

无机结构化学习题

李伟基 张羽伸 李奇 李鸿基 吴基培 麦建华 麦松威 著

第2版



Problems in Structural
Inorganic Chemistry



北京大学出版社
PEKING UNIVERSITY PRESS

无机结构化学习题

(第2版)

李伟基 张羽伸 李 奇 李鸿基
吴基培 麦建华 麦松威
著



北京大学出版社
PEKING UNIVERSITY PRESS

图书在版编目(CIP)数据

无机结构化学习题/李伟基等著. —2版. —北京: 北京大学出版社, 2019. 3
ISBN 978-7-301-30309-2

I. ①无… II. ①李… III. ①无机化学—结构化学—高等学校—习题集 IV. ①O611.2-44
②O641-44

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2019)第 034561 号

书 名 无机结构化学习题(第2版)
WUJI JIEGOU HUAXUE XITI (DI-ER BAN)
著作责任者 李伟基 张羽伸 李 奇 李鸿基 吴基培 麦建华 麦松威 著
责任编辑 郑月娥
标准书号 ISBN 978-7-301-30309-2
出版发行 北京大学出版社
地 址 北京市海淀区成府路 205 号 100871
网 址 <http://www.pup.cn> 新浪微博: @北京大学出版社
电子信箱 zye@pup.pku.edu.cn
电 话 邮购部 62752015 发行部 62750672 编辑部 62767347
印 刷 者 北京市科星印刷有限责任公司
经 销 者 新华书店
787 毫米×1092 毫米 16 开本 24.25 印张 605 千字
2013 年 8 月第 1 版
2019 年 3 月第 2 版 2019 年 3 月第 1 次印刷
定 价 86.00 元

未经许可, 不得以任何方式复制或抄袭本书之部分或全部内容。

版权所有, 侵权必究

举报电话: 010-62752024 电子信箱: fd@pup.pku.edu.cn

图书如有印装质量问题, 请与出版部联系, 电话: 010-62756370

作者简介

李伟基 1964年在美国伊利诺伊大学取得学士学位,1968年在美国密歇根大学获博士学位。自1968年入职香港中文大学任讲师,至2006年以化学讲座教授职位退休。退休后被聘为化学荣休讲座教授,并仍保持若干教学和科研活动。多年来讲授多门物理化学和无机化学课程。科学研究方向为理论和计算化学,在国际期刊发表200余篇科研论文。包括此书在内已出版六本专著和教材。致力本书第2版编写期间,不幸于2016年1月因病离世。

张羽伸 1992年和1994年在香港中文大学分别取得学士学位和硕士学位,1999年在美国爱荷华州立大学获博士学位。博士论文研究方向为计算化学和激光光谱,已在国际期刊发表约30篇论文。1999年7月入职香港中文大学,现任化学系高级讲师,负责化学系本科生全部物理化学实验课程。

李奇 1978年毕业于北京师范大学后留校任教,1985年于北京师范大学获硕士学位,1996年在香港中文大学获博士学位,随后在香港中文大学做博士后和德国亚琛工业大学做访问学者各一年。多年来主讲了结构化学、结晶化学、材料化学、晶体结构测定等本科生和研究生课程。主编四部教材,其中北京高等教育精品教材一部和普通高等教育“十一五”国家级规划教材两部,另参编四部教材。主持国家精品课程和北京市精品课程,曾获北京市教学名师等多项教学奖励。研究方向为晶体结构和超分子化学,发表90余篇科研论文。

李鸿基 1990年和1995年在香港中文大学分别取得学士学位和博士学位后,在美国加州理工学院进行博士后研究工作。1997年入职香港中文大学化学系,现任副教授。教学范围包括不同程度本科及研究院之高等无机化学、生物无机化学及环境化学课程。现时研究主题则集中在两个方面:(1)由庞大的非环戊二烯基配体系统支持的低配位数的d和f区金属配合物的化学;(2)与生物相关的金属配合物的合成和结构研究。已在国际期刊发表70多篇学术论文。

吴基培 分别于1988年及1990年在香港中文大学取得理学学士学位及哲学硕士学位,并于1993年在英国牛津大学获哲学博士学位。其后在美国加州理工学院进行博士后研究工作,于1994年返回香港中文大学,任化学系讲师。现职为副校长及化学系教授,其研究方向包括各种功能性染料,特别是酞菁和吡咯亚甲基硼的化学,重点在于它们的生物医学应用及超分子化学。已在国际期刊发表约200篇学术论文。

