



厦门大学《化学理论 I》课程期末试卷(2024)

化学化工学院 化学系 2023 年级 中心科学实验班 专业

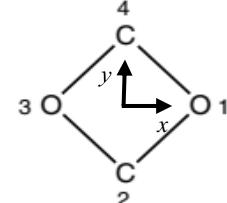
主考教师：吕鑫、苏培峰 试卷类型：(A 卷)

1. (30%) 量子力学计算表明同核双原子分子 Sc_2 的基态谱项为 $^5\Sigma_u^-$, 该态分离极限对应的两个 Sc 原子谱项分别为 ^2D 和 ^4F (仅考虑 4s 和 3d 价层原子轨道); Sc_2 所属点群的一个子群为 D_{4h} , 运用其特征标表(如下)处理 Sc_2 成键, 其中键轴为 z 轴, 与主轴垂直的两根 C_2 轴分别为 x 轴和 y 轴, 两个 σ_v 镜面分别为 σ^{xz} 和 σ^{yz} , 表中每个 Δ 表示均包含两个一维不可约表示;

- (1) 写出 Sc 原子上述两个原子光谱项的价电子组态;
- (2) 确定 Sc_2 各对称轨道(SO)的对称性, 画出其组成;
- (3) 根据原子轨道间重叠程度, 画出 Sc_2 的分子轨道能级相关图, 标记各分子轨道的对称性符号 (注: 4s 轨道比 3d 轨道能量低, 忽略轨道混杂及能级交错);
- (4) Sc_2 的基态谱项为 $^5\Sigma_u^-$, 写出相应的电子组态, 并分析该组态为何对应于 $^5\Sigma_u^-$ 。

	E	$2C_4$	C_4^2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	i	$2S_4$	σ_h	$2C_2$	$2C'_2$
Σ_g^+ (A_{1g})	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Σ_g^- (A_{2g})	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1
Π_g (E_{1g})	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0
Δ_g (E_{2g})	{									
Σ_u^+ (A_{1u})	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1
Σ_u^- (A_{2u})	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1
Π_u (E_{1u})	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0
Δ_u (E_{2u})	{									
	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1
	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1

2. (27%) 一假想平面形分子 C_2O_2 (原子序号及坐标轴见右图, z 轴垂直纸面)。
- (1) 判断其所属点群;
 - (2) 以每个原子垂直平面的 $2p_z$ 原子轨道为基 (可依序表示为 $\phi_1, \phi_2, \phi_3, \phi_4$), 推导其对称轨道波函数及所属不可约表示;
 - (3) 运用休克尔近似, 写出其 π 分子轨道的久期方程, 确定 π 分子轨道的能量 (令 $\alpha_O = \alpha_C + \beta$, $\beta_{CO} = \beta$, $\beta_{OO} = \beta_{CC} = 0$);
 - (4) 若进一步假定 $\beta_{CC} = \beta$, 且有 $\beta_{OO} = 0$, 求解新的久期方程和确定 π 分子轨道能量, 已知体系有四个 π 电子, 判断 2,4 位 C-C π 成键相互作用的引入是否使得系统更稳定?

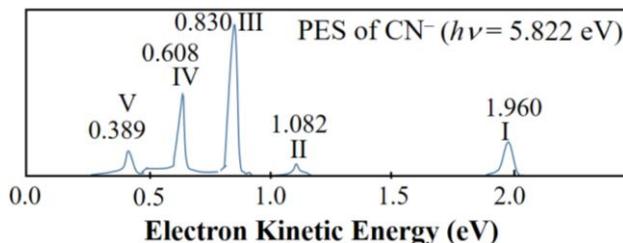


3. (30% + 可选附加题 1) 气态 ScCl_3 分子可能具有平面三角形或三角锥结构, 其红外光谱有三个特征吸收峰。

- (1) 分析判断两种可能几何结构的各简正模所属不可约表示, 指出哪些具有拉曼活性, 哪些具有红外活性;
- (2) 基于(1)的分析结果, 判明气态分子的几何结构;
- (3) 可选附加题 1 (10%) 描述并画出 ScCl_3 具有红外活性的简正振动模式, 推测其基频跃迁的大小顺序。

