

中国科学技术大学

2010 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

需使用计算器

注意事项 (重要): 第一至第三大题必做, 第四和第五大题任选一题

一、回答下列问题 (共 35 分)

- 1、(3 分) 简述玻尔旧量子论的主要内容。
- 2、(3 分) 试写出能量为 E 、动量为 p 的一维自由电子波函数。
- 3、(3 分) 试比较氢原子 2s、3s、3p 能级的高低。
- 4、(3 分) 解释何谓塞曼效应?
- 5、(6 分) 写出 C 原子基电子组态的光谱项。其中哪一个谱项的能级最低? 如果考虑自旋-轨道作用, 各谱项如何分裂?
- 6、(3 分) 试写出氢分子离子 H_2^+ 的哈密顿算符, 指出其中各项的物理意义。
- 7、(6 分) 写出 NO 分子的基态电子组态、键级、光谱项。该分子有无磁性?
- 8、(4 分) 假定单环共轭多烯 C_4H_4 、 C_5H_5 、 C_6H_6 都是平面构型, 试分别画出它们的 π 电子能级图, 并分析其稳定性 (说明理由)。
- 9、(4 分) K_3CoF_6 的可见-近红外吸收光谱有两个峰, 分别位于 690 nm 和 880 nm 处, 试分析其产生根源 (说明理由)。

二、计算题 (共 65 分)

1、(18 分)

(1) 质量为 m 的微观粒子在长为 L 的一维势箱中运动, 试给出其能量 E_n 和归

一化波函数 $\psi_n(x)$ 的表示式。

- (2) 用一维势箱模型处理 1, 3-丁二烯的 π 电子问题, 设 CC 键平均键长为 a 。
如采用**定域双键模型**, 其 π 电子总能量 ($E_{L\pi}$) 为多少?
- (3) 同 (2), 如采用**离域大 π 键模型**, 其 π 电子总能量 ($E_{D\pi}$) 为多少?
- (4) 试采用离域大 π 键模型, 计算 1, 3-丁二烯由基态跃迁到第一激发态的光谱波长表达式。

2、(8分) 试写出角动量 Z 分量算符 \hat{L}_z 的球坐标表示式, 并求解其本征值、本征函数 (须归一化)。

3、(10分) 氢原子的电子处于 $\psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r}$ 态, 求它与核的距离的平均值 $\langle r \rangle$ 。

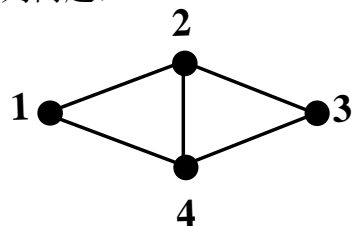
(已知定积分公式: $\int_0^{\infty} r^n e^{-br} dr = \frac{n!}{b^{n+1}}, b > 0$)

4、(12分) 由 4 个钠原子可组成团簇 Na_4 , 假定其构型为如图所示的平面构型。现用 HMO 法处理该团簇, 若采用价电子近似, 且原子轨道积分采用休克尔近似 (库仑积分为 α , 交换积分为 β), 试解答下列问题:

(1) 写出其 HMO 久期方程;

(2) 已知其两个 MO 能级分别为 α 和 $\alpha - \beta$ 。试计算另外两个 MO 能级, 画出能级图;

(3) 计算团簇总结合能 (4 个孤立 Na 原子的能量与团簇的总能量之差)。



5、(12分) 用 HMO 法处理戊二烯正离子 ($CH_2CHCHCHCH_2^+$), 已知其能量最低的两个 π 电子能级和分子轨道为:

$$\psi_1 = 0.2887\phi_1 + 0.5\phi_2 + 0.5773\phi_3 + 0.5\phi_4 + 0.2887\phi_5 \quad \epsilon_1 = \alpha + \sqrt{3}\beta$$

$$\psi_2 = 0.5\phi_1 + 0.5\phi_2 - 0.5\phi_4 - 0.5\phi_5 \quad \epsilon_2 = \alpha + \beta$$

试计算其离域能 (共轭能)、电荷密度、 π 键键级和自由价, 作出分子图。

[碳原子编号为: C1-C2-C3-C4-C5]

- 6、(5分) 试用晶体场理论(正八面体场)计算下列配合物的磁矩(以 μ_B 为单位)：
 $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 、 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 、
 $[\text{CoCl}_6]^{3-}$

三、填空及问答(共20分)

- 1、(9分) 判断下列分子(离子)所属点群。

$\text{CH}_2=\text{CHF}$	二氯甲烷	吡啶
二茂铁(交错式)	$[\text{MnO}_4]^{2-}$	N_3^-

- 2、(5分) 给出 CHCl_3 分子的全部对称元素和对称操作。

- 3、(6分) 哪些点群的分子有偶极矩? 哪些点群的分子有光学活性?

下列两大题(第四和第五大题), 只做一题, 请任选一题

四、计算及问答(共30分)

- 1、(15分) 已知 $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ 远红外吸收光谱的几条相邻谱线位于 83.16、103.95、124.74 cm^{-1} , 试求:

- (1) 用刚性转子模型计算该分子的核间距;
- (2) 估算 $^2\text{H}^{35}\text{Cl}$ 中相应谱线的位置。

[原子量: $^1\text{H} = 1.0$, $^{35}\text{Cl} = 35.0$, $^2\text{H} = 2.0$, 1 原子质量单位 = 1.66×10^{-24} 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)

- (1) 试写出非谐振子模型下, 双原子分子振动能级的表示式。
- (2) 试写出非谐振子模型下, 双原子分子红外光谱跃迁选律(选择定则)。
- (3) 某异核双原子分子 AB, 其红外吸收光谱的基本谱带的波数为 $\tilde{\nu}_1$, 第一泛频带的波数为 $2\tilde{\nu}_1 - \delta$, ($\delta > 0$)。设该分子的折合质量为 μ , 试给出该分子的非谐性常数 χ 和 A-B 键的力常数 k (用 $\tilde{\nu}_1$ 和 δ 表示)。

五、计算及证明（共 30 分）

1、（15 分）

试求金刚石的结构因子及其零点，并证明金刚石结构的允许衍射满足如下条件： hkl 全为奇数，或 hkl 全为偶数且 $h+k+l=4n$ （ n 为任意整数）。

2、（15 分）

金属 Ni(其相对原子质量为 58.71)为面心立方结构，其密度为 $8.88\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。试求：Ni 晶格参数；Ni(111)的面间距；若用 Cr $K\alpha$ 辐射 ($\lambda=2.291\text{\AA}$) 拍粉末图，列出可能的谱线的衍射指标。