



厦门大学《化学理论 I》课程期末试卷(2023)

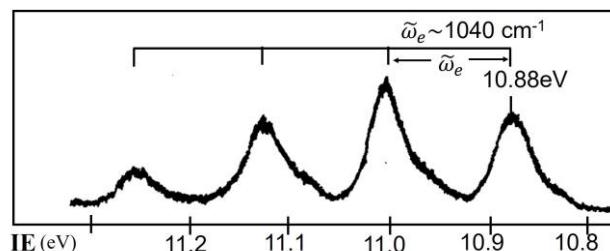
化学化工学院 化学系 2022 年级 中心科学实验班 专业

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($\text{X}^2\Pi$)与第一激发态($\text{A}^2\Pi$) 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_e 、非谐常数 x_e 及 D_e 。

| | $v=0 \rightarrow v=1$ | $v=1 \rightarrow v=2$ |
|-----------------|-----------------------|-----------------------|
| $\text{X}^2\Pi$ | 842.6 | 831.6 |
| $\text{A}^2\Pi$ | 505.1 | 490.7 |



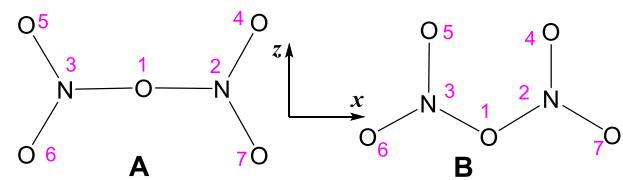
(3) 画出 ClO 的分子轨道能级图, 写出其基态与第一激发态的电子组态, 并解释其与其谱项符号的一致性以及与 (2) 中计算结果的一致性。

(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 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 $\varepsilon_O=\alpha$ 和 $\varepsilon_N=\alpha-\beta$, 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。

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。

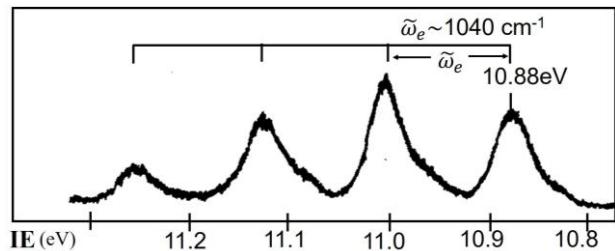
| | | | | | | |
|-------|---------|----------|---------|--------|---------|--------|
| IR | 2370(s) | 1350(vs) | 1078(w) | 824(m) | 722(w) | 538(s) |
| Raman | | 1397(vs) | 1350(m) | | 1048(s) | 722(s) |

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

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

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

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

(使用其他单位也可, 例如使用波数为单位, 直接套用公式

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

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

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

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

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

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

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

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

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

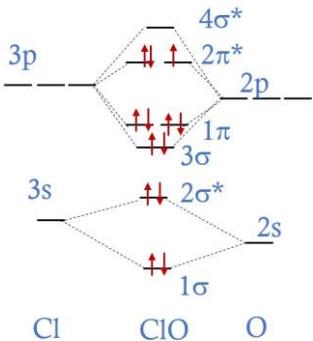
ii) 电子第一激发态时, $\tilde{\varepsilon}(v''=0 \rightarrow v'=1) - \tilde{\varepsilon}(v''=1 \rightarrow v'=2) = 2\tilde{\omega}x_e = 505.1 - 490.7 = 14.4 \text{ cm}^{-1}$

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

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

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

(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 $\text{X}^2\Pi$ 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 $\text{A}^2\Pi$ 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 $\text{Cl}-\text{O}$ 键振动基频均明显小于基态。

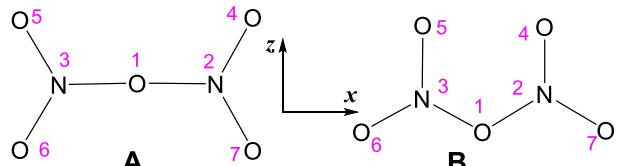
(4) (总计 6%) ClO^+ 基态电子组态为 $(1\sigma)^2(2\sigma^*)^2(3\sigma)^2(1\pi)^4(2\pi^*)^2(4\sigma^*)^0$, 谱项为 ${}^3\Sigma^-$; ClO 基态的第一电离能为 10.88eV, 第一电离峰精细结构中四个峰由右至左依序为 ClO^+ 电子基态的前四个振动量子态, 振动量子数依序为 $v=0-3$, 振动能级间隙为 1040cm^{-1} ;