4. (13% + 可选附加题 2) CN 分子的电子基态($X\ ^2\Sigma$)与第一激发态($A\ ^2\Pi$) 的光谱中有下表所列振动跃迁(波数 cm^{-1} , $1 \text{ eV} = 8065.54 \text{ cm}^{-1}$)。

	$v=0 \rightarrow v=1$	$v=1 \rightarrow v=2$
$X\ ^2\Sigma$	2042.42	2016.13
$A\ ^2\Pi$	1788.66	1762.90



- (1) 计算上述两个电子态的振动基频 ω 、非谐性常数 x_e 及 D_e 。 (能量以波数 cm^{-1} 表示, 下同)
- (2) 计算 CN 分子基态的零点能 ϵ_0 及键解离能 D_0 。
- (3) 可选附加题 2 (10%) CN⁻ 负离子的光电子能谱如右上图, 各特征峰的光电子动能亦已给出, 试指出图中 III、IV、V 三个信号峰的物理意义; 根据图中数据计算 CN⁻ 的基频跃迁能量和第一电离能。

<化学理论 1>2024 A 卷参考答案 (含题目)

1. (30%) 量子力学计算表明同核双原子分子 Sc_2 的基态谱项为 $^5\Sigma_u^-$, 该态分离极限对应的两个 Sc 原子谱项分别为 ^2D 和 ^4F (仅考虑 4s 和 3d 价层原子轨道); Sc_2 所属点群的一个子群为 D_{4h} , 运用其特征标表(如下)处理 Sc_2 成键, 其中键轴为 z 轴, 与主轴垂直的两根 C_2 轴分别为 x 轴和 y 轴, 两个 σ_v 镜面分别为 σ_v^{xz} 和 σ_v^{yz} , 表中每个 Δ 表示均包含两个一维不可约表示;

- (1) 写出 Sc 原子上述两个原子光谱项的价电子组态;
- (2) 确定 Sc_2 各对称轨道(SO)的对称性, 画出其组成;
- (3) 根据原子轨道间重叠程度, 画出 Sc_2 的分子轨道能级相关图, 标记各分子轨道的对称性符号 (注: 4s 轨道比 3d 轨道能量低, 忽略轨道混杂及能级交错);
- (4) Sc_2 的基态谱项为 $^5\Sigma_u^-$, 写出相应的电子组态, 并分析该组态为何对应于 $^5\Sigma_u^-$ 。

	E	$2C_4$	C_4^2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	i	$2S_4$	σ_h	$2C_2$	$2C'_2$
Σ_g^+ (A_{1g})	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Σ_g^- (A_{2g})	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1
Π_g (E_{1g})	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0
Δ_g (E_{2g})	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1
	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1
Σ_u^+ (A_{1u})	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1
Σ_u^- (A_{2u})	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1
Π_u (E_{1u})	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0
Δ_u (E_{2u})	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1
	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1

解: (1) (总计 2%)

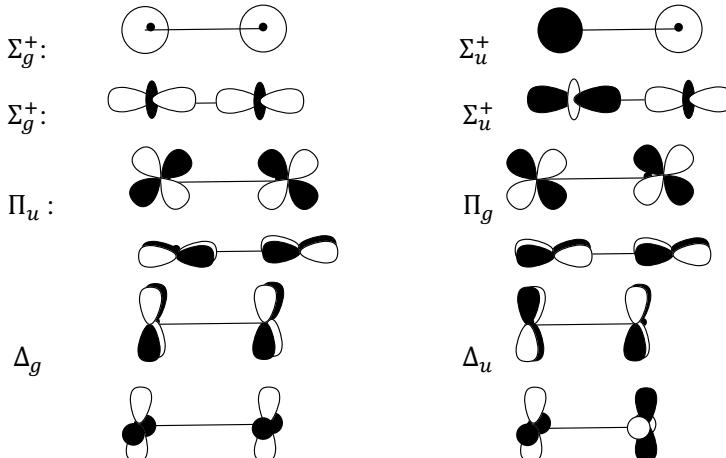
$$^2\text{D} \quad 4s^23d^1; \quad ^4\text{F} \quad 4s^13d^2;$$

