



厦门大学《化学理论 I》课程期末试卷(2022)

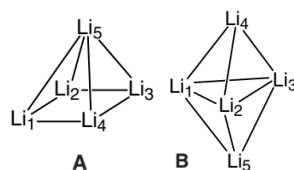
化学化工学院 化学系 2021 年级 中心科学实验班 专业

主考教师：吕鑫、苏培峰 试卷类型：(A 卷)

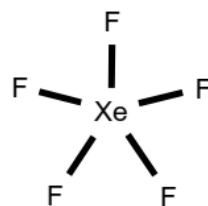
1. (30%) (a) $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ 的电子基态谱项符号为 $X^1\Sigma^+$, 假设 C、O 原子的 sp 混杂可近似地以 sp 杂化来描述, 请基于此假设画出 CO 的定域分子轨道能级相关图(注: 必须考虑 sp 杂化轨道, 不得直接抄袭教材或讲义上的能级相关图!), 说明 HOMO 与 LUMO 轨道的组成, 写出基态电子组态, 说明其与前述基谱项符号一致; (b) 下表给出 CO 由电子基态跃迁到某一电子激发态的吸收光谱数据(以波数 cm^{-1} 为单位, ν 和 ν'' 分别为高、低电子态的振动能级量子数), 试根据表格数据推算两个电子态的 $\tilde{\omega}_e$ 、 $\tilde{\omega}_e x_e$ 、 \tilde{D}_e 和振动能级数; (c) 推断两个电子态 C-O 键长的相对大小, 并说明理由, 预测 $\nu''=0$ 时吸收光谱随 ν' 变化的情况; (d) 试由(a)(b)两问的结果推测上述跃迁中电子激发态, 说明判断理由, 写出其电子组态和谱项, 试进一步推测光谱中可能的转动精细结构特征(尽管因当前光谱分辨率过低无法观测到!)

$\nu' \backslash \nu''$	0	1	2
0	64747	62603	60487
1	66228	64084	61968
2	67674	65531	

2. (34%) Li_5 原子簇有两种可能结构, 即四方锥结构 A 和三角双锥结构 B. (i) 指出两个结构所属点群; (ii) 仅考虑 Li 的 $2s$ 原子轨道, 试分别构筑两个结构的对称轨道(SO); (iii) 运用休克尔理论, 若假定右图中线条标记的相邻原子间交换积分均相同(β), 试分别计算两种结构的各分子轨道能量, 并画出分子轨道能级相关图, 明确标注每个分子轨道的对称性符号; (iv) 原子簇整体可带电荷, 哪个电荷下结构 A 比结构 B 更稳定?



3. (26%) 阴离子 $[\text{XeF}_5]^-$ 具平面正五边形结构(如右图), 属 D_{5h} 点群; (i) 确定其所有正则振动模所属的对称性(所属不可约表示); (ii) 判断哪些正则振动的基频跃迁具拉曼活性? 哪些具红外活性? 哪些兼具拉曼和红外活性? 指出拉曼光谱、红外光谱中基频跃迁特征峰的个数; (iii) 该离子的另一结构为五角锥形, 即 Xe 原子沿五次轴偏离五个 F 原子所在平面, 判断该结构所属点群, 确定其所有正则振动模所属不可约表示, 是否可由红外和拉曼光谱来甄别这两种构型, 说明理由。



4. (10%) 简答题:

- 已知体系中氢原子均被激发到电子处于主量子数为 m 的某一激发态, 若任由电子跃迁回到基态, 在发射光谱中共观察到 15 条谱线, 试推算其中波长最短的谱线的波长(以含有里德堡常数 R_H 的公式表示)。
- 已知高对称性分子(如 CH_4)的转动看成球形转子, 其转动能级简并度为 $g = (2J+1)^2$, 而非一般分子的 $g = (2J+1)$, 转动能级的能量表达式仍为 $\tilde{\epsilon}_J = \tilde{B}J(J+1)$, 试推导占据数最高的转动能级量子数 J_{\max} 表达式; 已知 CH_4 的转动常数 \tilde{B} 为 5.24 cm^{-1} , 计算其 300 K 时的 J_{\max} 。
- 配合物离子 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 在紫外可见吸收光谱中的特征吸收峰分别位于 305 nm, 试估算该配合物的配位场分裂能 Δ_o (以 eV 为单位)。

5. (10%) 附加题(任选一题):

- LiH 分子以 z 轴为键轴, 且 $z_H > z_{\text{Li}}$, 其 σ 键的分子轨道可表示为 Li 原子 $2s$ 、 $2p_z$ 和 H 原子 $1s$ 轨道的线性组合: $\psi = c_{2s}\phi_{2s} + c_{2p}\phi_{2p} + c_{1s}\phi_{1s}$, 在休克尔近似下, 设 $\alpha_{2s} = \alpha_{2p} = \alpha$, $\alpha_{1s} = \alpha + \beta$, $\beta_{2s1s} = \beta_{2p1s} = \beta$, $\beta_{2s2p} = 0$, 建立其久期方程, 求解其分子轨道能量, 求出占据轨道的组合系数, 判断并说明成键时 Li 原子是否发生 sp 杂化?
- 在休克尔近似下, 因久期行列式的对称性限制, 平面环状共轭烯烃(C_NH_N)的 π 分子轨道能量满足下式:

$$E = \alpha + 2\beta \cos \frac{2\pi n}{N} \quad \left(n = 0, \pm 1, \dots, \pm \frac{N-1}{2}, \frac{N}{2} \right)$$