麦建华 1994年和1998年在香港中文大学分别获学士学位和博士学位。1999年留校任教,目前为化学系高级讲师,主要负责讲授有机化学实验课程,并积极开拓教学的新方向,以提升自然科学教育的质素和成效。

麦松威 1960年和1963年在英属哥伦比亚大学分别获得学士和博士学位后,往匹兹堡大学晶体学系任美国国家航空航天局助理研究员,继而在西安大略大学化学系任助理教授。1969年7月起任职香港中文大学,目前为化学荣休讲座教授和伟伦研究讲座教授。研究方向为结晶化学、超分子自组装和铸币金属有机高核簇合成。Web of Science收录了他1100多篇学术论文、他人引用24000次、h指数69。2001年当选中国科学院院士。

中文版第 2 版序言

本习题集的第 1 版的中文版在 2013 年 8 月由北京大学出版社出版发行后,我们收到不少读者和书评家的反馈,这些意见促使我们编写第 2 版,以供打算于完成了本科课程后进入研究院的学生之用。

在第 2 版中,章节从 9 个扩充到 13 个,主要改变总结如下:

- 第 1 版中的“一维箱中粒子”和“环中粒子”习题与新的习题合并组成新的第 2 章,题为“基础量子化学”。

- 我们招募的两位年轻同仁吴基培和李鸿基,编写了 3 个新的章节。在重组后的目录中,它们被编为第 11 章、第 12 章和第 13 章,分别题为“过渡金属化学”“金属簇合物:化学键和活性”和“生物无机化学”。他们自然成为本书的共同作者。

- 整体而言,书中的习题数目,从 306 个增加到 415 个。从广义上来说,本书所收集的习题反映了香港中文大学在过去 45 年来,在无机化学方面的教学发展。

李伟基*

麦松威

香港中文大学化学系

2018 年 6 月

* 万分遗憾的是,作为撰写本书背后推动力的李伟基教授,已于完稿的最后阶段 2016 年 1 月逝世。

中文版第 1 版序言

本书是李伟基、张羽伸、麦建华与麦松威共同编写的 *Problems in Structural Inorganic Chemistry* 一书(牛津大学出版社(OUP)2013 年出版)的中文版。该书是适合李伟基、周公度和麦松威合著的 *Advanced Structural Inorganic Chemistry* (OUP 2008 年出版)一书中第一部分(化学键基本原理)和第二部分(化学中的对称性)的习题集,而 *Advanced Structural Inorganic Chemistry* 则是《高等无机结构化学(第 2 版)》(麦松威、周公度、李伟基,北京大学出版社,2006)的修订英文版。

Problems in Structural Inorganic Chemistry 的序言中详述了本书所收集的习题之起源,此序言业已翻译为中文,附见于后。此书的英文稿提交后,OUP 友好地让我们保留了中文版版权,令此书得以在中国内地出版。我们对 OUP 的慷慨谨致谢忱。

北京师范大学李奇教授为本书作专业翻译,使习题及其解答得到很好的表述。因此,他顺理成章地成为作者之一。此外,北京大学出版社的郑月娥女士对此书的出版作出不少行政上和编辑上的协助,我们谨此致谢。

最后,我们很荣幸得到国际知名社会学家、香港中文大学前任校长金耀基教授为本书封面题字。我们深深地感谢他对我们多年从事教学工作的认同与大力支持。

李伟基

麦松威

香港中文大学化学系

2012 年 11 月

英文版序言

本书是适用于我们与北京大学化学学院周公度教授共同编写的 *Advanced Structural Inorganic Chemistry* (牛津大学出版社 2008 年出版) 一书中第一部分(化学键基本原理)和第二部分(化学中的对称性)的习题集。本书也可以用作大学高年级各种无机化学课程的辅助教材。以下是此书收集的习题起源之概述。

20 世纪 70 年代早期,我们学系四位年轻的教师麦松威、许均如、柳爱华和李伟基对无机化学课程进行了大规模的改革。其成果促成我们合作编著了 *Problems in Inorganic and Structural Chemistry*, 并于 1982 年由香港中文大学出版社出版。该书是我们四人为讲授无机化学课程设计的习题,可用于练习作业和考试题目。四年后,它的中文版由科学出版社出版。该中文版由北京大学化学系教师翻译,目标读者为中国日益增加的高年级本科生和初级研究生。

