

结构化学 (第二版)

习 题

第 1 章

1.1 计算 $\lambda=400\text{ nm}$ 的光子的能量和动量。

1.2 黄色 LED 灯发射波长为 585 nm 的黄光, 假设 50% 电能用于发光, 试计算功率为 1 W 的黄色 LED 灯每秒发射的光子数。

1.3 一只点亮的白炽灯的灯丝温度约 3000°C , 计算其辐射能量分布极大值的波长; 太阳表面温度约为 5500°C , 计算太阳光中能量分布极大值的波长。

1.4 分别用波长为 279 nm 和 245 nm 的光照射金属表面, 当光电流被降到 0 时, 电位值分别为 0.66 V 和 1.26 V 。试计算: (1) Planck 常数 h ; (2) 此金属的逸出功; (3) 能够从金属中激发出电子的最长辐射波长。

1.5 实验测得金属钾的光电效应数据如下, 从实验数据计算钾的电子逸出功和 Planck 常数 h 。

动能(10^{-19} J)	4.49	3.09	1.89	1.34	0.700	0.311
波长(nm)	250	300	350	400	450	500

1.6 (1) 处于基态的氢原子吸收一个光子跃迁到 $n=4$ 的激发态, 计算光子的波长; (2) 如处于该激发态的氢原子发射一个波长为 1876 nm 的光子, 计算此时氢原子能量和量子数 n ?

1.7 计算氢原子的发射光谱中可以观察到的光子的最高可能能量。

1.8 $\text{He}(1s^1 2p^1) \rightarrow \text{He}(1s^2)$ 跃迁发出的光的波长为 58.4 nm , 试计算此光子的能量 (以 eV 作单位)。若将这种光子照射到一个 Ar 原子上, 激发出来的电子的动能是多少 eV ? (已知: Ar 原子的第一电离能为 15.759 eV)。

1.9 1925 年, Davisson 和 Germer 在实验中发现当用电子束轰击金属镍单晶表面时, 散射电子强度随角度的变化出现了明显的极大和极小值。1926 年他们得知 de Broglie 理论后, 重新精确地进行了这个实验, 证明电子具有波动性, 从实验求出的电子波长与 de Broglie 理论计算一致。已知当时实验时采用电子束的加速电压为 100 V , 试估算镍金属晶体点阵周期的长度的数量级 (提示: 要产生衍射, 电子的波长应与金属晶体点阵周期的长度在同一数量级)。

1.10 可见光波长为 $390 \sim 670\text{ nm}$, 受波长范围限制, 普通光学显微镜的极限分辨率是 200 nm 左右。电子显微镜采用电子束, 其分辨率远高于光学显微镜, 可以达到 0.2 nm 。当电子显微镜的加速电压为 100 kV 时, 试计算此时电子的 de Broglie 波长。

1.11 用质谱仪检测苯 (加速电压 1000 V , 电压不确定度为加速电压的 1%), 对苯分子的分子离子, 其位置不确定度为多少? 是否影响该离子的检测?

1.12 对于 Hg 原子, 其 $1s$ 电子的运动速度为 $0.58c$ (c 为光速), $\Delta v = 10000\text{ m s}^{-1}$, 考虑相对论效应, 计算电子的位置不确定度 Δx 。

1.13 一维势箱中运动的粒子, 处于 $\psi_2(x) = \sqrt{2/l} \sin(2\pi x/l)$ 的状态, 计算:

- (1) 粒子在 $0 \leq x \leq l/4$ 区间中出现的概率;
- (2) 粒子在 $0.49l \leq x \leq 0.50l$ 区间中出现的概率;
- (3) 粒子在 $x = l/4$ 处出现的概率密度;
- (4) 粒子在 $x = l/4$ 处出现的概率。

1.14 如粒子处于 $\psi_1(x) = \sqrt{2/l} \sin(\pi x/l)$ 状态, 粒子出现在 $0.49l \leq x \leq 0.50l$ 区间中出现的概率为多少, 与上题结果比较, 有什么不同?

1.15 处于一维势箱中的粒子, 在箱的左边 $1/4$ 范围内找到粒子的概率是多少? 当量子数 n 为何取值时, 这个概率有最大值? 当 $n \rightarrow \infty$ 时, 这个概率的极限是多少, 这个结果能说明什么。

1.16 一维势箱 $n=1$ 和 $n=2$ 时, 粒子出现在 $0.25l < x < 0.75l$ 的概率分别为多少?

1.17 有一微观粒子在箱长为 l 的一维势箱中运动，试问：能量小于 $2h^2/(ml^2)$ 的状态共有几个？这些状态的能量分别是多少？

1.18 一电子在 $l = 0.2 \text{ nm}$ 的一维势箱中运动。根据玻尔频率规则 $h\nu = E_{n_2} - E_{n_1}$ ，求：

- (1) 当电子从能级 E_{n+1} 跃迁到能级 E_n 时辐射光的波长 λ ；
- (2) 计算此光的波数 $\tilde{\nu}$ （即波长的倒数 $1/\lambda$ ，单位： cm^{-1} ）。

1.19 有一个电子在 $l_x = 2l$, $l_y = l$ 的二维势箱中运动。（1）写出能级公式，并画出能级图（以 $h^2/32ml^2$ 为单位，包括能量最低的 6 个能级）；（2）写出波函数一般表达式。

1.20 边长为 l 的立方势箱中的粒子，其能量为 $E = 14h^2/8ml^2$ ，在此能量状态下，量子数 n_x, n_y 和 n_z 可能取那些值？

1.21 三维方箱，以 $h^2/8ml^2$ 为单位，计算（用计算机）量子数从 1 到 10 的所有能级，尝试找到其中的偶然简并（非对称简并）。

1.22 三维方箱中粒子所处状态为 $\psi = \sin(\pi x/l)\sin(2\pi y/l)\sin(\pi z/l)$ ，请写出粒子出现概率密度最大点的坐标；不考虑边界， ψ 存在有几个节面？在什么位置？

1.23 证明：一维势箱中的粒子，当能量分别为 E_m 和 E_n 时，相应的状态函数 ψ_m 和 ψ_n 满足下列关系式：

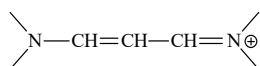
$$\int_0^l \psi_m \psi_n dx = \begin{cases} 0 & m \neq n \\ 1 & m = n \end{cases}$$

1.24 质量为 m 的微观粒子在箱长为 l 的一维箱中运动，

- (1) 求粒子的零点能是多少 $h^2/8ml^2$ ？
- (2) 求基态时粒子出现概率密度最大处的坐标？在该处粒子出现的概率密度是多少？
- (3) 在箱的两端（ $x=0$ 和 $x=l$ ）处，粒子在单位区间内出现的概率是多少？

1.25 网球质量 57g，在长度为 20m 的场地中运动（可以看成一维势箱），当其速度为 150 kmh^{-1} 时，计算其动能 E 和该能量相应的量子数 n ，根据节点数计算波长，并与 de Broglie 波长比较。

1.26 设将直链共轭多烯烃分子中的共轭 π 键中的电子看成是运动于一维势箱中的粒子，并按每个能级最多只能容纳两个电子的 Pauli 原理将 π 电子由低到高填入到各个能级，对于 N-(3-(二甲基氨基)烯丙基)亚甲基)-N-甲基甲胺阳离子（下图），取一维势箱长 $l = 0.80 \text{ nm}$ ，试计算 π 电子由共轭多烯烃分子的最高填充能级跃迁到最低空能级所吸收光的波长 λ （实验测定值为 309 nm）。



1.27 番茄红素有 11 个共轭双键，将其共轭 π 电子看成是在 2.64 nm 的一维势箱中运动，计算其吸收光的波长 λ 。

1.28 链型共轭分子 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 在长波方向 460 nm 处出现第一个强吸收峰，按一维势箱模型估算分子共轭链的长度以及共轭链中 C—C 平均键长。

1.29 作为近似，苯分子的 π 电子可以看作是在边长为 0.28 nm 的二维方势箱中运动，计算苯分子中从基态跃迁到第一激发态时（即一个 π 电子从最高占有能级跃迁至最低空能级）所吸收光的波长。

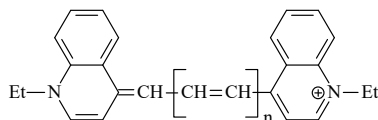
1.30 蒽分子中的 π 电子可以看成是在长为 a ，宽为 b 的二维势箱中运动，已知蒽电子吸收光谱的波长 $\lambda_{\text{max}} = 357 \text{ nm}$ ，设 $a = 3b$ ，计算势箱宽 b 。

1.31 直链多烯中的 π 电子可以近似看成是在一维势箱中运动，将直链多烯中 C=C 和 C-C 键长均视为 d ， $2k$ 个 C 原子形成的直链多烯，其一维势箱的长度 $l = (2k + 1)d$ ，分别计算 1,3-丁二烯、1,3,5-己三烯、1,3,5,7-辛四烯最低空轨道和最高占据轨道的能级差，并按升序排出三种物质电子吸收光谱波长 λ_{max} 的顺序；实验表明，由该模型直接计算的 λ_{max} 误差太大，需要在 ΔE 上增加以下修正： $\Delta E' = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}} + 3.25 \times 10^{-19} (1 - 1/2k) \text{ J}$ ，已知 1,3,5-己三烯的 $\lambda_{\text{max}} = 268 \text{ nm}$ ，请计算其平均键长 d 。

1.32 如果将苯分子中的 π 电子近似看作是在长和宽均为 240 pm ，高为 120 pm 的三维势箱中运动的粒子，试求苯电子吸收光谱波长 λ_{max} 。

1.33 聚甲炔染料（下图）中，共轭 $2n + 10$ 个共轭 π 电子可以看成是在长度 $l = (2n + 10)d$ 的一维势箱中运动，

已知 $n = 0, 1, 2, 3$ 时染料电子吸收光谱波长 λ_{\max} 分别为 575nm, 715nm, 818nm 和 925 nm, 试计算共轭 C—C 键长 d 。



1.34 一个质量为 m 的粒子, 被局限在 $-l/2 < x < l/2$ 的直线段上运动, 求其能级和波函数 (要求写出求解过程)。

1.35 下列函数那些是品优的, 那些不是品优的, 说明理由

- (1) $\psi = x^2$ (2) $\psi = e^{-x}$ (3) $\psi = e^{-|x|}$
 (4) $\psi = \cos x$ (5) $\psi = \sin|x|$ (6) $\psi = e^{-x^2}$

1.36 能否将 e^{ax} 型波函数选为自由粒子的波函数? 函数 $x/|x|$ 是否可以? 将一个粒子限制在一个园环上运动, 设波函数为 $e^{im\phi}$, 试问 m 的取值必须加上什么限制?

