



厦门大学《化学理论 I》课程期末试卷(2023)

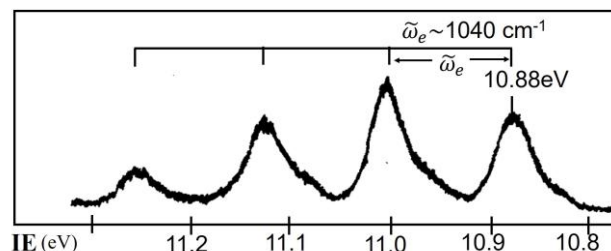
化学化工学院 化学系 2022 年级 中心科学实验班 专业

主考教师：吕鑫、苏培峰 试卷类型：(A 卷)

1. (34%) (1) $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}$ 分子平衡键长为 156.9 pm, 不考虑自旋-转动耦合, 计算转动常数和温度为 300K 时占据几率最大的转动能级量子数 J_{\max} 。

(2) ClO 分子的电子基态($X^2\Pi$)与第一激发态($A^2\Pi$) 的光谱中有下表所列红外跃迁(波数 cm^{-1}), 计算两个电子态的振动基频 ω 、非谐常数 x_e 及 D_e 。

	$\nu=0 \rightarrow \nu=1$	$\nu=1 \rightarrow \nu=2$
$X^2\Pi$	842.6	831.6
$A^2\Pi$	505.1	490.7



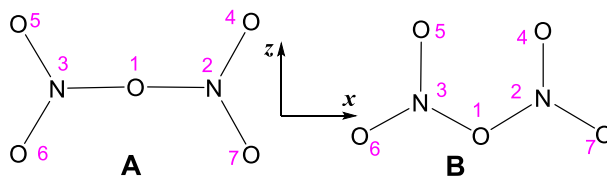
(3) 画出 ClO 的分子轨道能级图, 写出其基态与第一激发态的电子组态, 并解释其与其谱项符号的一致性以及与 (2)中计算结果的一致性。

(4) ClO 光电子能谱第一电离峰如上图所示, 写出所产生 ClO^+ 的基态电子组态和谱项, 说明图中精细结构及相关数据的物理意义。

2. (39%+10%) (1) 1962 年 N. Bartlett 使用气态 PtF_6 与氙气反应合成了首例稀有气体化合物 XePtF_6 ; 后来他又合成了 $\text{NO}^+\text{PtF}_6^-$ 固体, 测得有效磁矩 μ_{eff} 为 1.74 波尔磁子, 画出八面体配合物离子 PtF_6^- 中 $\text{Pt } 5d$ 轨道的能级分布及占据情况。

(2) N_2O_5 是酸雨中 HNO_3 的关键前驱物, 可由大气中 $\text{NO}_3(\text{D}_{3h}$ 点群)与 NO_2 自由基结合形成。 N_2O_5 分子在其亚稳态固相中为平面结构 **A**, 确定该结构所属点群; 若仅考虑垂直分子平面的 $2p$ 轨道, 确定并画出各对称轨道(SO); 在休克尔近似下, 令 p 轨道能量为 $\epsilon_{\text{O}}=\alpha$ 和 $\epsilon_{\text{N}}=\alpha-\beta$, 相邻 N、O 原子的 p 轨道间交换积分为 β , 求出所有分子轨道的能量, 画出该分子的 π 分子轨道能级图并标出每个分子轨道的能量和对称性符号, 进一步对该分子结构可能具有的反应性做出判断与说明。

(3) N_2O_5 分子在气相中的稳定形式 **B** 仍为平面结构, 在上述休克尔近似下, 其分子轨道的能量与结构 **A** 的相同, 原因何在?