自该书出版至今,三十年过去了。它的作者中,许均如于 1996 年退休,现居住于温哥华*;柳爱华于 2003 年退休,随后不幸逝世。我们二人现为荣休讲座教授,并保持了一些教学和科研工作。换言之,本书收录了我们过去四十年中,包括“化学键”“高等无机化学”“X 射线结晶学”等课程中用到的习题和试题。

由于习题和试题通常包括基本的以及比较艰深的题目,本书确实表现了这种难度不一的情况。若学生需要,他们在进行具有挑战性的练习前可以先尝试比较简单的问题。

本书编排为九章。对有些问题的分类或许有些随意,因为在某些情况下,个别习题也可以归入另一章。尽管如此,为一致性和连贯性起见,还是尽量把性质相似的问题归类在一起。

在完成本书书稿的过程中,我们得到了本系两位较年轻教师张羽伸和麦建华不可或缺的援手。除了书稿的准备和校样的阅读之外,他们还逐题解答了全部习题,以确保题目和答案的正确性。因此,他们的名字当之无愧地列在合作作者中。

Advanced Structural Inorganic Chemistry 出版后,文献中出现过五篇书评。其中一位评论人略带遗憾地表示:“按惯例,我会指派各类型的作业给学生。但此书缺少了习题,使得将它应用到我的课程有一定的困难。”如上所述,我们已经在无机结构化学课中累积了数十年的作业和试题,但是没有将它们加入该教科书,主要原因是它已超过了 800 页。所以,我们希望,此习题书的出版可满足化学界的需要,而且各大学的教师和学生可从习题中获得帮助和启发,甚至认为其中有些题目具挑战性。

李伟基

麦松威

香港中文大学化学系

2012 年 6 月

* 译注(2012 年 11 月):许均如教授于英文版完稿后不幸离世。

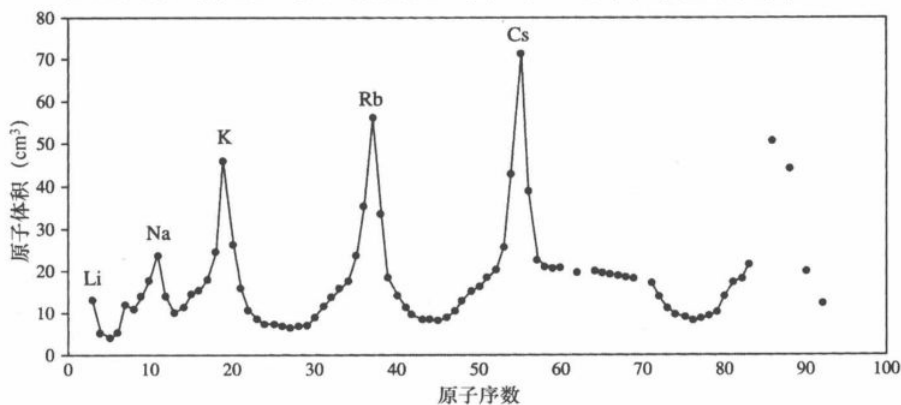
目 录

第 1 章	原子和分子的电子组态和状态	(1)
	习题	(1)
	答案	(8)
第 2 章	基础量子化学	(20)
	习题	(20)
	答案	(32)
第 3 章	原子轨道	(42)
	习题	(42)
	答案	(49)
第 4 章	杂化轨道	(58)
	习题	(58)
	答案	(62)
第 5 章	分子对称性	(70)
	习题	(70)
	答案	(78)
第 6 章	分子几何与化学键	(84)
	习题	(84)
	答案	(99)
第 7 章	晶体场理论	(119)
	习题	(119)
	答案	(132)
第 8 章	分子轨道理论	(144)
	习题	(144)
	答案	(167)
第 9 章	振动光谱	(198)
	习题	(198)
	答案	(206)
第 10 章	晶体结构	(219)
	习题	(219)
	答案	(236)
第 11 章	过渡金属化学	(256)
	习题	(256)

答案	(265)
第 12 章 金属簇合物: 化学键和活性	(276)
习题	(276)
答案	(287)
第 13 章 生物无机化学	(293)
习题	(293)
答案	(302)
附录 1 元素周期表	(306)
附录 2 能量换算因子、物理常数和原子单位	(307)
附录 3 常用积分	(308)
附录 4 关于屏蔽常数的 Slater 规则	(309)
附录 5 Wade 规则	(310)
附录 6 点群特征标表	(313)
附录 7 电环化反应和环加成反应	(324)
附录 8 生物无机化学专题	(329)
附录 9 参考书目	(356)
英文索引	(364)
中文索引	(371)

