

对称性、轨道和光谱

补 编

M. 奥钦 H. H. 雅费 著

科学出版社

对称性、轨道和光谱

补 编

M. 奥钦 H. H. 雅费 著

朱维嘉 曲绍清 等译

科学出版社

1982

内 容 简 介

本书是 M. 奥钦和 H. H. 雅费所著的《对称性、轨道和光谱》一书的补编,共收入习题和题解 83 个。涉及原子轨道和分子轨道的基本概念,群论在过渡金属络合物、电子光谱、红外光谱和休克尔分子轨道法中的一些应用,以及伍德沃德-霍夫曼轨道对称性守恒原理和计算分子轨道的若干方法等方面的内容,具有普遍性。

本书以群论为基础对各类习题的解法作了合理的阐述,并于解题过程中溶入了基础知识,故是原书的一本很好的补编。适用于无机化学、有机化学、物理化学以及光谱学等学科的科研工作者、高等院校教师和研究生等。

M. Orchin, H. H. Jaffé

SUPPLEMENT FOR SYMMETRY, ORBITALS,

AND SPECTRA

John Wiley, 1971

对称性、轨道和光谱 补 编

M. 奥钦 H. H. 雅费 著

朱维嘉 曲绍清 等译

责任编辑 白明珠

科学出版社出版

北京朝阳门内大街 137 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

1982 年 11 月第 一 版 开本: 787×1092 1/32

1982 年 11 月第一次印刷 印张: 6

印数: 0001—5,750 字数: 135,000

统一书号: 13031·2083

本社书号: 2849·13—4

定价: 0.95 元

译 者 前 言

本书是 M. 奥钦和 H. H. 雅费所著的《对称性、轨道和光谱》一书的补编,是作者对该书各章末所列习题的解答。这些习题多选自有关名著,具有一定的典型性。通过对这些题目的演算,不仅对理解和掌握该书所述内容颇有裨益,也有助于进一步了解群论在化学计算中的某些运用。本书特点是解题步骤简炼,详略相宜,便于揣摩。现将其译出,供读者参考。

本书译稿是 1979 年在长春吉林大学参加全国量子化学进修班期间抽暇完成的,翻译过程中得到了孙家钟教授、江元生教授的热情鼓励和指导,在此谨致深深的谢意。

参加本书翻译工作的有李德宇(序言,第十一章)、刘洪霖(第一、五、六章)、蔡钦荣(第二章)、陈凯先(第三章)、曲绍清(第四、八、九章)、朱维嘉(第七、十、十二章),并由朱维嘉、曲绍清两位同志对全部译稿进行复校,最后由朱维嘉同志整理了全书的译稿。在译、校过程中,对于原书中的印刷错误、笔误及某些不当之处,凡我们已经发现的,均以“译者注”的形式予以标出。

由于译者水平有限,译文中难免还有错误缺点,热忱欢迎读者批评指正。

1981 年 8 月

序 言

虽然本书主要是作为我们所写的《对称性、轨道和光谱》一书章末习题的题解集,但还有几个重要的附带目的. 读者仅需阅读一下《对称性、轨道和光谱》各章的标题,就会知道每一章都可以是一本完整的书的主题. 因篇幅所限,我们必须(1)精心选择主要的材料,使之尽可能具有普遍性;(2)使这些普遍原理的应用,局限于很少的一些例题. 因此,我们试图这样地选择习题,即其解答既需要作一些概念上的推广,又能应用于更多种多样的例子. 由于题解详尽,对原书《对称性、轨道和光谱》的每一章内容都有阐述,并介绍了一些“基础”知识,因此这本题解集是该书的一本补充读物. 因为具有这种特点的缘故,书中的习题,均按其在原著中的形式重复列出.