(2) (总计 18 %)

同核双原子分子, 两个原子的相同原子轨道对称性等价(在对称操作下会互相映射), 因此, 有如下对称性分析:

	E	$2C_4$	C_4^2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	i	$2S_4$	σ_h	$2C_2$	$2C'_2$	约化结果
$2x4s$	2	2	2	2	2	0	0	0	0	0	$\Sigma_g^+ \oplus \Sigma_u^+ / A_{1g} \oplus A_{1u}$
$2x3d_{z^2}$	2	2	2	2	2	0	0	0	0	0	$\Sigma_g^+ \oplus \Sigma_u^+ / A_{1g} \oplus A_{1u}$
$2x(3d_{xz}, 3d_{yz})$	4	0	-4	0	0	0	0	0	0	0	$\Pi_g \oplus \Pi_u / E_{1g} \oplus E_{1u}$
$2x3d_{x^2-y^2}$	2	-2	2	2	-2	0	0	0	0	0	$\Delta_g^+ \oplus \Delta_u^+ / E_{2g} \oplus E_{2u}$
$2x3d_{xy}$	2	-2	2	-2	2	0	0	0	0	0	$\Delta_g^- \oplus \Delta_u^- / E_{2g} \oplus E_{2u}$
(注: 后两行可合并考虑后再约化, 结果如下:											
$2x(3d_{x^2-y^2}, 3d_{xy})$	4	-4	4	0	0	0	0	0	0	0	$\Delta_g \oplus \Delta_u / E_{2g} \oplus E_{2u}$

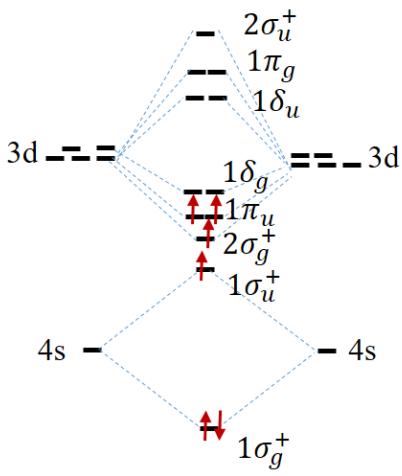
则各 SO 的组成形式及其所属不可约表示分别为:



(注: 若先做轨道组合, 后做对称性归属也可得分, 分值分布相同!)

(3) (总计 5%, 能级顺序 2%, 轨道符号 2%, 轨道序号 1%)

依题意 (4s 轨道比 3d 轨道能量低, 忽略轨道混杂及能级交错!), Sc_2 分子轨道能级相关图如下:



(注: 上述分子轨道符号的右上标+/-可不写, 亦可使用 D_{4h} 点群的符号标记分子轨道)

(4) (总计 5 %)

Sc_2 基态各 MO 电子占据情况如上图所示. 组态为: $(1\sigma_g^+)^2 (1\sigma_u^+)^1 (2\sigma_g^+)^1 (1\pi_u)^2$;

总自旋量子数 $S=4 \times (1/2)=2$, 自旋多重度= $2S+1=5$;

总轨道角动量量子数 $L=2 \times (0)+1 \times (0)+2 \times (0)+1 \times (-1)+1 \times (+1)=0$,

体系总波函数的宇称性: $g \times g \times u \times g \times u \times u = u$

体系总波函数相对于包含键轴的镜面操作的对称性: 所有占据的 σ 类型 MO 波函数均为对称的, 两个简并 π_u MO 均为单占据, 故总波函数相对于包含键轴的镜面操作为反对称: $(e^{i\phi_1} e^{-i\phi_2} - e^{i\phi_2} e^{-i\phi_1})$

与基态谱项 ${}^5\Sigma_u^-$ 一致!

