分子结构习题

[英] G.J.布伦 D.J.格林斯莱德
吴征铠等译校

PROBLEMS IN MOLECULAR STRUCTURE

复旦大学出版社

分子结构习题

〔英〕 G·J·布伦
D·J·格林斯莱德 主编

吴征铠 等译校

复旦大学出版社

(沪)新登字 202 号

Problems in molecular structure

G. J. Bullen D. J. Gre enslade

Pion Limited, London

1983

分子结构习题

［英］ G·J·布伦 D·J·格林斯莱德 主编

复旦大学出版社出版
（上海国权路 579 号）
新华书店上海发行所发行　复旦大学印刷厂印刷
开本 850×1168　1/32　印张 19.75　字数 491,000
1992 年 3 月第 1 版　　1992 年 3 月第 1 次印刷
印数 1—2,000
ISBN7—309—00104—4/O·023
定价 18.00元

内容简介

本书内容较广，可供化学、物理、化学物理、材料科学与分子生物学、生物化学等专业的大学高年级学生、研究生及教师参考用。

全书分成 24 节，共有 187 个题目，内容遍及研究气态、液态与固态分子结构的各种测试技术，分别由该测试技术领域的专家设计题目。第一章专门讨论对称性，这部分内容在各种测试技术的应用中经常出现，且往往是学生较难掌握的。每个题目附有题解，学生即使高等数学的知识有限，亦可由所给详细推演的结论领会理解，在多数章节中，题目被分成等级，开始的题目较短，相对地比较容易，后面的较长且复杂一些，因此本书适合于自学。

前　言

分子结构不仅对化学家，而且对许多物理学家，应用数学家以至生物学家也都是感兴趣的。研究分子结构采用了多种而又复杂的技术，而只有在应用这些各种各样的方法时，通过有关的实例计算才能对它们有透彻的理解。这正是出版此习题集的目的，本书将对高年级大学生和低年级研究生提供有用的帮助。

正如作者很多的著作所难免的那样，这本书的准备工作花了许多年。为此，我们对那些迅速交稿的作者表示歉意，并对那些后来参加填缺的作者表示感谢。

在习题中多数是用 SI 单位，但也采用了在公开发表的文献中依然经常出现的其他的合适单位。学生应该熟悉这些单位，以便阅读杂志中(特别是在 SI 单位出现前)发表的文献。在附录中我们还讨论了单位和对称性命名，并列出了必需的群表示特征标表。我们没有找到任何简单而明了的方法以区分算符和代数量。有些资料中采用的“帽子”(^)似乎不太方便。矢量是以黑斜体字表示，而矩阵则以黑直体字表示。

本书还包括一些纯理论的习题，并试图将不同的习题合乎逻辑地编成七部分。不过最后一部分是什锦，包括热化学和固体中原子排列(包括缺陷)的习题，以及已去世的 C.A.Coulson 教授提供的波动力学部分。即使如此，依然存在一个统一的主题，因为几乎所有的习题都涉及能量问题。我们并没有将统一的风格强加于不同的作者，但对于习题和解的相对次序等还是作了严格的规定。每个解答都紧跟着习题，因为它们往往需要相同的图和表。

有些作者认为有一个简短的引言较好，但一般说来已假定学生能找到有关的教科书和专著。在许多习题中指定了与这些习题有关的参考资料(杂志和文章)。

最后，我们感谢 Pion 出版公司的 Ralph Brookfield，他费了许多精力使本书出版。

G.J.Bullen
D.L.Greenslade
Essex 大学

目　　录

(吴征铠 总校)

1 对称性

1.1. 原理[①]

A.P.Cracknell, Dundee 大学, 骆薇薇译

1.1.1

某橡胶种植主给他的一个雇工 10 株橡胶树苗，并告诉他将这些树苗植成 5 行，每行 4 株。由于工人争辩如此作业是不可能的，引起了一场劳资纠纷。你是否能设计一种合适的栽植方案?如果可以，你的栽植方案将具有怎样的对称元素?