M. 奥钦 H. H. 雅费

1971年1月

目 录

第一章	光及其能量.....	1
第二章	原子的电子组态和轨道.....	4
第三章	分子轨道理论.....	10
第四章	线性和交叉共轭分子; 自由电子法和光谱的 计算.....	23
第五章	对称性、点群和特征标表.....	31
第六章	过渡金属络合物中的对称轨道和成键.....	37
第七章	无机络合物和无机离子的电子光谱.....	68
第八章	电子吸收光谱的强度和选择定则.....	92
第九章	红外光谱.....	102
第十章	休克尔分子轨道处理和对称性简化.....	123
第十一章	激发态、光化学和轨道对称性守恒(伍德沃德- 霍夫曼规则)	157
第十二章	休克尔分子轨道法以外的其它方法.....	179

第 一 章

光 及 其 能 量

1-1 试以千卡/摩尔为单位, 计算相应于以下各值的能量: (a) 240 毫微米, (b) 480 毫微米, (c) 6.1 微米, (d) 12.2 微米, (e) 1700 厘米⁻¹, (f) 3400 厘米⁻¹和 (g) 34,000 厘米⁻¹.

解: 若以千卡/摩尔为单位, 则能量可按如下简单公式计算

$$E = \frac{28.635 \times 10^3}{\lambda (\text{毫微米})} = \frac{28.635}{\lambda (\text{微米})} \\ = 28.635 \times \tilde{\nu} (\text{厘米}^{-1}) \times 10^{-4}$$

由此可得

$$(a) E = \frac{28.635 \times 10^3}{240} = 119.31 \text{ 千卡/摩尔}$$

$$(b) E = \frac{28.635 \times 10^3}{480} = 59.66 \text{ 千卡/摩尔}$$

$$(c) E = \frac{28.635}{6.1} = 4.69 \text{ 千卡/摩尔}$$

$$(d) E = \frac{28.635}{12.2} = 2.35 \text{ 千卡/摩尔}$$

$$(e) E = 28.635 \times 1700 \times 10^{-4} = 4.87 \text{ 千卡/摩尔}$$

$$(f) E = 28.635 \times 3400 \times 10^{-4} = 9.74 \text{ 千卡/摩尔}$$

$$(g) E = 28.635 \times 34,000 \times 10^{-4} = 97.4 \text{ 千卡/摩尔}$$

1-2 试以电子伏为单位, 计算相应于以下各值的能量: (a) 220 毫微米, (b) 7.2 微米, (c) 2100 厘米⁻¹和 (d) 34,000 厘米⁻¹.

解：若以电子伏为单位，则能量可按式求得

$$E(\text{电子伏}) = \frac{12,345}{\lambda(\text{埃})} = 12,345 \times \tilde{\nu}(\text{厘米}^{-1}) \times 10^{-8}$$

因此

$$(a) E = \frac{12,345}{2,200} = 5.61 \text{ 电子伏}$$

$$(b) E = \frac{12,345}{7.2 \times 10^4} = 0.17 \text{ 电子伏}$$

$$(c) E = 12,345 \times 2100 \times 10^{-8} = 0.26 \text{ 电子伏}$$

$$(d) E = 12,345 \times 34,000 \times 10^{-8} = 4.18 \text{ 电子伏}$$

在量子力学计算中，常采用原子单位。长度的原子单位是氢原子的玻尔半径(0.529 埃)，电荷的原子单位是一个电子的电荷(4.803×10^{-10} 静电单位)，质量的原子单位是一个电子的质量(9.11×10^{-28} 克)。