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。

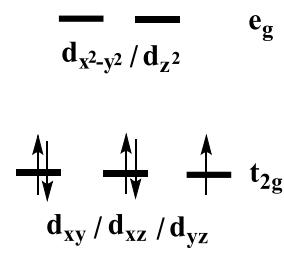
(2) N_2O_5 是酸雨中 HNO_3 的关键前驱物，可由大气中 $\text{NO}_3(\text{D}_{3h}$ 点群)与 NO_2 自由基结合形成， N_2O_5 分子在其亚稳态固相中为平面结构 A，确定该结构所属点群。若仅考虑垂直分子平面的 p 轨道，确定并画出各对称轨道(SO)；在休克尔近似下，令 p 轨道能量为 $\varepsilon_O = \alpha$ 和 $\varepsilon_N = \alpha - \beta$ ，相邻 N、O 原子的 p 轨道间交换积分为 β ，求出所有分子轨道的能量，画出该分子的 π 分子轨道能级图并标出每个分子轨道的能量和对称性符号，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

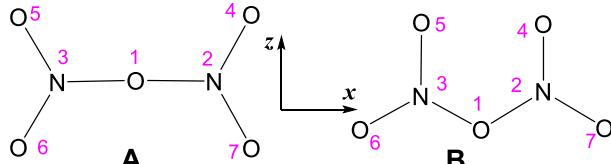


解：(1) (总计 4%) 由有效磁矩 1.74M.B. 可推得配离子中有一个未成对电子，则八面体配位的 PtF_6^- 离子中 Pt^{5+} 5d 轨道取低自旋态，如图所示。



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。

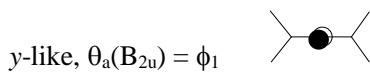


| D_{2h} | E | C_2^z | C_2^y | C_2^x | i | σ^{xy} | σ^{xz} | σ^{yz} | |
|-----------------|-----|---------|---------|---------|-----|---------------|---------------|---------------|-----------------|
| A_g | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | $x^2; y^2; z^2$ |
| B_{1g} | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | 1 | -1 | -1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

$$\begin{array}{ccccccccc} \text{O } \phi_1 & 1 & -1 & 1 & -1 & -1 & 1 & -1 & 1 & \text{B}_{2u} \\ 2\text{N}(\phi_2, \phi_3) & 2 & 0 & 0 & -2 & 0 & 2 & -2 & 0 & \text{B}_{1g} \oplus \text{B}_{2u} \\ 4\text{O}(\phi_4 \sim \phi_7) & 4 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -4 & 0 & \text{B}_{1g} \oplus \text{B}_{2u} \oplus \text{A}_u \oplus \text{B}_{3g} \end{array}$$

各 SO 及其组成如下：

中心 O 原子：



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

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

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

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：

$$H_{aa} = \varepsilon_O = \alpha; H_{cc} = \varepsilon_N = \alpha - \beta; H_{ee} = \varepsilon_O = \alpha;$$

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

令 $x = (\alpha - E)/\beta$, 则久期行列式为：

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

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

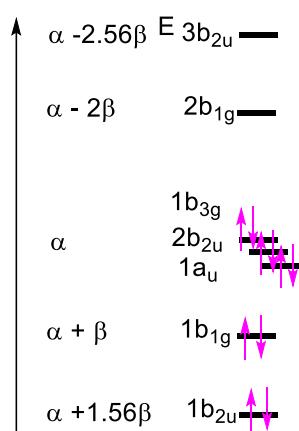
$$ii) \theta_b(B_{1g})、\theta_d(B_{1g}) 组合出两个分子轨道，其中：H_{bb} = \varepsilon_N = \alpha - \beta; H_{dd} = \varepsilon_O = \alpha; H_{bd} = \sqrt{2}\beta,$$

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：



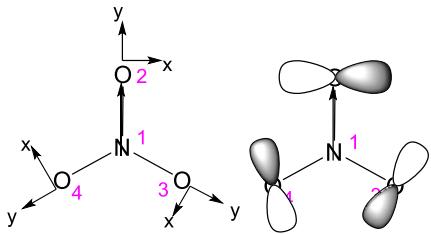
A

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($1a'_2$) = $\varepsilon_0 = \alpha$



