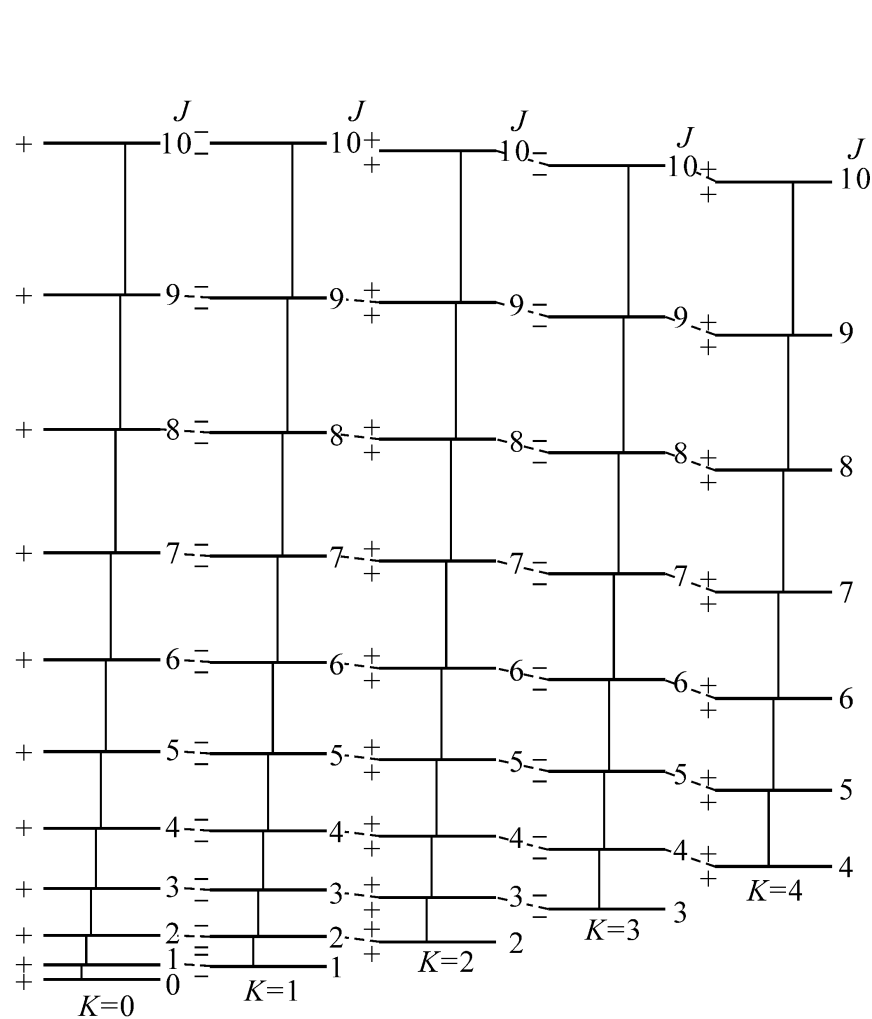
$$\nu \approx 110.35\text{GHz}$$



长的(a)和扁的(b)对称陀螺分子的能级



(a)



(b)

考虑非刚性修正后的对称陀螺能级

以长对称陀螺 为例，考虑**振动和离心效应**后转动能级：

$$E_v(J, K) = B_v h J(J+1) + K^2 h (C_v - B_v) - D_J h J^2 (J+1)^2 - D_{JK} h J(J+1) K^2 - D_K h K^4$$

转动常数 B_v, C_v ：

$$B_v = B_e - \sum_i \alpha_i^B \left(\nu_i + \frac{d_i}{2} \right) + \dots$$

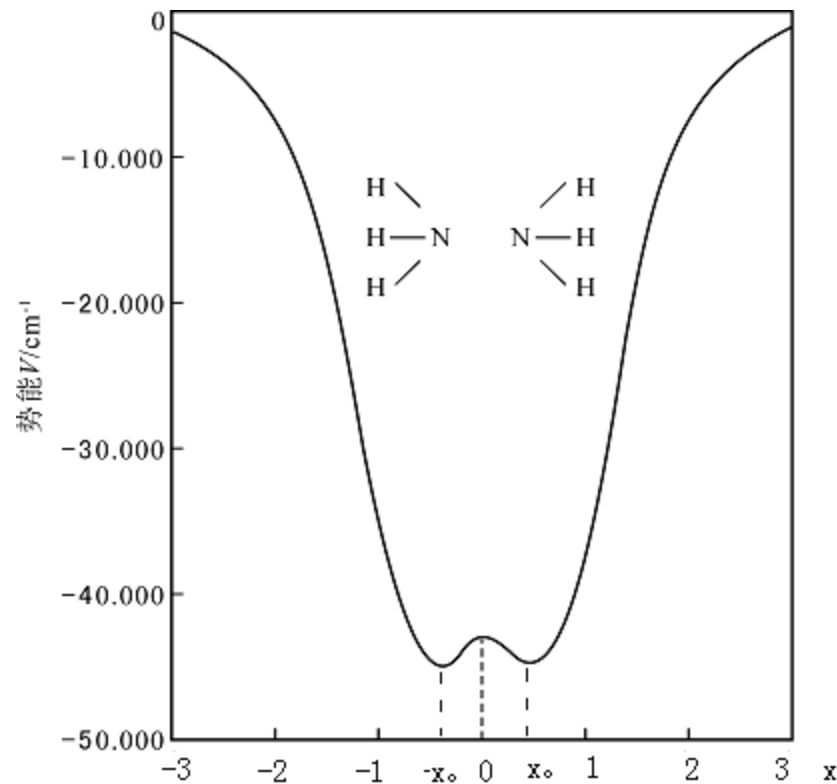
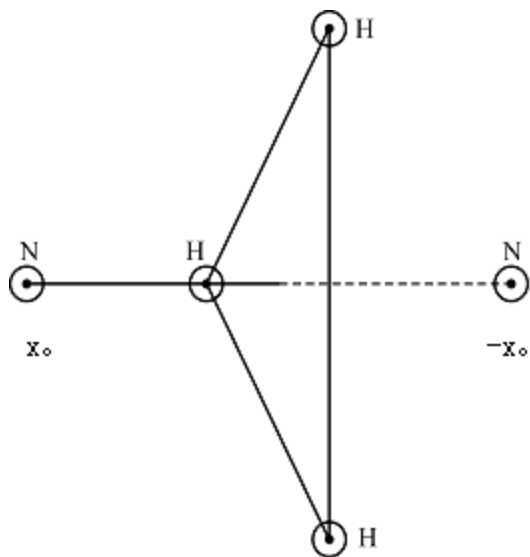
$$C_v = C_e - \sum_i \alpha_i^C \left(\nu_i + \frac{d_i}{2} \right) + \dots$$

$\sum \nu_i$ ：是对分子所有的正则振动频率取和。 d_i ：是正则振动模式 i 的简并度。 D_J, D_{JK}, D_K 是离心瓦解系数，量级： B^3/ω^2