换算因子为

对于长度

$$\frac{d(\text{埃})}{0.529 \text{ 埃/原子单位}} = d(\text{原子单位})$$

对于能量

$$\frac{E(\text{电子伏})}{27.204 \text{ 电子伏/原子单位}} = E(\text{原子单位})$$

注：27.204 电子伏是氢原子电离势的二倍。

1-3 丙酮的乙醇溶液的吸收峰在 260 毫微米，而丙酮的己烷溶液吸收峰在 272 毫微米。若能量单位是千卡/摩尔，这两种吸收峰的能量差是多少？

解：

$$\begin{aligned} E(\text{乙醇溶液}) &= \frac{28.635 \times 10^3}{\lambda(\text{毫微米})} = \frac{28.635 \times 10^3}{260} \\ &= 110.13 \text{ 千卡/摩尔} \end{aligned}$$

$$E(\text{己烷溶液}) = \frac{28.635 \times 10^3}{\lambda(\text{毫微米})} = \frac{28.635 \times 10^3}{272}$$

$$= 105.28 \text{ 千卡/摩尔}$$

$$\Delta E = E(\text{乙醇溶液}) - E(\text{己烷溶液}) = 4.85 \text{ 千卡/摩尔}$$

注：由于能量与波长之间并非线性关系，故若简单地取两种吸收峰的波长之差（12 毫微米）进行计算，那结果当然是不正确的。

1-4 钠蒸气吸收光的波长为 589.3 毫微米，试以千卡/摩尔为单位计算其相应的能量。

解：

$$E(\text{千卡/摩尔}) = \frac{28.635 \times 10^3}{\lambda(\text{毫微米})}$$

$$= \frac{28.635 \times 10^3}{589.3} = 48.59 \text{ 千卡/摩尔}$$

由于许多化学反应的能量都在此能量范围之内，故钠蒸气吸收的能量可能引发化学反应。

第 二 章

原子的电子组态和轨道

2-1 已知 $x=r \sin \theta \cos \varphi$, $y=r \sin \theta \sin \varphi$, $z=r \cos \theta$,
试以 x, y, z 来表示 r, θ, φ .

解: 由 $x=r \sin \theta \cos \varphi$

$$y=r \sin \theta \sin \varphi$$

$$z=r \cos \theta$$

得 $z/r = \cos \theta$

$$\frac{r \sin \theta \sin \varphi}{r \sin \theta \cos \varphi} = y/x = \operatorname{tg} \varphi$$