习 题

- 1.1 (i) 下列各层或轨道可以填充多少个电子？
- 主量子数为 n 的一个壳层。
 - 量子数为 n 和 ℓ 的一个亚层。
 - 一个轨道。
 - 一个自旋轨道。
- (ii) 量子数为 L 和 S 的一个谱项有多少个微观状态？清楚地说明原因。
- 1.2 讨论 118 和 154 号元素的可能电子结构。通过外推周期表中与其同族而原子序数较小之元素的性质,预测此两种化学元素的性质。为简化起见,可用缩写记号,例如用 $[\text{Rn}]6d^1 7s^2$ 来表示 89 号元素(铷)的电子组态。以 $(n+\ell)$ 规则作为指引,写出 103 号元素(铪)的电子构型,并由此往前类推。
- 参考文献: G. T. Seaborg, Prospects for further considerable extension of the periodic table. *J. Chem. Educ.*, **46**, 626-34 (1969).
- 1.3 Lothar Meyer 在 1869 年指出原子体积(定义为一种元素的 1 mol 原子在固态时所占据的体积,以 cm^3 为单位)是原子量(更确切地说是原子序数)的周期函数。参考下面的原子体积曲线,并根据你对原子之电子结构的认识,解说以下特征。
- 碱金属占有的体积最大。
 - 碱土金属体积显著下降。
 - 在室温为气体的元素和挥发性元素位于 U 形曲线的上升部位。



- (iv) 每一个过渡元素系列对应于向 U 形曲线中的凹槽逐渐下降的部分。
- (v) 第二长周期(从 Y 到 Sb)和第三长周期(从 Lu 到 Bi)的相应元素的原子体积非常相似。

参考文献: R. N. Keller, The lanthanide contraction as a teaching aid. *J. Chem. Educ.* **28**, 312-7 (1951).

- 1.4 在不导出所有的微观状态的情况下,写出 p^2 、 d^2 和 f^2 组态所有的 Russell-Saunders 谱项。
- 1.5 (i) 写出电子组态 $2p^1 3p^1$ 的所有微观状态,并从而导出所有的光谱项(只列 L 和 S 值)。
- (ii) 利用电子组态 $2p^1 3p^1$ 的谱项,导出电子组态 $2p^1 3p^1 4p^1$ 的所有光谱项(只需列出 L 和 S 值)。
- 1.6 导出 p^3 组态的所有 Russell-Saunders 谱项。
- 1.7 导出 d^3 组态的所有 Russell-Saunders 谱项。
- 1.8 Cr 的基态组态为 $3d^5 4s^1$ 。
- (i) 按 Hund 规则,它的基态谱项是什么?
- (ii) 在不写出任何微观状态的情况下,你能从此组态导出多少谱项?可参考从 d^5 组态导出的谱项。
- 1.9 在不使用正式群论的情况下,导出八面体配合物中所有可能组态($d^n, n=1, 2, \dots, 9$)的电子基态。
- 1.10 Zn^{2+} 的一个激发组态为 $3d^9 4p^1$ 。导出由这一组态所产生的所有 Russell-Saunders 谱项。你能说出哪个谱项能量最低吗?其中你作出了什么假设?
- 1.11 以下是 Hund 规则的一部分:“当亚层未到半满时,由等价电子形成的多重态是规则的(J 值最小者能量最低)。但是,当亚层超过半满时,结果则是相反的(最大的 J 值相应于最低的能量)”。为什么亚层半满的情况毋须特别讨论?
- 1.12 下面是某补充教材中的一段,请仔细阅读并指出其中的错误。
- “下一个最稳定的组态是 $ns^1 np^1$ (作者是在讨论基态组态为 ns^2 的碱土金属的光谱),在此情况下, $\ell_1=0, \ell_2=1$, 于是 $L=(0+1), (0+1)-1$; 从这种组态出发,能得到两个谱项:一个是 $P(L=1)$, 另一个是 $S(L=0)$ 。总的自旋是 1 或 0, 取决于两个电子的自旋方向是相反还是相同。自旋值 $S=1$ 给出三重态项, $S=0$ 给出单重态项。”