(4) 可选附加题之 1: 已知 NO_3 自由基 (拥有 6 个 π 电子) 的电子基态谱项为 $^2A'_2$, 请确定其 SOMO 轨道的对称性符号及休克尔近似下的轨道能量, 并画出其组成形式。

3. (27% +10%) N_2O_5 的固体为 $\text{NO}_2^+\text{NO}_3^-$ 离子晶体。(1) 分别确定 NO_2^+ 、 NO_3^- 的各简正振动所属的对称性(所属不可约表示)并描述振动形式; 判断哪些简正振动的基频跃迁具拉曼活性? 哪些具红外活性? (2) 指出 N_2O_5 离子晶体的拉曼光谱、红外光谱中基频峰数, 指出两种光谱中同时出现的基频峰数; (3) 可选附加题之 2: N_2O_5 离子晶体的拉曼光谱、红外光谱给出以下特征峰的频率(cm^{-1})及相对强度(s-强、m-中等、w-弱), 试根据(1)(2)的分析结果对下表中各特征峰进行归属。

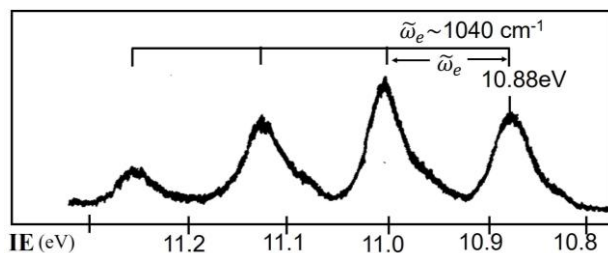
IR	2370(s)	1350(vs)	1078(w)	824(m)	722(w)	538(s)
Raman		1397(vs)	1350(m)	1048(s)	722(s)	

试卷 A 参考答案

1. (34%) (1) $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}$ 分子平衡键长为 156.9 pm, 不考虑自旋-转动耦合, 计算转动常数和温度为 300K 时占据几率最大的转动能级量子数 J_{\max} 。

(2) ClO 分子的电子基态($X^2\Pi$)与第一激发态($A^2\Pi$) 的光谱中有下表所列红外跃迁(波数 cm^{-1}), 计算两个电子态的振动基频 ω 、非谐常数 x_e 及 D_e 。

	$v=0 \rightarrow v=1$	$v=1 \rightarrow v=2$
$X^2\Pi$	842.6	831.6
$A^2\Pi$	505.1	490.7



(3) 画出 ClO 的分子轨道能级图, 写出其基态与第一激发态的电子组态, 并解释其与其谱项符号的一致性以及与 (2)中计算结果的一致性。

(4) ClO 光电子能谱第一电离峰如上图所示, 写出所产生 ClO^+ 的基态电子组态和谱项, 说明图中精细结构及相关数据的物理意义。

解: (1) (总计 4%) $\mu = m_1 m_2 m_u / (m_1 + m_2) = [35 \times 16 / (35 + 16)] \times 1.6605 \times 10^{-27} = 1.82329 \times 10^{-26} \text{ kg}$

$$I = \mu r^2 = 1.82329 \times 10^{-26} \times (156.9 \times 10^{-12})^2 = 4.4885 \times 10^{-46} \text{ kg} \cdot \text{m}^2$$

$$B = \hbar^2 / (2I) = (1.05457 \times 10^{-34})^2 / (2 \times 4.4885 \times 10^{-46}) = 1.23885 \times 10^{-23} \text{ J}$$

$$J_{\max} \approx \sqrt{\frac{k_B T}{2B}} - \frac{1}{2} = \sqrt{\frac{1.380658 \times 10^{-23} \times 300}{2(1.23885 \times 10^{-23})}} - \frac{1}{2} = 12(.43)$$

(使用其他单位也可, 例如使用波数为单位, 直接套用公式)

$$\tilde{B} \text{ (in cm}^{-1}\text{)} = \frac{h}{8\pi^2 \tilde{c} \mu r^2} = \frac{6.62607 \times 10^{-34}}{8 \times (3.1415926)^2 \times 3 \times 10^{10} \times \frac{35 \times 16}{35+16} \times 1.6605 \times 10^{-27} \times (1.569 \times 10^{-10})^2} = 0.62322 \text{ cm}^{-1}$$

$$J_{\max} \approx \sqrt{\frac{kT}{2h\tilde{c}\tilde{B}}} - \frac{1}{2} = \sqrt{\frac{1.38065 \times 10^{-23} \times 300}{2 \times 6.62607 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^{10} \times 0.62322}} - \frac{1}{2} = 12(.43)$$