$$\therefore \varphi = \operatorname{tg}^{-1}(y/x)$$

原点至点 $p(x, y, z)$ 的距离 r 由下式给出

$$r^2 = x^2 + y^2 + z^2$$

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$

于是

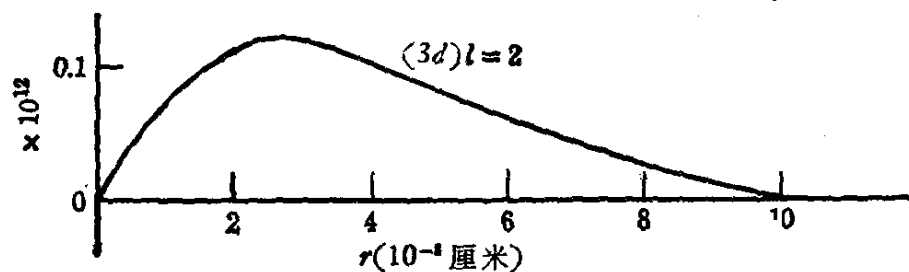
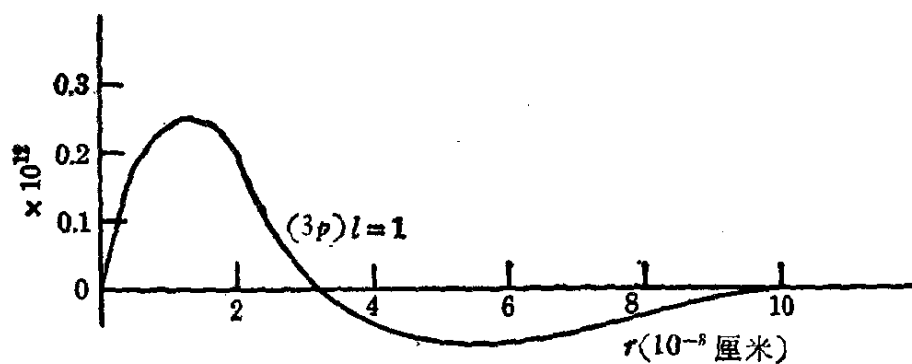
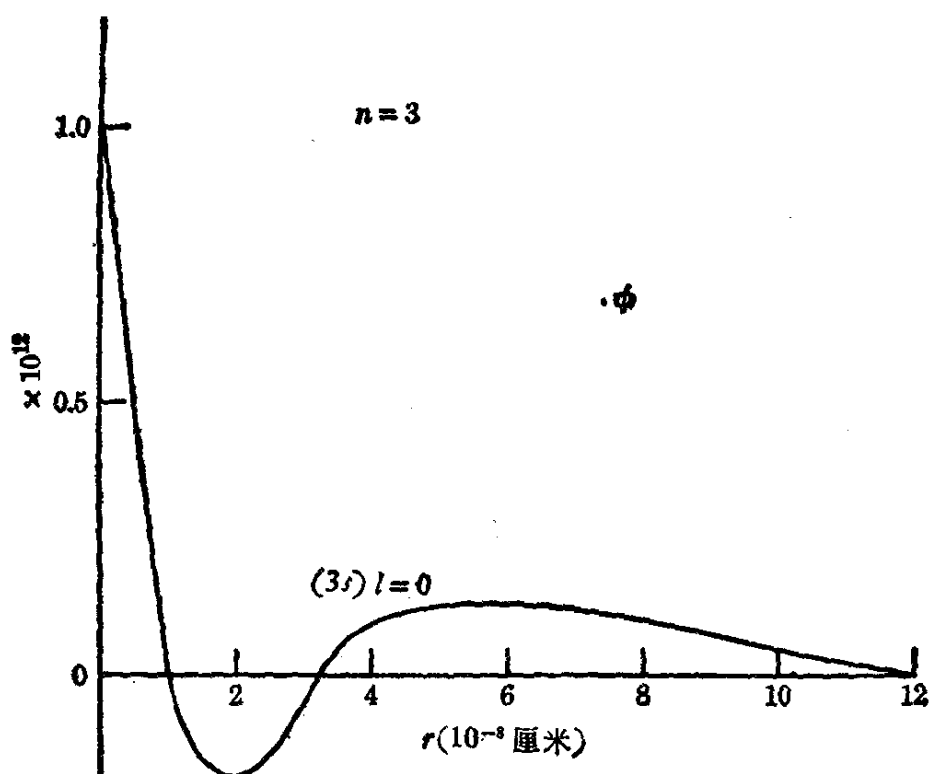
$$\theta = \cos^{-1}\left(\frac{z}{r}\right)$$

$$\varphi = \operatorname{tg}^{-1}\left(\frac{y}{x}\right)$$

2-2 试将 $3s$, $3p$ 和 $3d$ 轨道的 ϕ , ϕ^2 及径向分布函数 $4\pi r^2 \phi^2$ 对 r 作图(参看图 2-5).