1.37 将下列函数归一化:

- (1) 一个函数在 $x = 0$ 到 $x = l$ 的范围内等于常数 a
 (2) 同样的范围内的函数 $\sin(kx)$
 (3) 在一个圆周上的函数 $e^{im\phi}$
 (4) 在整个三维空间的函数 e^{-r/a_0} (球坐标下 $\int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \psi^* \psi r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi = 1$)

1.38 某高斯函数形式为 $\psi(x) = e^{-ax^2}$, a 为大于零的实数, 将该函数归一化 ($\int_{-\infty}^\infty e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi}$)。

1.39 下列算符那些是线性算符

- (1) $\hat{A}u = \lambda u$ λ 为常数 (2) $\hat{B}u = u^*$ (3) $\hat{C}u = u^2$ (4) $\hat{D}u = du/dx$ (5) $\hat{E}u = 1/u$

1.40 下面那些函数是算符 d/dx 的本征函数, 那些是 d^2/dx^2 的本征函数, 并求出相应的本征值

- (1) e^{ax} (2) ax^2 (3) $\sin ax$ (4) $\sin ax + \cos ax$ (5) e^{ax^2} (6) $\ln ax$

1.41 验证 $e^{-x^2/2}$ 和 $xe^{-x^2/2}$ 是否是算符 $\hat{A} = -d^2/dx^2 + x^2$ 的本征函数

1.42 $\hat{H}\Psi = E\Psi$, 如将描述微观粒子状态的波函数 Ψ , 替换为 $C\Psi$, C 为非零的常数, 试证明:

- (1) $C\Psi$ 仍然满足定态 Schrödinger 方程;
 (2) 在进行力学量 A 测量时, $C\Psi$ 与 Ψ 具有相同的期望值。

1.43 粒子处于以下状态, 求坐标 x 的期望值 $\langle x \rangle$ 。

- (1) $\psi = x$ ($0 \leq x \leq 1$); (2) $\psi = \sin 2x$ ($0 \leq x \leq \pi$); (3) $\psi = (\sin x)^{3/2}$ ($0 \leq x \leq 2\pi$)

1.44 箱长为 l 的一维势箱中运动的粒子 (质量为 m) 处在某一任意能级 E_n 中, 问:

- (1) 粒子的坐标 x 有无确定值? 若有, 其值多少? 若无, 则求其期望值;
 (2) 粒子的动量 p_x 有无确定值? 若有, 其值多少? 若无, 则求其期望值;
 (3) 粒子的动量平方 p_x^2 有无确定值? 若有, 其值多少? 若无, 求其期望值;
 (4) 粒子的动能有无确定值? 若有, 其值是多少? 若无, 则求其期望值。

1.45 以下两个函数所表征的状态是不是一维势箱中粒子可能的状态? 若是, 其能量有无确定值? 若有, 其值是多少? 若无, 其期望值是多少?

- (1) $\psi(x) = 2\sqrt{2/l} \sin(\pi x/l) - 3\sqrt{2/l} \sin(2\pi x/l)$
 (2) $\psi(x) = 2\sin(2\pi x/l) - 3\sin(3\pi x/l)$

1.46 一维势箱中粒子所处状态为 $\psi(x) = \sin(\pi x/l) \cos^2(\pi x/l)$, 请问该粒子能量是否具有确定值? 如有确定值, 其值为多少? 如无确定值, 求其期望值。

1.47 波函数 $\psi = 2\sin(\pi x/l) - 3\sin(2\pi x/l)$ 是否为一维势箱的可能状态, 如果是, 其能量有无确定值, 如有, 其确定值为多少, 如没有, 求其期望值。

1.48 一维箱中某粒子处于状态 $\psi(x) = x(l-x)$, 请问该状态是否是 \hat{H} 的本征状态, 如是, 求其本征值, 如不是, 求能量的期望值。

1.49 求处于一维势箱 $\psi = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{n\pi x}{l}$ 状态粒子的动量大小（即其绝对值 $|p|$ ）。

1.50 请问三维方箱中粒子的波函数 $\psi = \sin(n_x \pi x/l) \sin(n_y \pi y/l) \sin(n_z \pi z/l)$ 是下面哪些算符的本征函数？

- (1) \hat{H} (2) \hat{p}_x^2 (3) \hat{p}_x (4) \hat{x}

1.51 欲用 $\psi_1 = N_1(a^2 - x^2)$ 和 $\psi_2 = N_2 x(a^2 - x^2)$ 描述在 $-a < x < a$ 的直线段上运动的粒子的运动状态，请验证这两个波函数是否为品优函数，计算归一化常数 N_1 和 N_2 ，证明两个函数相互正交。

1.52 三维方箱中的粒子处于 ψ_{111} 状态，

- (1) 求 $\langle x \rangle$ 、 $\langle y \rangle$ 和 $\langle z \rangle$
(2) 求 $\langle x^2 \rangle$ 、 $\langle y^2 \rangle$ 和 $\langle z^2 \rangle$
(3) 求 $\langle p_x^2 \rangle$ 、 $\langle p_y^2 \rangle$ 和 $\langle p_z^2 \rangle$

1.53 一维势箱中的粒子，求下面的积分，并试分析何种情况积分为零。

- (1) $\int_0^l \psi_1 x \psi_2 d\tau$; (2) $\int_0^l \psi_1 \hat{p}_x \psi_2 d\tau$; (3) $\int_0^l \psi_1 \hat{H} \psi_2 d\tau$ (4) $\int_0^l \psi_1 x^2 \psi_2 d\tau$ (5) $\int_0^l \psi_1 \hat{p}_x^2 \psi_2 d\tau$

1.54 一维自由粒子的波函数为 $\psi_1(x) = c_1 e^{ikx}$ ， $\psi_2(x) = c_2 e^{-ikx}$ ， $k = (2mE)^{1/2} \hbar^{-1}$ ，请问粒子处在这两个状态时能量 E 和动量 p_x 是否具有确定值，如有确定值，其值为多少？如无确定值，求其期望值。

1.55 在 $0 \leq \phi \leq 2\pi$ 区域内考察函数 $e^{im\phi}$ ，证明 m 取不同整数值的函数是正交的。

1.56 若将苯中 6 个 π 电子近似看作是在半径为 r 的园环上运动的粒子（即园周势箱中的粒子）。（1）试求 π 电子的能级和波函数；（2）已知苯的吸收光谱中波长最长的吸收带的波长为 200 nm，求苯环的半径和苯分子 C-C 键的平均键长。（提示：参考氢原子 Φ 方程求解过程，采用周期性边界条件进行求解）

1.57 一维箱中某粒子处于状态 $\Phi(x) = x(l-x)$ 。当测量粒子的能量时，得到的测量值是什么，每个测量值出现的概率又是多少？（提示：粒子状态函数 $\Phi(x)$ 可写成 \hat{H} 本征函数的线性组合形式 $\Phi(x) = \sum c_i \psi_i(x)$ ，组合系数 $c_i = \int_0^l \psi_i(x) \Phi(x) dx$ ）

第 2 章

2.1 写出固定核近似下 He^+ 和 Li^+ 的 Schrödinger 方程。

2.2 若 $\psi = Ae^{Br}$ 是 H 原子 Schrödinger 方程的一个解，这是一个球对称的波函数（只含变量 r ，不含变量 θ 和 ϕ ）。以此波函数作为未知函数代入 H 原子 Schrödinger 方程

- (1) 定出常数 B 和该状态下相应的能量 E ；
(2) 定出归一化常数 A ；
(3) 写出 B 与波尔半径 a_0 之间的关系式；
(4) 若用 Rydberg 常数 ($R = 13.6\text{eV}$) 作能量单位，该状态下的能量 E 是多少？

2.3 (1) H 原子基态能量为 -13.6eV ，据此计算 He^+ 离子基态的能量；

(2) 若 He 原子基态能量为 -78.61eV ，据此计算 H 离子基态的能量（假定 He 原子和 H 离子中有相同的屏蔽常数）；

2.4 求氢原子处于 $\psi(1s) = (\pi a_0^3)^{-1/2} \exp(-r/a_0)$ 状态时，电子与核距离的平均值 $\langle r \rangle$ 。

(积分公式： $\int_0^\infty x^n e^{-ax} dx = n!/a^{n+1}$ $n \geq 0, a > 0$)

2.5 计算半径为什么值时，氢原子基态电子的概率密度降到其最大值的 50%？

2.6 氢原子基态电子，计算内部电子出现概率为 95% 时的球面半径。

2.7 氢原子 2s 轨道中的电子，分别计算内部概率为 90% 和 95% 时的球面半径。

2.8 对氢原子基态，计算电子出现在距核 0 到 2.00Å 间的概率。

2.9 计算在 $r = 0.9a_0 \sim 1.1a_0$ 之间，氢原子 1s 电子出现的概率是多少？计算 $r = 0.7a_0 \sim 0.9a_0$ 和 $r = 1.1a_0 \sim 1.3a_0$ 之间，氢原子 1s 电子出现的概率。

2.10 计算 $2p_x$ 轨道上的电子，哪一点电子出现的概率密度最大。

2.11 计算 He^+ 离子 3s 轨道的径向节面位置

2.12 计算类氢离子（核电荷 Z ）2s 和 2p 轨道中电子与核距离的期望值 $\langle r \rangle$ 。

2.13 对于类氢的 2s 轨道, 其 $Z = 1.776$, 计算电子半径的期望值 $\langle r \rangle$, 如 $Z = 2.686$, 计算 $\langle r \rangle$ 并与上一个值比较。

2.14 计算类氢原子基态径向分布极大点的位置。

2.15 计算氢原子在基态 $\psi(2s)$ 时位能的平均值 $\langle V \rangle$, 并根据氢原子的基态能量为 $E = -e^2/(4\pi\epsilon_0^2 a_0)$, 验证维里定理 (Virial theorem) 的基本公式: $\langle T \rangle = -\langle V \rangle/2$

2.16 假定 $\psi = \psi_s(r)$, 证明 $\nabla^2 \psi = \frac{d^2 \psi_s}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\psi_s}{dr}$

2.17 验证氢原子 1s 轨道和 2s 轨道波函数相互正交。

2.18 若用 p_{+1} 和 p_{-1} 依次分别代表两个复球谐函数 $Y_{1,1}(\theta, \phi)$ 和 $Y_{1,-1}(\theta, \phi)$, 用 p_x 和 p_y 依次分别代表两个实的球谐函数 $Y_{1,1}^{\cos}(\theta, \phi)$ 和 $Y_{1,1}^{\sin}(\theta, \phi)$, 利用 Euler 公式:

(1) 用 p_{+1} 和 p_{-1} 的线性组合来表示 p_x ;

(2) 用 p_{+1} 和 p_{-1} 的线性组合来表示 p_y ;

(3) 用 p_x 和 p_y 的线性组合来表示 p_{+1} ;

(4) 用 p_x 和 p_y 的线性组合来表示 p_{-1} 。

2.19 证明 2p 轨道半充满或全充满时电子云分布是球对称的(提示: 对于半充满的情况, 就是要证明: $\psi^2(2p_x) + \psi^2(2p_y) + \psi^2(2p_z)$ 仅为径向变量 r 的函数)。

2.20 主量子数 $n=3$ 时, 氢原子各原子轨道含有多少个节面?

2.21 验证氢原子 $2p_x$ 和 $2p_y$ 轨道是否为角动量 z 分量算符 \hat{M}_z 的本征函数, 能否通过线性组合这两个轨道得到 \hat{M}_z 的本征函数?