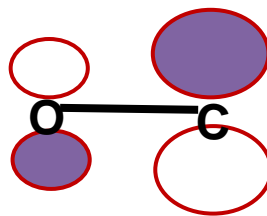
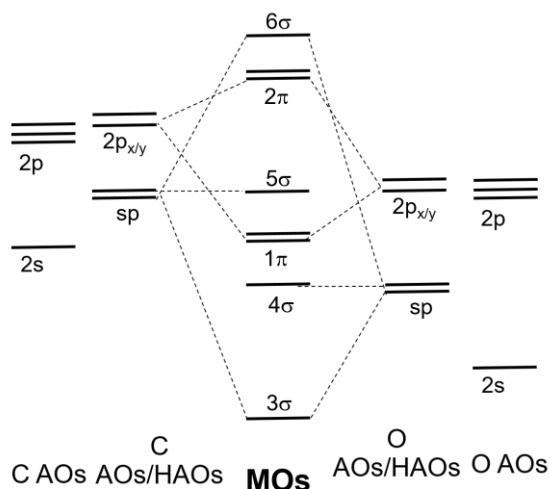
其中, $\alpha_C = \alpha$, $\beta_{CC} = \beta$ 。试求环辛四烯平面结构的 π 电子总能量, 该体系是否稳定? 已知环辛四烯的基态结构为折叠浴盆形结构, 属 D_{2d} 点群, 可近似地认为四个 C=C 双键之间不存在 π 共轭效应, 若休克尔近似的参数同前, 试问折叠和平面结构哪个的 π 电子总能量更低? 结果是否合理?

试卷 A 参考答案

1. (30%) (a) $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ 的电子基态谱项符号为 $X^1\Sigma^+$, 假设 C 与 O 原子的 sp 混杂可近似地以 sp 杂化来描述, 请据此假设画出 CO 的定域分子轨道能级相关图(注: 不得直接抄袭教材或讲义上的能级相关图!), 说明 HOMO 与 LUMO 轨道的组成, 写出基态电子组态, 说明其与前述基谱项符号一致; (b) 下表给出 CO 由电子基态跃迁到某一电子激发态的吸收光谱数据(以波数 cm^{-1} 为单位, ν 和 ν'' 分别为高、低电子态的振动能级量子数), 试根据表格中数据推算两个电子态的 $\tilde{\omega}_e$ 、 $\tilde{\omega}_e x_e$ 、 \tilde{D}_e 和振动能级数; (c) 进一步推断两个电子态 C-O 键长的相对大小, 并说明理由, 预测 $\nu''=0$ 时吸收光谱随 ν 变化的情况; (d) 试由(a)(b)两问的结果推测上述跃迁中电子激发态, 说明判断理由, 写出其电子组态和谱项, 试进一步推测光谱中可能的转动精细结构特征(尽管因当前光谱分辨率过低无法观测到!)

$\nu' \backslash \nu''$	0	1	2
0	64747	62603	60487
1	66228	64084	61968
2	67674	65531	

解: (a) 分子轨道能级相关图如下图所示 (5%), 其中 HOMO 为 C 端 sp 杂化轨道上的孤对电子 (1%), LUMO 为简并的 $2\pi^*$ 轨道, 其组成为 $\text{O}2p_x(\text{或 } \text{O}2p_y)$ 与 $\text{C}2p_x(\text{或 } \text{C}2p_y)$ 的反相重叠, 且 $\text{C}2p$ 组分要高于 $\text{O}2p$ 组分(如下图右) (1%)



基态电子组态为: $3\sigma^2 4\sigma^2 1\pi^4 5\sigma^2$ (1%) $S = 0$, 自旋多重度为 1, 波函数具有轴对称性, 故谱项符号 $^1\Sigma^+$ (1%)。

(b) 由 Morse 振子模型知振动能级跃迁能量为:

$$\nu: 0 \rightarrow 1, \Delta E(0 \rightarrow 1) = \tilde{\omega}_e - 2\tilde{\omega}_e x_e; \quad \nu: 1 \rightarrow 2, \Delta E(1 \rightarrow 2) = \tilde{\omega}_e - 4\tilde{\omega}_e x_e$$

$$\text{则有: } \tilde{\omega}_e x_e = [\Delta E(0 \rightarrow 1) - \Delta E(1 \rightarrow 2)]/2, \quad \tilde{\omega}_e = \Delta E(0 \rightarrow 1) + 2\tilde{\omega}_e x_e \quad (3\%)$$