解: 径向分布函数可如下通过对 θ 和 φ 积分, 得到

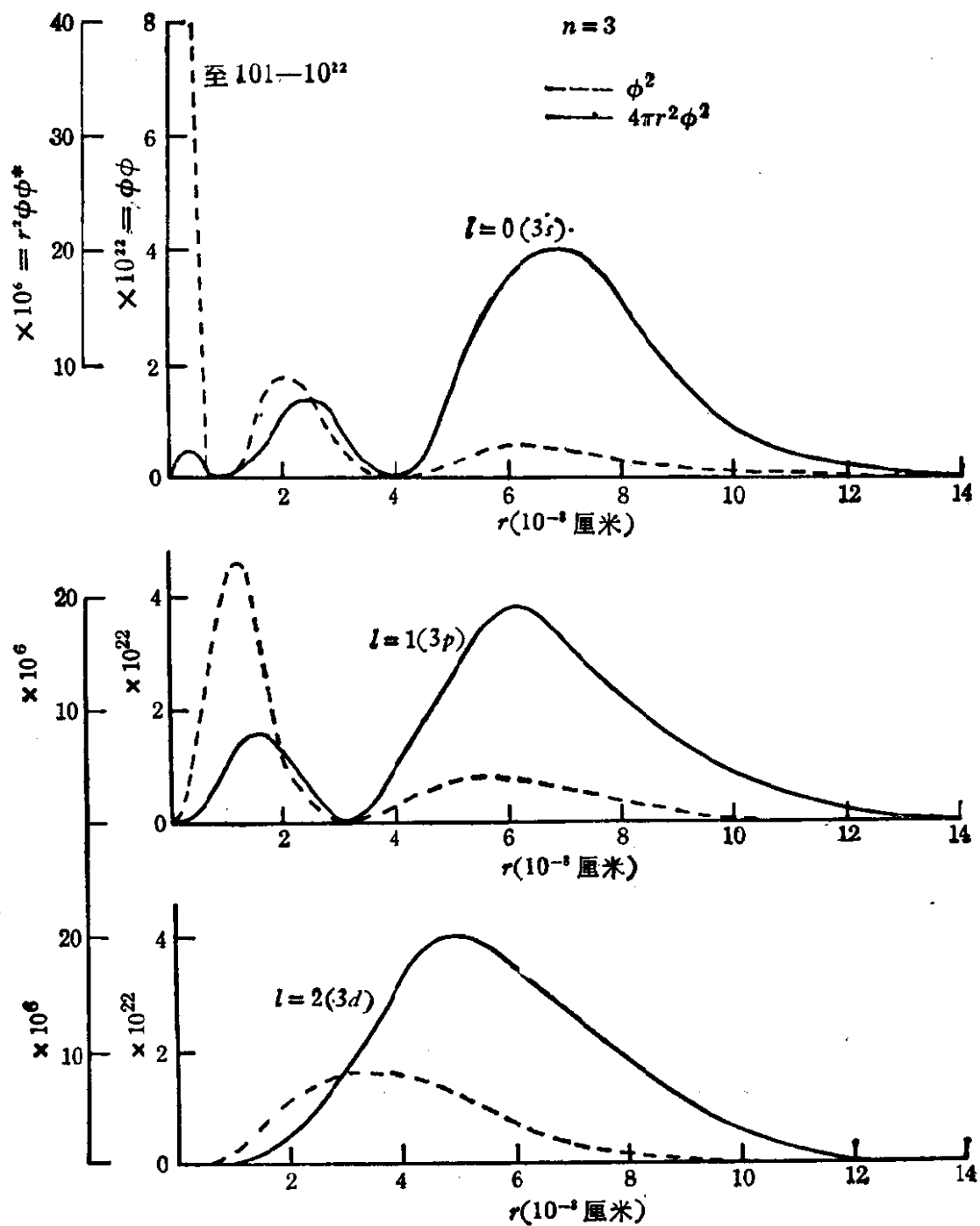
$$RD(r) = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi R(r) r^2 \sin \theta d\theta d\varphi$$



3s, 3p 和 3d 轨道的 ϕ 与原子半径之对画图

注: 随着 l 由 0 增至 2, 波节数的减少是解氢原子波动方程的一个直接结果。

$$\begin{aligned}
 &= 2\pi \int_0^\pi R(r)r^2 \sin\theta d\theta \\
 &= -2\pi R(r)r^2 \cos\theta \Big|_0^\pi \\
 &= -2\pi(-2)R(r)r^2 = 4\pi R(r)r^2
 \end{aligned}$$