2.22 类氢离子的一个 sp^3 杂化轨道的波函数为 $\psi_{sp^3} = \frac{1}{2}\psi_s + \frac{\sqrt{3}}{2}\psi_{p_x}$ 求这个状态的角动量的平方平均值 $\langle M^2 \rangle$ 和角动量的大小(即角动量的均方根值 $\langle M^2 \rangle^{1/2}$)

2.23 氢原子中, 函数 $\psi = C_1\psi_{210} + C_2\psi_{311} + C_3\psi_{31\bar{1}}$ (其中 $\psi, \psi_{210}, \psi_{311}, \psi_{31\bar{1}}$ 都已归一化) 所描述的状态中,

(1) 其能量平均值是多少 $R(R=13.6\text{eV})$?

(2) 能量为 $-R/4$ 出现的概率是多少?

(3) 角动量的均方根值是多少 \hbar ?

(4) 角动量值为 $\sqrt{2}\hbar$ 出现的概率是多少?

(5) 角动量 z 分量的平均值是多少 \hbar ?

(6) 角动量 z 分量的值为 $2\hbar$ 出现的概率是多少?

2.24 已知 $\Psi = \psi_{1s} + \psi_{2s} + \psi_{2p_z}$ 为氢原子一个可能的状态, 试计算:

(1) 将 Ψ 归一化

(2) Ψ 能量有无确定值, 若有其值为多少, 若无, 求其平均值; 能量为 -13.6eV 状态出现的概率为多少?

(3) Ψ 角动量大小有无确定值, 若有其值为多少, 若无, 求其均方根值; 角动量大小为 0 的概率为多少?

(4) Ψ 角动量 z 分量有无确定值, 若有其值为多少, 若无, 求其平均值; 角动量 z 分量的值不为 0 的概率为多少?

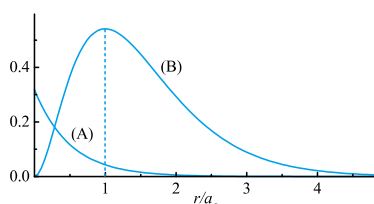
2.25 请回答下列问题:

(1) 比较 Li^{2+} 离子 2s 态和 2p 态能量的高低:

(2) 已知 Li^{2+} 离子 1s 态的波函数为 $\psi_{1s} = \sqrt{Z^3/\pi a_0^3} \exp(-Zr/a_0)$ 求 Li^{2+} 离子 1s 电子的最可几半径(即径向分布函数最大值离核的距离)

(3) 写出 1s 电子概率密度最大处离核的距离。

2.26 下图中: 曲线 A 表示 ψ^2_{1s} 的最大值是在原子核上; 曲线 B 表示 $D_{1s}(r) = 4\pi r^2 \psi^2_{1s}$ 的最大值是在 a_0/Z 处, 二者是否矛盾? 为什么?



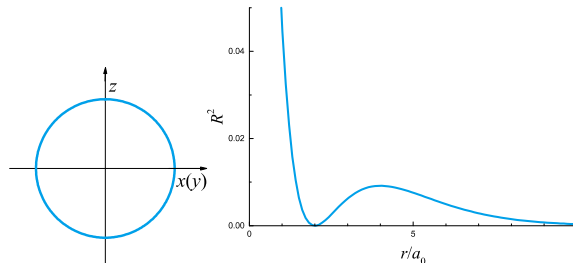
2.27 已知氢原子中电子的状态为 ψ_{210} , 写出该状态下的

(1) 能量;

- (2)角动量的大小(即角动量矢量的长度);
- (3)角动量矢量在 z 轴方向(即磁场方向)上的投影分量;
- (4)根据其径向分布函数的极大值数和节点数, 粗略地画出其径向分布图;
- (5)粗略地画出其波函数的角度分布图
- (6)粗略地画出该状态的电子云图(即电子云空间分布图)。

2.28 已知氢原子某状态的角度分布图和径向密度函数 $R^2 \sim r$ 图如下图所示,

- (1)画出该状态的电子云图;
- (2)指出该状态对应的量子数 n, l, m 值;
- (3)计算该状态下原子的能量、角动量、角动量 z 分量。



2.29 某原子的一个单电子空间波函数(不考虑自旋)为: $\psi = R(r)Y(\theta, \phi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi)$, 其中 $R(r)$, $\Theta(\theta)$ 和 $\Phi(\phi)$ 都已归一化, 下列式子哪些成立?

- A. $\int_0^\infty |\psi|^2 dr = 1$ B. $\int_0^\infty R^2(r)dr = 1$ C. $\int_0^\infty R^2(r)r^2 dr = 1$
- D. $\int_0^\pi \int_0^{2\pi} |Y|^2 d\theta d\phi = 1$ E. $\int_0^\pi |\Theta|^2 \sin \theta d\theta = 1$

2.30 氢原子波函数分别为: A. $\psi_{2p_{+1}} + \psi_{2p_{-1}}$ B. $\psi_{2p_{+1}} + \psi_{3p_{+1}} + \psi_{4p_{+1}}$ C. $\psi_{2s} + \psi_{2p_z}$

- (1)其中哪些函数是氢原子哈密顿算符的本征函数?
- (2)哪些函数是氢原子角动量平方算符的本征函数?
- (3)哪些函数是氢原子角动量 z 分量算符的本征函数?

2.31 (1)写出 He 原子基态的完全波函数(即斯莱特行列式);

(2)计算 He 原子基态能量(屏蔽常数 $\sigma_{i,j}$ 值参见 2.33 题列表);

(3)从 He 原子基态完全波函数出发, 证明 He 原子基态的电子云是球对称的。

2.32 (1)写出 Li 原子基态完全波函数(即斯莱特行列式);

(2)计算 Li 原子基态能量(屏蔽常数 $\sigma_{i,j}$ 值参见 2.33 题列表)。

2.33 利用下面的屏蔽常数表计算 C 原子的第一电离能? 能否断言: C 原子的第一电离能一定等于 C 原子基态时最高占有轨道的轨道能? 为什么?

j 电子(屏蔽)	1s	2s	2p
i 电子(被屏蔽)			
1s	0.30	0.00	0.00
2s	0.85	0.30	0.25
2p	1.00	0.35	0.31

2.34 1956 年徐光宪和赵学庄将 Slater 法进行了改进, 得出了更精确的计算方法(徐光宪, 赵学庄, 化学学报, 22, 441(1956))。请根据此改进方法(具体屏蔽常数参见题 2.33)说明为什么中性 Li 原子的 $1s^2 2s^1$ 组态和 $1s^2 2p^1$ 组态的能级差别很大, 而 Li^{2+} 离子的 $2s^1$ 和 $2p^1$ 组态的能级则是简并的。

2.35 写出 He 激发态 $1s^1 2s^1$ 全部可能的全波函数。

2.36 C 原子基态全波函数有多少个? 写出其全部的全波函数。

2.37 写出 N 原子基态的全波函数。

2.38 写出下列电子组态的全部光谱项

(1) p^3 (2) $s^1 p^1 p^1$ (3) $s^1 p^2$ (4) $p^2 d^1$ (5) $p^2 d^2$

2.39 计算下列情况下原子的微观状态数

(1)在原子的一个光谱支项 3D_2 中

(2)在原子的一个光谱项 3D 中

(3)在原子的一个光谱项 4S 中

(4)在原子的一个组态 d^2 中

(5)在原子的一个组态 $p^2 d^2$ 中

(6)在原子的一个组态 $s^1p^2d^2$ 中

2.40 当原子处在 3D_2 所表征的状态时, 测量以下各力学量, 其值各是多少(用 \hbar 作单位)?

- (1)原子的总轨道角动量大小 $|L|$;
- (2)原子的总自旋角动量大小 $|S|$;
- (3)原子的总角动量大小 $|J|$;
- (4)原子的总角动量在磁场方向的投影分量 J_z ;
- (5)在外磁场中, 此光谱支项分裂为几个 Zeeman 能级。

2.41 写出下列电子组态的全部光谱项和光谱支项:

(1)氦原子基态; (2)铝原子基态; (3) p^2 ; (4) d^2 ; (5) s^1p^1 (6) p^1p^1

2.42 基态自由钇的基态项为 $^2D_{3/2}$, 试判断它是哪一个电子排布:

- (1) $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^64d^15s^2$
- (2) $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^64d^25s^1$

2.43 某一基态原子的某一亚层正好半充满(亚层的角量子数为 l , 取 $0, 1, 2, 3, \dots$ 数值之一), 而其它亚层均已填满或没有电子。指出该原子中最大的未成对电子数, 并写出该原子的基谱支项。

2.44 写出下列原子的基支项(又称光谱基项, 即能量最低的光谱支项):

(1)C; (2)O; (3)As; (4)Mn; (5)Ti; (6)Ni; (7)V; (8)Co; (9)Fe

2.45 Na 原子光谱的钠 D 线是由 Na 原子中的电子从 $3p$ 到 $3s$ 的跃迁产生的。在无外磁场的情况下, 该 D 线分裂为几条谱线? 这些谱线是由哪些跃迁产生的? 请画图表示。

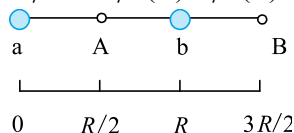
2.46 Fe^{2+} 与 Cr 核外电子数相同, 分别给出其基态电子组态, 给出光谱基项; Fe^{3+} 与 V 核外电子数相同, 分别给出其基态电子组态, 给出光谱基项。

第 3 章

3.1 证明变分原理。

3.2 证明当 H_2^+ 离子的基态和 $H+H^+$ (未成键)体系的核间距相同时, 在二核中点处 H_2^+ 离子的电子云密度大于 $H+H^+$ 体系的电子云密度。

3.3 下图中: a 核和 b 核为 H_2^+ 的两个质子核, A 点位于 a, b 二核连线的中点, B 点在 a, b 连线的延长线上, 离 a 核距离为 $3R/2$, 试证明: H_2^+ 离子处在成键态 ϕ_1 时: $\phi_1^2(A) > \phi_1^2(B)$ 。



3.4 求证 H_2^+ 离子的成键态波函数 ϕ_1 与其反键态波函数 ϕ_2 互相正交。

3.5 指出单电子键、双电子键和三电子键键能(用 $|\beta|$ 作键能单位)和键级的数值。

3.6 写出下列双原子分子的分子轨道表示, 并说明成键情况、键级和分子磁性:

$H_2^+, H_2, Li_2, Be_2, He_2^+, B_2, C_2, N_2, O_2, F_2, Cl_2$

3.7 写出下列双原子分子的分子轨道表示, 并说明成键情况、键级和分子磁性:

OF, NO, CO, CN, HF

3.8 写出下列分子的分子轨道表示, 并比较其键级和键长:

(1) O_2, O_2^+, O_2^-

(2) OF, OF^+, OF^-

3.9 写出下列体系的 Schrödinger 方程(使用原子单位):

(1) He^+ 离子; (2)He 原子; (3) H_2^+ 离子; (4) H_2 分子; (5) He_2^+ 离子。

3.10 下列 AB 型分子: $C_2, N_2, O_2, F_2, NO, CO, CN$ 中,

(1)哪几个分子在得电子变为 AB^- 型负离子后比原来中性分子键能大?