1.13 Li 的基态电子组态为 $1s^2 2s^1$ 。当锂被火焰加热时,发出鲜红的光。已知此红光波长为 6710\AA 。同时,更大波长的发射光没被观察到。

- (i) 光的频率(Hz)是多少? 已知: 光速为 $3.00 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$ 。
- (ii) 光的波数(cm^{-1})是多少?
- (iii) 指出引起 6710\AA 发射的电子跃迁,答案中需包括相应的电子组态与电子状态(标出各状态的 L 和 S 值)。提示: 此电子跃迁与 $1s$ 电子无关。

1.14 假设 Hund 规则可应用于此题中考虑的所有体系。

- (i) 考虑周期表中前 36 种元素, L - S 耦合规律适用。其中哪种元素的基态谱项为 7S_3 ? 注意,这一基态谱项须从该元素的电子基态组态导出。
- (ii) 仍考虑周期表中前 36 种元素,其中哪两种其他元素或它们的正离子的基态谱项为 7S_3 ? 注意,这一基态谱项毋须从所选的元素或离子的电子基态组态导出。

1.15 (i) 有化学家建议使用从指定电子组态导出的所有谱项的加权平均能量,作为此组态的能量。例如, Ti 的基态组态是 $\dots 3d^2 4s^2$, 如果我们忽略自旋-轨道相互作用导出的 J 值,从此组态所导出的谱项有 3F 、 1D 、 3P 、 1G 和 1S 。这些态的能量分别为 $E(^3F)$ 、 $E(^1D)$ 、 $E(^3P)$ 、 $E(^1G)$ 和 $E(^1S)$ 。上述化学家建议组态 $3d^2 4s^2$ 的能量 $E(3d^2 4s^2)$ 为:

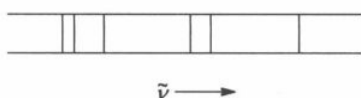
$$E(3d^2 4s^2) = \frac{1}{45} [21E(^3F) + 5E(^1D) + 9E(^3P) + 9E(^1G) + E(^1S)].$$

请解释,为什么 $E(^3F)$ 、 $E(^1D)$ 、 $E(^3P)$ 、 $E(^1G)$ 和 $E(^1S)$ 的系数分别为 21、5、9、9 和 1。此外,分母为什么是 45?

- (ii) 碳原子基态组态为 $1s^2 2s^2 2p^2$, 具有多重态 3P 、 1D 和 1S , 共五个电子态: 3P_0 、 3P_1 、 3P_2 、 1D_2 和 1S_0 。这五个态的相对能量分别为 0、0、16.4、43.5、10197.7 和 21648.4 cm^{-1} 。
 - (a) 计算三个多重态各自的加权平均能量。
 - (b) 利用(i)所得结果,计算 $1s^2 2s^2 2p^2$ 组态的加权平均能量。

1.16 指出电子组态 $s^1 d^1$ 的所有能级状态,考虑(i) L - S 耦合与(ii) j - j 耦合。同时,利用 L - S 耦合与 j - j 耦合方案,画出组态 $s^1 d^1$ 所引起的电子态相关图。

1.17 考虑 Ca 原子的一个 $4s$ 电子激发到(i) $4p$ 、(ii) $3d$ 亚层的情况。推导这两个激发组态的谱项和能级。根据这些能级之间的跃迁,解释所观察到的钙的发射光谱,选择定则: (a) $\Delta S = 0$, (b) $\Delta L = 0, \pm 1$, (c) $\Delta J = 0, \pm 1$ ($J = 0 \rightarrow J = 0$ 除外)。



1944, pp. 77-8.

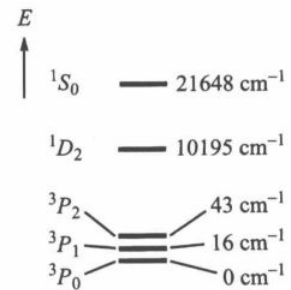
1.18 写出此题中各电子态的量子数 L 、 S 和 J 。

- (i) 镁的基态电子组态是 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$, 写出此组态的电子态。
 (ii) 镁的第一激发态电子组态是 $\dots 2p^6 3s^1 3p^1$, 从此组态导出的电子状态是什么? 写出电子在(i)中所示基态与你从 $3s^1 3p^1$ 组态导出的状态间的允许跃迁。参考习题 1.17 所给出的选择定则。
 (iii) 镁的另一激发态电子组态是 $\dots 2p^6 3p^1 3d^1$, 从此组态所导出的电子状态是什么?