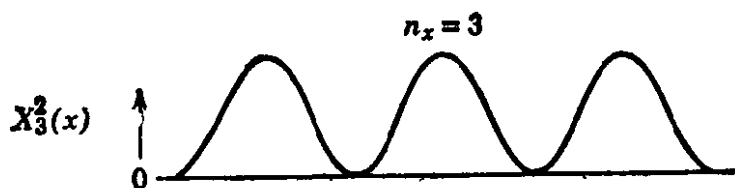
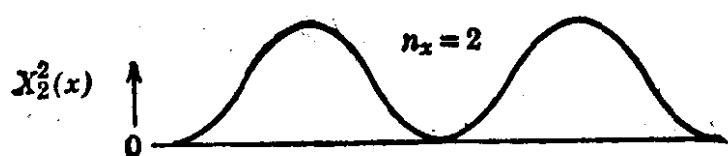
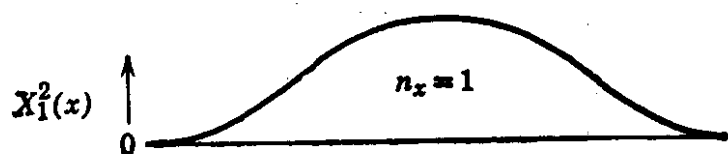
3s, 3p 和 3d 轨道的 ϕ^2 , $4\pi r^2 \phi^2$ 与原子半径之对画图

因此,径向分布函数可写为

$$RD(r) = 4\pi R(r)r^2$$

2-3 试绘出图 2-8 中驻波的 ϕ^2 曲线.

解: ϕ^2 是图 2-8 中所示波的幅度的平方,故 $\phi^2 \geq 0$.



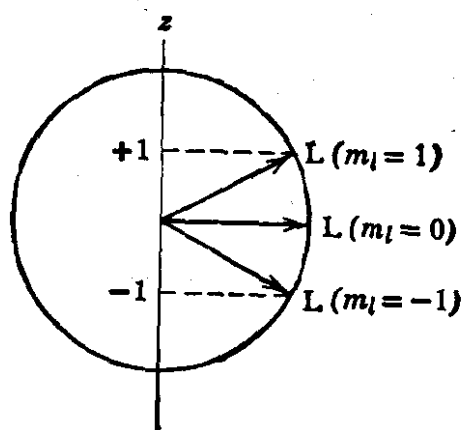
2-4 $n = 4$ 及 $l = 0, 1, 2, 3$ 时的 m_l 为何值? 对应于每个 l 值,试用示意图表示角动量向量 L , 并指出 l 在 z 轴上的投影¹⁾, 亦即要指出每个 L 的 m_l 值.

解: $n = 4$ 时, l 的可能值是 0, 1, 2, 3. 当 $l = 0$ 时, 则 $L = 0$ 和 $m_l = 0$ (记号 $L = 0$ 表示 L 是零向量).

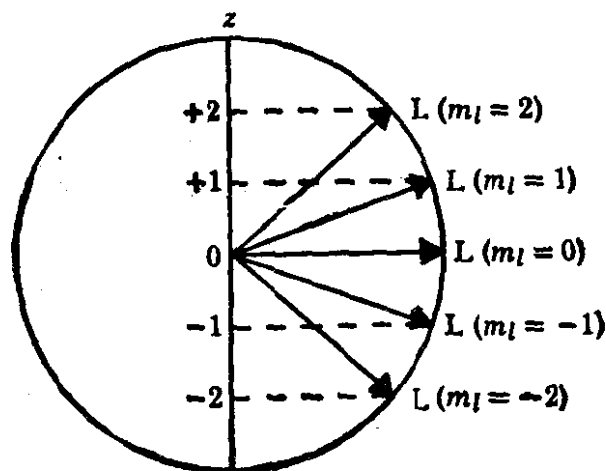
在绘制角动量向量及其投影的示意图时, 可以方便地用一个圆来表示, 该圆的半径等于 L 的长度, 由式子 $|L| = \sqrt{l(l+1)}$ 给出.