(2) (总计 12%) i) 电子基态时, $\tilde{\epsilon}_v \text{ (in cm}^{-1}\text{)} = (v + 1/2) \tilde{\omega} - (v + 1/2)^2 \tilde{\omega} x_e$

$$\rightarrow \tilde{\epsilon}(v''=0 \rightarrow v'=1) = \tilde{\omega} - 2\tilde{\omega} x_e = 842.6 \text{ cm}^{-1}$$

$$\rightarrow \tilde{\epsilon}(v''=1 \rightarrow v'=2) = \tilde{\omega} - 4\tilde{\omega} x_e = 831.6 \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{即有 } \tilde{\epsilon}(v''=0 \rightarrow v'=1) - \tilde{\epsilon}(v''=1 \rightarrow v'=2) = 2\tilde{\omega} x_e = 11 \text{ cm}^{-1}$$

$$\rightarrow \tilde{\omega} = \tilde{\epsilon}(v''=0 \rightarrow v'=1) + 2\tilde{\omega} x_e = 853.6 \text{ cm}^{-1}$$

$$x_e = 2\tilde{\omega} x_e / (2\tilde{\omega}) = 0.006443 \quad (6.443 \times 10^{-3})$$

$$D_e = \tilde{\omega} / (4x_e) = 33119.7 \text{ cm}^{-1}$$

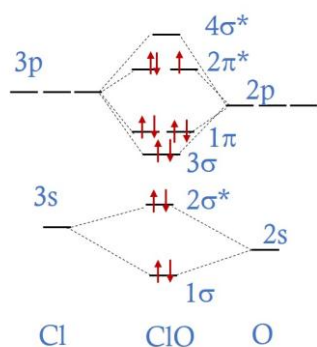
ii) 电子第一激发态时, $\tilde{\epsilon}(v''=0 \rightarrow v'=1) - \tilde{\epsilon}(v''=1 \rightarrow v'=2) = 2\tilde{\omega} x_e = 505.1 - 490.7 = 14.4 \text{ cm}^{-1}$

$$\rightarrow \tilde{\omega} = \tilde{\epsilon}(v''=0 \rightarrow v'=1) + 2\tilde{\omega} x_e = 505.1 + 14.4 = 519.5 \text{ cm}^{-1}$$

$$\rightarrow x_e = 2\tilde{\omega} x_e / (2\tilde{\omega}) = 0.013859 \quad (13.859 \times 10^{-3})$$

$$\rightarrow D_e = \tilde{\omega} / (4x_e) = 9370.8 \text{ cm}^{-1}$$

(3) (总计 12%) 仅考虑价层分子轨道与价层电子, ClO 电子基态 $X^2\Pi$ 的分子轨道能级图如下:



电子基态 $X^2\Pi$ 的电子组态为: $(1\sigma)^2(2\sigma^*)^2(3\sigma)^2(1\pi)^4(2\pi^*)^3(4\sigma^*)^0$, 键级 = $(8-5)/2 = 1.5$

电子第一激发态 $A^2\Pi$ 的电子组态为: $(1\sigma)^2(2\sigma^*)^2(3\sigma)^2(1\pi)^3(2\pi^*)^4(4\sigma^*)^0$, 键级 = $(7-6)/2 = 0.5$

电子基态的不满占分子轨道为 $(2\pi^*)^3$, $S=1/2$, $L=1$, 故其谱项符号 $^2\Pi$;

电子第一激发态的不满占分子轨道为 $(1\pi)^3$, $S=1/2$, $L=1$, 故其谱项符号亦为 $^2\Pi$;

由电子基态到电子第一激发态的跃迁是将成键的 1π 轨道电子激发到反键的 2π 轨道所致, 分子的键级由基态的 1.5 明显降低到第一激发态的 0.5, 故而第一激发态的 D_e 和 Cl-O 键振动基频均明显小于基态。