(2)哪几个分子在失电子变为 AB^+ 型正离子后比原来中性分子键能大?

3.11 OH 分子是 1984 年在星际空间被发现的, 按分子轨道理论:

(1)已知 O 原子 $2p$ 轨道与 H 原子 $1s$ 轨道能量相近, 写出 OH 分子的分子轨道表示;

(2)已知 OH 分子第一电离能为 $13.2eV$, HF 分子第一电离能为 $16.05eV$, 二者差值几乎和 O 原子与 F 原子第一电离能(分别为 $15.8eV$ 和 $18.6eV$)差值相同, 为什么?

(提示: OH 分子和 HF 分子中, 最高占有轨道实际上并未参与成键。称为非键原子轨道, 在形成 OH 分子的过程中, 其能量变化极微)

3.12 以 z 轴为键轴, 下列原子轨道之间(假定各轨道之间能量相近)能否组成有效分子轨道? 若能, 则写上生成

什么类型的分子轨道(σ , π , δ), 若不能则填上“否”

p_x-d_{xy}	p_y-d_{yz}	$d_{x^2-y^2}-d_{x^2-y^2}$	$d_{z^2}-d_{z^2}$	p_x-p_x

3.13 两个原子的 $n=3$ 壳层各九个原子轨道能量相近, 当两原子沿 z 轴靠近时共有 14 对轨道对符合对称性匹配原则。请写出这 14 对轨道对, 并标明键型(σ , π , δ)

3.14 $\psi_1(A)$ 和 $\psi_2(B)$ 分别为 A、B 两原子上的两个原子轨道, 能量相近且对称性匹配, 相应的轨道能分别为 E_1 和 E_2 , 且 $E_1 < E_2$ 。经变分处理得到双原子分子的两个分子轨道及相应的轨道能如下:

$$\phi_1 = a_1 \psi_1(A) + a_2 \psi_2(B) \quad E_I$$

$$\phi_{II} = b_1 \psi_1(A) - b_2 \psi_2(B) \quad E_{II}$$

以上分子轨道 ϕ_1 和 ϕ_2 的组合系数 a_1 和 a_2 , b_1 和 b_2 都是大于零的实数。

(1)请比较这四个能值 E_1 、 E_2 、 E_I 和 E_{II} 的高低;

(2) ϕ_1 分子轨道中含中 $\psi_1(A)$ 原子轨道的成份分数是多少?

(3) ϕ_{II} 分子轨道中含中 $\psi_1(A)$ 原子轨道的成份分数是多少?

(4) ϕ_1 和 ϕ_{II} 两个分子轨道中的哪一个含 $\psi_1(A)$ 原子轨道的成份多一些? 哪一个含 $\psi_2(B)$ 原子轨道的成份多一些?

(5)若 $\psi_1(A)$ 和 $\psi_2(B)$ 分别都只提供一个电子参与成键, 生成的这个化学键的电子云会偏向哪一个原子?

3.15 某原子的四个等性 sp^3 杂化轨道(ψ_1, ψ_2, ψ_3 和 ψ_4)中, ψ_1 与 x 轴重合, ψ_2 与 y 轴夹成锐角, ψ_3 与 z 轴夹成锐角, 试用原子轨道的线性组合来表示这四个 sp^3 杂化轨道。

3.16 有一个未归一化的 sp^n 杂化轨道 $\psi = \psi_s + \sqrt{3}\psi_p$, 求此杂化轨道的(1)s 成份百分数; (2)成键能力; (3) n 为几?

3.17 若把烃类中 C-H 之间的 σ 单键看作是定域的, 当以 z 轴为键轴时, C 原子 $2s$ 和 $2p_z$ 轨道与 H 原子 $1s$ 轨道之间的重叠积分分别为 $\int \psi_{2s}(C)\psi_{1s}(H)d\tau = 0.57$, $\int \psi_{2p_z}(C)\psi_{1s}(H)d\tau = 0.46$ 。按杂化轨道理论, C 原子的 s 轨道与 p 轨道是先进行杂化, 生成 sp^n 型的杂化轨道, 再与 H 原子 $1s$ 轨道生成定域性的 C-H σ 单键。设 C 原子的 sp 、 sp^2 和 sp^3 杂化轨道中都有一个指向 z 轴, 分别为: $\psi_z(sp)$ 、 $\psi_z(sp^2)$ 和 $\psi_z(sp^3)$, 分别求乙炔、乙烯、乙烷分子中 C 原子的杂化轨道与 H 原子 $1s$ 轨道之间的重叠积分: (1) $\int \psi_z(sp)\psi_{1s}(H)d\tau$, (2) $\int \psi_z(sp^2)\psi_{1s}(H)d\tau$, (3) $\int \psi_z(sp^3)\psi_{1s}(H)d\tau$ 。

3.18 (1)写出 H_2 分子基态的 Slater 行列式;

(2)写出 He_2^+ 离子基态的 Slater 行列式;

3.19 分别画出 N_2 , O_2 , CO 分子的能级图。

3.20 (1)在对 H_2^+ 离子进行变分处理时得到三个积分, 请写出三个积分的名称、表示式和近似的物理含义;

(2)三个积分中有两个涉及体系的哈密顿算符, 请分别写出对 H_2^+ 离子和 H_2 分子进行变分处理时所涉及的哈密顿算符。

3.21 针对 H_2^+ 离子变分处理的结果做以下工作:

(1)写出成键分子轨道和反键分子轨道的表示式;

(2)写出成键分子轨道能 E_I 和反键分子轨道能 E_{II} 的表示式;

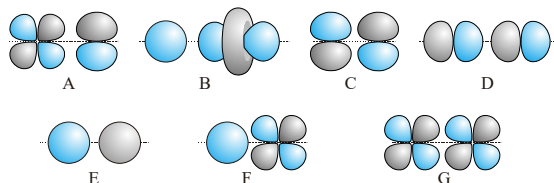
(3)画出成键分子轨道能 E_I 和反键分子轨道能 E_{II} 随 H_2^+ 离子核间距变化的曲线, 并在图上标出键能和键长。

3.22 若 AB 型分子的 A 原子和 B 原子上参与成键的原子轨道的库仑积分分别为 H_{aa} 和 H_{bb} , 且 $H_{aa} > H_{bb}$, 键积分为 H_{ab} , 若忽略重叠积分 S_{ab} (即 $S_{ab} = 0$), 试证明成键 MO 的能级 E_I 和反键 MO 的能级 E_{II} 分别为:

$$E_I = H_{bb} + \frac{H_{ab}^2}{H_{bb} - H_{aa}} \quad E_{II} = H_{aa} + \frac{H_{ab}^2}{H_{aa} - H_{bb}}$$

3.23 分别和 O_2 、 O_2^+ 、 O_2^- 是等电子体, 分子轨道的能级序相类似, 写出 NF 、 NF^+ 、 NF^- 分子的基态电子组态, 指出成键情况、键级、分子的磁性。

3.24 请写出下面图中原子轨道是形成 σ 、 π , 还是对称性不匹配?



3.25 用原子单位制写出固定核近似下列分子 (离子) 的 Schrödinger 方程



3.26 说明为什么 N_2 的解离能比 N_2^+ 高而 O_2 比 O_2^+ 低。

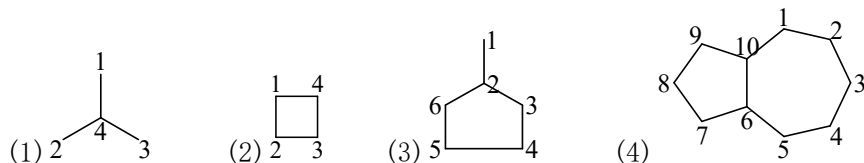
第4章

4.1 下列分子有无大 π 键? 若有, 则写出大 π 键类型 π_n^m (其中 n 为 $2p_z$ 轨道数, m 为 $2p_z$ 电子数):

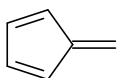
- (1) $\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$; (2) $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$; (3) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$; (4) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$; (5) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$; (6) $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$;
 (7) CH_3CONH_2 ; (8) $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$; (9) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}=\text{CH}_2$; (10) $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$;
 (11) $\text{CH}_3\text{COCH}=\text{CH}_2$; (12) HgCl_2 ; (13) BeCl_2 ; (14) CS_2 ; (15) HCN ;
 (16) NO_2^+ ; (17) NO_2^- ; (18) NO_3^- ; (19) CO_3^{2-} ; (20) BCl_3 ; (21) SO_2 ;

4.2 试比较 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$, $\text{CH}_2=\text{CHCl}$, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$ 氯化物中氯的活泼性, 并说明理由。

4.3 用 β 积分作能量单位[令 $x=(\alpha-E)/\beta$]写出下列分子骨架的久期行列式:



4.4 用 α 积分和 β 积分作休克尔参数, 写出下列分子的久期行列式:



- (1) 辛四烯, (2) 苯乙烯, (3) 富烯

4.5 根据下列 Hückel 久期行列式, 画出相应的共轭体系的分子骨架:

$$(1) \begin{vmatrix} x & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & x & 0 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & x & 1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 1 & x & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & 0 & x & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & x \end{vmatrix} = 0 \quad (2) \begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & x & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & x & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

$$(3) \begin{vmatrix} x & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & x & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & x & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & x & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 1 & 0 & x & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & x \end{vmatrix} = 0 \quad (4) \begin{vmatrix} x & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

4.6 利用休克尔分子轨道法求烯丙基正离子($\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2^+$)的: (1) π 分子轨道能级; (2) π 分子轨道波函数; (3) 离域能; (4) 画出分子图(标出电荷密度、键级、自由价)。

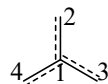
4.7 试用链烯的能级公式计算烯丙基($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\cdot$)的 π 分子轨道能级(以 α 和 β 表示), 分别求烯丙基, 烯丙基阳离子($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2^+$), 烯丙基阴离子($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2^-$)的离域能。

4.8 用休克尔分子轨道法分别求出以下三角形分子(环烯丙基正离子、环烯丙基自由基、环烯丙基负离子)的 π 分子轨道能级、离域能、 π 分子轨道, 并画出环烯丙基正离子的分子图(标出电荷密度、键级、自由价)。



4.9 在 HMO 方法中, 可借助于苯分子 π 电子电荷分布的对称性, 简化久期行列式, 试借助此法求出苯分子各 π 分子轨道能级, 并求出苯分子的离域能。

4.10 在三次甲基甲基自由基(见右图)中, 中心碳原子与邻近三个次甲基组成平面型大 π 键, 试由此证明中心碳原子的最大成键度为 4.732。



4.11 讨论 CO_2 分子的成键情况; 设 C 原子 $2p_z$ 轨道的库仑积分为 α , O 原子 $2p_z$ 轨道的库仑积分为 $\alpha+\beta$, C 原子的 $2p_z$ 轨道与 O 原子的 $2p_z$ 轨道间的键积分仍假定为 β , 求 CO_2 分子的能级, 并画出能级图; 求 CO_2 分子的离域能。