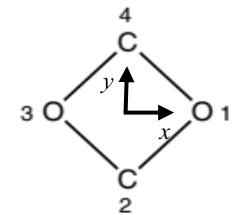
2. (27%) 一假想平面形分子 C_2O_2 (原子序号及坐标轴见右图, z 轴垂直纸面)。

(1) 判断其所属点群;

(2) 以每个原子垂直平面的 $2p_z$ 原子轨道为基 (可依序表示为 $\phi_1, \phi_2, \phi_3, \phi_4$), 推导其对称轨道波函数及所属不可约表示;

(3) 运用休克尔近似, 写出其 π 分子轨道的久期方程, 确定 π 分子轨道的能量(令 $\alpha_O = \alpha_C + \beta$, $\beta_{CO} = \beta$, $\beta_{OO} = \beta_{CC} = 0$);

(4) 若进一步假定 $\beta_{CC} = \beta$, 且有 $\beta_{OO} = 0$, 求解新的久期方程和确定 π 分子轨道能量, 已知体系有四个 π 电子, 判断 2,4 位 C-C π 成键相互作用的引入是否使得系统更稳定?



答: (1) (总计 1%)

该分子属 D_{2h} 点群;

(2) (总计 8%)

D_{2h}	E	C_2^z	C_2^y	C_2^x	i	σ^{yy}	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 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	z
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	y
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	x
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	

显然, 四个原子的 $2p_z$ 轨道可依据对称性分为两类, 由对称性等价原子轨道 (在对称操作下相互映射的同种原子轨道) 组合得到 (依点群的不可约表示进行变换的) 对称轨道。

由(ϕ_1, ϕ_3)组成的 SO 当有:	由(ϕ_2, ϕ_4)组成的 SO 当有:
$\theta_a = (\phi_1 + \phi_3)/\sqrt{2}$ z-like, B_{1u}	$\theta_c = (\phi_4 + \phi_2)/\sqrt{2}$ z-like, B_{1u}
$\theta_b = (\phi_1 - \phi_3)/\sqrt{2}$ xz -like, B_{2g}	$\theta_d = (\phi_4 - \phi_2)/\sqrt{2}$ yz -like, B_{3g}

(注: 以对称性等价原子轨道为基做对称性分析, 得到两个二维表示, 然后约化, 得到对称轨道的不可约表示后, 再写出对称轨道形式, 推导过程及相关结论按相应分值计分!)

(3) (总计 8%)

基于对称性匹配原则和休克尔轨道理论可知, θ_b 本身即为分子轨道, 其能量为:

$$E_b = H_{bb} = \int \theta_b \hat{H} \theta_b d\tau = \frac{1}{2} \int (\phi_1 - \phi_3) \hat{H} (\phi_1 - \phi_3) d\tau = \alpha_O = \alpha + \beta (1b_{2g})$$

类似地, θ_d 亦构成分子轨道, 其能量为:

$$E_d = H_{dd} = \int \theta_d \hat{H} \theta_d d\tau = \frac{1}{2} \int (\phi_2 - \phi_4) \hat{H} (\phi_2 - \phi_4) d\tau = \alpha_C = \alpha (1b_{3g})$$

对称性匹配的 θ_a & θ_c 重叠形成两个分子轨道, 令其形式为 $\psi(B_{1u}) = c_a \theta_a + c_c \theta_c$,

则久期方程为 $\begin{pmatrix} H_{aa} - E & H_{ac} \\ H_{ca} & H_{cc} - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_a \\ c_c \end{pmatrix} = 0$, 且有:

$$H_{aa} = \int \theta_a \hat{H} \theta_a d\tau = \frac{1}{2} \int (\phi_1 + \phi_3) \hat{H} (\phi_1 + \phi_3) d\tau = \alpha_o = \alpha + \beta$$

$$H_{cc} = \int \theta_c \hat{H} \theta_c d\tau = \frac{1}{2} \int (\phi_2 + \phi_4) \hat{H} (\phi_2 + \phi_4) d\tau = \alpha_C = \alpha$$

$$H_{ac} = \int \theta_a \hat{H} \theta_c d\tau = \frac{1}{2} \int (\phi_1 + \phi_3) \hat{H} (\phi_2 + \phi_4) d\tau = 2\beta$$

$$\text{令 } x = (\alpha - E)/\beta, \text{ 则久期方程变为: } \begin{pmatrix} 1+x & 2 \\ 2 & x \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_a \\ c_c \end{pmatrix} = 0$$

$$\text{即有: } \det \begin{pmatrix} 1+x & 2 \\ 2 & x \end{pmatrix} = 0$$

$$x = 1.56 \& -2.56$$

$$E_1 = \alpha + 2.56\beta \quad (1b_{1u}), \quad E_2 = \alpha - 1.56\beta \quad (2b_{1u})$$