对于电子基态的振动能级跃迁能, 由表格数据有:

$$\nu'': 0 \rightarrow 1, \Delta E(0 \rightarrow 1) = 64747 - 62603 = 2144 \text{ cm}^{-1}; \quad \nu'': 1 \rightarrow 2, \Delta E(1 \rightarrow 2) = 67674 - 66228 = 2116 \text{ cm}^{-1};$$

$$\tilde{\omega}_e x_e = [\Delta E(0 \rightarrow 1) - \Delta E(1 \rightarrow 2)]/2 = 14 \text{ cm}^{-1}; \quad \tilde{\omega}_e = \Delta E(0 \rightarrow 1) + 2\tilde{\omega}_e x_e = 2172 \text{ cm}^{-1};$$

$$D_e = \tilde{\omega}_e / (4x_e) = 84243 \text{ cm}^{-1}; \quad \nu_{\max} = (x_e^{-1} - 1)/2 = 77, \quad (4\%)$$

对于电子激发态的振动能级跃迁能, 由表格数据有:

$$\nu': 0 \rightarrow 1, \Delta E(0 \rightarrow 1) = 66228 - 64747 = 1481 \text{ cm}^{-1}; \quad \nu': 1 \rightarrow 2, \Delta E(1 \rightarrow 2) = 62603 - 60487 = 1446 \text{ cm}^{-1};$$

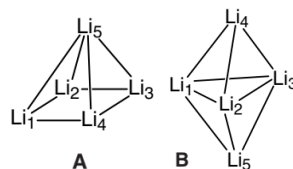
$$\tilde{\omega}_e x_e = [\Delta E(0 \rightarrow 1) - \Delta E(1 \rightarrow 2)]/2 = 17.5 \text{ cm}^{-1}; \quad \tilde{\omega}_e = \Delta E(0 \rightarrow 1) + 2\tilde{\omega}_e x_e = 1516 \text{ cm}^{-1};$$

$$D_e = \tilde{\omega}_e / (4x_e) = 32832 \text{ cm}^{-1}; \quad \nu_{\max} = (x_e^{-1} - 1)/2 = 43 \quad (4\%)$$

(c) 因电子激发态的特征振动频率和势阱深度均明显低于基态, 故其 C-O 键强度要明显弱于电子基态 C-O 键强度, 键长要明显长于电子基态的 C-O 键长 (2%)。因此, F-C 效应使得 $\nu''=0$ 吸收光谱带的精细结构中可观测较多振动能级峰, 且峰强度随 ν 变升高先升高, 然后再降低 (2%)。

(d) 由之前的结果可知, 基态到电子激发态的跃迁导致键强明显削弱, 因选律要求跃迁过程当保持自旋守恒, 可以允许的跃迁可有 $\Sigma \rightarrow \Sigma$ 或是 $\Sigma \rightarrow \Pi$, (2%) 可以推测极可能的跃迁为: $(3\sigma)^2(4\sigma)^2(1\pi)^4(5\sigma)^2$ (基态) \rightarrow $(3\sigma)^2(4\sigma)^2(1\pi)^4(5\sigma)^1(2\pi)^1$ (激发态), (1%) 即电子从非键的 5σ 轨道跃迁到反键的 2π 轨道。激发态的谱项符号为: $^1\Pi$ (1%) 可望有 PQR 转动精细结构。 (2%)

2. (34%) Li_5 原子簇有两种可能结构，即四方锥结构 **A** 和三角双锥结构 **B**。(i) 指出两个结构所属点群；(ii) 仅考虑 Li 的 $2s$ 原子轨道，试分别构筑两个结构的对称轨道(SO)；(iii) 运用休克尔理论，若假定右图中线条标记的相邻原子间交换积分均相同(β)，试分别计算两种结构的各分子轨道能量，并画出分子轨道能级图，明确标注每个分子轨道的对称性符号；(iv) 原子簇整体可带电荷，哪种电荷下结构 **A** 比结构 **B** 更稳定？



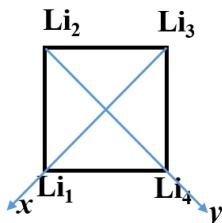
解：(i) $A \sim C_{4v}$, $B \sim D_{3h}$; (2%)

(ii)-(iii) 结构 A, C_{4v}

Li_5 原子单独一类，直接查表，其 $2s$ AO (ϕ_5) A_1 不可约表示变换，即有对称轨道： $\theta_a = \phi_5 \sim A_1$; (1%)

Li_{1-4} 四个原子属同一类，若定义 σ_{xz} 和 σ_{yz} 均包含 3 个 Li 原子，以其 $2s$ AO 为基，得到的表示特征标当为：

C_{4v}	E	$2C_4$	C_4^2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	
A_1	1	1	1	1	1	z
A_2	1	1	1	-1	-1	R_z
B_1	1	-1	1	1	-1	$x^2 - y^2$
B_2	1	-1	1	-1	1	xy
E	2	0	-2	0	0	(x, y) (R_x, R_y) (xz, yz)