NH₃的反演跃迁

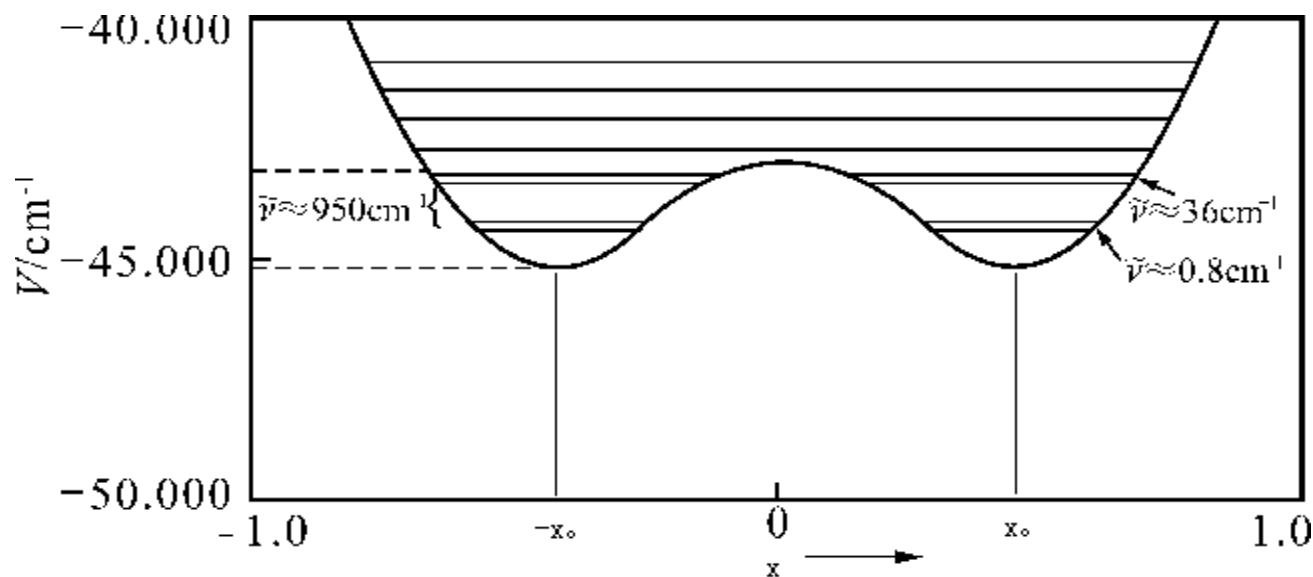
NH₃: 角锥形对称陀螺分子，具有反演(inversion)能级。

NH₃微波谱很强，谱线多。在分子波谱和分子天文发展中有重要地位。是分子云的热探针。



x_0 , $-x_0$ 为N原子的平衡位置

NH₃分子的势能曲线在H原子所在平面上有一个势垒



高 ν 的N原子可自由地从平面一边移动到另一边。 $\nu=0$ 和 $\nu=1$ 的N原子根据隧道效应也有一定几率可穿透过去。这种运动实际上就是NH₃分子相对 H 原子平面中心的一个反演。

“零级近似”时，

可把N原子的运动看成是两个确定的简谐振动

$$\hat{H} = \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_x^2 + V(x \pm x_0)$$

$$V(x) = \frac{3}{2} K_x (\Delta x)^2$$

每一振动能级对应两个态： $\Psi_v(x_0 - x)$ 和 $\Psi_v(x_0 + x)$

由于势曲线的对称性： $\hat{H}(x) = \hat{H}(-x)$

波函数相对反转讲是对称的或者反对称的，即

$$\Psi_s = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_v(x_0 - x) + \Psi_v(x_0 + x)]$$

“+”态

$$\Psi_a = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_v(x_0 - x) - \Psi_v(x_0 + x)]$$

“-”态

“一级近似”时，势曲线是非谐的。

可以将非谐项看成是一个微扰。

$$V(x) = \frac{3}{2} K_x (\Delta x)^2 + V'(x)$$

一级微扰的结果使同一振动态下 ($v=0$ 和 $v=1$)的二重简并消除，使同一个 J, K 下的能级分裂 ($K=0$ 除外)。

结果：“-态”和“+态”的能量稍有差别。

在靠近势垒处，微扰最大，能级的劈裂也最大。

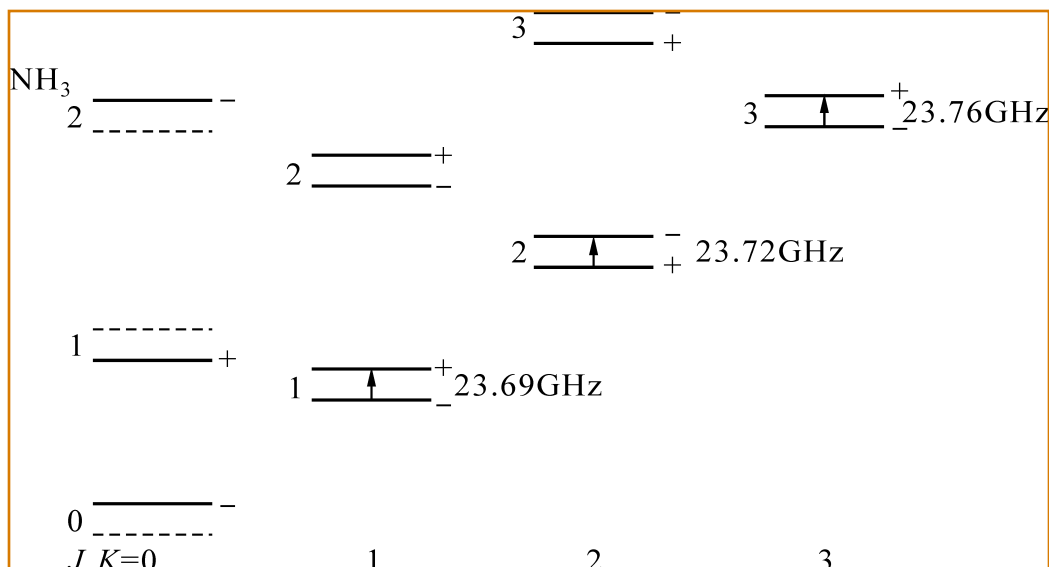
$v = 0$ 处，劈裂为 0.8cm^{-1} (微波区)

$v = 1$ 处，劈裂为 36cm^{-1} (红外区)

反演分裂因振动引起，反演能级间的跃迁称“反演谱”