故各 π 分子轨道能级为:

— 2b_{1u} α-1.56β

— 1b_{3g} α

— 1b_{2g} α+β

— 1b_{1u} α+2.56β

(注: 求解分子轨道能级能量可不考虑对称性分类, 直接写出 4x4 久期方程矩阵, 建立 4x4 久期行列式后求解)

(4) (总计 10%)

因 $\beta_{CC}=\beta$, 且有 $\beta_{OO}=0$, 则

E_b 不受影响, 仍为 $\alpha + \beta$ (1b_{2g})

$$E_d = H_{dd} = \int \theta_a \hat{H} \theta_d d\tau = \frac{1}{2} \int (\phi_2 - \phi_4) \hat{H} (\phi_2 - \phi_4) d\tau = \alpha_c - \beta_{cc} = \alpha - \beta$$

θ_a & θ_c 对称性匹配可有效重叠, 形成两个分子轨道, 令其形式为 $\psi(B_{1u}) = c_a \theta_a + c_c \theta_c$,

则久期方程为: $\begin{pmatrix} H_{aa} - E & H_{ac} \\ H_{ca} & H_{cc} - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_a \\ c_c \end{pmatrix} = 0$

$$H_{aa} = \int \theta_a \hat{H} \theta_a d\tau = \frac{1}{2} \int (\phi_1 + \phi_3) \hat{H} (\phi_1 + \phi_3) d\tau = \alpha_o = \alpha + \beta$$

$$H_{cc} = \int \theta_c \hat{H} \theta_c d\tau = \frac{1}{2} \int (\phi_2 + \phi_4) \hat{H} (\phi_2 + \phi_4) d\tau = \alpha + \beta$$

$$H_{ac} = \int \theta_a \hat{H} \theta_c d\tau = \frac{1}{2} \int (\phi_1 + \phi_3) \hat{H} (\phi_2 + \phi_4) d\tau = 2\beta$$

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

即有: $\det \begin{pmatrix} 1+x & 2 \\ 2 & 1+x \end{pmatrix} = 0$

$x = 1 \quad \& \quad -3$

$E_1 = \alpha + 3\beta \quad (1b_{1u}) \quad , \quad E_2 = \alpha - \beta \quad (2b_{1u})$

(注: 求解分子轨道能级能量可不考虑对称性分类, 直接写出 4x4 久期方程矩阵, 建立 4x4 久期行列式后求解)

四个电子占据能量最低的两个轨道, 组态为: (1b_{1u})²(1b_{2g})²

因后一种情况下, 1b_{1u} 轨道能级降低, 因而电子总能量由之前的 $(4\alpha + 7.12\beta)$ 降低到 $(4\alpha + 8\beta)$, 体系变得更稳定!

3. (30% + 可选附加题 1) 气态 ScCl_3 分子可能具有平面三角形或三角锥结构, 其红外光谱有三个特征吸收峰。

- (1) 分析判断两种可能几何结构的各简正模所属不可约表示, 指出哪些具有拉曼活性, 哪些具有红外活性;
- (2) 基于(1)的分析结果, 判明气态分子的几何结构;
- (3) 可选附加题 1 (10%) 描述并画出 ScCl_3 具有红外活性的简正振动模式, 推测其基频跃迁的大小顺序。

解: (1) (总计 28 %)

平面三角形结构, D_{3h} 点群:

先定义局域坐标系: 每个 Cl 原子的 z 坐标与主轴平行, y 坐标为 Sc-Cl 键向, x 坐标垂直于键轴。

以各原子的位移矢量为基, 做如下分类的对称性分析:

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)
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)

$$\begin{array}{ccccccc} \text{3Cl:} & z & 3 & 0 & -1 & -3 & 0 & 1 \\ & y & 3 & 0 & 1 & 3 & 0 & 1 \\ & x & 3 & 0 & -1 & 3 & 0 & -1 \end{array} = A''_2 \oplus E''$$

$$= A'_1 \oplus E'$$

$$= A'_2 \oplus E'$$

Sc: $(x,y) \sim E'$; $z \sim A''_2$

故该分子总计 12 个运动自由度的对称性可做如下分类:

总自由度: $A'_1 \oplus A'_2 \oplus 3E' \oplus 2A''_2 \oplus E''$

平动: $E' \oplus A''_2$

转动: $A'_2 \oplus E''$

振动: $A'_1 \oplus 2E' \oplus A''_2$

即共有四类(六个)简正振动模式, 其中 A'_1 & $2E'$ 等 3 种具拉曼活性, $2E'$ & A''_2 等 3 种具有红外活性;

三角锥结构, C_{3v} 点群:

定义局域坐标系: 每个 Cl 原子的 z 坐标与主轴共面且垂直 Sc-Cl 键轴, y 坐标为 Sc-Cl 键向, x 坐标亦垂直于键轴。

以各原子的位移矢量为基, 做如下分类的对称性分析:

C_{3v}	E	$2C_3^-$	$3\sigma_v$	
A_1	1	1	1	z $x^2+y^2; z^2$
A_2	1	1	-1	R_z
E	2	-1	0	(x,y) (R_x, R_y) $(xz, yz); (x^2-y^2, 2xy)$

$$\begin{array}{ccccccc} \text{3Cl:} & z & 3 & 0 & 1 & & = A_1 \oplus E \\ & y & 3 & 0 & 1 & & = A_1 \oplus E \\ & x & 3 & 0 & -1 & & = A_2 \oplus E \end{array}$$

Sc: $(x,y) \sim E$; $z \sim A_1$

故该分子总计 12 个运动自由度的对称性可做如下分类:

总自由度: $3A_1 \oplus A_2 \oplus 4E$

平动: $A_1 \oplus E$

转动: $A_2 \oplus E$

振动: $2A_1 \oplus 2E$

即共有四类(六个)简正振动模式, 均具有红外和拉曼活性;

(2) (总计 2%)

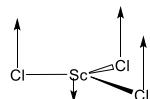
因红外光谱中仅观测到三个特征峰, 故分子应具有平面三角形结构。

(3) 可选附加题 1: (总计 10%)

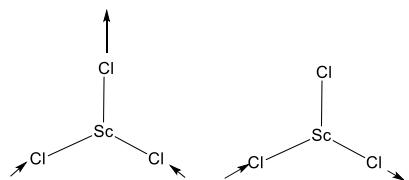
具有红外活性的三类简正振动模式 ($2E'$ & A''_2) 须引起分子偶极矩变化, 分别为:

(注: 可借助内坐标或直角坐标位移矢量的对称性分析来推理! 此处借鉴 (1) 的分析近似得到!)

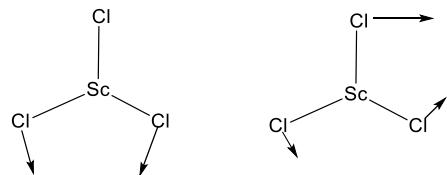
1) ScCl_3 的 A''_2 伞形振动 ν_1 (由前述振动分析可近似地看成三个 Cl 原子 y 位移矢量的同步偏离分子平面移动) :



2) $\text{Sc}-\text{Cl}$ 键的反对称伸缩 ν_2 (E' , 由前述振动分析可近似地看成三个 Cl 原子 y 位移矢量的不对称变化):



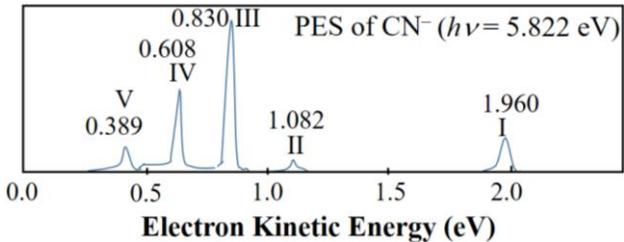
3) $\text{Sc}-\text{Cl}$ 键角的反对称变形 ν_3 (E' , 由前述振动分析可近似地看成三个 Cl 原子 x 位移矢量的不对称变化):