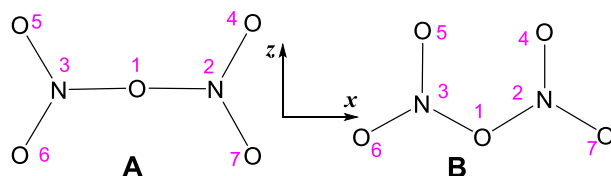
(4) (总计 6%) ClO^+ 基态电子组态为 $(1\sigma)^2(2\sigma^*)^2(3\sigma)^2(1\pi)^4(2\pi^*)^2(4\sigma^*)^0$, 谱项为 $^3\Sigma^-$; ClO 基态的第一电离能为 10.88eV, 第一电离峰精细结构中四个峰由右至左依序为 ClO^+ 电子基态的前四个振动量子态, 振动量子数依序为 $v=0-3$, 振动能级间隙为 1040cm^{-1} ;

2. (39%+10%) (1)1962 年 N. Bartlett 使用气态 PtF_6 与氙气反应合成了首例稀有气体化合物“ XePtF_6 ”; 后来他又合成了 $\text{NO}^+\text{PtF}_6^-$ 固体, 测得有效磁矩 μ_{eff} 为 1.74 波尔磁子, 画出八面体配合物离子 PtF_6^- 中 Pt 5d 轨道的能级分布及占据情况。

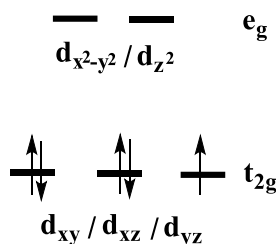
(2) N_2O_5 是酸雨中 HNO_3 的关键前驱物, 可由大气中 $\text{NO}_3(\text{D}_{3h}$ 点群) 与 NO_2 自由基结合形成, N_2O_5 分子在其亚稳态固相中为平面结构 **A**, 确定该结构所属点群。若仅考虑垂直分子平面的 p 轨道, 确定并画出各对称轨道(SO); 在休克尔近似下, 令 p 轨道能量为 $\epsilon_{\text{O}}=\alpha$ 和 $\epsilon_{\text{N}}=\alpha-\beta$, 相邻 N、O 原子的 p 轨道间交换积分为 β , 求出所有分子轨道的能量, 画出该分子的 π 分子轨道能级图并标出每个分子轨道的能量和对称性符号, 进一步对该分子结构可能具有的反应性做出判断与说明。

(3) N_2O_5 分子在气相中的稳定形式 **B** 仍为平面结构, 在上述休克尔近似下, 其分子轨道的能量与结构 **A** 的相同, 原因何在?

(4) 可选附加题之 1: 已知 NO_3 自由基 (拥有 6 个 π 电子) 的电子基态谱项为 $^2\text{A}_2'$, 请确定其 SOMO 轨道的对称性符号及休克尔近似下的轨道能量, 并画出其组成形式。

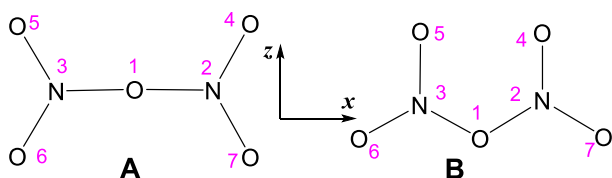


解: (1) (总计 4%) 由有效磁矩 1.74M.B. 可推得配离子中有一个未成对电子, 则八面体配位的 PtF_6^- 离子中 Pt^{5+} 5d 轨道取低自旋态, 如图所示。



低自旋

(2) (总计 33%) 结构 **A** 属于 D_{2h} 点群。原点位于中心氧原子上, 各原子垂直平面的 p 轨道可分为三组。



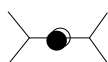
D_{2h}	E	C_2^z	C_2^y	C_2^x	i	σ^{xy}	σ^{yz}	σ^{xz}	
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2; y^2; z^2$
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	R_z xy
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	R_y xz
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	R_x yz
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	z
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	y
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	x

O ϕ_1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	B_{2u}
2N(ϕ_2, ϕ_3)	2	0	0	-2	0	2	-2	0	$B_{1g} \oplus B_{2u}$
4O($\phi_4 \sim \phi_7$)	4	0	0	0	0			0 -4 0	$B_{1g} \oplus B_{2u} \oplus A_u \oplus B_{3g}$

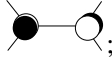
各 SO 及其组成如下:

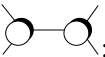
中心 O 原子:

y-like, $\theta_a(B_{2u}) = \phi_1$

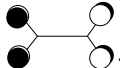


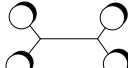
2N(ϕ_2, ϕ_3):

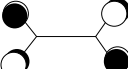
xy-like, $\theta_b(B_{1g}) = (\phi_2 - \phi_3)/\sqrt{2}$, 

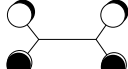
y-like, $\theta_c(B_{2u}) = (\phi_2 + \phi_3)/\sqrt{2}$; 

4O($\phi_4 \sim \phi_7$):

xy-like, $\theta_d(B_{1g}) = (\phi_4 - \phi_5 - \phi_6 + \phi_7)/2$, 

y-like, $\theta_e(B_{2u}) = (\phi_4 + \phi_5 + \phi_6 + \phi_7)/2$, 

xyz-like, $\theta_f(A_u) = (\phi_4 - \phi_5 + \phi_6 - \phi_7)/2$, 

yz-like, $\theta_g(B_{3g}) = (\phi_4 + \phi_5 - \phi_6 - \phi_7)/2$, 

根据对称性匹配原则和休克尔近似, 各分子轨道及能量可分别求出

i) $\psi(a_u) = \theta_f = (\phi_4 - \phi_5 + \phi_6 - \phi_7)/2$, $E(a_u) = H_{ff} = \epsilon_O = \alpha$

ii) $\psi(b_{3g}) = \theta_g = (\phi_4 + \phi_5 - \phi_6 - \phi_7)/2$, $E(b_{3g}) = H_{gg} = \epsilon_O = \alpha$

iii) $\theta_a(B_{2u})$, $\theta_c(B_{2u})$, $\theta_e(B_{2u})$ 会组合形成三个按 B_{2u} 变换的分子轨道, 其中:

$H_{aa} = \epsilon_O = \alpha$; $H_{cc} = \epsilon_N = \alpha - \beta$; $H_{ee} = \epsilon_O = \alpha$;

$H_{ac} = \sqrt{2}\beta$, $H_{ae} = 0$, $H_{ce} = \sqrt{2}\beta$,

令 $x = (\alpha - E)/\beta$, 则久期行列式为:

$$\begin{vmatrix} \alpha - E - \beta & \sqrt{2}\beta & \sqrt{2}\beta \\ \sqrt{2}\beta & \alpha - E & 0 \\ \sqrt{2}\beta & 0 & \alpha - E \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} x - 1 & \sqrt{2} & \sqrt{2} \\ \sqrt{2} & x & 0 \\ \sqrt{2} & 0 & x \end{vmatrix} = 0$$

$x(x^2 - x - 4) = 0$, $x = 0$, $(1 \pm \sqrt{17})/2 \rightarrow E(1b_{2u}) = \alpha + 1.56\beta$, $E(2b_{2u}) = \alpha$, $E(3b_{2u}) = \alpha - 2.56\beta$

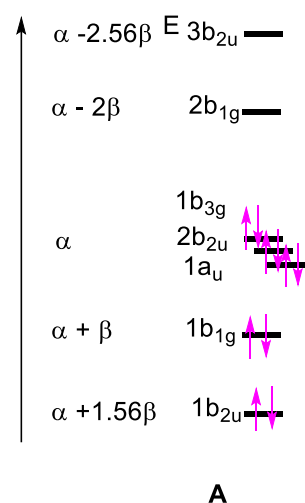
ii) $\theta_b(B_{1g})$ 、 $\theta_d(B_{1g})$ 组合出两个分子轨道, 其中: $H_{bb} = \epsilon_N = \alpha - \beta$; $H_{dd} = \epsilon_O = \alpha$; $H_{bd} = \sqrt{2}\beta$,

则久期行列式为:

$$\begin{vmatrix} x - 1 & \sqrt{2}\beta \\ \sqrt{2}\beta & x \end{vmatrix} = 0$$

$x^2 - x - 2 = 0$, $x = 2, -1$; $E(1b_{1g}) = \alpha + \beta$; $E(2b_{1g}) = \alpha - 2\beta$;

分子中总 π 电子数为 10, 分子轨道能级图 如下:

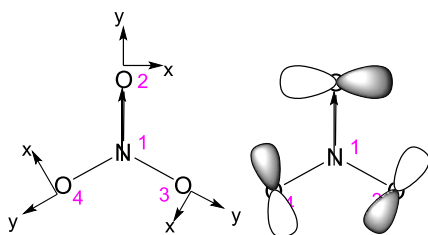


因 HOMO 为三个能量均为 α 的非键轨道, 分子反应性高 !