每一个 ν 还对应不同的转动能级 (J,K) ，

除 $K=0$ ，每一个转动能级 (J,K) 也有相应的反演分裂。

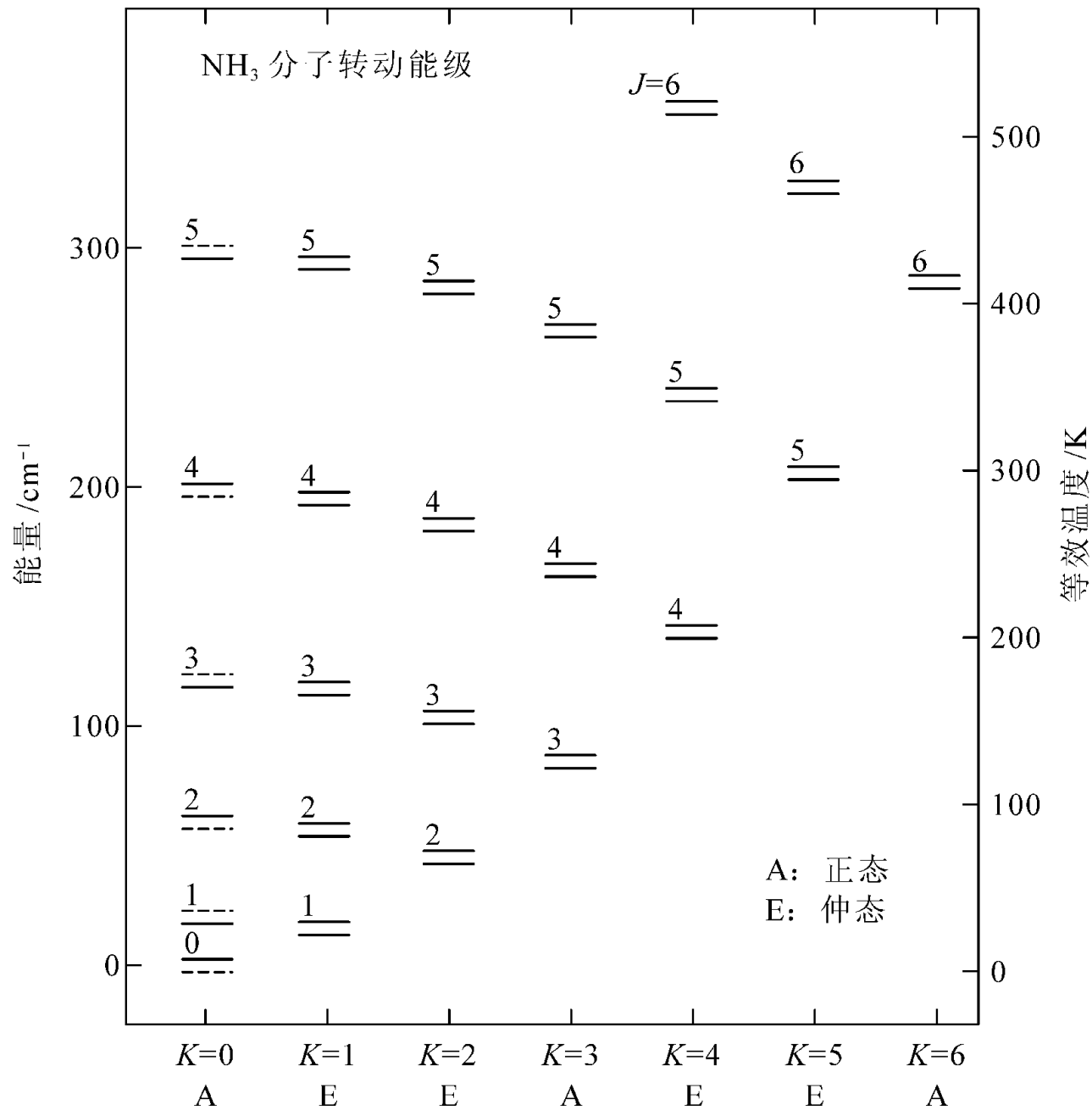


$$\Delta J = 0, \pm 1$$

$$\Delta K = 0, + \rightarrow -$$

反演跃迁可发生同样的(J,K)之间

NH_3 分子的最低几个反演能级对



正-NH₃, $K = 3n$
所有H核自旋平行

仲-NH₃, $K \neq 3n$
非所有H核自旋平行

正态和仲态间的跃迁是禁止的

(1,1),(2,2),(3,3).....
等为亚稳态，只通过 $\Delta K = 3$ 跃迁衰变

NH₃反演谱的超精细结构

在星际和拱星包层已发现一大批频率在 18-26GHz NH₃的反演转动谱线,每条 (J, K) 谱线因 F 不同又分裂出多条超精细结构谱线。

- N核的电四极矩导致的精细结构
 - N核的电四极矩和分子中的电子相互作用，使每个反演能级分裂成多个能级。

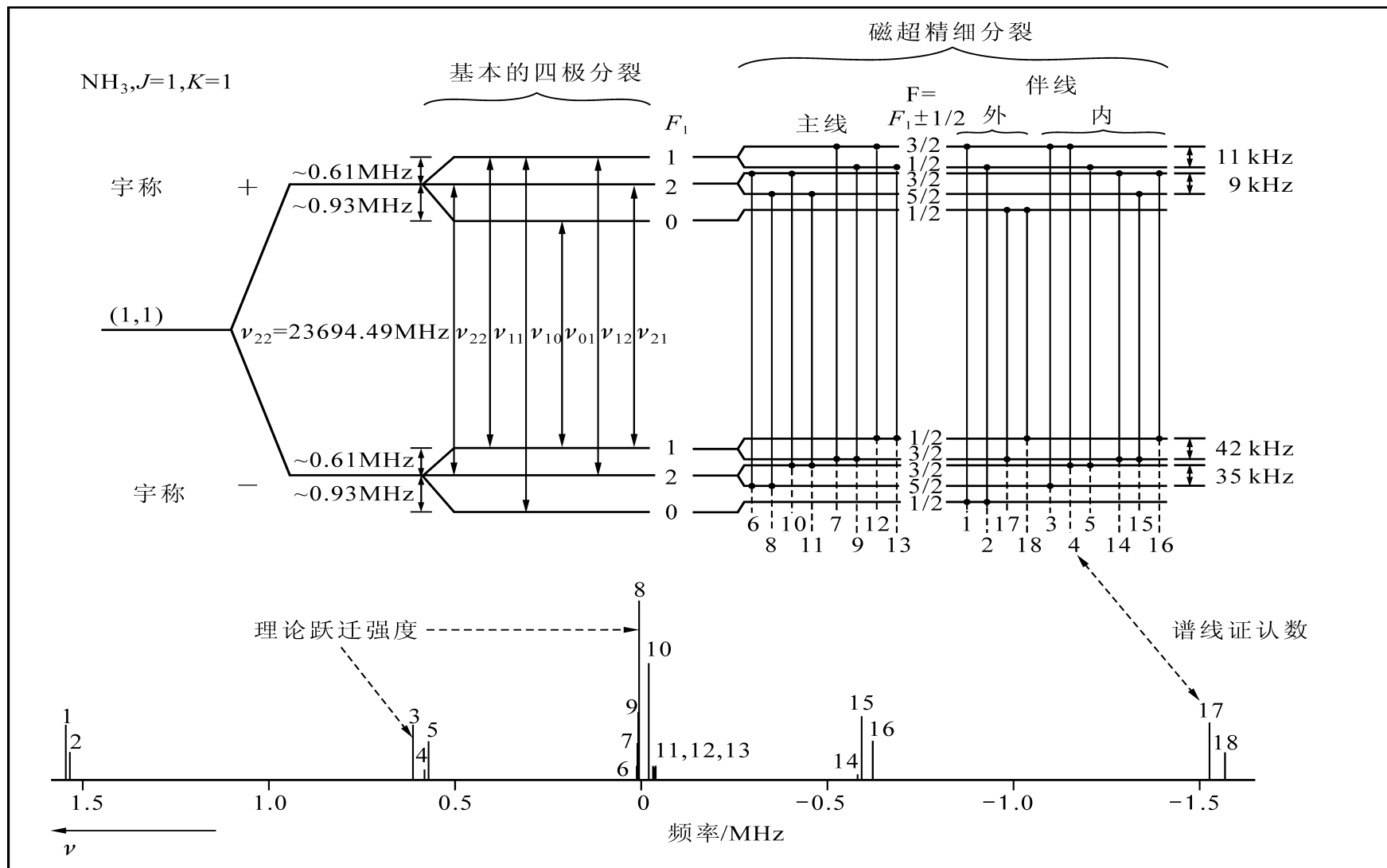
- 包含N核自旋 I_N 在内的分子总角动量 $F_1 = J + I_N$
- 选择定则 $\Delta F_1 = 0, \pm 1$

• H核自旋导致的磁超精细结构

- NH_3 分子中3个H原子的核自旋矢量和 $I_H \neq 0$ ，它与 F_1 相互作用，使反演线的精细结构进一步分裂
- 总角动量 $F = F_1 + I_H = J + I_N + I_H$ ($F_1 \pm 1/2$)
- 选择定则 $\Delta J = 0, \Delta K = 0, \Delta F = 0, \pm 1$ ，
 $F = 0, \Delta F = 0$ 的跃迁是禁戒，共18条允许跃迁

