

# 中国科学技术大学

## 2009 年硕士学位研究生入学考试试题

(结构化学)

所有试题答案写在答题纸上，答案写在试卷上无效，可以使用计算器

\* 第一至五大题必做，第六和第七大题任选一题

### 一、简答下列问题（共 20 分）

1. (3 分) 戴维逊-革末实验有何重要科学意义?
2. (4 分) 线性算符、厄密算符的定义分别是什么?
3. (3 分) 若厄米算符  $\hat{A}$ 、 $\hat{B}$  有共同本征函数完备系，则它们必须满足什么条件?
4. (3 分) 试给出电子的自旋磁矩 ( $\vec{\mu}_S$ ) 与自旋角动量 ( $\vec{S}$ ) 的关系。
5. (4 分) 试写出钠原子的基态电子组态和光谱项。
6. (3 分) 1 原子单位能量 (1 Hartree) 约等于多少电子伏?

### 二、简要论述下列问题（共 20 分）

1. (6 分) 用分子轨道法处理分子体系，要采用玻恩-奥本海默近似和单电子近似（轨道近似），试说明采用这两个近似是为了解决什么问题?
2. (6 分) 试写出  $O_2$  分子基态的电子组态，计算  $O_2$  分子的键级，并解释为什么  $O_2$  分子具有顺磁性?
3. (8 分) 已知  $K_3[FeF_6]$  的磁矩约为 5.9 玻尔磁子， $K_3[Fe(CN)_6]$  的磁矩约为 1.7 玻尔磁子。(1) 试推算这两种物质中铁离子的 d 电子排布 (d 电子组态); (2) 用配合物分子轨道理论分析这两种物质具有不同磁性质的根源。

### 三、计算题（共 35 分）

1. (15 分) 质量为  $m$  的微观粒子在边长为  $a$  的三维正方势箱中运动, 势能函数为:

$$V(x, y, z) = \begin{cases} 0 & 0 < x < a; 0 < y < a; 0 < z < a \\ \infty & \text{其他区域} \end{cases}$$

- (1) 试给出其能量  $E_{n_x, n_y, n_z}$  和归一化波函数  $\psi_{n_x, n_y, n_z}(x, y, z)$  表示式;  
 (2) 试给出最低三个能级对应的量子数  $(n_x, n_y, n_z)$ 、其能量值及能级简并度;  
 (3) 若该粒子在光照下由基态跃迁到第一激发态, 求其光谱波长的表达式;  
 (4) 利用上问结果, 试分析当势箱尺寸减小时, 其谱带位置有何变化 (蓝移或红移)?

2. (12 分) 设氢原子的电子处于状态  $\psi = A(2\psi_{21-1} + \psi_{311})$ ,

其中  $\psi_{21-1}$ ,  $\psi_{311}$  是归一化的, 求:

- (1) 归一化常数  $A$ ;  
 (2) 能量的平均值;  
 (3) 角动量平方  $L^2$  的可能测值及相应的几率;  
 (4) 角动量分量  $L_z$  的可能测值及相应的几率  
 (均采用原子单位)。

3. (8 分) 采用原子单位, 氢原子波函数  $\psi_{2p_z} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} r e^{-\frac{r}{2}} \cos\theta$ , 试求处于  $\psi_{2p_z}$

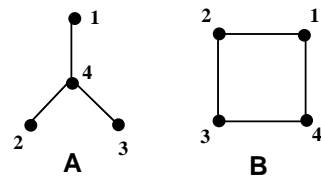
状态的电子出现在  $0^\circ \leq \theta \leq 45^\circ$  的圆锥形区域内的几率。

(已知定积分公式:  $\int_0^\infty r^n e^{-br} dr = \frac{n!}{b^{n+1}}$ ,  $b > 0$ )

### 四、计算题（共 27 分）

1. (15 分) 由 4 个银原子可组成银团簇  $Ag_4$ , 其两种可能的构型为如图所示的平面构型 A 和 B。现用 HMO 法处理  $Ag_4$  团簇, 若只考虑  $Ag$  原子 5s 轨道的电子, 且原子轨道积分采用休克尔近似 (库仑积分为  $\alpha$ , 交换积分为  $\beta$ ), 试解答下列问题:

- (1) 分别写出构型 A 和 B 的 HMO 久期方程;  
 (2) 分别计算团簇的 MO 能级, 画出能级图;  
 (3) 分别计算团簇总结合能 (4 个孤立  $Ag$  原子的能量与团簇的总能量之差);  
 (4) 构型 A 和 B 中, 哪个更稳定一些?