1) 这是一种简化的说法. 确切的意思是以 l 表征的向量 L 在 z 轴的投影值——译者注.

首先考虑 $l = 1$ 的情况, 并将 z 轴取为投影轴. 可能的投影值 (m_l) 是 $1, 0, -1$, 而半径是 $\sqrt{2}$.



对于 $l = 2$, 圆的半径是 $\sqrt{6}$, m_l 的可能值是 $+2, +1, 0, -1, -2$. 利用该组数据, 可再绘出示意图如下.



注意: 向量 L 决不会与选定的 z 方向重合.

对于 $l = 3$ 的示意图, 是与前面两个图相类似的, 只不过现在圆的半径是 $\sqrt{12}$, 而 m_l 的可能值是 $+3, +2, +1, 0, -1, -2, -3$.

2-5 解释原子轨道(或单电子波函数) ϕ 的物理意义.

解: 实际上 ϕ 并没有物理意义, 或者说没有物理诠释; 只有积分 $\int \phi^* \phi d\tau$ 才是有意义的, 这里 ϕ^* 是 ϕ 的复共轭, $d\tau$

是体积元。此积分值被认为是在所论空间体积内¹⁾，找到由波函数 ϕ 所描述的粒子(电子)的几率。

为了使此一解释精确可用，必须要求积分

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \phi^* \phi d\tau = 1$$

即归一化条件。

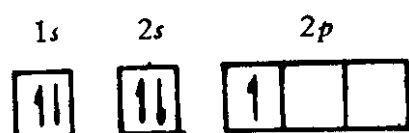
1) 原书“在空间体积 $d\tau$ 内”是不妥的——译者注。

第三章

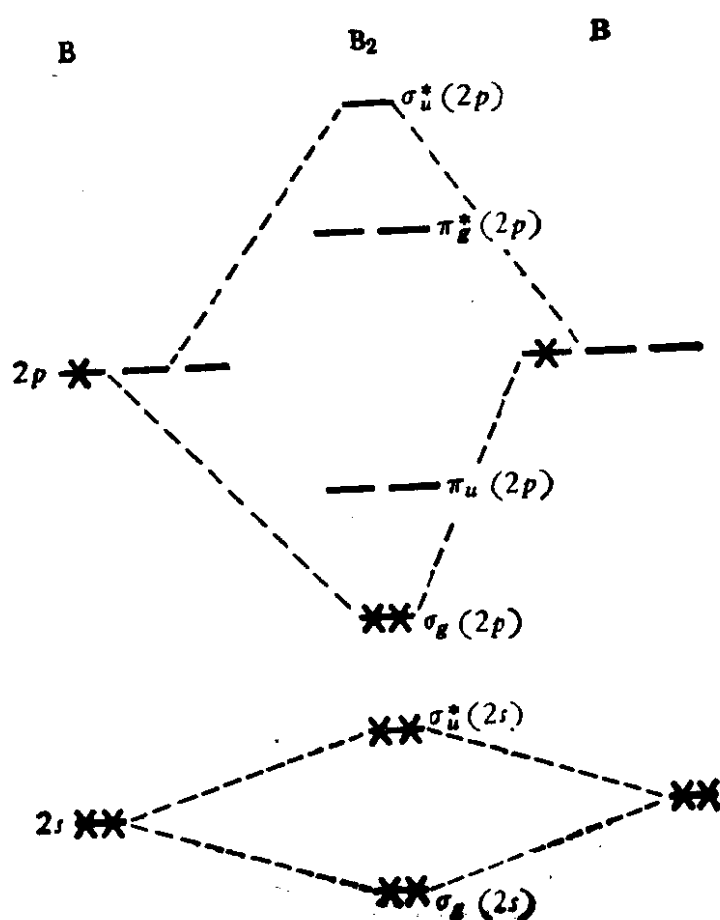
分子轨道理论

3-1 试绘出分子轨道能级图: (a) B_2 和 (b) Be_2 .