4.12. 己三烯分子 π 分子轨道如下:

$$\phi_1 = 0.232\psi_1 + 0.418\psi_2 + 0.521\psi_3 + 0.521\psi_4 + 0.418\psi_5 + 0.232\psi_6$$

$$\phi_2 = 0.418\psi_1 + 0.521\psi_2 + 0.232\psi_3 - 0.232\psi_4 - 0.521\psi_5 - 0.418\psi_6$$

$$\phi_3 = 0.521\psi_1 + 0.232\psi_2 - 0.418\psi_3 - 0.418\psi_4 + 0.232\psi_5 + 0.521\psi_6$$

$$\phi_4 = 0.521\psi_1 - 0.232\psi_2 - 0.418\psi_3 + 0.418\psi_4 + 0.232\psi_5 - 0.521\psi_6$$

$$\phi_5 = 0.418\psi_1 - 0.521\psi_2 + 0.232\psi_3 + 0.232\psi_4 - 0.521\psi_5 + 0.418\psi_6$$

$$\phi_6 = 0.232\psi_1 - 0.418\psi_2 + 0.521\psi_3 - 0.521\psi_4 + 0.418\psi_5 - 0.232\psi_6$$

(1) 求算己三烯分子中各碳原子上的 π 电荷密度、各邻接的碳原子间的键级、各碳原子的成键度和自由价，并画出丁二烯的分子图；

(2) 求算己三烯分子处于第一激发态时各邻接的碳原子间的键级；

(3) 据此说明己三烯分子从基态变到第一激发态时各邻接的碳原子间的键长会有什么变化？

4.13 若 O 原子的库仑积分为 $\alpha_o = \alpha_c + \beta_{c-o}$ ，C 原子的库仑积分仍为 $\alpha_c = \alpha$ ，C 和 O 原子之间的键积分为 $\beta_{c-o} = \beta_{c-c} = \beta$ ，试用 HMO 近似求甲醛分子中的 π 键键能，并画出 π 电荷分布图。

4.14 由 HMO 方法求得烯丙基($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\cdot$)的离域能为 -0.828β ，试由此求算丙二烯双自由基($\cdot\text{CH}=\text{C}=\text{CH}\cdot$)的 π 体系总能量。

4.15 用前线轨道理论解释：

(1) Cl_2 和 H_2 的反应不是双分子反应；

(2) 在加热和光照条件下己三烯、辛四烯电环合反应的产物。

4.16 计算环丁二烯分子的 (1) π 分子轨道能级；(2) π 分子轨道波函数；(3) 离域能；(4) 画出分子图(标出电荷密度、键级、自由价)

4.17 亚甲基环丙烯 HMO 波函数如下：(注：未按能级排序)

$$\phi_1 = 0.302\psi_1 + 0.302\psi_2 - 0.749\psi_3 + 0.506\psi_4.$$

$$\phi_2 = 0.707\psi_1 - 0.707\psi_2$$

$$\phi_3 = 0.523\psi_1 + 0.523\psi_2 + 0.612\psi_3 + 0.282\psi_4$$

$$\phi_4 = 0.368\psi_1 + 0.368\psi_2 - 0.254\psi_3 - 0.815\psi_4$$



(1) 计算各 π 分子轨道的能级；(2) 计算该分子的离域能；(3) 计算电荷密度、键级和自由价，并画出分子图；(4) 指出该分子与亲电试剂发生反应的位置。

4.18 富烯的 HMO 波函数如下：(注：未按能级排序)

$$\phi_1 = 0.602\psi_3 + 0.372\psi_4 - 0.372\psi_5 - 0.602\psi_6$$

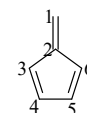
$$\phi_2 = 0.500\psi_1 + 0.500\psi_2 - 0.500\psi_4 - 0.500\psi_5$$

$$\phi_3 = 0.357\psi_1 - 0.664\psi_2 + 0.439\psi_3 - 0.153\psi_4 - 0.153\psi_5 + 0.439\psi_6$$

$$\phi_4 = 0.749\psi_1 - 0.190\psi_2 - 0.351\psi_3 + 0.280\psi_4 + 0.280\psi_5 - 0.351\psi_6$$

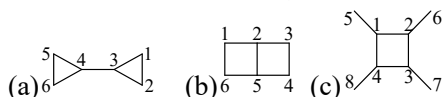
$$\phi_5 = 0.372\psi_3 - 0.602\psi_4 + 0.602\psi_5 - 0.372\psi_6$$

$$\phi_6 = 0.247\psi_1 + 0.523\psi_2 + 0.429\psi_3 + 0.385\psi_4 + 0.385\psi_5 + 0.429\psi_6$$

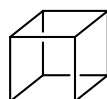


求：(1) 计算各能级能量；(2) 计算离域能；(3) 计算富烯的电荷密度、键级和自由价，并画出分子图；(4) 指出富烯与亲电试剂发生反应的位置。

4.19 用 HMO 方法计算下面分子的 (1) π 分子轨道能级；(2) π 分子轨道波函数；(3) 离域能；(4) 画出分子图(标出电荷密度、键级、自由价) (5) 分别指出该分子发生亲电、亲核和自由基反应的位置



4.20 南开大学赵斌教授和清华大学李隽教授于 2015 年在 *Nature Communications* 报道了一种具有很高的热稳定性和溶剂稳定性的含八核 Zn(I) 立方结构的簇合物，作者提出了“立方芳香性”的概念和 $6N+2$ 电子计数规则用于解释八核 Zn(I) 立方结构的特殊稳定性。试采用 HMO 近似计算该立方结构的能级和波函数，并计算其离域能。



第 6 章

6.1 请论证：具有 S_n 轴的分子

(1) 当 $n=4m$ 时， S_n 轴方向必存在 C_2 轴；

(2) 当 $n=4m+2$ 时，分子必存在对称中心 i ；

(3) 当 $n=2m+1$ 时，必存在与 S_n 轴同方向的 C_n 轴和垂直于 C_n 轴的镜面 σ_h 。(注：以上 m 为自然数：1,2,3,4,...)。

6.2 指出 C_n 、 C_{nv} 、 C_{nh} 、 D_n 、 D_{nh} 、 D_{nd} 、 S_n ($1 < n \leq 6$) 点群的分子中。哪些存在对称中心 i ？哪些存在垂直于主轴的镜面 σ_h 。

6.3 指出下列分子所属的点群，并说明有无偶极矩和旋光性；

(1) CO 、 CO_2 、 NO_2^+ 、乙炔、 H_2S 、 NH_3 、 CH_3Cl 、 HOCl 、 H_2O_2 、 NO_2 、 CH_4 、 SF_6 。

(2) 重叠式乙烷、交叉式乙烷、椅式环己烷、船式环己烷、丙二烯、 CHCl_2Br 、 $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CCl}_2$ 、 $\text{CHCl}=\text{C}=\text{CHCl}$ 、 CH_3-CCl_3 (交叉式)、 CH_3-CCl_3 (重叠式)

(3)顺式(重叠式)二茂铁、反式(交叉式)二茂铁、 $[\text{Co}(\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2)_3]^{3+}$ 、1,3,5,7 四甲基-环辛四烯

(4) $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ 、 HCHO 、顺式二氯乙烯、反式二氯乙烯、 $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$ 、苯分子、萘分子、对二氯苯、邻二氯苯、间二氯苯、 BCl_3 、 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 。

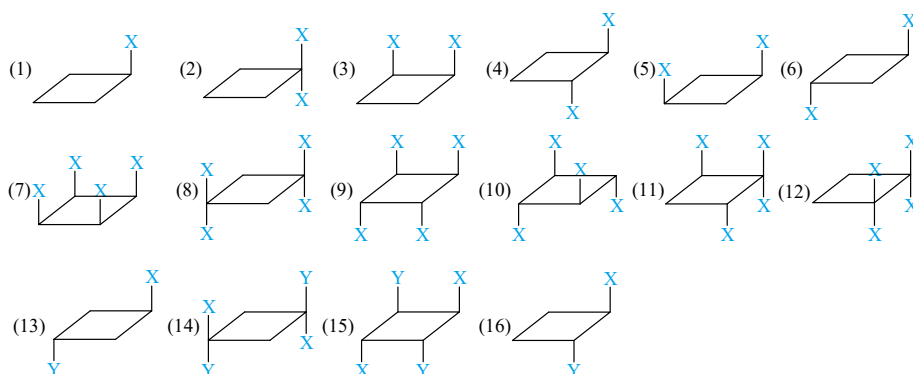
6.4 有两个分子，化学式分别为 $\text{N}_3\text{B}_3\text{H}_6$ 和 $\text{C}_4\text{H}_4\text{F}_2$ ，已知分子皆为非极性，且反磁性，请给出分子的几何构型和所属点群。

6.5 联苯 $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}_6\text{H}_5$ 有三种不同的构象，两苯环的二面角 a 分别为：(1) $a=0^\circ$ ；(2) $a=90^\circ$ ；(3) $0<a<90^\circ$ 。试判别三种构象联苯分子所属的点群。

6.6 有一立方体，在 8 个顶点上放 8 个相同的球并写明编号，若分别作以下处理：(1)去掉 2 个球；(2)去掉 3 个球。每次都要列出去掉球的号数。指出剩余立方体上的球构成的图形属于什么点群？

6.7 指出下列几何图形或几何体所属的点群：(1)正三角形；(2)正方形；(3)正六边形；(4)长方形；(5)中国国旗上的一个五角星；(6)正三棱锥；(7)正三棱柱；(8)正四棱锥；(9)正四棱柱；(10)双正四棱锥；(11)正六棱柱；(12)正四面体；(13)正八面体；(14)正六面体(即立方体)；(15)圆锥体；(16)园柱体。

6.8 假定环丁烷分子属 D_{4h} 点群，且取代产物不改变环的形状，指出环丁烷的下列取代产物属什么点群？分子有无偶极矩和旋光性？



6.9 络合物 MA_4B_2 和 $\text{MA}_2\text{B}_2\text{C}_2$ 中，中心原子是 d^2sp^3 杂化，指出这两种络合物各有几种几何异构体，这些几何异构体各属什么点群？

6.10 填写下列表格。

点群	C_{2v}	C_{3v}	C_{4v}	C_{2h}	C_{3h}	C_{4h}	D_{2h}	D_{3h}	D_{4h}	D_{2d}	D_{3d}	T_d	O_h
独立 C_3 轴个数													
独立 C_4 轴个数													
独立 C_2 轴个数													
独立 S_4 轴个数													
独立 σ 个数													
有无 i													