(3) (总计 2%) 结构 **A** 与 **B** 中原子间的连接性未发生变化, 休克尔近似下, 体系的 π 分子轨道能量仅取决于原子间的连接性。

(4) 可选附加题之 1 (总计 10%): NO_3 自由基的电子基态谱项为 A'_2 , 则其 SOMO 轨道的对称性符号当为 a'_2 , 因分子的总分子轨道数(16)及价电子总数(23e), 又已知 π 分子轨道中不存在 A'_2 对称性 MO 且存在多个占据的非键轨道, 则

SOMO 应属由分子中 O 原子 2p 轨道组成的非键σ轨道，若三个 O 原子均取如右图所示局域坐标系，则由三个 O 原子 2p_x 原子轨道组成的对称轨道 $\theta_x = (p_{x1} + p_{x2} + p_{x3})/\sqrt{3}$ 当具 A_2' 对称性，此步可以更详细地分析三个氧原子 p_x、p_y 轨道的表示来得出结论，且 N 原子没有合适对称性与能量的价层原子轨道与其匹配，因此 θ_x 即为该分子的非键轨道 $1a_2'$ ，分子轨道能量依休克尔近似当为： $E(1a_2') = \epsilon_o = \alpha$



3. (27% +10%) N_2O_5 的固体为 $NO_2^+NO_3^-$ 离子晶体。(1) 分别确定 NO_2^+ 、 NO_3^- 的各简正振动所属的对称性(所属不可约表示)并描述振动形式；判断哪些简正振动的基频跃迁具拉曼活性？哪些具红外活性？

(2) 指出 N_2O_5 离子晶体的拉曼光谱、红外光谱中基频峰数，指出两种光谱中同时出现的基频峰数；

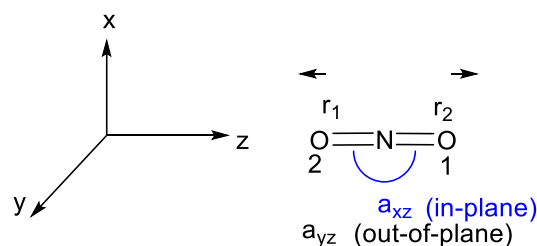
(3) 可选附加题之 2: N_2O_5 离子晶体的拉曼光谱、红外光谱给出以下特征峰的频率(cm^{-1})及相对强度(s-强、m-中等、w-弱)，试根据(1)(2)的分析结果对下表中各特征峰进行归属。

IR	2370(s)	1350(vs)	1078(w)	824(m)	722(w)	538(s)
Raman		1397(vs)	1350(m)	1048(s)	722(s)	

解：(1) (总计 23%) NO_2^+ 为直线形分子， $D_{\infty h}$ 点群，简正振动分析即可以原子的直角坐标位移矢量为基，也可以内坐标位移矢量为基。

a1) 先以内坐标为基，根据对称性，分子的内坐标位移矢量可分为两组，即两个 N-O 键伸缩位移矢量(r_1, r_2)和两个 O-N-O 键角在 xz 和 yz 平面内弯折的位移矢量(a_{xz}, a_{yz})