Li_{1-4} : 4 0 0 2 0

可约化为 $A_1 \oplus B_1 \oplus E$ (1%)

则组合得到四个对称轨道分别为：

A_1 : $\theta_b = (\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4)/2$

B_1 : $\theta_c = (\phi_1 - \phi_2 + \phi_3 - \phi_4)/2$

E : x -like, $\theta_d = (\phi_1 - \phi_3)/\sqrt{2}$; y -like, $\theta_e = (\phi_4 - \phi_2)/\sqrt{2}$ (2%, SO 整体的符号变化不影响结果)

则 A_1 不可约表示的 SO 当组合得到相应对称性的分子轨道 (1%)，久期方程为：

$$\begin{pmatrix} H_{aa} - E & H_{ab} \\ H_{ba} & H_{bb} - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_a \\ c_b \end{pmatrix} = 0 \quad (1\%)$$

$$H_{aa} = \int \theta_a \hat{H} \theta_a d\tau = H_{55} = \alpha$$

$$H_{bb} = \int \theta_b \hat{H} \theta_b d\tau = \frac{1}{4} (H_{11} + H_{12} + H_{13} + H_{14} + H_{21} + H_{22} + H_{23} + H_{24} + H_{31} + H_{32} + H_{33} + H_{34} + H_{41} + H_{42} + H_{43} + H_{44})$$

$$= (\alpha + \beta + 0 + \beta + \beta + \alpha + \beta + 0 + 0 + \beta + \alpha + \beta + \beta + 0 + \beta + \alpha)/4 = \alpha + 2\beta$$

$$H_{ab} = \int \theta_a \hat{H} \theta_b d\tau = \frac{1}{2} (H_{51} + H_{52} + H_{53} + H_{54}) = 2\beta \quad (2\%)$$

$$\text{令 } x = (\alpha - E)/\beta, \text{ 则有久期行列式: } \det \begin{pmatrix} x & 2 \\ 2 & x + 2 \end{pmatrix} = 0 \rightarrow x = -1 \pm \sqrt{5} = -3.24 \text{ \& } 1.24$$

$$E(A_1)_1 = \alpha + 3.24\beta, E(A_1)_2 = \alpha - 1.24\beta; \quad (2\%)$$

B_1 、 E 不可约表示的 SO 即为相应对称性的分子轨道，则有：

$$E(B_1) = H_{cc} = \int \theta_c \hat{H} \theta_c d\tau$$

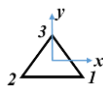
$$= \frac{1}{4} (H_{11} - H_{12} + H_{13} - H_{14} - H_{21} + H_{22} - H_{23} + H_{24} + H_{31} - H_{32} + H_{33} - H_{34} - H_{41} + H_{42} - H_{43} + H_{44})$$

$$= (\alpha - \beta + 0 - \beta - \beta + \alpha - \beta + 0 + 0 - \beta + \alpha - \beta - \beta + 0 - \beta + \alpha)/4 = \alpha - 2\beta \quad (1\%)$$

$$E(E_x) = H_{dd} = \int \theta_d \hat{H} \theta_d d\tau = \alpha; \quad E(E_y) = H_{ee} = \int \theta_e \hat{H} \theta_e d\tau = \alpha \quad (1\%)$$

对于结构 B, D_{3h}

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) $(x^2 - y^2, 2xy)$
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)



$$\text{Li}_{1-3}: 3 \quad 0 \quad 1 \quad 3 \quad 0 \quad 1 \quad A'_1 \oplus E' \quad (1\%)$$

$$\text{Li}_{4-5}: 2 \quad 2 \quad 0 \quad 0 \quad 0 \quad 2 \quad A'_1 \oplus A''_2 \quad (1\%)$$

对于由 Li_{1-3} 原子 $2s\text{AO}$ 组成的 SO :

$$A'_1: \theta_a = (\phi_1 + \phi_2 + \phi_3)/\sqrt{3}$$

$$E'_x: \theta_b = (\phi_1 - \phi_2)/\sqrt{2}$$

$$E'_y: \theta_c = (-\phi_1 - \phi_2 + 2\phi_3)/\sqrt{6} \quad (2\%)$$

由 Li_{4-5} 原子 $2s\text{AO}$ 组成的 SO :

$$A'_1: \theta_d = (\phi_4 + \phi_5)/\sqrt{2}$$

$$A''_2: \theta_e = (\phi_4 - \phi_5)/\sqrt{2} \quad (2\%)$$

因此, 同为 A'_1 不可约表示的 θ_a 与 θ_d 当重叠组成相应对称性的分子轨道 (1%) , 因

$$H_{aa} = \int \theta_a \hat{H} \theta_a d\tau = \alpha + 2\beta \quad ; \quad H_{dd} = \int \theta_d \hat{H} \theta_d d\tau = \alpha$$