6.11 用对称性匹配函数的方法求环丙烯正离子的 π 分子轨道

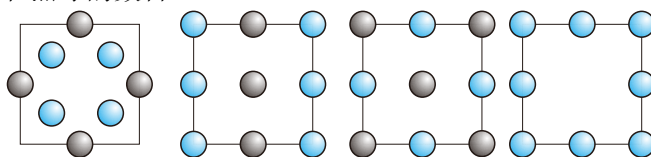
第 7 章

7.1 有四个平面点阵结构，它们分别由下列四个线框围成的图案在平面上无限地无隙并置而成，(1)在图上画出它们的正当单位；

(2)指出每个正当单们中的点阵点的数目；

(3)指出每个点阵点代表的内容；

(4)指出每个平面晶胞中白球和黑球的数目。



7.2 有一组共 12 个点，其中有 8 个点位于一个平行六面体的顶点上，另 4 个点位于该平行六面体的两对对面心上，平行六面体的另一对对面心空着，将这个平行六面体在空间作无隙地无限重复并置

(1)能否得到一个点阵？若不能，则回答“否”，若能，则说出属何种点阵型式。

(2)如果把这些点不是看作点阵点而是看作原子。所得结构是否是一个点阵结构？若不是，则回答“否”，若是，则说出能划出什么型式的晶胞。

7.3 试述划分点阵正当单位的原则。平面点阵有哪几种类型和型式？请论证，四种类型平面点阵中，只有矩形单位有带心与不带心两种型式，而其它三种类型只有不带心一种型式。

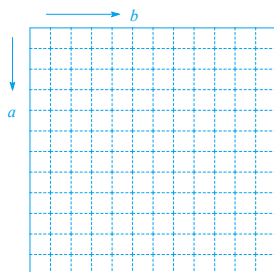
7.4 为什么十四种点阵型式中有单斜底心和正交底心，但没有三斜底心和四方底心，也没有立方底心？

7.5 为什么十四种点阵型式中有正交面心和立方面心，但没有三斜面心和单斜面心，也没有四方面心？

7.6 为什么单斜晶系中有 C 点阵而没有 A 点阵和 B 点阵？

7.7 写出金刚石立方晶胞中 C 原子的分数坐标，已知金刚石晶胞参数 $a = 356.7\text{pm}$ ，计算金刚石晶体中 C-C 键键长。

7.8 在点阵图上标出晶面指标(100), (010),(210),(120),(320),(230)每组面画出三条线。



7.9 金属铝的立方晶胞参数 $a = 404.9\text{pm}$ ，试求下列平面族中相邻两平面间距：(1)(111) (2)(110)

7.10 四方晶系的金红石结构中，晶胞参数 $a = b = 458\text{pm}$, $c = 298\text{pm}$ ，原子分数坐标为：Ti 原子：(0,0,0), (1/2,1/2,1/2); O 原子：(u,u,0); (1-u,1-u,0), (1/2+u,1/2-u,1/2), (1/2-u,1/2+u,1/2)。其中 $u=0.31$ 。求算金红石结构中 Ti-O 键的键长。

7.11 黄铁矿(FeS_2)是立方晶系，请作图示出(100), (010), (001), (210)晶面的取向，并计算(100)晶面与其余三组晶面间的交角(晶面外法线之间的夹角称为晶面交角)。

7.12. 请论证：

(1) $\bar{4}$ 轴等价于 S_4 轴,它们的四个操作也都一一对应,请写出它们的对应关系;

(2) $\bar{3}$ 轴等价于 S_6 轴,它们的六个操作也都一一对应,请写出它们的对应关系;

(3) $\bar{6}$ 轴等价于 S_3 轴,它们的六个操作也都一一对应,请写出它们的对应关系;

(4) $\bar{3} = \bar{3} + i$ (即 $\bar{3}$ 轴等价于同方向的 $\bar{3}$ 轴加对称中心 i);

(5) $\bar{6} = \bar{3} + m_h$ (即 $\bar{6}$ 轴等价于同方向的 $\bar{3}$ 轴加垂直于 $\bar{3}$ 轴的镜面 m_h);

7.13 作图证明：晶体中不可能存在五重轴对称元素。

7.14 写出下列点阵对应的 Schöflies 记号，并标出所属的晶系：

(1) $mm2$; (2) $\frac{2}{m}$; (3) $\frac{2}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$; (4) $\frac{4}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$; (5) $\frac{6}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$; (6) $3m$; (7) $\bar{3}$; (8) $\bar{6}$;

(9) $\bar{6}2m$; (10) $\bar{4}$; (11) $\bar{1}$; (12) $\frac{4}{m} \frac{3}{m} \frac{2}{m}$; (13) $\bar{4}3m$; (14) $\bar{4}2m$; (15) 432 ; (16) $\frac{6}{m}$;

(17) 32 ; (18) 23 ; (19) $\bar{3} \frac{2}{m}$; (20) $\frac{2}{m} \bar{3}$

7.15 自然界找到一些单晶体，具有以下多面体外形，请写出这些单晶体外形所属的晶体学点群的 Schöflies 记号、国际记号和所属的晶系

单晶体外形	点群的 Schöflies 记号	点群的国际记号	所属晶系
正八面体			
正六面体(立方体)			
长方体(三条棱不等长)			
正六棱柱			
正四棱柱			
正三棱柱			
正六棱锥			
正四棱锥			
正三棱锥			

7.16 把下列属于同一晶体学点群的 Schöflies 记号和国际记号用线连接起来，并按国际记号顺序标明所属的晶系：

点群的 Schöflies 记号	点群的国际记号	所属晶系
(1) D_{2h}	(1) $mm2$	
(2) C_{2h}	(2) $\frac{2}{m}$	
(3) D_{2d}	(3) $\frac{2}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$	
(4) C_{2v}	(4) $\frac{6}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$	
(5) C_{3v}	(5) $\frac{4}{m} \frac{3}{m} \frac{2}{m}$	
(6) O_h	(6) $\bar{4}3m$	
(7) T_d	(7) $\bar{4}2m$	
(8) D_{6h}	(8) $3m$	
(9) D_{3h}	(9) 32	
(10) C_{3h}	(10) 23	
(11) T_h	(11) $\bar{3} \frac{2}{m}$	
(12) D_{3d}	(12) $\frac{2}{m} \bar{3}$	
(13) T	(13) $\bar{6}$	
(14) D_3	(14) $\bar{6}2m$	

7.17 只有一个 A 原子的立方素晶胞，在所有面心上都加一个 B 原子，体心上都有加一个 C 原子后是否还具有点阵结构？若是，则指出该结构所具有的晶胞型式。

第 8 章

8.1 硅的晶体结构与金刚石属同一类型(A4 型)通过 X 衍射法对其立方晶胞参数作精密的测定，得 $a=543.089\text{pm}$ ，密度测定为 $2.3283\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ，计算 Si 的精密原子量。

8.2 金属铂为 A1 型结构，立方晶胞参数 $a=392.3\text{pm}$ ，Pt 的原子量 $M=195.0$ ，求铂的晶体密度和原子半径。

8.3 金属钛为六方最密堆积结构，金属原子半径为 164pm ，试计算理想的晶胞参数及晶体密度。

8.4 金属钠为立方体心结构， $a=429\text{pm}$ ，求算：

(1)Na 的原子半径；

(2)金属钠的理论晶体密度；

(3)(110)面的面间距。

8.5 等径圆球密置层属何种点阵形式？每个平面晶胞中包含几个球？密置双层又属何种点阵形式？每个平面晶胞中包含几个球？

8.6 试比较 A1 和 A3 型堆积的异同。写出 A1 和 A3 型堆积中密置层面晶面指标。

8.7 为什么一般说来 A1 型金属比 A3 型金属延展性好？

8.8 由表查得金属 Ni 属 A1 型堆积，原子间最近接触距离为 249.2pm ，请计算：

(1)Ni 的立方晶胞参数；

(2)Ni 的晶体密度；

(3)分别画出金属 Ni(100)、(110)、(111)面上的原子排布，并计算 Ni 的原子半径。

8.9 下列体系不能生成完全互溶的固溶体，试指出其中原因：Li-Pb, Mg-Sn, Cu-Si, Cu-Sn。

8.10 写出下列 NaCl 型晶体点阵能大小的顺序：CaO, NaBr, SrO, ScN, KBr, BaO。

8.11 点阵能与晶体的熔点、硬度、溶解度等性质有何联系？

8.12 估计下列化合物的熔点和硬度的次序；NaCl, KCl, MgO, MgS, SiC。

8.13 为什么可将离子晶体结构归结为不等径圆球密堆积的问题？为什么考虑离子堆积问题时，一般首先考虑负离子的密堆积，然后再考虑正离子填在负离子多面体的空隙内？为什么在正常离子晶体中，正离子要与尽可能多的负离子接触？

8.14 NaH 具有 NaCl 型结构，立方晶胞参数为 $a=488\text{pm}$ ，根据已知的 Na^+ 半径(98pm)推算 H^- 负离子的半径。

8.15 K^+ 和 Ag^+ 半径相近，但 KOH 碱性比 AgOH 强得多，一般碱金属、碱土金属氢氧化物碱性比其它金属氢氧化物碱性强，试联系离子极化等因素解释。

8.16 第三周期元素的氟化物的熔点先随元素的价数递增，而从 SiF_4 开始，熔点突然下降，试解释其原因。

化合物	NaF	MgF ₂	AlF ₃	SiF ₄	PF ₅	SF ₆
熔点 $T/^\circ\text{C}$	980	1400	1040	-77	-83	-55

8.17 已知离子半径： Ca^{2+} : 99pm, Cs^+ : 182pm, S^{2-} : 182pm; Br^- : 195pm, 若立方晶系的 CaS 和 CsBr 晶体均服从离子晶体的结构规则，请判断这些晶体的正负离子的配位数，配位多面体种类，负离子堆积方式，晶体结构形式。

8.18 NH_4Cl 为简单立方点阵结构，晶胞中含有 1 个 NH_4^+ 和 1 个 Cl^- ，晶胞参数 $a=387\text{pm}$ 。

(1) 若 NH_4^+ 离子因热运动呈球形，试画出晶胞结构示意图；

(2) 已知 Cl^- 半径为 181pm，求球形 NH_4^+ 离子的半径；

(3) 计算晶体密度；

(4) 计算(110)平面点阵族面间距；

8.19 具有六方 ZnS 型结构的 SiC 晶体的六方晶胞参数 $a=308\text{pm}$, $c=505\text{pm}$, C 原子的分数坐标为(0,0,0), (2/3,1/3,1/2); Si 原子的分数坐标为(0,0,5/8), (2/3,1/3,1/8), 请回答下列问题是：

(1) 按比例清楚地画出这个六方晶胞；

(2) 晶胞中含有几个 SiC ?

(3) 指出点阵形式；

(4) Si 作什么形式的堆积? C 填在什么空隙中?

(5) 计算 C-Si 键键长。

8.20 对于金属原子等径圆球 A1 型最密堆积，回答以下问题：

(1) 晶胞形式；

(2) 晶胞中原子的分数坐标；

(3) 若在所有的空隙(所有正四面体空隙和正八面体空隙)中填入其它原子且保持所有填入的原子与形成正四面体空隙或正八面体空隙的原子都接触，求此理想填充情况下的空间利用率。

8.21 金属锰具有立方简单堆积结构，问：金属锰(100)面上的原子面密度(单位面积平面上的原子数)是(111)面的多少倍?