解

用一种高对称性的排列是可以做到的，见图 1.1.1a。(题目没说明这些树苗要有相同的间隔。)这个栽植方案在 O 点具的一个垂直的五重旋转轴及 5 个分别通过 AO、BO、CO、DO 和 EO 的垂直反映面。这些对称元素属于一非晶体分子点群 5m (C_{5v})。

还有其他较低对称性的栽植方案，见图 1.1.1b。

1.1.2

确定等边三角形的对称操作，并

(a) 构成该群的乘法表，

(b) 将该群分成各类，

(c) 指出各种子群,并说明哪些是,哪些不是正规(或不变)子群。

① 本节中一些题目所需的点群特征标表，可查阅附录2。点群对称操作采用Bradley和Cracknell(1972)所使用的符号也列于附录 1 中。

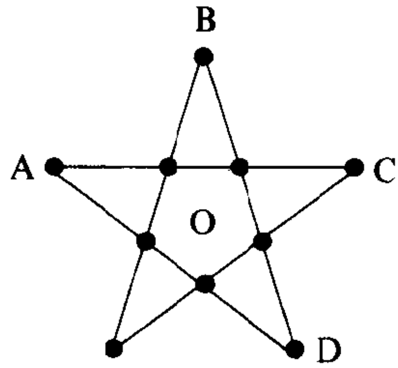

图1.1.1a.

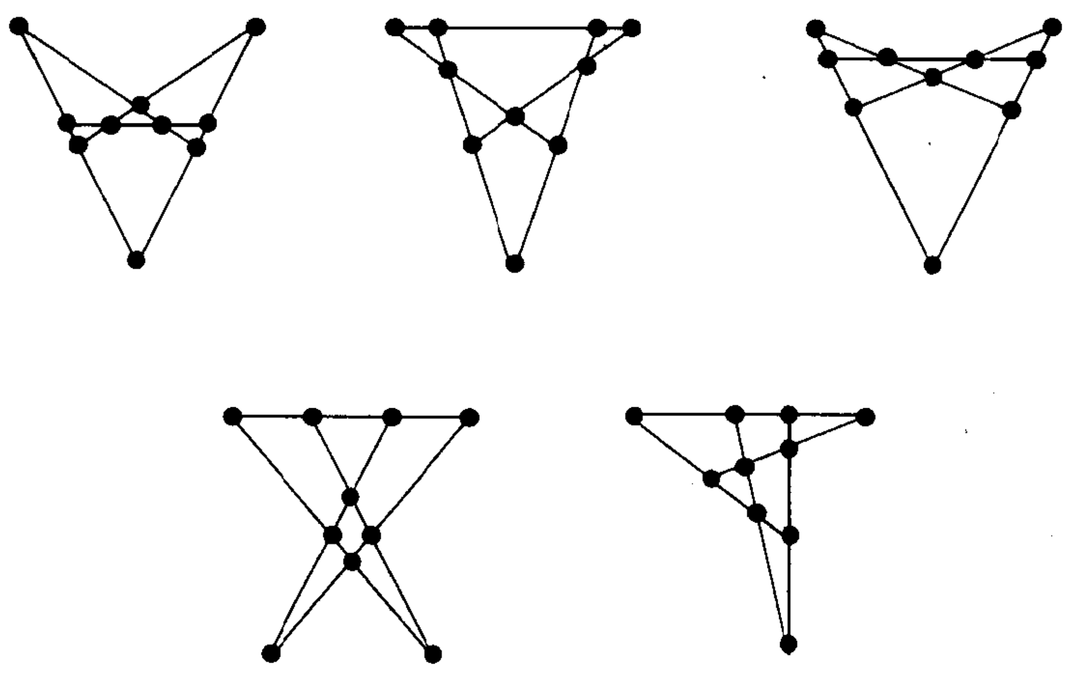
图 1.1.1b.

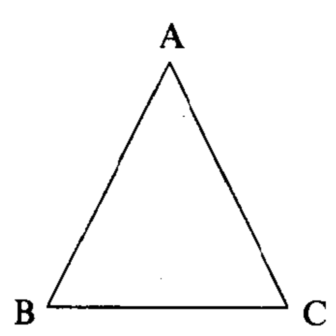

图 1.1.2.