$$H_{ad} = \int \theta_a \hat{H} \theta_d d\tau = \sqrt{6}\beta \quad (2\%)$$

$$\text{则有久期行列式: } \det \begin{pmatrix} \alpha + 2\beta - E & \sqrt{6}\beta \\ \sqrt{6}\beta & \alpha - E \end{pmatrix} = 0 \quad (1\%)$$

$$\text{令 } x = (\alpha - E)/\beta, \text{ 则有: } \det \begin{pmatrix} x + 2 & \sqrt{6} \\ \sqrt{6} & x \end{pmatrix} = 0 \rightarrow x = -1 \pm \sqrt{7} = -3.65 \text{ \& } 1.65$$

$$\text{则有 } E(A'_1) = \alpha + 3.65\beta \quad \& \quad \alpha - 1.65\beta \quad (2\%)$$

A''_2 及 E' 不可约表示的 SO 均无其他 SO 与之重叠, 故这些 SO 就是相应的 MO :

$$E(A''_2) = H_{ee} = \int \theta_e \hat{H} \theta_e d\tau = \alpha \quad (1\%)$$

$$E(E'_x) = H_{bb} = \int \theta_b \hat{H} \theta_b d\tau = \alpha - \beta \quad ; \quad E(E'_y) = H_{cc} = \int \theta_c \hat{H} \theta_c d\tau = \alpha - \beta \quad (1\%)$$

则两个结构的分子轨道能级图如下: (2%)

$$\begin{array}{ll} 1b_1 \text{ --- } & \alpha - 2\beta \quad \quad 2a'_1 \text{ --- } & \alpha - 1.65\beta \\ 2a_1 \text{ --- } & \alpha - 1.24\beta \quad 1e' \text{ === } & \alpha - \beta \\ 1e \text{ === } & \alpha \quad \quad 1a''_2 \text{ --- } & \alpha \end{array}$$

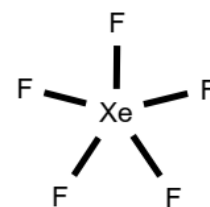
$$\begin{array}{ll} 1a_1 \text{ --- } & \alpha + 3.24\beta \quad \quad 1a'_1 \text{ --- } & \alpha + 3.65\beta \\ \text{MOs of A} & & \text{MOs of B} \end{array}$$

(iv) 基于能级图, 可以把两个结构在不同电荷量时的电子总能量列表如下:

总电荷	总价电子数	E(A)	E(B)
+4	1	$\alpha + 3.24\beta$	$\alpha + 3.65\beta$
+3	2	$2\alpha + 6.48\beta$	$2\alpha + 7.30\beta$
+2	3	$3\alpha + 6.48\beta$	$3\alpha + 7.30\beta$
+1	4	$4\alpha + 6.48\beta$	$4\alpha + 7.30\beta$
0	5	$5\alpha + 6.48\beta$	$5\alpha + 6.30\beta$
-1	6	$6\alpha + 6.48\beta$	$6\alpha + 5.30\beta$
-2	7	$7\alpha + 5.24\beta$	$7\alpha + 4.30\beta$
-3	8	$8\alpha + 4.00\beta$	$8\alpha + 3.30\beta$
-4	9	$9\alpha + 2.00\beta$	$9\alpha + 1.65\beta$
-5	10	10α	10α (不稳定!) (3%)

因此, 当簇电荷在 0 至 -4 时, 结构 A 比 B 稳定. (1%)

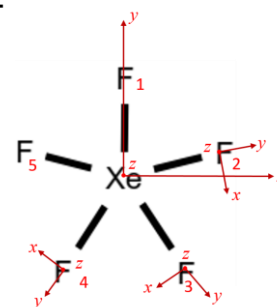
3. (26%) (i) 阴离子 $[\text{XeF}_5]^-$ 具平面正五边形结构(如右图), 属 D_{5h} 点群。(i) 确定所有正则振动模(normal modes)所属的对称性(所属不可约表示); (ii) 判断哪些正则振动的基频跃迁具拉曼活性? 哪些具红外活性? 哪些兼具拉曼和红外活性? 进而指出拉曼光谱、红外光谱中基频跃迁特征峰的个数; (iii) 该离子的另一结构为五角锥形, 即 Xe 原子沿五次轴偏离五个 F 原子所在平面, 判断该结构所属点群, 确定其所有正则振动模所属不可约表示, 是否可由红外和拉曼光谱来甄别这两种构型, 说明理由。



解: (i) 多原子分子由全振动基态 (即所有正则振动模的 $v=0$) 到某一正则振动模处于 $v=1$ 的振动激发态, 即为与某一正则振动相关的基频跃迁;

(ii) 5 次轴主轴为 z 轴, 每个 F 原子的位移矢量均采用局域坐标系, 即每个 F 原子沿 XeF 键轴方向为 y 轴, z 轴垂直 Xe-F 键且与主轴平行, 垂直键轴方向为 x 轴, 如右图所示。(1%)