1.19 在高中化学课的钠化合物的火焰实验中, 我们观察到鲜黄色的火焰。这些黄色的火焰, 源于钠原子发射光谱中的两条谱线: 5890 和 5896 \AA 。

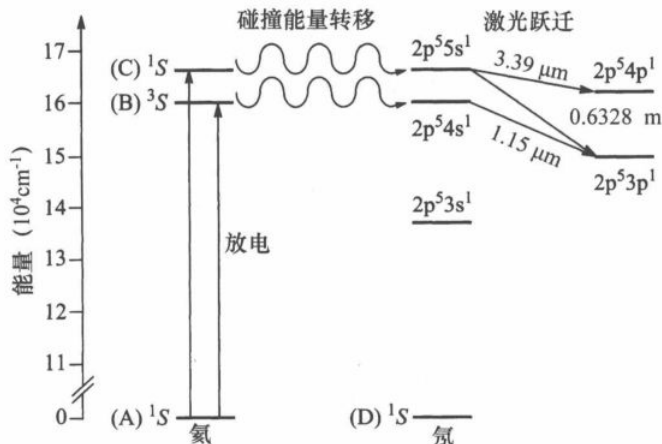
- (i) 写出钠的基态谱项(包括 J 值)。
 (ii) 如果上述所观察到的谱线对应你刚指出的基态与钠的第一激发态组态之间的电子跃迁, 则从这激发态组态所导出的电子状态(包括 J 值)是什么?

注意: 钠元素, 即使在很多钠化合物中以 Na^+ 存在, 也会产生黄色火焰。火焰中常有碳氢化合物燃烧(例如煤气灯中的丁烷), 而且在很高的温度下, 这些化合物可能会分裂为多种有机自由基。这些自由基十分不稳定, 容易失去体系中的未成对电子。这些电子被 Na^+ 捕获, 从而形成燃烧时发射黄光的钠原子。简言之, 燃烧是一个非常激烈的情况, 火焰中有很多不稳定的物种存在。



1.20 从碳原子基态组态 $1s^2 2s^2 2p^2$ 所导出的能级如右图(非比例)所示, 写出所列五个状态之间所有允许的跃迁, 并写出每个跃迁的始末状态能量差。参考习题 1.17 所给出的选择定则。

1.21 下列能级图显示 He-Ne 激光如何产生。



- (i) 图中显示氦的三个状态(1S , 3S 和 1S)和氮的 1S 状态,并分别以(A),(B),(C),(D)标出。写出衍生出这些状态的电子组态。
- (ii) 导出氮的 $2p^5 3s^1$ 、 $2p^5 4s^1$ 和 $2p^5 5s^1$ 组态产生的电子状态,状态的 J 值不必写出。
- (iii) 导出氮的 $2p^5 3p^1$ 和 $2p^5 4p^1$ 组态产生的电子状态,状态的 J 值不必写出。

1.22 导出下列组态的状态:

- (i) D_{5d} 分子的 $(e_{1g})^1(e_{2g})^1$ 组态;
- (ii) $C_{\infty v}$ 分子的 $(1\delta)^3(2\delta)^1$ 组态。

已知: $\cos 2\phi = 2\cos^2 \phi - 1$ 。

1.23 导出下列组态的状态:

- (i) C_{3v} 分子的 $(e)^2$ 组态;
- (ii) $C_{\infty v}$ 分子的 $(\pi)^2$ 组态;
- (iii) T_d 分子的 $(t_1)^3$ 组态;
- (iv) O_h 分子的 $(t_{2u})^2$ 组态;
- (v) I_h 分子(例如 C_{60})的 $(h_g)^5$ 组态。

已知:

对于(i)、(ii)和(iv),单重态和三重态操作 R 的特征标 χ 分别为:

$$\chi(\text{单重态}) = \frac{1}{2}[\chi^2(\mathbf{R}) + \chi(\mathbf{R}^2)],$$

$$\chi(\text{三重态}) = \frac{1}{2}[\chi^2(\mathbf{R}) - \chi(\mathbf{R}^2)].$$

对于(iii),双重态和四重态操作 R 的特征标 χ 分别为:

$$\chi(\text{双重态}) = \frac{1}{3}[\chi^3(\mathbf{R}) - \chi(\mathbf{R}^3)],$$

$$\chi(\text{四重态}) = \frac{1}{6}[\chi^3(\mathbf{R}) - 3\chi(\mathbf{R})\chi(\mathbf{R}^2) + 2\chi(\mathbf{R}^3)].$$