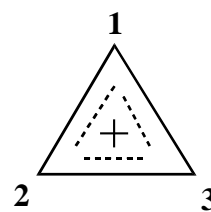


2. (12分) 用 HMO 法处理环丙烯阳离子 ( $C_3H_3^+$ ), 已知其  $\pi$  电子能级和分子轨道为:

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}(\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3) \quad \varepsilon_1 = \alpha + 2\beta$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{6}}(2\varphi_1 - \varphi_2 - \varphi_3) \quad \varepsilon_2 = \alpha - \beta$$

$$\psi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_2 - \varphi_3) \quad \varepsilon_3 = \alpha - \beta$$



试计算该阳离子的离域能 (共轭能)、电荷密度、 $\pi$  键键级和自由价。

### 五、填空及问答 (共 18 分)

1. (12分) 判断下列分子所属点群、有无电偶极矩 (有标记“√”, 无标记“×”)。

分子	所属点群	电偶极矩
H <sub>2</sub> O		
CF <sub>4</sub>		
1,3,5-三氯苯		
噻吩		
环辛四烯		
乙炔		

2. (6分) 写出  $C_{3v}$  点群的所有群元素, 写出该群所有子群, 写出该群中与恒等操作同属一个共轭类的群元素。

下列两大题 (第六和第七大题), 只做一题, 请任选一题

### 六、共 30 分)

1. (10分) CO 在振动基态和振动第一激发态的转动常数分别为  $1.9314 \text{ cm}^{-1}$  和  $1.6116 \text{ cm}^{-1}$ , 试求该分子从振动基态跃迁到振动第一激发态产生的键长变化。

[原子量: O: 16.00, C: 12.00 ; 1 原子质量单位 =  $1.66 \times 10^{-24} \text{ g}$  ;

$$h = 6.63 \times 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{s}, \quad c = 3.00 \times 10^{10} \text{ cm/s}]$$

2. (15分) HF 的近红外吸收谱带波数可归纳为:

$$\tilde{\nu} (\text{cm}^{-1}) = 4048.7m - 90.0m^2, \quad m = 1, 2, 3, \dots,$$

试计算 HF 的振动特征波数、非谐性常数和力常数。

[原子量: H: 1.01, F: 19.00; 1 原子质量单位=1.66×10<sup>-24</sup> g;

$$h = 6.63 \times 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{s}, \quad c = 3.00 \times 10^{10} \text{ cm/s}]$$

3. (5分) O<sub>2</sub> 分子基态光谱项为 X<sup>3</sup>Σ<sub>g</sub><sup>-</sup>, 其若干激发态谱项为 a<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>、b<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>、A<sup>3</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>、

B<sup>3</sup>Π<sub>u</sub>, 试回答: 由 X<sup>3</sup>Σ<sub>g</sub><sup>-</sup> 到哪些激发态谱项的光跃迁是允许的? (需给出理由)

## 七、计算题 (共 30 分)

1. (10分) 试证明只有衍射指数 hkl 都为奇数或偶数时, 立方面心结构金属的 X-射线衍射线才出现, 而当 hkl 为奇偶混杂时, 衍射线不能出现。

2. (20分)

立方晶系晶体 A<sub>x</sub>B<sub>y</sub>, Z=2, a=4.726Å, 原子分数坐标为 A: 1/4, 1/4, 1/4; 3/4, 3/4, 1/4; 3/4, 1/4, 3/4; 1/4, 3/4, 3/4。B: 0, 0, 0; 1/2, 1/2, 1/2。

(a). 若将 A 放在晶胞原点, 请重新标出原子分数坐标;

(b). 分别指出 A 和 B 的配位数和配位型式;

(c). 试指出该晶体所属点群;

(d). 若将该晶体的空间结构看作 A 作最密堆积, B 填入由 A 形成的多面体空隙, 则 B 离子占据何种多面体空隙? 并计算 A 和 B 原子的半径之比;

(e). 用波长为 λ 的 X 射线摄取该晶体的粉末图, 最强峰为 221 面的衍射峰, 2θ=30° (sin15°=0.2588), 计算 λ 的值。