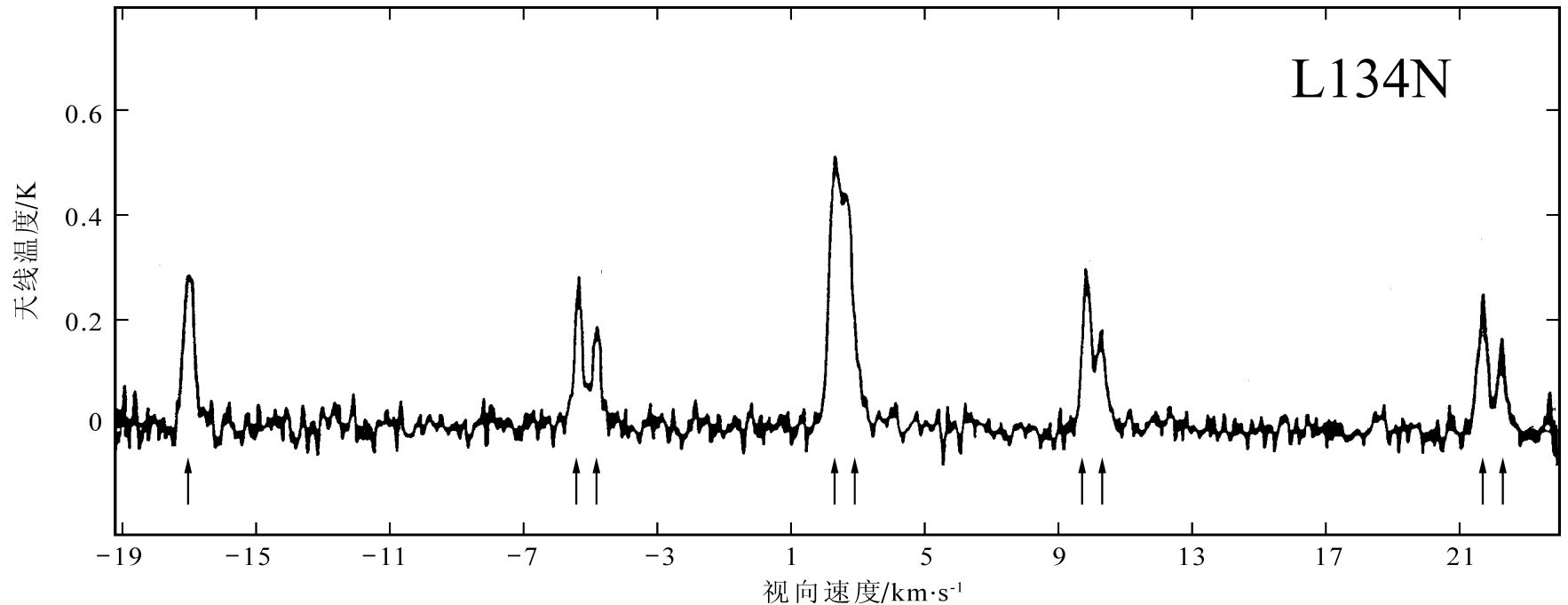
NH₃的(1,1)(即J=1,K=1)反演谱线的超精细结构能级

下图为理论计算的谱线的位置和强度



在分子云L134N中观测到的NH₃分子(1,1)

反演能级的超精细结构谱线



NH₃分子提供了用同样天线同样接收机研究不同类型分子激发的机会。

3. 非对称陀螺及K-双重性

多原子分子中，非对称陀螺性分子的比重最大。

它们的谱线中一部分属于K-双线。

多数属于非对称陀螺类型中的转动谱。

有的分子两种类型都存在，如： H_2CO (甲醛)

第一步按刚性转子处理

$$E_{rot} = \frac{J_A^2}{2I_A} + \frac{J_B^2}{2I_B} + \frac{J_C^2}{2I_C}$$

$$I_A \neq I_B \neq I_C$$

以 $I_A < I_B < I_C$ 为序，则有 $A > B > C$

当 $B \rightarrow A$ 或 $B \rightarrow C$, 非对称陀螺分子趋于对称陀螺分子。

$B = C$, 为长对称陀螺 (prolate).

$B = A$, 为扁对称陀螺 (oblate)

不对称陀螺分子是从 $B = C$ 过渡到 $B = A$ 的中间情形。
能级处在长对称陀螺和扁对称陀螺之间。不对称程度可用多种参数表示。

Ray 的不对称参量定义为

$$K = \frac{2B - A - C}{A - C}$$

$K=1$, Oblate

$K=-1$, prolate

对轻微不对称陀螺
不对称参量定义为

$$b_p = \frac{C - B}{2A - B - C}, \quad b_o = \frac{A - B}{2C - B - A}$$

随着 b_p 或 $b_o \uparrow$ ，不对称性 \uparrow 。

由于陀螺的不对称性，对称轴失去意义，总角动量 J 在对称轴投影 K 不再是好量子数。

确定一个非对称陀螺分子的能级需 3 个量子数：

J, k_p, k_o k_p, k_o 分别表示非对称陀螺趋于长陀螺和扁陀螺时的量子数。

非对称陀螺的能级符号 $J_{k_p k_o} (J_{k-1 k+1})$ 或

$$J_\tau (\tau = k_p - k_o)$$

一个分子稍微不对称，且**倾向长陀螺**，能级可写成

$$E_{\rightarrow P} = \frac{B+C}{2} J(J+1)h + \left(A - \frac{B+C}{2} \right) Wh$$
$$W = K_P^2 + C_1 b_p + C_2 b_p^2 + C_3 b_p^3 + \dots$$

$b_p=0$ 时为
长陀螺能级

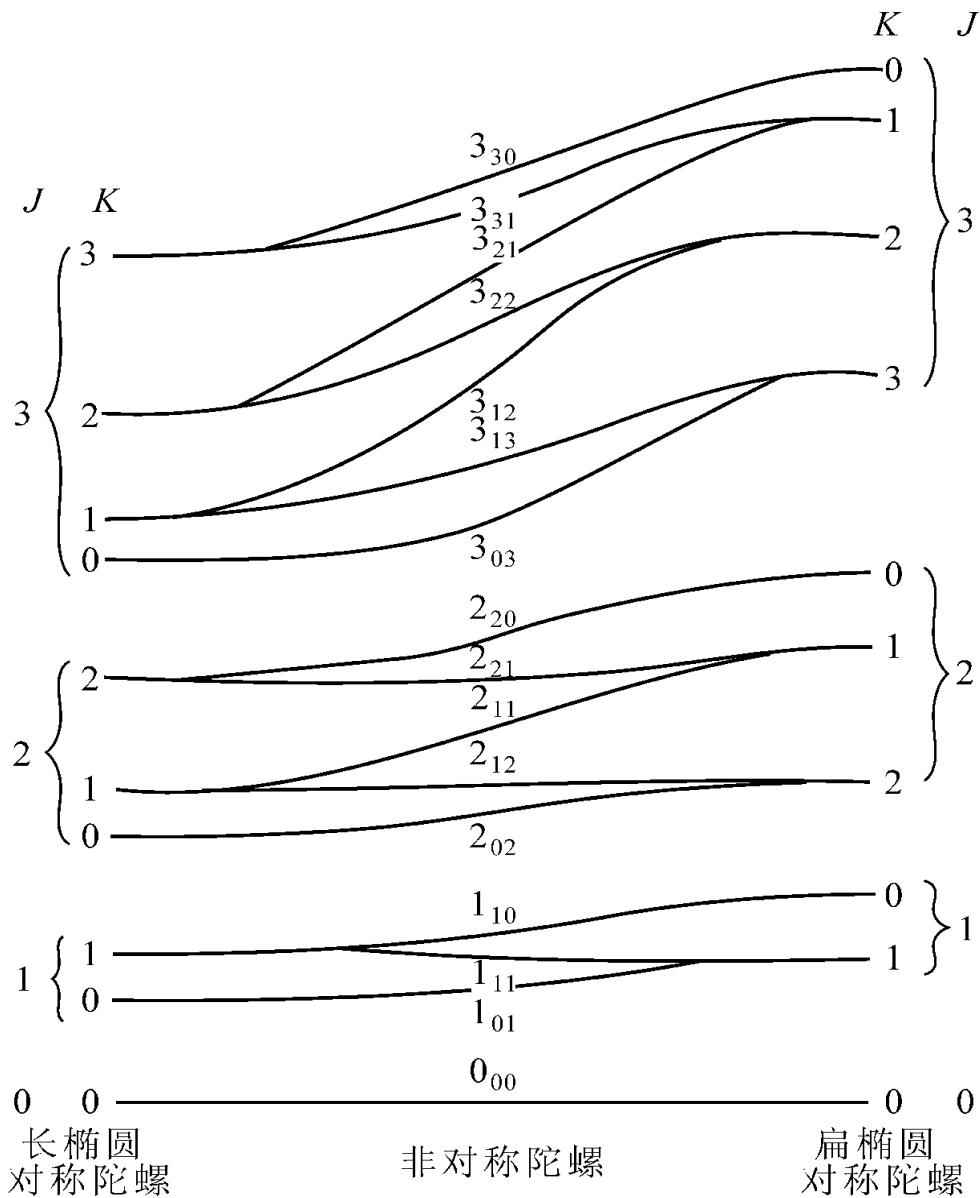
对于**趋向于扁陀螺**的不对称陀螺分子能级

$$E_{\rightarrow O} = \frac{A+B}{2} J(J+1)h + \left(C - \frac{A+B}{2} \right) Wh$$
$$W = K_O^2 + C_1 b_o + C_2 b_o^2 + C_3 b_o^3 + \dots$$

$b_o=0$ 时为扁
陀螺能级

连接两相近的对称陀螺能级得不对称陀螺能级。

不对称陀螺分子的定性能级图



图示：一个 K 值
对应两个能级。

K_p 相等时，

K_o 相差1；

K_o 相等时，

K_p 相差1.