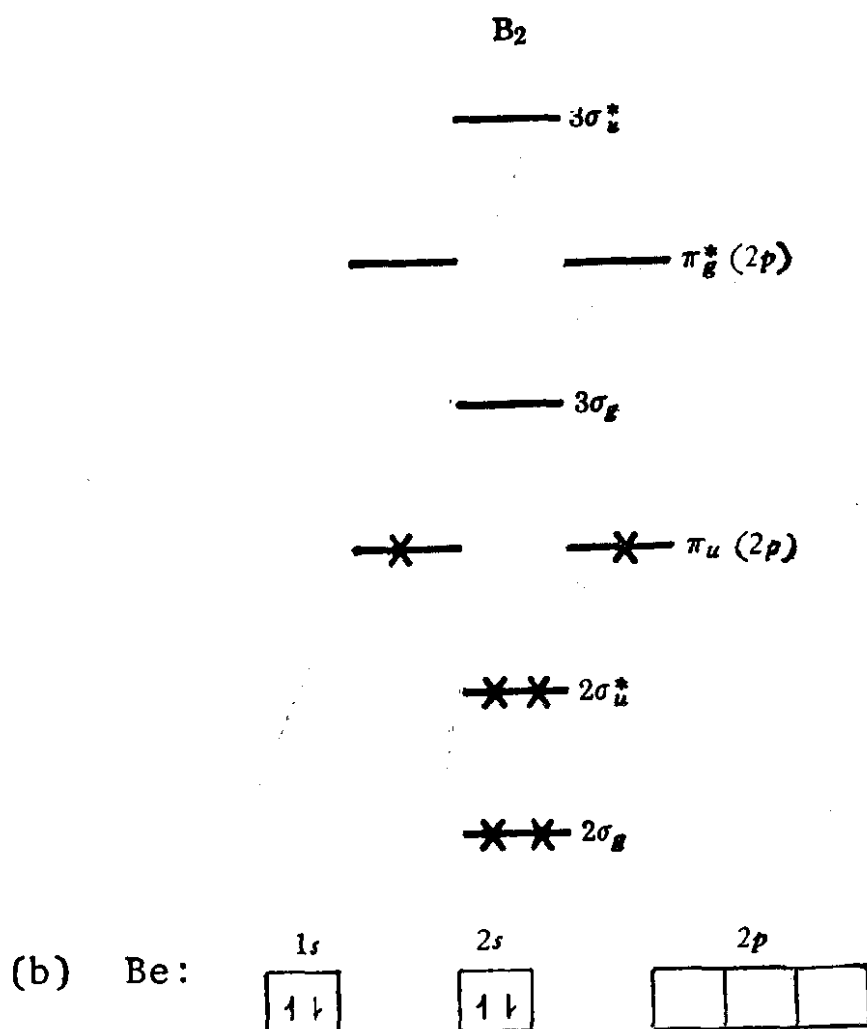
解: (a) B:



假定没有杂化,且只用价电子来构成分子轨道能级图,则将得到如下结果:



然而,实验表明 B_2 是顺磁性的,因而必定存在着 $\sigma_g(2s)$ 和 $\sigma_g(2p)$ 以及 $\sigma_u^*(2s)$ 和 $\sigma_u^*(2p)$ 的相当大的混合,得到如下所示的分子轨道能级图和一个净的成键相互作用. 1.59 埃的键长及 69 千卡/摩尔的键能,这是与相对弱的成键一致的。



如果假定 s 和 p 有一些混合,我们得到与 B_2 相似的分子轨道能级图,但现在总共只有 4 个位于分子价轨道上的电子. 因此 $2\sigma_g$ 和 $2\sigma_u^*$ 都被两个电子占据,其结果是没有净的成键相互作用. 于是,如所预料的那样,Be 是单原子的。

3-2 设 CO_2 中三个原子的每一个都有 sp 杂化. (a) 绘