$D_{\infty h}$	E	$2C^\infty(\alpha)$	\dots	∞C_2	i	$2S^\infty(\alpha)$	\dots	∞C_2	
Σ_g^+ (A_{1g})	1	1	\dots	1	1	1	\dots	1	$x^2 + y^2, z^2$
Σ_g^- (A_{2g})	1	1	\dots	-1	1	1	\dots	-1	R_z
Π_g (E_{1g})	2	$2\cos\alpha$	\dots	0	2	$-2\cos\alpha$	\dots	0	(R_x, R_y)
Δ_g (E_{2g})	2	$2\cos 2\alpha$	\dots	0	2	$2\cos 2\alpha$	\dots	0	(xz, yz)
Φ_g (E_{3g})	2	$2\cos 3\alpha$	\dots	0	2	$-2\cos 3\alpha$	\dots	0	$(x^2 - y^2, 2xy)$
\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	
Σ_u^+ (A_{1u})	1	1	\dots	1	-1	-1	\dots	-1	z
Σ_u^- (A_{2u})	1	1	\dots	-1	-1	-1	\dots	1	
Π_u (E_{1u})	2	$2\cos\alpha$	\dots	0	-2	$2\cos\alpha$	\dots	0	(x, y)
Δ_u (E_{2u})	2	$2\cos 2\alpha$	\dots	0	-2	$-2\cos 2\alpha$	\dots	0	
Φ_u (E_{3u})	2	$2\cos 3\alpha$	\dots	0	-2	$2\cos 3\alpha$	\dots	0	
\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	



(r_1, r_2) 2 2 2 0 0 0 $\Sigma_g^+ \oplus \Sigma_u^+$ (或 $A_{1g} \oplus A_{1u}$)

(a_{xz}, a_{yz}) 2 $2\cos\alpha$ 0 -2 $2\cos\alpha$ 0 Π_u (或 E_{1u})

(注：O-N-O 键的弯折可近似地用 N 原子的 x 和 y 位移矢量来描述，因此可直接查表得到这两种振动模式所属不可约表示！)

则该分子的 $(3N-5)=4$ 种简正振动的对称性及振动模式分别为：

Σ_g^+ (或 A_{1g})，简正振动坐标可表示(r_1+r_2)，N-O 键对称伸缩振动 $\nu(N-O)_s$ ，其基频跃迁具拉曼活性，无红外活性；
 Σ_u^+ (或 A_{1u})，简正振动坐标可表示(r_1-r_2)，N-O 键反对称伸缩振动 $\nu(N-O)_{as}$ ，其基频跃迁具红外活性，无拉曼活性；
 Π_u (或 E_{1u})，简正振动坐标 (a_{xz}, a_{yz})，二重简并的 O-N-O 弯折振动 $\delta(NO_2)$ ，即 xz 和 yz 平面内弯折，其基频跃迁具红外活性，无拉曼活性；

a2) 以原子直角坐标位移矢量为基，可分为以下几组：

N z ~ Σ_u^+ (或 A_{1u}) ; O(z, 1, z, 2) 2 2... 2 0 0 ... 0 $\Sigma_g^+ \oplus \Sigma_u^+$ (或 $A_{1g} \oplus A_{1u}$)

N(x, y) ~ Π_u (或 E_{1u}) ; O(x1, y1; x2, y2) 4 $4\cos\alpha$... 0 0 ... 0 $\Pi_g \oplus \Pi_u$ (或 $E_{1g} \oplus E_{1u}$)

总计有： $2\Sigma_u^+ \oplus \Sigma_g^+ \oplus 2\Pi_u \oplus \Pi_g$

因分子整体的平动(x,y,z)所属不可约表示有： $\Sigma_u^+ \oplus \Pi_u$

直线分子整体的转动 (R_x, R_y) 所属不可约表示有： Π_g

则分子振动所属不可约表示分别为： $\Sigma_g^+ \oplus \Sigma_g^- \oplus \Pi_u$

Σ_g^+ (或 A_{1g}) 的简正坐标可近似地表示为 z_1-z_2 , 即为 N-O 键对称伸缩振动 $\nu(N-O)_s$, 其基频跃迁具拉曼活性, 无红外活性;

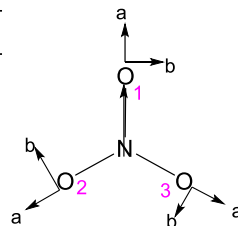
Σ_u^+ (或 A_{1u}) 的简正坐标可近似地表示为 $z_1+z_2-z_N$, N-O 键反对称伸缩振动 $\nu(N-O)_{as}$, 其基频跃迁具红外活性, 无拉曼活性;