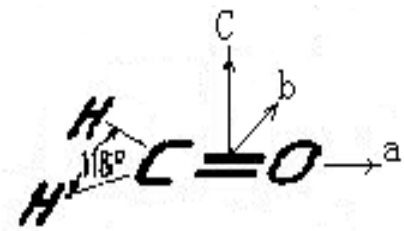
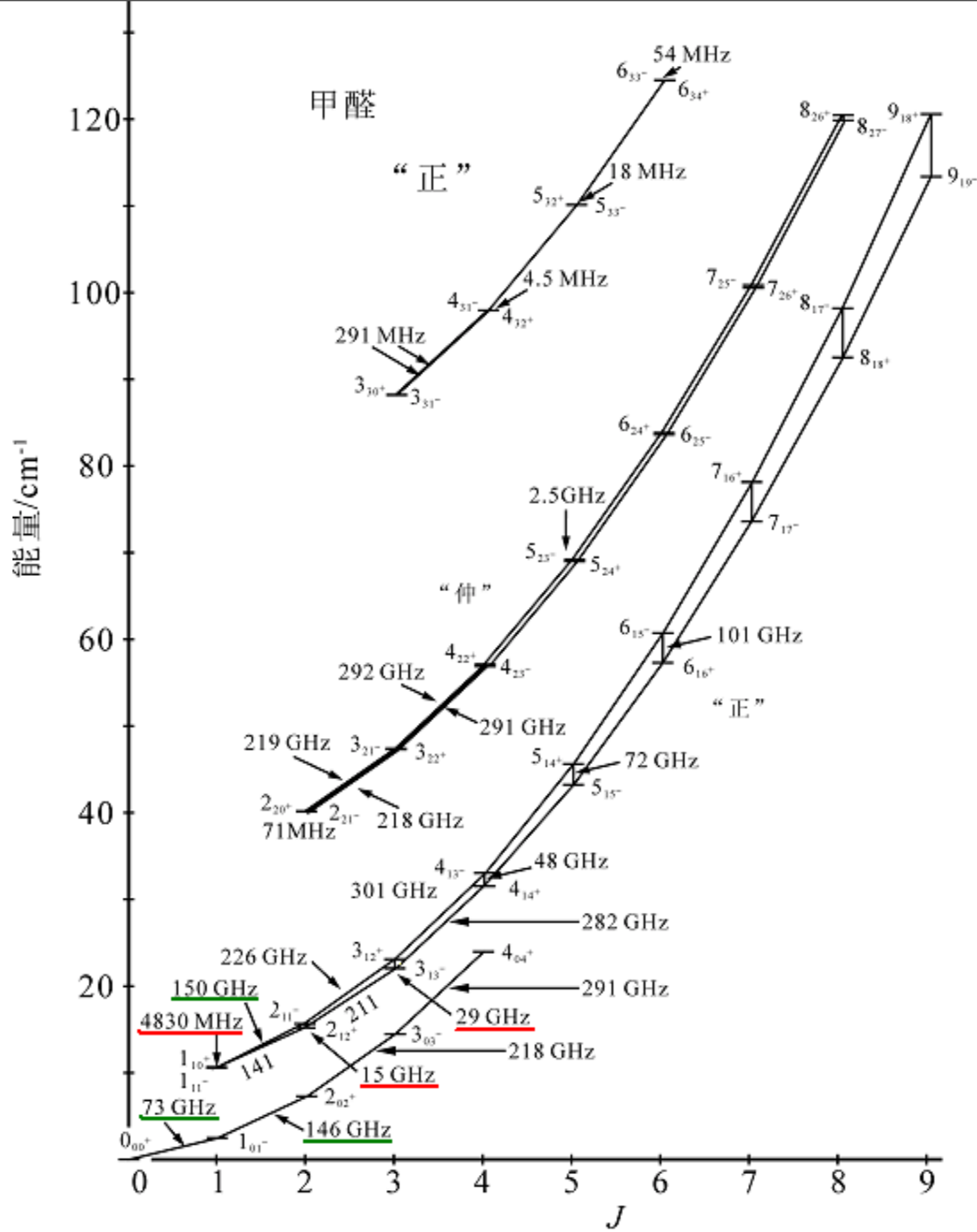
K 重简并消除。

K-简并消除现象是分子对称性被破坏的结果。
故“K-双重性”(K-doubling)又称“非对称-双重性”
在一对K双重能级间跃迁形成微波谱线。

星际分子具有K-双重性的谱线很多。
如： H_2CO , H_2CS (硫代甲醛), HCOOH (甲酸),
 CH_3OH , NH_2CHO (甲酰胺), CH_3CHO (乙醛)等。

H_2CO ，轻微非对称分子（倾向长陀螺），

H_2CO 能级图：



K-双重能级跃迁,如

$$3_{12} \rightarrow 3_{13} \quad 29\text{GHz}$$

$$2_{11} \rightarrow 2_{12} \quad 15\text{GHz}$$

$$1_{10} \rightarrow 1_{11} \quad 4.8\text{GHz}$$

一般的转动跃迁,如

$$2_{11} \rightarrow 1_{10} \quad 150\text{GHz}$$

$$2_{02} \rightarrow 1_{01} \quad 146\text{GHz}$$

$$1_{01} \rightarrow 0_{00} \quad 73\text{GHz}$$

当分子属于非常不对称情况，其转动能级公式有如下常用形式：

$$E(J_{\tau})/h = \frac{1}{2}(A + C)J(J + 1) + \frac{1}{2}(A - C)E_{\tau}(K)$$

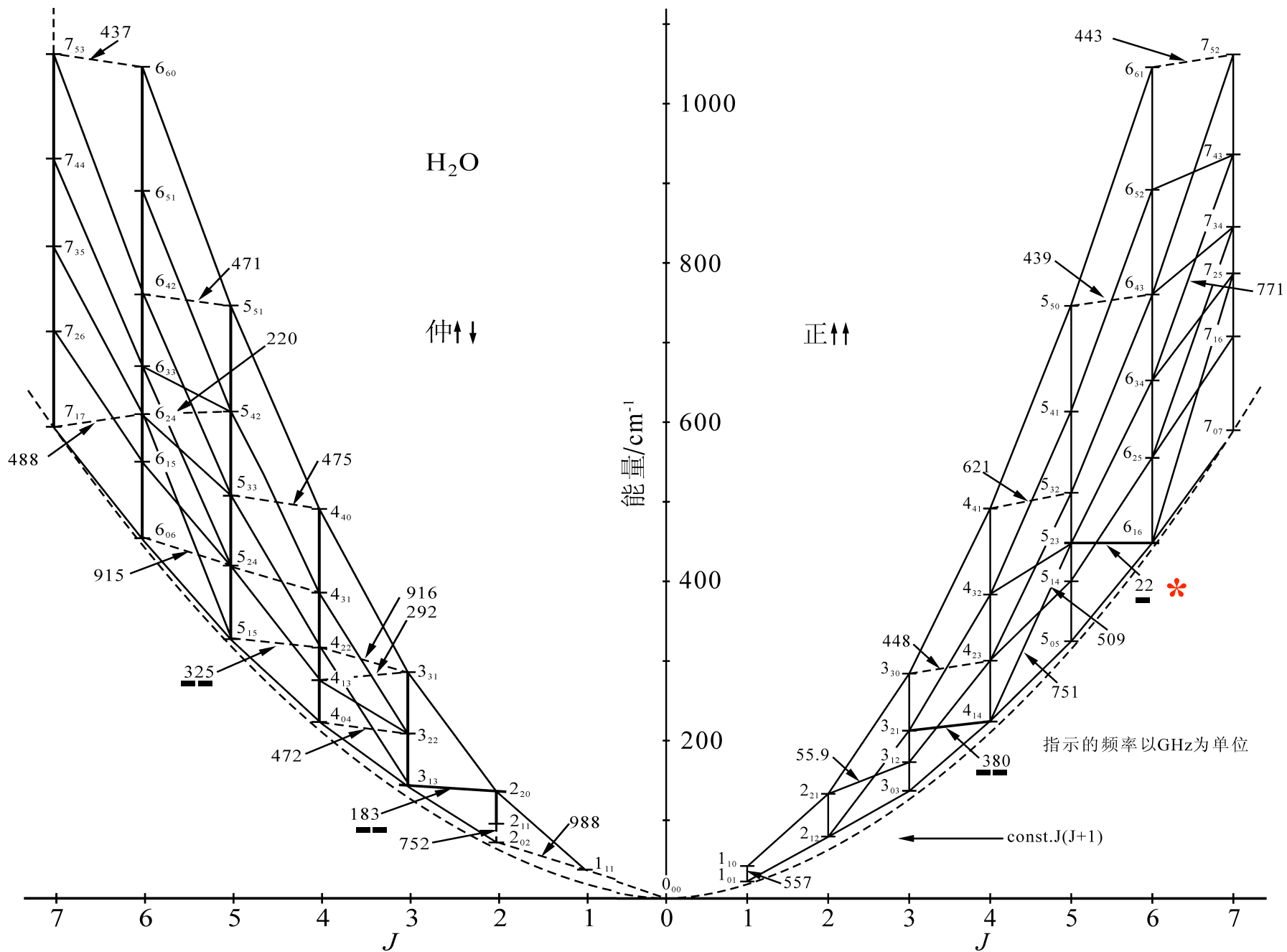
$E_{\tau}(K)$ 是量子数 $J_{kp ko}$ 和不对称因子 K 的函数。