解

对称操作为:(记号见图 1.1.2)

E 恒等操作

C_3^+ 绕垂直于三角形并通过 O 点的轴逆时针转动 120°

C_3^- 绕垂直于三角形并通过 O 点的轴顺时针转动 120°

σ_1 通过 AO 并垂直于三角形的平面反映

σ_2 通过 BO 并垂直于三角形的平面反映

σ_3 通过 CO 并垂直于三角形的平面反映

(a)

E	C_3^+	C_3^-	σ_1	σ_2	σ_3
C_3^+	C_3^-	E	σ_3	σ_1	σ_2
C_3^-	E	C_3^+	σ_2	σ_3	σ_1
σ_1	σ_2	σ_3	E	C_3^+	C_3^-
σ_2	σ_3	σ_1	C_3^-	E	C_3^+
σ_3	σ_1	σ_2	C_3^+	C_3^-	E

(b)用 $R=E, C_3^+$ 和 σ_1 对所有的 X 计算 $X^{-1}RX$。

X	E	C_3^+	C_3^-	σ_1	σ_2	σ_3
X^{-1}	E	C_3^-	C_3^+	σ_1	σ_2	σ_3
$X^{-1}EX$	E	E	E	E	E	E
$X^{-1}C_3^+X$	C_3^+	C_3^+	C_3^+	C_3^-	C_3^-	C_3^-
$X^{-1}\sigma_1X$	σ_1	σ_3	σ_2	σ_1	σ_3	σ_2

因此各类的群元素包括:

C_1: E;　　C_2: C_3^+, C_3^-;　　C_3: $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$。

(c)不变子群: E, C_3^+, C_3^-; E。

非不变子群: E,σ_1; E,σ_2; E,σ_3。
(一不变子群由原始群中完整类的总和所构成。)

1.1.3

某一由数字 0, ±1, ±2, ±3 构成的群,群的乘法规则定义为模 7 的代数和,即假如一个"积"超出+3——3 的范围,应通过加上或减去 7 使其回到原区间。证明此群为阿贝尔群并由此定出它的特征标表。此群是否与某晶体点群同构?

解

通过检验群元素的乘法规则,可看出该乘法表为可交换的,所以此群为阿贝尔群。

此群的乘法表为

0	1	2	3	−3	−2	−1
1	2	3	−3	−2	−1	0
2	3	−3	−2	−1	0	1
3	−3	−2	−1	0	1	2
−3	−2	−1	0	1	2	3
−2	−1	0	1	2	3	−3
−1	0	1	2	3	−3	−2

如令 $P=1$,则可作出检验

P	P^2	P^3	P^4	P^5	P^6	P^7
1	2	3	−3	−2	−1	0

这些元素中任一 P^n 与群中另一元素 $X=P^m$ 的共轭给出 $X^{-1}P^nX=P^{-m}P^nP^m=P^n$,以致每一元素自成一类,因此共有 7 类,7 个全部为一维的不可约表示。

P的特征标 $\chi(P)$可写成

$[\chi(P)]^7=\chi(P^7)=1$。

所以 $\chi(P)=\exp(\frac{2}{7}\pi i m)$式中 m=0,1,2,3,4,5 或 6。

因此特征标表为

	0	1	2	3	−3	−2	−1
Γ_1	1	1	1	1	1	1	1
Γ_2	1	α	α^2	α^3	α^4	α^5	α^6
Γ_3	1	α^2	α^4	α^6	α	α^3	α^5
Γ_4	1	α^3	α^6	α^2	α^5	α	α^4
Γ_5	1	α^4	α	α^5	α^2	α^6	α^3
Γ_6	1	α^5	α^3	α	α^6	α^4	α^2
Γ_7	1	α^6	α^5	α^4	α^3	α^2	α

上表中 $\alpha=\exp(\frac{2}{7}\pi i)$。

不存在阶数为 7 的晶体点群。

1.1.4

下列元素组成群 G。

$E,\ P,\ P^2,\ Q,\ PQ,\ P^2Q$

其中 $P^3=E, Q^2=E$ 和 $QP=P^2Q$。

(a) 导出此群的特征标表,并

(b) 证明此抽象群与等边三角形的对称操作群和三个等同物体的置换群间存在同构现象。

解

(a) 除元素 P 与 P^2 之外的各元素的反演就是它本身,且

$P^{-1}=P^2$ 与 $(P^2)^{-1}=P$，此群分成三类:

C_1;　E;

C_2:　P, P^2;

C_3:　Q, PQ, P^2Q。

由 $C_i \times C_j = \sum_k C_{ij,k} C_k$（这里 $C_{ji,k}=C_{ij,k}$）定义的类乘法表系数为:

$C_{11,1}=C_{12,2}=C_{13,3}=1$,

$C_{22,1}=2$,　$C_{22,2}=1$,　　$C_{23,3}=2$,

$C_{33,1}=3$,　$C_{33,2}=3$;

其余全为零。用这些系数的值解下列χ_i^k的方程:

$$h_i \chi_i^s h_j \chi_j^s = d_s \sum_{k=1}^{r} C_{ij,k} h_k \chi_k^s$$

和

$$\sum h_i \chi_i^s \chi_i^t = \delta_{st} N,$$

式中

h_i　C_i 类的阶，

χ_i^s　不可约表示 Γ_s 中 C_i 类的特征标，

χ_i^{s*}　χ_i^s 的复共轭，

d_s　Γ_s 的维数，

r　群中类的数目，

N　群的阶。

解给出了各不可约表示 Γ_s 的特征标为

	E	P,P^2	Q,PQ,P^2Q
Γ_1	1	1	1
Γ_2	1	1	−1
Γ_3	2	−1	0

(b) 可确定它与三角形的对称操作点群为同构。

$E \quad P \quad P^2 \quad Q \quad PQ \quad P^2Q$

$E \quad C_3^+ \quad C_3^- \quad \sigma_1 \quad \sigma_3 \quad \sigma_2$ 。

如定义三等同物体的 6 个置换操作为

E	1.2.3→1.2.3	F	1.2.3→1.3.2
A	1.2.3→2.3.1	G	1.2.3→3.2.1
B	1.2.3→3.1.2	H	1.2.3→2.1.3 ,

则与三等同物体置换群的同构性也能确定。

$E \quad P \quad P^2 \quad Q \quad PQ \quad P^2Q$

$E \quad A \quad B \quad F \quad G \quad H$。

1.1.5

确定 4mm(C_{4v})点群的下述表示被约化时所得的不可约表示。

4mm (C_{4D})	E	C_{2z}	$C_{4z}^{\pm}$	σ_x,σ_y	σ_{da},σ_{db}
X_1	4	4	0	0	0
X_2	5	1	−1	−3	1
X_3	96	68	2	−12	44
X_4	64	0	0	0	0

解

用 i 标记的不可约表示出现 n_i 次，为

$$n_i = \frac{1}{N}\sum_R \chi_i^{i*}\ (R)\ \chi\ (R)$$

其中 $\chi(R)$是被约化的表示中元素 R 的特征标，N 为群的阶。

所以，如对 X_1

$$n_{A_1}=\frac{1}{8}[(1\times4)+(1\times4)+0+0+0+0+0+0]$$
$$=1。$$

同样

$$n_{A_2}=n_{B_1}=n_{B_2}=1$$

和

$$n_E=0$$

因此,可得

$$X_1=A_1+A_2+B_1+B_2;$$

同样

$$X_2=A_2+2B_2+E$$
$$X_3=29A_1+13A_2+6B_1+34B_2+7E$$
$$X_4=8A_1+8A_2+8B_1+8B_2+16E$$

通过视检可以证实这些约化;例如

	E	C_{2z}	$C_{4z}^{\pm}$	σ_x,σ_y	σ_{da},σ_{db}
A_2	1	1	1	−1	−1
$2B_2$	2	2	−2	−2	2
E	2	−2	0	0	0
A_2+2B_2+E	5	1	−1	−3	1

1.1.6

确定下述各函数是 $4mm(C_{4v})$ 点群——正方形对称操作群的合适的不可约表示:

$x, y, z;$

I_x, I_y, I_z(无限小转动算符);

$(x^2+y^2), (x^2-y^2), z^2;$

xy, yz, zx。