8.22 某离子晶体经 X-衍射方法鉴定为立方晶系，其中顶点位置被 Ti^{4+} 离子占据，棱心和体心位置分别被 O^{2-} 和 Ba^{2+} 离子占据，回答下列问题：

(1) 写出晶胞中各离子的分数坐标；

(2) 写出晶体的化学组成；

(3) 指出晶体的点阵形式；

(4) 分别指出与每个 Ba^{2+} 离子配位的 O^{2-} 离子数和与每个 Ti^{4+} 离子配位的 O^{2-} 离子数；

(5) 验证此晶体是否符合鲍林电价规则；

(6) Ba^{2+} 离子半径与 O^{2-} 离子半径相近，比 Ti^{4+} 离子半径大得多，因此可以把该晶体看作是： Ba^{2+} 离子与 O^{2-} 离子一起先作某种类型的堆积，然后把 Ti^{4+} 离子填入它们的空隙中。问 Ba^{2+} 离子与 O^{2-} 离子一起构成了什么类型的堆积?

8.23 NbO 晶体属立方晶系，其结构可看成是 NaCl 晶体有序空缺形成的，即 NaCl 结构中的体心位置和顶点位置空缺，回到下列问题

(1) 判断 NbO 晶体的点阵形式；

(2) 给出 Nb 配位情况；

(3) 已知其晶胞参数为 421.01pm, NbO 中 Nb 原子形成原子簇，根据晶体构型分析原因。

8.24 碳化钙 (CaC_2) 晶体可以看成是 NaCl 晶体中， Na^+ 为 Ca^{2+} 取代， Cl^- 为 C_2^{2-} 取代，C-C 键与 c 轴平行，确定 CaC_2 的点阵形式。

8.25 ReO_3 属立方晶系，其结构与缺少 Ca^{2+} 的钙钛矿相同，判断其点阵形式，正负离子配位数分别是多少，验证正负离子配位数比与组成比相等。

8.26 $\alpha\text{-Sm}$ 的结构由密置层构成，其堆积形式为 $[\text{ABABCBCAC}]$ ，判断其点阵类型，写出其八面体空隙中心的分数坐标，已知其晶胞参数为 $a=362.036\text{pm}$, $c=2624.94\text{pm}$ ，求每个 Sm 原子与所有配位 Sm 原子的平均距离，进而计算 Sm 原子半径。

8.27 LiAlSi 晶体属立方晶系，晶体中，Al 与 Si 构成与立方 ZnS 相同的骨架，Li 占据由 Al 形成的全部正八面体空隙。试回答以下问题：

(1) 画出 110 面中各原子的排布情况

(2) 与 Li 距离最近的是哪种原子，其距离为多少(晶胞参数为 a)?

(3) 分析该晶体中 Al 与 Si 之间为何种化学键? Li 与 AlSi 骨架间的何种化学键?

8.28 由 Na 和 Tl 两种元素形成的晶体属立方晶系，晶体中 Tl 构成金刚石骨架，Na 占据 Tl 形成的所有正八面体和正四面体空隙，回答以下问题：

- (1) 写出该晶体的化学式；
- (2) 判断该晶体的点阵结构；
- (3) 画出其(110)面的结构；
- (4) 该结构与 LiAlSi 结构均为典型的 Zintl 相结构；试分析 Zintl 相结构的特点。

8.29 Cu 与 O 形成的晶体属立方晶系，在该晶体中，Cu 原子为立方最密堆积 (ccp)，O 原子有序占据 1/4 正四面体空隙。(1) 写出该晶体的化学式；(2) 判断该晶体的点阵形式；(3) 画出其(110)面的结构。

8.30 已知 CSi 晶体的结构可表示为 |AaBbAaCc|，判断该晶体的点阵形式，写出晶胞中各原子的分数坐标。

8.31 立方晶系的晶体由 3 种元素组成，Mg 占据顶点、面心；As 占据体心、棱心；Ag 占据一半 1/8 小立方体的中心，(1) 写出该晶体的化学式；(2) 判断该晶体的点阵形式；分析出各原子的配位情况。

8.32 已知某金属为 A3 型，原子半径为 r ，分别计算相邻最近的两个正四面体空隙中心间的距离，相邻最近的两个正八面体空隙中心间的距离，相邻最近的正四面体和正八面体空隙中心间的距离。

8.33 已知 NaCl 晶体的晶胞参数 $a = 562.8\text{pm}$ ，Cl-半径为 181pm ，计算说明常温下 NaCl 晶体不能导电的原因。(提示：离子晶体导电需要正离子从一个空隙移动到另一个空隙)。

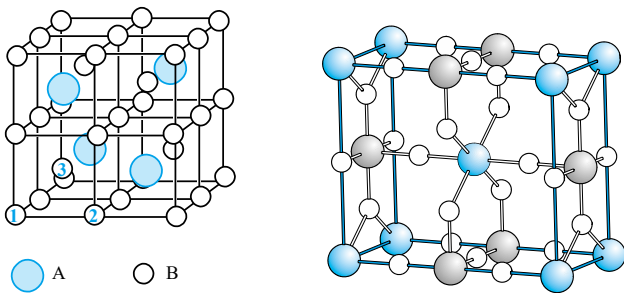
8.34 某配合物晶体可以看成 CsCl 型晶体的衍生物，其晶胞由 8 个小立方体组成，每个小立方体交错的 4 个顶点被 $(\text{NH}_4)^+$ 占据，另 4 个顶点被 $[\text{FeF}_6]^-$ 负离子占据，小立方体中心被 $(\text{NH}_4)^+$ 占据。指出该晶体的点阵形式，配合物的化学式，正离子和负离子的配位数。

8.35 某离子晶体由 Pt、Ca 和 O 三种元素构成，属立方晶系，晶胞 4 个体对角线方向均存在有 3，晶胞中心为对称中心。已知晶胞顶点被 Ca 占据，其中 1 个 O 原子的分数坐标为 $1/4, 1/4, 1/4$ ，1 个 Pt 原子的分数坐标为 $1/2, 1/4, 0$ 。

- (1) 写出该化合物的结构式，判断该晶体的点阵形式；
- (2) 写出每种离子的配位环境(配位数和配位多面体的形状)

8.36 A、B 两种元素组成合金，其立方晶胞如图，回答以下问题：

- (1) 该合金有几套等点？其结构基元的内容是什么？写出其空间点阵形式；写出该合金的化学式；
 - (2) 若 A 原子半径大，可将该合金考虑为间隙固溶体(B 进入 A 堆积形成的空隙中)，则 A 原子构成何种堆积？B 进入哪种类型的空隙，占据了该种类型空隙数的分数是多少？
 - (3) 描述下面各原子周围的配位情况(写出最邻近的原子类型、数目和几何排列)
- A(分数坐标 $3/4, 1/4, 1/4$)；B1 (0,0,0)；B2 ($1/2, 0, 0$)；B3 ($1/4, 1/4, 1/4$)



8.37 如图所示的正交晶胞为 Fe, Al 和 F 的三元化合物，判断该晶体点阵形式，处在顶点和体心的为什么原子，处在底心和棱心的是什么原子。

8.38 某立方晶系晶体($a = 539.3\text{pm}$)为 Cu、V 的硫化物，晶胞 4 个体对角线方向均存在有 3 次旋转轴，晶胞不存在对称中心。已知晶胞顶点被 V 占据；其中 1 个 S 原子的分数坐标为 $1/4, 1/4, 1/4$ ；1 个 Cu 原子的分数坐标为 $1/2, 0, 0$ 。

- (1) 写出该化合物的结构式和晶体的点阵形式；
- (2) 写出 S 的堆积类型，写出其四面体和八面体空隙中心的坐标；
- (3) 画出其(110)面的原子排布(标清楚离子接触的情况)。

8.39 某碳单质的晶体属立方晶系($a = 4.280\text{\AA}$)，其中两个 C 原子的分数坐标分别为 $1/6, 1/6, 1/6$ 和 $1/3, 1/3, 1/3$ ，X 射线衍射表明，晶体的微观结构中存在着 4 次旋转轴和对称中心。(1)请写出晶胞中各原子的分数坐标；(2)计算该晶体中 C-C 的键长；3)说明该晶体的点阵形式。

8.40 X-射线衍射实验表明， CaI_2 晶体呈层型结构，碘离子采取六方最密堆积(hcp)， Ca^{2+} 离子填满同层的八面体空隙；该晶体的六方晶胞参数： $a = 4.48\text{\AA}$ ， $c = 6.96\text{\AA}$ ；晶体密度 $\rho = 4.034\text{gcm}^{-3}$ 。(1)画出该晶体晶胞结构，判断晶体所属点阵类型；(2)写出晶胞中各原子的分数坐标。

8.41 Cu 与 Pt 均为 A1 型金属，两种金属构成的合金与单质的结构相似，只是相邻的密置层分别被 Cu 和 Pt 占据(Cu-Pt-Cu-Pt-...)。(1)画出正当晶胞；(2)判断该合金的点阵形式；(3)已知晶体中 Cu-Cu 和 Pt-Pt 键长均为 3.130Å，Pt-Cu 键长为 3.082Å，计算该晶体的晶胞参数。

8.42 某离子晶体由 Pt、Ca 和 O 三种元素构成，空间群 $O_h^3 - \square m\bar{3}n$ (隐去点阵符号， n 表示对角滑移面，可不用该对称条件，三个位方向为 $a, a+b+c, b+c,$)，晶胞参数 $a = 574.6\text{pm}$ 。已知晶胞顶点被 Ca 占据，其中 1 个 O 原子的分数坐标为 $1/4, 1/4, 1/4$ ，1 个 Pt 原子的分数坐标为 $1/2, 1/4, 0$ 。(1) 写出该化合物的结构式和晶体的点阵形式；(2) 写出每种离子的配位环境(配位数和配位多面体形状)。

8.43 某晶体为 Cu、V 的硫化物，空间群 $T_d^2 - \square 43m$ (隐去点阵符号)，晶胞参数 $a = 539.3\text{pm}$ 。已知晶胞顶点被 V 占据，其中 1 个 S 原子的分数坐标为 $1/4, 1/4, 1/4$ ，1 个 Cu 原子的分数坐标为 $1/2, 0, 0$ 。

(1)写出该化合物的结构式和晶体的点阵形式(要求有推求过程)。

(2)写出 S 的堆积类型，写出其四面体和八面体空隙中心的坐标。

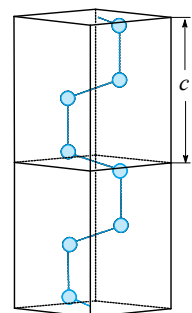
(3)Cu 与 V 分别填充在何种空隙中?