H_2O 是具有很大不对称性的分子。其转动常数

$A=27.88\text{cm}^{-1}$, $B=14.51\text{cm}^{-1}$, $C=9.29\text{cm}^{-1}$ 。 $K=0.438$

$$E/h(\text{cm}^{-1}) = 18.585 J(J+1) + 9.295 E_{\tau}(K)$$

(详见：Townes, C.H. Schawlow, A.L. "Microwave Spectroscopy", 1955)



- 4) “ Λ -双重性”谱线 — 电子运动与转动耦合导致能级“ Λ -分裂”形成的谱线。如： OH , CH , NO 等
- 5) “ K -双重性”谱线 — 分子构形的不对称导致能级劈裂形成的谱线。如： H_2CO , HCOOH (甲酸), H_2CS 等。
- 6) fs 和 hfs 谱线 — 由精细结构和超精细结构能级间跃迁引起。电子自旋与轨道相互作用造成能级 fs 结构；核自旋与电子或其它核的电四极或磁偶极的相互作用造成 hfs 结构。
- 7) NH_3 分子射电反演谱 — 由量子力学隧道效应引起

分子中各种角动量及其符号表示法

	<分子>	<原子>
核自旋角动量	I	I
在空间固定轴上投影	M_I	M_I
在分子轴（核间轴）上投影	Ω_I	
电子总自旋角动量	S	S
在空间固定轴上投影	M_s	M_s
在分子轴上投影	Σ	
电子总轨道角动量	L	L
在空间固定轴上投影	M_L	M_L
在分子轴上投影	Λ	

在分子轴上投影 (双原子分子情形下)

Ω

由核转动(分子转动)引起的轨道角动量

R

(也有用 O 或 N 表示)

包括分子转动的总轨道角动量 $L+R$

N

L

在分子轴上的投影

K

除了核自旋的总角动量 $L+S+R$

J

J

在空间固定轴上投影

M_J

M_J

在分子轴上的投影

$\Omega (K)$

包括核自旋的总角动量

F

F

在空间固定轴上投影

M_F

M_F

在分子轴上的投影

Ω_F

分子光谱中的电子态(谱项)表示法

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

S : 电子总自旋角动量 (假设 **K** 是分子轴方向的单位矢量)

Σ : 电子总自旋角动量沿分子轴的投影量子数

$$\Sigma = \mathbf{S} \cdot \mathbf{K} = M_S \quad (s, s-1, \dots, -s+1, -s \quad 2s+1 \text{ 个值})$$

Λ : 电子总轨道角动量沿分子轴的投影量子数

$$\Lambda = |\mathbf{L} \cdot \mathbf{K}| = |M_L| \quad (0, 1, 2, 3, \dots, L \quad L+1 \text{ 个值})$$

Ω : 电子总角动量沿分子轴的投影量子数

$$\Omega = |\mathbf{J} \cdot \mathbf{K}| = |\Lambda + \Sigma| \quad (\Lambda \text{ 一定, 有 } 2s+1 \text{ 个值})$$

分子中电子态符号的意义

分子： $2S+1\Lambda_{\Omega}$ 或 $2S+1\Lambda_{\Lambda+\Sigma}$ 原子： $2S+1L_J$

原子中L是守恒量。分子中L不再守恒。

对于包含双原子分子在内的线形分子，分子电场仍保持轴向对称性，这样沿分子轴的电子总角动量 Ω （在S=0时，即 Λ ）成为守恒量。因此在分子各种角动量中 Ω 和 Λ 具有更重要意义。

在分子中对于 $\Lambda = 0, 1, 2, 3, \dots$ 电子态
分别用 $\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi, \dots$ 表示
(注：不要与自旋分量 Σ 搞混)

每个态(Σ 除外)均含有 $M_L = \pm\Lambda$ 的二重简并,

Σ (从而 Ω)有 $2S + 1$ 个取值($S, S-1, \dots, -S+1, -S$)

谱项中 $2S+1$ 表示态重数 (同一个 Λ 有 $2S + 1$ 个子能级) .

如: 对于 $\Lambda=2, S=1$ 分子态, $\Omega = \Lambda + \Sigma = 3, 2, 1$

电子能级用 ${}^3\Delta_3, {}^3\Delta_2, {}^3\Delta_1$ 表示

对于 $\Lambda=1, S=3/2$, 用 ${}^4\Pi_{5/2}, {}^4\Pi_{3/2}, {}^4\Pi_{1/2}, {}^4\Pi_{-1/2}$ 表示

对于 $\Lambda=0, S=0$, 用 ${}^1\Sigma$ 表示

注: ${}^1\Sigma$ 表示的电子态不一定是电子基态。

如：OH 基态为 $X^2\Pi$ ($\Lambda=1, S=1/2$),

第一激发态为 $A^2\Sigma^+$ ($\Lambda=0, S=1/2$)

H_2 基态为 $X^1\Sigma^+_g$,

第一非束缚态为 $b^3\Sigma^+_u$,

第一激发态为 $B^1\Sigma^+_u$,

第二激发态为 $C^1\Pi_u$

谱项前面 X 表示基态，而 $A, B, C\dots$ 依次表示具有与基态同样态重数 $2S+1$ 的激发态。

若态重数不同，则用 $a, b, c\dots$ 表示

分子电子态的宇称性质

分子电子态的宇称性：

Σ^+ , Σ^- , Π^+ , Π^-

Σ_g , Σ_u , Π_g , Π_u

“+”或“-”表示电子相对包含核轴的平面反演时，
电子本征函数**保持或改变符号**的性质。

“+” 对应的波函数为**偶函数**，

描述的态具有**偶宇称**。

“-” 表示 **奇函数和奇宇称**。

电子态符号的右下标“g”或“u”