D_{5h}	E	$2C_5$	$2C_5^2$	$5C_2$	σ_h	$2S_5$	$2S_5^3$	$5\sigma_v$	$\eta_{\pm} = \frac{1}{2}(\sqrt{5} \pm 1)$
A_1'	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2; z^2$
A_2'	1	1	1	-1	1	1	1	-1	R_z
E_1'	2	η_-	$-\eta_+$	0	2	η_-	$-\eta_+$	0	(x, y)
E_2'	2	$-\eta_+$	η_-	0	2	$-\eta_+$	η_-	0	$(x^2 - y^2, 2xy)$
A_1''	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	z
A_2''	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	(R_x, R_y)
E_1''	2	η_-	$-\eta_+$	0	-2	$-\eta_-$	η_+	0	(xz, yz)
E_2''	2	$-\eta_+$	η_-	0	-2	η_+	$-\eta_-$	0	



$$\Gamma(5F\vec{z}) \quad 5 \quad 0 \quad 0 \quad -1 \quad -5 \quad 0 \quad 0 \quad 1 \quad = A_2'' \oplus E_1'' \oplus E_2''$$

$$\Gamma(5F\vec{x}) \quad 5 \quad 0 \quad 0 \quad -1 \quad 5 \quad 0 \quad 0 \quad -1 \quad = A_2' \oplus E_1' \oplus E_2'$$

$$\Gamma(5F\vec{y}) \quad 5 \quad 0 \quad 0 \quad 1 \quad 5 \quad 0 \quad 0 \quad 1 \quad = A_1' \oplus E_1' \oplus E_2'$$

$$\text{Xe}(\vec{x}, \vec{y}) \sim E_1',$$

$$\text{Xe} \vec{z} \sim A_2''$$

$$\text{分子总自由度为 } 3N=18: \quad A_1' \oplus A_2' \oplus 2A_2'' \oplus 3E_1' \oplus 2E_2' \oplus E_1'' \oplus E_2''$$

$$\text{平动自由度为 } 3: \quad A_2'' \oplus E_1'$$

$$\text{转动自由度为 } 3: \quad A_2' \oplus E_1''$$

$$\text{振动自由度}(3N-6)=12: \quad A_1' \oplus A_2'' \oplus 2E_1' \oplus 2E_2' \oplus E_2'', \text{ 即为 } 12 \text{ 个简正振动模的对称性分类, (5\%)}$$

$$\text{根据对称性原则, 红外光谱中对称性许可的基频跃迁有: } A_2'' \oplus 2E_1' \quad 3 \text{ 个特征峰 (2\%)}$$

$$\text{拉曼光谱中对称性许可的基频跃迁有: } A_1' \oplus 2E_2' \quad 3 \text{ 个特征峰 (2\%)}$$

$$\text{两个光谱中不出现相同振动频率的特征峰(no coincidence)! (2\%)}$$

(iii) C_{5v} 点群 (1%); 每个 F 原子采用相似的局域坐标系;

C_{5v}	E	$2C_5$	$2C_5^2$	$5\sigma_v$	$\eta_{\pm} = \frac{1}{2}(\sqrt{5} \pm 1)$
A_1	1	1	1	1	z
A_2	1	1	1	-1	R_z
E_1	2	η_-	$-\eta_+$	0	(x, y)
E_2	2	$-\eta_+$	η_-	0	(R_x, R_y)

$$\Gamma(5F\vec{z}) \quad 5 \quad 0 \quad 0 \quad 1 \quad = A_1 \oplus E_1 \oplus E_2$$

$$\Gamma(5F\vec{x}) \quad 5 \quad 0 \quad 0 \quad -1 \quad = A_2 \oplus E_1 \oplus E_2'$$

$$\Gamma(5F\vec{y}) \quad 5 \quad 0 \quad 0 \quad 1 \quad = A_1 \oplus E_1 \oplus E_2$$

$$\text{Xe}(\vec{x}, \vec{y}) \sim E_1,$$

$$\text{Xe} \vec{z} \sim A_1$$

$$\text{分子总自由度为 } 3N=18: \quad 3A_1 \oplus A_2 \oplus 4E_1 \oplus 3E_2$$

$$\text{平动自由度为 } A_1 \oplus E_1$$

$$\text{转动自由度为 } 3: \quad A_2 \oplus E_1$$

$$\text{振动自由度}(3N-6)=12: \quad 2A_1 \oplus 2E_1 \oplus 3E_2, \text{ 即为 } 12 \text{ 个简正振动模的对称性分类! (5\%)}$$

根据对称性原则，红外光谱中对称性许可的基频跃迁有： $2A_1 \oplus 2E_1$ 4 个特征峰 (2%)

拉曼光谱中对称性许可的基频跃迁有： $2A_1 \oplus 2E_1 \oplus 3E_2$, 7 个特征峰 (2%)

同时在红外和拉曼光谱中出现的有： $2A_1 \oplus 2E_1$ 四个特征峰(4 coincidence)! (2%)