对于(v),双重态、四重态和六重态操作 R 的特征标 χ 分别为:

$$\begin{aligned} \chi(\text{双重态}) = & \frac{1}{24}[\chi^5(\mathbf{R}) - 2\chi^3(\mathbf{R})\chi(\mathbf{R}^2) - 4\chi^2(\mathbf{R})\chi(\mathbf{R}^3) \\ & + 6\chi(\mathbf{R})\chi(\mathbf{R}^4) + 3\chi(\mathbf{R})\chi^2(\mathbf{R}^2) - 4\chi(\mathbf{R}^2)\chi(\mathbf{R}^3)], \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \chi(\text{四重态}) = & \frac{1}{30}[\chi^5(\mathbf{R}) - 5\chi^3(\mathbf{R})\chi(\mathbf{R}^2) \\ & + 5\chi^2(\mathbf{R})\chi(\mathbf{R}^3) + 5\chi(\mathbf{R}^2)\chi(\mathbf{R}^3) - 6\chi(\mathbf{R}^5)], \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \chi(\text{六重态}) = & \frac{1}{120}[\chi^5(\mathbf{R}) - 10\chi^3(\mathbf{R})\chi(\mathbf{R}^2) + 20\chi^2(\mathbf{R})\chi(\mathbf{R}^3) - 30\chi(\mathbf{R})\chi(\mathbf{R}^4) \\ & + 15\chi(\mathbf{R})\chi^2(\mathbf{R}^2) - 20\chi(\mathbf{R}^2)\chi(\mathbf{R}^3) + 24\chi(\mathbf{R}^5)]. \end{aligned}$$

1.24 具有 D_{6h} 对称性的苯分子有六个 π 分子轨道,其中一半填满电子。其基态电子组

态为 $(1a_{2u})^2(1e_{1g})^4(1e_{2u})^0(1b_{2g})^0$,其基态为 $^1A_{1g}$ 。此习题要求处理比基态组态大为复杂的双重激发组态 $(1a_{2u})^2(1e_{1g})^2(1e_{2u})^2$ 。

- (i) 导出组态 $(1e_{1g})^2$ 所产生的状态。
 (ii) 导出组态 $(1e_{2u})^2$ 所产生的状态。
 (iii) 结合(i)和(ii)的结果,导出组态 $(1e_{1g})^2(1e_{2u})^2$ 所产生的状态。

- 1.25 (i) 列出 D_3 群的对称操作,以及这些操作与操作 R (旋转 2π)组合所得到的双值群 D'_3 的对称操作。确定所列出的操作符合群的定义。
 (ii) D'_3 群有几类? 各类有哪些操作? 提示: 对比 O 和 O' 群。

- 1.26 应用公式 $\chi(\alpha) = \frac{\sin(J + \frac{1}{2})\alpha}{\sin \frac{\alpha}{2}}$, 计算 $J = 2\frac{1}{2}$ 的状态所表示的特征标。然后,把此

表示约化至 D_4 群的双值群 D'_4 的对称种类。

双值群 D'_4 的特征标表

D'_4 ($h=16$)	E ($\alpha=4\pi$)	R ($\alpha=2\pi$)	C_4 C_4^3R	C_4^2 C_4R	C_2 C_2R	$2C_2'$ $2C_2'R$	$2C_2''$ $2C_2''R$
$\Gamma_1 A'_1$	1	1	1	1	1	1	1
$\Gamma_2 A'_2$	1	1	1	1	1	-1	-1
$\Gamma_3 B'_1$	1	1	-1	-1	1	1	-1
$\Gamma_4 B'_2$	1	1	-1	-1	1	-1	1
$\Gamma_5 E'_1$	2	2	0	0	-2	0	0
$\Gamma_6 E'_2$	2	-2	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	0	0
$\Gamma_7 E'_3$	2	-2	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	0	0

- 1.27 (i) 借助双值群 O' 的特征标表,利用公式 $\chi(\alpha) = \frac{\sin(J + \frac{1}{2})\alpha}{\sin \frac{\alpha}{2}}$, 导出 $J = \frac{1}{2}, 1\frac{1}{2},$