对于同核分子，如： $^{16}\text{O } ^{16}\text{O}$ ， $^{16}\text{O } ^{18}\text{O}$ ，

分子中电子所处电场除有对称轴，还有一个对称中心

当电子轨道波函数相对对称中心反演时

（电子坐标 r 用其负值 $-r$ 替代），

本征函数保持（偶态，g）或改变符号（奇态，u）

通常，杂核双原子分子没有这种 g/u 对称性

分子转动和电子运动的耦合 Λ -双重性

在分子的实际运动中核的转动与振动和电子运动同时发生。相互有影响。转动和电子运动的耦合可通过角动量间耦合来讨论。

Hund首先系统地研究了分子转动角动量和电子角动量在各种极端情形下的耦合图象。

- Hund 情形 a
 - 核的转动与电子运动的耦合很弱
 - 电子的自旋和轨道角动量都很强地耦合到核间轴方向

•Hund 情形 b

- 电子自旋角动量与核间轴耦合很弱
- 电子轨道角动量与核间轴耦合仍很强
- 电子自旋角动量 S 与 $N = L+R$ 耦合

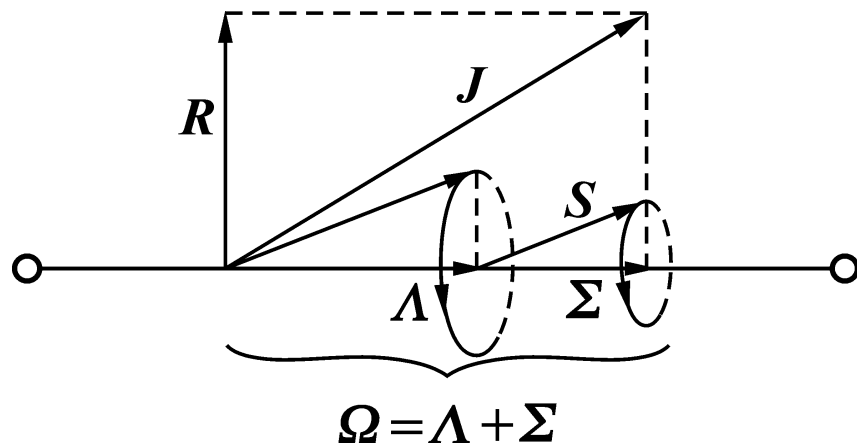
•Hund 情形 c

- 电子自旋和轨道角动量之间耦合很强

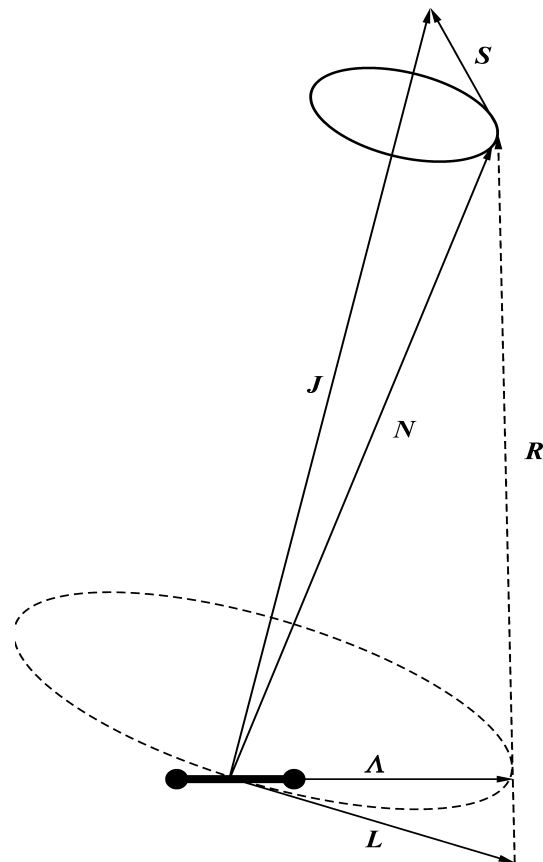
•Hund 情形 d

- 电子轨道角动量与核间轴耦合很弱
- 电子轨道角动量与 R 耦合很强

Hund 情形 a 和 Hund 情形 b



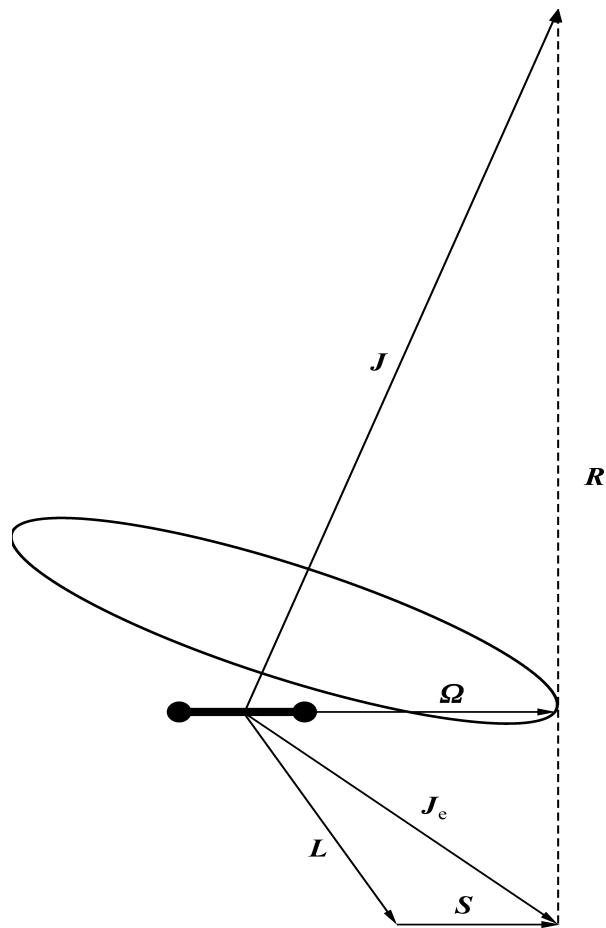
Hund a--L和S先耦合到核轴, 再由其投影 Λ 和 Σ 合成 Ω , 最后由 Ω 与R合成分子总角动量J.



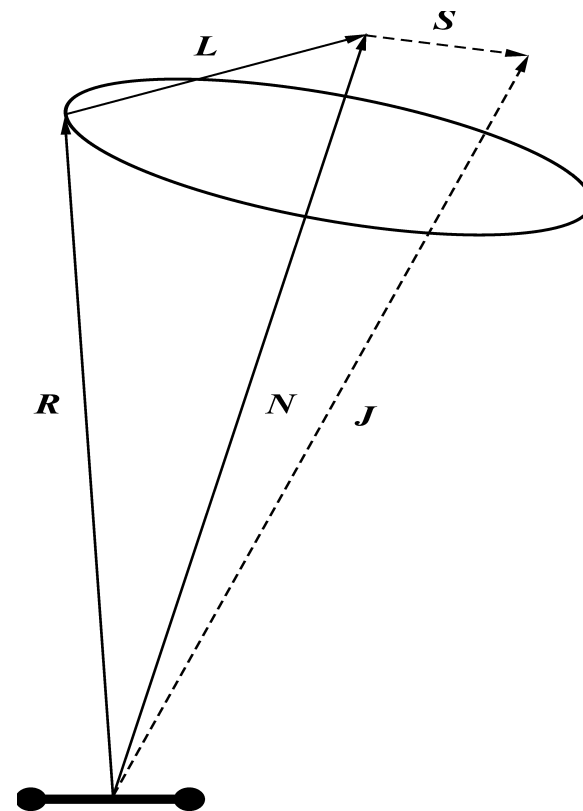
Hund b--S与轴向磁场不耦合(或很弱), 而与 $N = \Lambda + R$ 形成总角动量J.

例：CN, $^2\Sigma^+$ 态的能级和跃迁

Hund 情形 c 和 Hund 情形 d



Hund C- L和S间的相互作用比它们与核轴间的更强。



Hund --和Hund a的另一种极端。此时L和核轴间耦合很弱，L和R耦合很强。

Hund 情形a的分子能级

哈密顿算符：
$$\hat{H}_{rot} = \frac{1}{2I} \hat{R}^2 = \frac{Bh}{h^2} \hat{R}^2 = \frac{Bh}{h^2} (\hat{J}^2 - \hat{\Omega}^2)$$

转动能级：
$$E_{rot} = Bh[J(J+1) - \Omega^2]$$

考虑振动影响，
但忽略离心修正：
$$E_{rot} = B_v h[J(J+1) - \Omega^2]$$

$S=0$ 时：
$$E_{rot} = B_v h[J(J+1) - \Lambda^2]$$

转动能级对 $\Lambda \neq 0$ 的所有 $\pm\Lambda$ 是二重简并的。在考虑电子运动后由详细的量子力学也可推出上述由半经典方法得到的一级近似能级。为与微波测量一致，有必要算到更高级近似。

Λ -双重性能级

Λ -双重性 (Λ -type Doubling, Λ -doublets):

天文分子微波波谱中一重要现象. 如: $\text{OH } ^2\Pi$, $\text{CH } ^2\Pi$

Λ -双重性能级因分子转动和电子轨道运动的相互作用引起，是对L与分子轴耦合的解耦，是介于Hund(a)或(b)和Hund (d)之间过渡情形. OH属于前者。

两种极端情形之间的过渡也称L脱耦.