因此可以用红外和拉曼光谱来区分两种构型，即后者不同于前者在于两点：在两个光谱中的特征峰数比前者多，且有四个相同特征频率的谱峰。 (2%)

4. (10%) 简答题:

(i) 已知体系中氢原子均被激发到电子处于主量子数为 m 的某一激发态, 若任由电子跃迁回到基态, 在发射光谱中共观察到 15 条谱线, 试推算其中波长最短的谱线的波长(以含有里德堡常数 R_H 的公式表示)。

解: (i) H 原子基态主量子数为 $n=1$, 从主量子数为 m 的激发态跃迁回到基态可观察到的谱线数当为 $C_m^2 = m(m-1)/2$; (1%) 依题意有 $C_m^2 = 15$, 即有 $m=6$; (1%) 其中波长最短的谱线当对应能量跨度最大的跃迁, 即 $n=6 \rightarrow n=1$, 跃迁能量为:

$$E_{6 \rightarrow 1} = -R_H \left(\frac{1}{6^2} - 1 \right) = \frac{35R_H}{36} \quad (1\%)$$

对应的谱线的波长当为:

$$\lambda = \frac{hc}{E_{6 \rightarrow 1}} = \frac{36hc}{35R_H} \quad (1\%)$$

(ii) 已知高对称性分子(如 CH_4)的转动看成球形转子, 其转动能级简并度为 $g_J = (2J+1)^2$, 而非一般分子的 $g_J = (2J+1)$, 转动能级的能量表达式仍为 $E_J = BJ(J+1)$, 试推导其占据数最大的转动能级量子数 J_{\max} 表达式, 计算 CH_4 (转动常数 $\tilde{B} = 5.24 \text{ cm}^{-1}$) 300K 时的 J_{\max} 。

解: 依玻尔兹曼统计分布率, 第 J 个转动能级的占据数 N_J 正比于 $g_J \exp(-E_J/kT)$, 则该能级相对与转动基态能级 $J=0$ 的占据数之比可表示为:

$$P_J = N_J/N_0 = \frac{g_J \exp\left(-\frac{E_J}{kT}\right)}{\left[g_0 \exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right)\right]} = g_J \exp\left(-\frac{E_J}{kT}\right) = (2J+1)^2 \exp\left(-\frac{J(J+1)h\tilde{c}\tilde{B}}{kT}\right) \quad (1\%)$$

$J = J_{\max}$ 时当有 $\partial P_J / \partial J = 0$, (1%)

$$\text{即: } 4(2J+1) \exp\left(-\frac{J(J+1)h\tilde{c}\tilde{B}}{kT}\right) - \frac{h\tilde{c}\tilde{B}}{kT} (2J+1)^3 \exp\left(-\frac{J(J+1)h\tilde{c}\tilde{B}}{kT}\right) = 0$$

$$4 - \frac{h\tilde{c}\tilde{B}}{kT} (2J+1)^2 = 0 \rightarrow J_{\max} = \sqrt{\frac{kT}{h\tilde{c}\tilde{B}}} - \frac{1}{2} \quad (1\%)$$

$$\text{对于甲烷, } J_{\max} = \sqrt{\frac{kT}{h\tilde{c}\tilde{B}}} - \frac{1}{2} = \sqrt{\frac{1.3806 \times 10^{-23} \times 300}{6.626 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^{10} \times 5.24}} - \frac{1}{2} = 5.3 \approx 5 \quad (1\%)$$

(iii) 配合物离子 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 在紫外可见吸收光谱中的特征吸收峰分别位于 305 nm, 试估算该配合物的配位场分裂能 Δ_o (以 eV 为单位)。

解: 该离子中 Fe^{3+} 离子的 3d 轨道在配位场下分裂为 t_{2g} 和 e_g 两组, 3d⁵ 电子组态取低自旋状态 $(t_{2g})^5(e_g)^0$, 吸收 305nm 波长的光将电子从 t_{2g} 轨道激发到 e_g 轨道 (1%), 故配位场分裂能可近似地等于吸收光能量: $\Delta_o = \tilde{\omega} = \frac{1}{\lambda} =$

$$\frac{1}{305 \times 10^{-7} \text{ cm}} = 32787 \text{ cm}^{-1} = 4.07 \text{ eV} \quad (1\%)$$

5. (10%) 附加题 (任选一题):

(i) LiH 分子以 z 轴为键轴, 且 $z_H > z_{Li}$, 其 σ 键的分子轨道可表示为 Li 原子 $2s$ 、 $2p_z$ 和 H 原子 $1s$ 轨道的线性组合: $\psi = c_{2s}\phi_{2s} + c_{2p}\phi_{2p} + c_{1s}\phi_{1s}$, 在休克尔近似下, 设 $\alpha_{2s} = \alpha_{2p} = \alpha$, $\alpha_{1s} = \alpha + \beta$, $\beta_{2s1s} = \beta_{2p1s} = \beta$, $\beta_{2s2p} = 0$, 建立其久期方程, 求解其分子轨道能量, 求出占据轨道的组合系数, 判断并说明成键时 Li 原子是否发生 sp 杂化?