$2\frac{1}{2}, \dots, 6\frac{1}{2}$ 状态所表示的特征标。把所得表示约化至 O' 群的不可约表示。

双值群 O' 的特征标表

O' ($h=48$)	E ($\alpha=4\pi$)	R ($\alpha=2\pi$)	$4C_3$ $4C_3^2R$	$4C_3^2$ $4C_3R$	$3C_2$ $3C_2R$	$3C_4$ $3C_4^3R$	$3C_4^3$ $3C_4R$	$6C_2'$ $6C_2'R$
$\Gamma_1 A'_1$	1	1	1	1	1	1	1	1
$\Gamma_2 A'_2$	1	1	1	1	1	-1	-1	-1
$\Gamma_3 E'_1$	2	2	-1	-1	2	0	0	0
$\Gamma_4 T'_1$	3	3	0	0	-1	1	1	-1
$\Gamma_5 T'_2$	3	3	0	0	-1	-1	-1	1
$\Gamma_6 E'_2$	2	-2	1	-1	0	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0
$\Gamma_7 E'_3$	2	-2	1	-1	0	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0
$\Gamma_8 G'$	4	-4	-1	1	0	0	0	0

- (ii) 考虑在 O_h 晶体场中 d^7 组态的基态谱项 4F , 在包括晶体场和自旋-轨道相互作用的情况下, 求此谱项所导出的态。为核对所得结果, 解答这个问题时, 请综合考虑以下两种情况: (a) 强晶体场作用和弱自旋-轨道耦合, (b) 强自旋-轨道耦合和弱晶体场作用。

1.28 考虑受八面体晶体场所影响的过渡金属组态 d^5 的基态项 4G , 推导以下情况的状态:

- (i) 强晶体场作用和弱自旋-轨道耦合,
(ii) 强自旋-轨道耦合和弱晶体场作用。

可参考下表的数据:

L 或 J 值	O 或 O' 群中的状态	L 或 J 值	O 或 O' 群中的状态
0	Γ_1	$3\frac{1}{2}$	$\Gamma_6, \Gamma_7, \Gamma_8$
$\frac{1}{2}$	Γ_6	4	$\Gamma_1, \Gamma_3, \Gamma_4, \Gamma_5$
1	Γ_4	$4\frac{1}{2}$	$\Gamma_6, 2\Gamma_8$
$1\frac{1}{2}$	Γ_8	5	$\Gamma_3, 2\Gamma_4, \Gamma_5$
2	Γ_3, Γ_5	$5\frac{1}{2}$	$\Gamma_6, \Gamma_7, 2\Gamma_8$
$2\frac{1}{2}$	Γ_7, Γ_8	6	$\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3, \Gamma_4, 2\Gamma_5$
3	$\Gamma_2, \Gamma_4, \Gamma_5$	$6\frac{1}{2}$	$\Gamma_6, 2\Gamma_7, 2\Gamma_8$

1.29 d^9 电子组态的配合物 $[\text{CuCl}_5]^{3-}$ 具有正方锥结构 (C_{4v} 对称性)。推导以下情况的状态:

- (i) 强晶体场作用和弱自旋-轨道耦合,
(ii) 强自旋-轨道耦合和弱晶体场作用。

对导出的状态使用 Bethe 符号。可用到的公式: $\chi(\alpha) = \frac{\sin(J + \frac{1}{2})\alpha}{\sin \frac{\alpha}{2}}$ 。

双值群 D_4' 的特征标表

D'_{2d}	E	R	S_4 $S_4^3 R$	S_4^2 $S_4 R$	C_2 $C_2 R$	$2C_2'$ $2C_2' R$	$2\sigma_d$ $2\sigma_d R$
C'_{4v}	E	R	C_4 $C_4^3 R$	C_4^2 $C_4 R$	C_2 $C_2 R$	$2\sigma_v$ $2\sigma_v R$	$2\sigma_d$ $2\sigma_d R$
D'_4 ($h=16$)	E ($\alpha=4\pi$)	R ($\alpha=2\pi$)	C_4 $C_4^3 R$	C_4^2 $C_4 R$	C_2 $C_2 R$	$2C_2'$ $2C_2' R$	$2C_2''$ $2C_2'' R$
Γ_1 A'_1	1	1	1	1	1	1	1
Γ_2 A'_2	1	1	1	1	1	-1	-1
Γ_3 B'_1	1	1	-1	-1	1	1	-1
Γ_4 B'_2	1	1	-1	-1	1	-1	1
Γ_5 E'_1	2	2	0	0	-2	0	0
Γ_6 E'_2	2	-2	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	0	0
Γ_7 E'_3	2	-2	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	0	0