Π_u (或 E_{1u}), 二重简并, O-N-O 弯折振动 $\delta(NO_2)$, 即 xz 和 yz 平面内弯折, 其基频跃迁具红外活性, 无拉曼活性;

b) NO_3^- , 采用右图局域坐标系, 则该离子的各原子位移矢量可分组如下:

$N_z \sim A_2''$; $N(x,y) \sim E'$;

\mathcal{D}_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$	
A_1'	1	1	1	1	1	1	$x^2+y^2; z^2$
A_2'	1	1	-1	1	1	-1	R_z
E'	2	-1	0	2	-1	0	$(x,y) \quad (x^2-y^2, 2xy)$
A_1''	1	1	1	-1	-1	-1	z
A_2''	1	1	-1	-1	-1	1	(R_x, R_y)
E''	2	-1	0	-2	1	0	(xz, yz)



O(a1,a2,a3) 3 0 1 3 0 1 $A_1' \oplus E'$;

O(z1,z2,z3) 3 0 -1 -3 0 1 $A_2'' \oplus E''$;

O(b1,b2,b3) 3 0 -1 3 0 -1 $A_2' \oplus E'$;

则总计有: $2A_1' \oplus 3E' \oplus E'' \oplus A_2' \oplus 2A_2''$

分子平动: $A_2'' \oplus E'$

分子转动: $A_2' \oplus E''$

分子振动有: $A_1' \oplus A_2'' \oplus 2E'$

其中: (以下列表作答尤佳)

A_1' 振动的简正坐标可近似表示为 $a_1+a_2+a_3$, 为 N-O 键对称伸缩 $\nu(N-O)_s$, 具拉曼活性, 不具红外活性;

A_2'' 振动的简正坐标可近似表示为 $z_1+z_2+z_3-z_N$, 为 NO_3^- 离子的伞形振动 $\delta(NO_3)_{out-of-plane}$, 具红外活性, 不具拉曼活性。

E' 有近似简正坐标为 $(2a_1-a_2-a_3, a_2-a_3)$ 的二重简并振动模式为 NO_3^- 离子 N-O 键的反对称伸缩振动 $\nu(N-O)_{as}$, 兼具红外与拉曼活性。

E' 有近似简正坐标为 $(b_2-b_3, 2b_1-b_2-b_3)$ 的二重简并振动模式为 NO_3^- 离子的面内变形振动 $\delta(NO_3)_{in-plane}$, 兼具红外与拉曼活性。

(2) (总计 4%) N_2O_5 离子晶体的拉曼光谱中基频峰数目为 $1 (NO_2^+) + 3 (NO_3^-) = 4$;

红外光谱中基频峰数目为 $2 (NO_2^+) + 3 (NO_3^-) = 5$;

两个光谱中同时出现的基频峰数目为 2

(3) 可选附加题之 2: (总计 10%)

IR	2370(s)	1350(vs)	1078(w)	824(m)	722(w)	538(s)
Raman		1397(vs) 1350(m)		1048(vs)	722(s)	

两种光谱中同时出现的特征峰分别为:

1350 cm^{-1} , NO_3^- 离子 E' N-O 键的反对称伸缩振动 $\nu(N-O)_{as}$

722 cm^{-1} , NO_3^- 离子的 E' 面内变形振动 $\delta(NO_3)_{in-plane}$

红外光谱中

$2370 \sim NO_2^+$ 的 Σ_u^+ (或 A_{1u}) N-O 键反对称伸缩振动 $\nu(N-O)_{as}$ (因 NO_2^+ 键离子的 N-O 键比 NO_3^- 负离子的 N-O 键强)

$824 \sim NO_3^-$ 的 A_2'' 伞形振动 $\delta(NO_3)_{out-of-plane}$,

$538 \sim NO_2^+$ 的 Π_u 简并的 O-N-O 弯折振动 $\delta(NO_2)$

$1078 \sim NO_2^+$ 的 Π_u O-N-O 弯折振动 $\delta(NO_2)$ 的倍频峰(第一泛频)

拉曼光谱中

$1397 \sim NO_2^+$ 的 Σ_g^+ (或 A_{1g}) N-O 键对称伸缩振动 $\nu(N-O)_s$

$1048 \sim NO_3^-$ 的 A_1' N-O 键对称伸缩振动 $\nu(N-O)_s$