解: 依 σ 键的分子轨道表达式, 可写出久期方程为:
$$\begin{pmatrix} \alpha - E & 0 & \beta \\ 0 & \alpha - E & \beta \\ \beta & \beta & \alpha + \beta - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{2s} \\ c_{2p} \\ c_{1s} \end{pmatrix} = 0$$

令 $x = (\alpha - E)/\beta$, 则久期方程变为:
$$\begin{pmatrix} x & 0 & 1 \\ 0 & x & 1 \\ 1 & 1 & x + 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{2s} \\ c_{2p} \\ c_{1s} \end{pmatrix} = 0 \quad (2\%)$$

对应的久期行列式为:
$$\begin{vmatrix} x & 0 & 1 \\ 0 & x & 1 \\ 1 & 1 & x + 1 \end{vmatrix} = 0$$

$$\rightarrow x[x(x+1)-1] - x = 0 \rightarrow x(x^2 + x - 2) = 0 \rightarrow x(x-1)(x+2) = 0$$

$$\rightarrow x = 0, 1, -2 \rightarrow E = \alpha, E = \alpha - \beta, E = \alpha + 2\beta; \quad (4\%)$$

其中 $E = \alpha + 2\beta$ ($x = -2$) 最低, 为占据轨道能量, 占据轨道的久期方程为:

$$\begin{pmatrix} -2 & 0 & 1 \\ 0 & -2 & 1 \\ 1 & 1 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{2s} \\ c_{2p} \\ c_{1s} \end{pmatrix} = 0 \rightarrow \begin{matrix} -2c_{2s} + c_{1s} = 0 \\ -2c_{2p} + c_{1s} = 0 \end{matrix} \rightarrow c_{2s} = c_{2p} = c_{1s}/2, \text{ 即成键轨道中 Li 原子 } 2s \text{ 和 } 2p \text{ 轨道的组合}$$

系数相同, 贡献相同, Li 原子发生了 sp 杂化. (2%)

若令 $c_{2s} = 1$, 即有: $c_{2p} = 1$, $c_{1s} = 2$,

令 N 为波函数归一化系数, 即有: $\psi = N(\phi_{2s} + \phi_{2p} + 2\phi_{1s})$

$$N = \frac{1}{\sqrt{c_{2s}^2 + c_{2p}^2 + c_{1s}^2}} = \frac{1}{\sqrt{6}}$$

故归一化后, $\psi = \frac{1}{\sqrt{6}}(\phi_{2s} + \phi_{2p} + 2\phi_{1s})$ (2%)

(ii) 在休克尔近似下, 因久期行列式的对称性限制, 平面环状共轭烯烃(C_NH_N)的 π 分子轨道能量满足下式:

$$E = \alpha + 2\beta \cos \frac{2\pi n}{N} \quad \left(n = 0, \pm 1, \dots, \pm \frac{N-1}{2}, \frac{N}{2} \right)$$

其中, $\alpha_C = \alpha$, $\beta_{CC} = \beta$. 试求环辛四烯平面结构的 π 电子总能量, 该体系是否稳定? 已知环辛四烯的基态结构为折叠浴盆形结构, 属 D_{2d} 点群, 可近似地认为四个 $C=C$ 双键之间不存在 π 共轭效应, 若休克尔近似的参数同前, 试问折叠和平面结构哪个的 π 电子总能量更低? 结果是否合理?

解: 对于环辛四烯的平面型结构, 由上式可知其最低能量的三个能级由低到高依序为:

$$n=0, E_0 = \alpha + 2\beta \cos 0 = \alpha + 2\beta \quad (1\%)$$

$$n = \pm 1, E_{\pm 1} = \alpha + \sqrt{2}\beta \text{ (二重简并)} \quad (1\%)$$

$$n = \pm 2, E_{\pm 2} = \alpha \text{ (二重简并)} \quad (1\%)$$

体系中共有 8 个 π 电子, 当依序填充上述三个能级, 其中最高占据的 $n = \pm 2$ 能级上依洪特规则有两个自旋平行的电子占据 (可图示) (1%), 为双自由基, 不稳定 (1%)。

$$\text{其 } \pi \text{ 电子总能量为: } E_p = 2(\alpha + 2\beta) + 4(\alpha + \sqrt{2}\beta) + 2\alpha = 8\alpha + 9.656\beta \quad (1\%)$$

对于折叠形结构, 有四个分立的 π 键, 每个 π 键占据轨道的能量为 $E_{\pi 1} = \alpha + \beta$, (1%)

$$\text{则 } \pi \text{ 电子总能量为: } E_f = 8(\alpha + \beta) \quad (1\%)$$

因此折叠形的 π 电子总能量比平面形的高 1.656β , (1%) 这一结果不合理! (1%)