3. (27% +10%) N₂O₅ 的固体为 NO₂⁺NO₃⁻ 离子晶体。(1) 分别确定 NO₂⁺、NO₃⁻ 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 N₂O₅ 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: N₂O₅ 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%) NO₂⁺ 为直线形分子，D_{∞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(r₁, r₂) 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 _{∞h} | E | 2C ^z (α) | ... $\infty\sigma_v$ | i | 2S ^z (α) | ... ∞C_2 | |
|---------------------------|-----|------------------------------|----------------------|-----|------------------------------|------------------|-----|
| Σ_g^+ (A_{1g}) | 1 | 1 | ... | 1 | 1 | 1 | ... |
| Σ_g^+ (A_{2g}) | 1 | 1 | ... | -1 | 1 | 1 | ... |
| Π_g (E_{1g}) | 2 | $2\cos\alpha$ | ... | 0 | 2 | $-2\cos\alpha$ | ... |
| Δ_g (E_{2g}) | 2 | $2\cos 2\alpha$ | ... | 0 | 2 | $2\cos 2\alpha$ | ... |
| Φ_g (E_{3g}) | 2 | $2\cos 3\alpha$ | ... | 0 | 2 | $-2\cos 3\alpha$ | ... |
| ... | ... | ... | ... | ... | ... | ... | ... |
| Σ_u^+ (A_{1u}) | 1 | 1 | ... | 1 | -1 | -1 | ... |
| Σ_u^+ (A_{2u}) | 1 | 1 | ... | -1 | -1 | -1 | ... |
| Π_u (E_{1u}) | 2 | $2\cos\alpha$ | ... | 0 | -2 | $2\cos\alpha$ | ... |
| Δ_u (E_{2u}) | 2 | $2\cos 2\alpha$ | ... | 0 | -2 | $-2\cos 2\alpha$ | ... |
| Φ_u (E_{3u}) | 2 | $2\cos 3\alpha$ | ... | 0 | -2 | $2\cos 3\alpha$ | ... |
| ... | ... | ... | ... | ... | ... | ... | ... |

(r₁, r₂) 2 2 2 0 0 0 $\Sigma_g^+ \oplus \Sigma_u^+$ (或 $A_{1g} \oplus A_{1u}$)

(a_{xz}, a_{yz}) 2 2cos α 0 -2 2cos α 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：

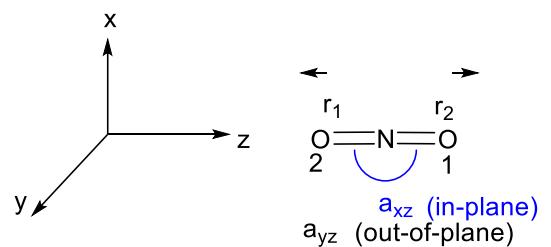
Σ_g^+ (或 A_{1g})，简正振动坐标可表示(r₁+r₂)，N-O 键对称伸缩振动 $\nu(N-O)_s$ ，其基频跃迁具拉曼活性，无红外活性；
 Σ_u^+ (或 A_{1u})，简正振动坐标可表示(r₁-r₂)，N-O 键反对称伸缩振动 $\nu(N-O)_{as}$ ，其基频跃迁具红外活性，无拉曼活性；
 Π_u (或 E_{1u})，简正振动坐标 (a_{xz}, a_{yz})，二重简并的 O-N-O 弯折振动 $\delta(NO_2)$ ，即 xz 和 yz 平面内弯折，其基频跃迁具红外活性，无拉曼活性；

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 4cos α ... 0 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 (Rx, Ry) 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: $\Sigma_u^+ \oplus \Sigma_g^+ \oplus \Pi_u$

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;

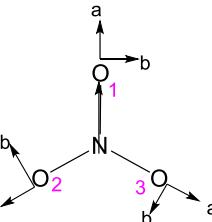
Σ_u^+ (或 A_{1u}) 的简正坐标可近似地表示为 $z_1+z_2-z_N$, N-O 键反对称伸缩振动 $\nu(N-O)_{as}$, 其基频跃迁具红外活性, 无拉曼活性;

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:

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

| 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 | (x,y) |
| E' | 2 | -1 | 0 | 2 | -1 | 0 | R_z |
| A''_1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | $(x^2-y^2, 2xy)$ |
| A''_2 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | 1 | z |
| E'' | 2 | -1 | 0 | -2 | 1 | 0 | (R_x, R_y) |
| | | | | | | | (xz, yz) |



$O(a_1, a_2, a_3)$ 3 0 1 3 0 1 $A_1' \oplus E'$;

$O(z_1, z_2, z_3)$ 3 0 -1 -3 0 1 $A_2'' \oplus E''$;

$O(b_1, b_2, b_3)$ 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%) NO_3^- 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 ~ 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 ~ NO_3^- 的 A_2'' 伞形振动 $\delta(NO_3)_{out-of-plane}$,

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

1078 ~ 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 ~ NO_2^+ 的 Σ_g^+ (或 A_{1g}) N-O 键对称伸缩振动 $\nu(N-O)_s$

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