上述振动模式的基频跃迁(吸收峰)的能量大小顺序为: $\nu_2 > \nu_3 > \nu_1$

4. (13% + 可选附加题 2) CN 分子的电子基态(X $^2\Sigma$)与第一激发态(A $^2\Pi$) 的光谱中有下表所列振动跃迁(波数 cm^{-1} , 1 eV = 8065.54 cm^{-1})。

	$v=0 \rightarrow v=1$	$v=1 \rightarrow v=2$
X $^2\Sigma$	2042.42	2016.13
A $^2\Pi$	1788.66	1762.90



(4) 计算上述两个电子态的振动基频 ω 、非谐性常数 x_e 及 D_e 。(能量以波数 cm^{-1} 表示,下同)

(5) 计算 CN 分子基态的零点能 ε_0 及键解离能 D_0 。

(6) 可选附加题 2 (10%) CN⁻负离子的光电子能谱如右上图, 试指出图中 III、IV、V 三个信号峰的物理意义; 根据图中数据计算 CN⁻的基频跃迁能量和第一电离能。

解: (1) (总计 9%)

$$\varepsilon_v = \left(v + \frac{1}{2}\right)\tilde{\omega} - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2\tilde{\omega}x_e; \Delta\varepsilon_{0-1} = \tilde{\omega} - 2\tilde{\omega}x_e \& \Delta\varepsilon_{1-2} = \tilde{\omega} - 4\tilde{\omega}x_e \& D_e = \tilde{\omega}/(4x_e)$$

→ $\tilde{\omega} = 2\Delta\varepsilon_{0-1} - \Delta\varepsilon_{1-2}$ & $x_e = (\Delta\varepsilon_{0-1} - \Delta\varepsilon_{1-2})/2\tilde{\omega}$ (1+1+1%, 即各关键物理量的计算公式或其推导)

对于电子基态 X 有:

$$\rightarrow \tilde{\omega} = 2 \times 2042.42 - 2016.13 = 2068.71 \text{ cm}^{-1}$$

$$\rightarrow x_e = \frac{2042.42 - 2016.13}{2 \times 2068.71} = 6.354 \times 10^{-3}$$

$$\rightarrow D_e = \frac{\tilde{\omega}}{4x_e} = 2068.71/(4 \times 0.006354) = 81391 \text{ cm}^{-1}$$

对于第一激发态 A 有:

$$\tilde{\omega} = 2 \times 1788.66 - 1762.90 = 1814.42 \text{ cm}^{-1}$$

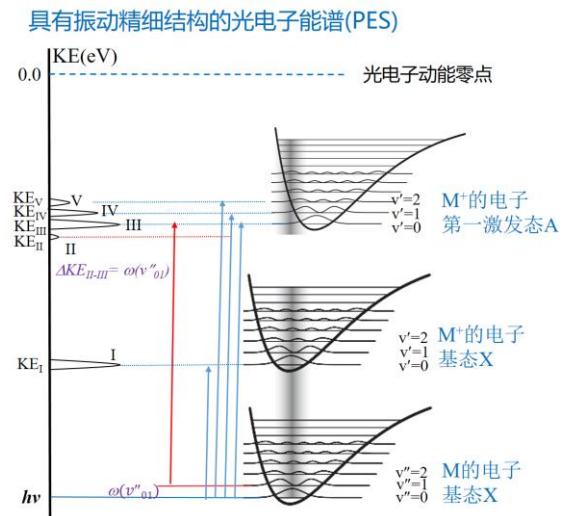
$$x_e = \frac{1788.66 - 1762.90}{2 \times 1814.42} = 7.099 \times 10^{-3}$$

$$D_e = \frac{\tilde{\omega}}{4x_e} = 1814.42/(4 \times 0.007099) = 63897 \text{ cm}^{-1}$$

(2) (总计 4%)

$$\varepsilon_0 = \frac{\tilde{\omega}}{2} - \frac{\tilde{\omega}x_e}{4} = \frac{2068.71}{2} - \frac{2042.42 - 2016.13}{2 \times 4} = 1031.07 \text{ cm}^{-1}$$

$$D_0 = D_e - \varepsilon_0 = 81391 - 1031 = 80360 \text{ cm}^{-1}$$



(3) 可选附加题 2 (总计 10%)