L脱耦：L与核间轴相互作用减弱，同一 $|\Lambda|$ 中， M_L 不同两态产生微小能级分裂 ΔE ， Λ 双重简解除。产生的 Λ 双重能级 $\Delta E = q_\Lambda J(J+1)$ ， $\Delta E \propto J$ q_Λ 计算复杂。

定性讨论：

当 $S=0$ 时， $J=L+R$ ， $R=J-L$ ，转动能量的哈密顿算符

$$\begin{aligned}\hat{H}_{rot} &= \frac{B_v h}{\hbar^2} \hat{R}^2 = \frac{B_v h}{\hbar^2} (\hat{J} - \hat{L})^2 = \frac{B_v h}{\hbar^2} (\hat{J}^2 - 2\hat{J} \cdot \hat{L} + \hat{L}^2) \\ &= \frac{B_v h}{\hbar^2} (\hat{J}^2 - 2\hat{J}_x \hat{L}_x - 2\hat{J}_y \hat{L}_y - 2\hat{J}_z \hat{L}_z + \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2)\end{aligned}$$

其中： $L_z^2 = \Lambda^2$ ， $2J_z L_z = 2\Lambda^2$

$$E_{\text{rot}} = B_v h \left\{ J(J+1) - \Lambda^2 \right\} + (L_x^2 + L_y^2) - 2(J_x L_x + J_y L_y)$$

第一项：一级近似下分子转动能量

（不考虑转动与电子角动量耦合）

第二项：对所有态只是附加一常数项

第三项：正好反映电子轨道运动和分子转动相互作用

总哈密顿

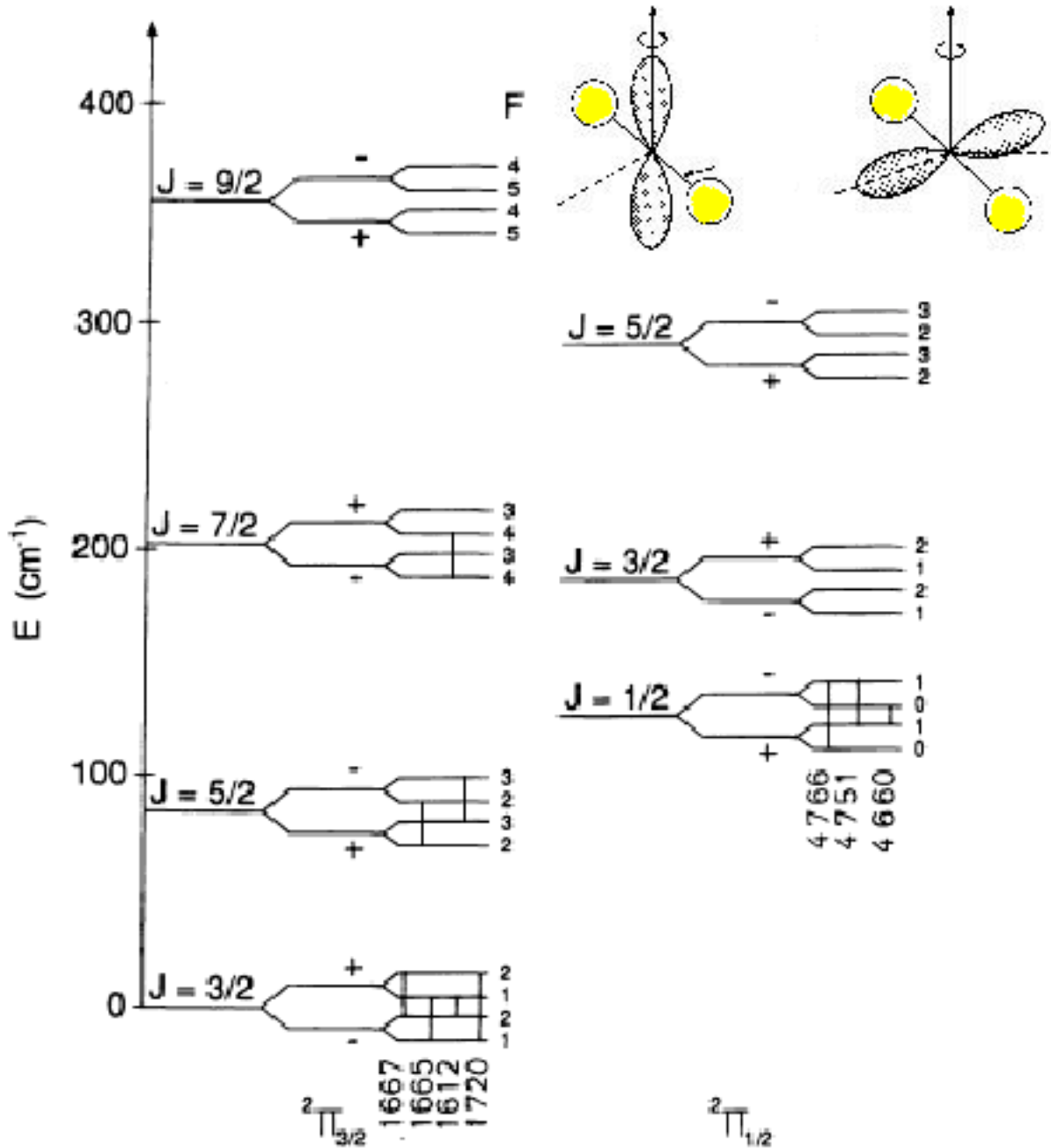
$$\hat{H}_{\text{rot}} = \hat{H}_0 + \hat{H}', \quad \hat{H}' = -2 \frac{B_v h}{\hbar^2} (J_x L_x + J_y L_y)$$

微扰算符 \hat{H}' ，引起转动能级分裂，并随转动 \uparrow 而 \uparrow ，此时 $\pm\Lambda$ 简并消除。

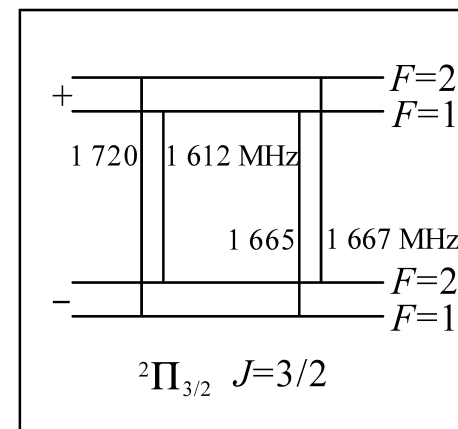
在非零的“ Λ -双重能级”间跃迁产生的谱线称作 Λ 双重线。用+，- 对称性符号标记“ Λ -双重能级”。

+，- 能级正好反映了电子波函数在两种取向时因转动惯量不同所造成的转动能量的差别。

“ Λ -双重能级”通常都有超精细结构。如：OH。它由H原子自旋和分子磁矩平行的状态 ($F=J+I$) 和另一个反平行状态 ($F=J-I$) 构成。



OH中电子云的
两种分布, Λ 同



OH分子基电子
态 ${}^2\Pi_{3/2}$ 和 ${}^2\Pi_{1/2}$ 的
能级结构

主要参考书目

1. Townes, C.H. Schawlow, A.L. Microwave Spectroscopy.
New York: McGraw Hill, 1955
2. Carson, T.R. Roberts, M.J.(eds.) Atoms and Molecules in Astrophysics.
London and New York: Academic Press, 1972
3. Herzberg, G. 分子光谱和分子结构.第一、二卷，王鼎昌译. 北京：科学出版社，1983, 1986
4. Rydbeck, O.E.H. Hjalmarson, A. In: Molecular Astrophysics: State of the Art and Future Directions. Dordrecht:Reidel, 1985
5. Rohlfs, K. Wilson, T.L. Tools of Radio Astronomy, 3rd Edition, Springer, 2000