非受激环境下, 分子 M 一般处于其电子基态 X 的振动基态($v''=0$), 在受到合适能量的紫外光或 x 射线辐射后, 发生电离产生正离子 M⁺, 电离过程始态的总能量: $E(M)_{\text{tot}} = E(M)_{\text{elec}} + E(M)_{\text{vib}} + E(M)_{\text{rot}}$

终态总能量: $E(M^+)_{\text{tot}} = E(M^+)_{\text{elec}} + E(M^+)_{\text{vib}} + E(M^+)_{\text{rot}}$

则检测到的光电子动能: $KE = hv - [E(M^+)_{\text{tot}} - E(M)_{\text{tot}}]$ 。因转动能量小、能级间隙窄, 一般情况下可忽略。

上图 CN⁻的 PES 中 III、IV、V 三个信号峰的能量间隙分别为:

$$\Delta KE(\text{III-IV}) = KE_{\text{III}} - KE_{\text{IV}} = 0.830 - 0.608 \text{ (eV)} = 0.222 \text{ eV} = 1790.5 \text{ cm}^{-1}$$

$$\Delta KE(\text{IV-V}) = KE_{\text{IV}} - KE_{\text{V}} = 0.608 - 0.389 \text{ (eV)} = 0.222 \text{ eV} = 1766.4 \text{ cm}^{-1}$$

分别与左上表中 CN 分子的第一激发态 A 的两个振动跃迁能一致, 因此, III、IV、V 三个信号峰的物理意义为:

入射光辐射将处于电子基态振动基态的 CN⁻电离生成 CN 分别处于其电子第一激发态 A 的振动基态 ($v'=0$)、振动第一激发态 ($v'=1$)、振动第二激发态 ($v'=2$) 所产生的光电子动能, 如右上图所示。

信号峰 I 的光电子能量明显高于信号峰 II, 因此, 信号峰 I 极可能与 CN 的电子基态有关, 而信号峰 II 则不是; 信号峰 II、III 间的能量差:

$$\Delta KE(\text{II-III}) = KE_{\text{III}} - KE_{\text{II}} = 0.830 - 0.608 \text{ (eV)} = 0.252 \text{ eV} = 2032.5 \text{ cm}^{-1}$$

看似与左上表中 CN 分子的基频跃迁接近, 同时考虑到 CN⁻与 CO 等分子, 其最高占据分子轨道具有非键特性, 那么信号峰 II 可能源于 CN⁻电子基态的第一振动激发态电离产生 CN 电子第一激发态的振动基态所产生的光电子, 因此可认为 $\Delta KE(\text{II-III})$ 就是 CN⁻电子基态的振动基态到振动第一激发态的跃迁能, 即 CN⁻电子基态的振动基频跃迁能。

由于 CN^- 与 CN 分子的电子基态的振动基频跃迁接近（相差 $10\text{cm}^{-1} = 0.001 \text{ eV}$ ），因此，可以近似地推测两者电子基态的零点能相同，i.e., $E^0(\text{M}^+ \text{X}_{\text{vib}}) = E^0(\text{M} \text{X}_{\text{vib}})$ ，忽略转动能，有：

$$\begin{aligned}\text{KE}_I &= hv - \{ E(\text{M}^+ \text{X})_{\text{tot}} - E_{\text{tot}}(\text{M} \text{X})_{\text{tot}} \} \\ &= hv - \{ [E(\text{M}^+ \text{X})_{\text{elec}} + E^0(\text{M}^+ \text{X}_{\text{vib}})] - [E(\text{M} \text{X})_{\text{elec}} + E^0(\text{M} \text{X}_{\text{vib}})] \} \\ &= hv - [E(\text{M}^+ \text{X})_{\text{elec}} - E(\text{M} \text{X})_{\text{elec}}]\end{aligned}$$

CN^- 的第一电离能 $IP_1 = E(\text{M}^+ \text{X})_{\text{elec}} - E(\text{M} \text{X})_{\text{elec}} = hv - \text{KE}_I = 5.822 - 1.960 = 3.862 \text{ eV}$.