8.44 X 衍射表明，某锡的氟化物的空间群为 $O_h^5 - Fm\bar{3}m$ ，晶胞参数 $a = 8.321\text{Å}$ 。已知晶胞内 3 个原子的分数坐标分别为 $0, 0, 0(\text{Sn1})$; $0.5, 0.5, 0.5(\text{Sn2})$; $0.276, 0.0, 0.0(\text{F})$ ，已知 Sn^{2+} 离子半径 1.18Å ， Sn^{4+} 离子半径 0.69Å ， F^- 离子半径 1.33Å ，试推求晶体的化学式和原子(离子)间的成键情况，并用堆积模型描述该晶体结构。

8.45 已知某晶体由 Si 和 Cr 两种元素组成，空间群 $O_h^3 - \square m\bar{3}n$ (隐去点阵符号， n 表示对角滑移面， $a = 4.556\text{Å}$)。晶胞顶点被 Si 占据，其中 1 个 Cr 原子的分数坐标为 $1/4, 0, 1/2$ 。(1)写出该化合物的化学式；(2)写出晶体的点阵形式；(3)分别描述 Si 和 Cr 的配位环境。

8.46 目前人们发现冰有十九种晶型。冰中每个水分子与周围 4 个水分子形成氢键，氢键键长可表示为通过氢键相连接的两个 O 原子的核间距。

(1) 自然界中最常见的冰是冰- I_h ，属六方晶系(如右图， \bullet 为 O 原子)，晶胞参数 $a = b = 449.75\text{pm}$ ， $c = 732.24\text{pm}$ 。设冰- I_h 中键角均为 109.5° ，计算氢键键长；冰- I_h 理想模型中与每个 O 原子相连的 4 个 O 原子构成正四面体。计算实际晶体与理想模型的晶胞参数 c 的相对偏差(用百分数表示)。

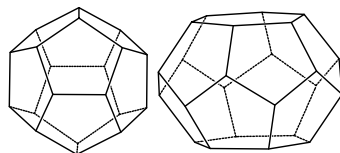


(2) 冰-XI 是冰- I_h 在低温下的平衡结构，可在低于 72 K，常压下从 KOH 稀溶液中析出，其网状结构与冰- I_h 类似，但氢原子位置是有序的。冰-XI 属正交晶系，晶胞参数 $a = 450.19\text{pm}$ ， $b = 779.78\text{pm}$ ， $c = 732.80\text{pm}$ ，计算该晶胞中水分子的个数。

(3) 冰- I_c 是一种亚稳态，在 -80°C 由水蒸汽凝结而成，属立方晶系，晶体内所有氢键键长均相等，晶胞参数 $a = 635.80\text{pm}$ 。计算氢键键长并给出该晶体的点阵类型(不考虑氢原子，须写出简要的分析过程)。

(4) 在高压下，可得到立方晶系的冰-X，晶胞参数 $a = 278.50\text{pm}$ 。在冰-X 中，所有氢键键长均相等，且氢原子在相邻两个 O 原子的中点。求冰-X 的密度与冰- I_h 密度的比值并确定其点阵类型(须写出简要的分析过程)。

(5) 水与甲烷(A)气体形成笼状化合物晶体。A 与水形成的晶体中由五角十二面体和十四面体两种水笼(如下图所示)构成，每个水笼中心均包含一个 A(视为球形)，X 射线衍射表明该晶体属立方晶系，晶胞中心为对称中心，体对角线为 3 次旋转轴。已知其中两个 A 的分数坐标分别为 $0, 0, 0$ 和 $0, 1/2, 1/4$ 。写出该晶胞所有 A 的分数坐标及其水笼的类型；不考虑氢原子，该晶体点阵类型是什么(须写出简要的分析过程)?



五角十二面体 十四面体

第 9 章

9.1 金属铂为 A_1 型结构，立方晶胞参数 $a = 392.3\text{pm}$ ，Pt 的原子量 $M = 195.0$ 。(1)求铂的晶体密度和原子半径；(2)若用 Cu 的 K_α 线($\lambda = 154.2\text{pm}$) 在衍射仪上记录图谱， 2θ 角从 10° 开始到 160° 结束，问：图谱中有多少个峰是来自 (100) 面的衍射峰? 写出这些峰的衍射指标；

9.2 金属钨的立方晶胞参数 $a = 316.0\text{pm}$ 。钨的原子半径 $r = 136.8\text{pm}$ ，钨的原子量 $M = 183.9$ 。(1) 求金属钨的晶体密度；(2) 用波长为 154.2pm 的单色 X-射线，直径为 57.3mm 的粉末相机摄取一张粉末图，问：粉末线对间距 $2L = 40$ 毫米到 140 毫米间有多少对粉末线? 请按布拉格角递增的次序列出这些粉末线对的衍射指标。

9.3 金属 Cu 为 A_1 型堆积，其密度 $\rho = 8.92\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ，Cu 原子量 $M = 63.55$ 。(1)求 Cu 的原子半径；(2)若用 154.2pm 的单色 X-射线在衍射仪上记录图谱， 2θ 角从 5° 开始到 150° 结束，问能记录到来自 (100) 面的哪几个衍射峰? (3)用直

径为 57.3 毫米的粉末相机摄取一张 Cu 的粉末图；上述几个衍射峰在粉末图中的谱线对间距(即 $2L$ 值)是多少？

9.4 在直径为 57.3mm 的相机中摄得金属铜的一张粉末图，摄图所用 X 射线为 CuK_α 射线，其波长为 $\lambda = 154.2\text{pm}$ 。

(1)粉末图上量得的八对粉末线间距($2L$ 值)列于下表中，请对其进行指标化并确定点阵型式；(2)求算晶胞参数 a 。

粉末线序数	$2L/\text{mm}$	$\theta/^\circ$	$\sin^2\theta$	$h^2+k^2+l^2$	hkl	$(\lambda/2a)^2$
1	44.0					
2	51.4					
3	75.4					
4	90.4					
5	95.6					
6	117.4					
7	137.0					
8	145.6					

$\langle(\lambda/2a)^2\rangle_{\text{平均值}} = \underline{\hspace{2cm}}$ $a = \underline{\hspace{2cm}}$ 晶体所属点阵型式 $\underline{\hspace{2cm}}$ 。

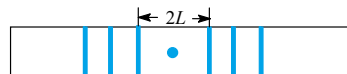
9.5 金属 Cu 的晶体密度 $\rho = 8.92\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ，Cu 原子量 $M = 63.55$ ，根据上题结果求算晶胞中所含铜原子数，并指出铜原子在晶胞中的分布(用分数坐标示出)。

9.6 金属钽给出的粉末线的 $\sin^2\theta$ 值如下表，已知： $\lambda(\text{CuK}_\alpha) = 154.2\text{pm}$ ， $\lambda(\text{CuK}_{\alpha 1}) = 154.1\text{pm}$ ， $\lambda(\text{CuK}_{\alpha 2}) = 154.4\text{pm}$ ；

(1)请辨识钽的晶系和点阵型式；(2)对上述粉末线进行指标化并推求晶胞参数。

粉末线序数	X 射线	$\sin^2\theta$	$\sin^2\theta/\lambda^2$
1	CuK_α	0.11265	
2	CuK_α	0.22238	
3	CuK_α	0.33155	
4	CuK_α	0.44018	
5	CuK_α	0.54825	
6	CuK_α	0.65649	
7	CuK_α	0.76312	
8	$\text{CuK}_{\alpha 1}$	0.87054	
9	$\text{CuK}_{\alpha 2}$	0.87563	
10	$\text{CuK}_{\alpha 2}$	0.97826	
11	$\text{CuK}_{\alpha 2}$	0.98335	

9.7 某立方晶系晶体 $\rho = 2.16\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ，化学式量 $M = 58.5$ ，用 $\lambda = 154.2\text{pm}$ 的单色 X 射线，直径为 57.3mm 的粉末相机摄取一张粉末图。从图上量得(111)粉末线对(图中第一对粉末线)间距 $2L = 27.3\text{mm}$ 。(1)求算晶胞参数 a ；(2)该晶体属何种格子型式(假定不存在螺旋消光和滑移消光)？(3)求晶胞中以化学式为单位的分子数 n ；



9.8 钨的晶体结构属立方体心点阵结构，每一阵点被一个原子占据，已知 $\rho = 19.3\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ，原子量 $M = 183.9$ 。(1)求 W 的原子半径；(2)若用波长为 154.2pm 单色 X 射线，摄取一张粉末图，问最多能得到来自(110)面的几级衍射？(3)画出(110)面上的原子排布。

9.9 用 CuK_α 线($\lambda = 154.2\text{pm}$)在衍射仪上记录到金属钽($M = 180.948$)的一张粉末图，量得小角区第三个峰为(211)衍射峰， $\theta = 35.16^\circ$ 。求：(1)金属钽的立方晶胞参数；(2)金属钽的原子半径；(3)金属钽的晶体密度。

9.10 Ni_xO 晶体为 NaCl 型结构，将它在氧气中加热，部分 Ni^{2+} 被氧化成 Ni^{3+} ，成为 $\text{Ni}_x\text{O}(x < 1)$ ，今有一批 Ni_xO ，测得密度为 $6.47\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ，用波长 $\lambda = 0.154\text{nm}$ 的 X 射通过粉末法得立方晶胞 111 反射的 $\theta = 18.71$ 度，Ni 的原子量 M 为 58.7，试回答：(1) Ni_xO 立方晶胞参数。(2)算出 x 值，写出标明 Ni 的价态的化学式；(3)在 Ni_xO 晶体中， O^{2-} 的堆积方式；Ni 在此堆积中占据那种空隙？占据这种空隙的分数是多少？(4)在 Ni_xO 晶体中，Ni-Ni 间最短距离是多少？

9.11 某一立方晶系 AB 型金属氧化物，其密度为 $3.581\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ，今用波长为 154.18pm 的 X 射线测得在 2θ 角为 36.976° 、 42.944° 、 62.36° 、 74.746° 、 78.688° 、 94.09° 、 105.806° 、 109.86° 等处有衍射峰。已知： A^+ 和 B^- 正负离子半径比为 0.429，问：(1)该氧化物为何种点阵型式？(2)其晶胞参数是多少？晶胞中的结构基元数是多少？(3)金属原子的原子量是多少？(4)氧原子以何种方式堆积？(5)金属离子占据何种空隙？(6)金属离子占据该种空隙的分数是多少？

9.12 氧化镁晶体属立方晶系，晶体密度为 $\rho = 3.56\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ，用 $\lambda = 154.2\text{pm}$ 的单色 X-射线摄取一张粉末图。前 8 对粉末线的衍射指标分别为 111, 200, 220, 311, 222, 400, 331, 420。已知(111)晶面间距为 242pm ，分子量 $\text{MgO} = 40.3$ 。(1)计算该晶体的晶胞参数；(2)该晶体的点阵型式；(3)计算晶胞中 Mg^{2+} 和 O^{2-} 离子的个数。(4)问晶体中有多少套等同的 Mg^{2+} 离子？(5)求 222 粉末线所对应的布拉格角。

9.13 推求底心(c)与面心(F)点阵的消光规律。

9.14 (1)某立方晶体粉末衍射图中,2L 值最小的两对粉末线其布拉格角分别记为 θ_1 和 θ_2 ,经计算 $\sin^2\theta_1/\sin^2\theta_2=1/2$,此晶体可能属于何种点阵型式? (2)某立方晶体粉末衍射图中,2L 值最小的两对粉末线其布拉格角分别记为 θ_1 和 θ_2 ,经计算 $\sin^2\theta_1/\sin^2\theta_2=3/4$,此晶体可能属于何种点阵型式?

9.15 $^{12}\text{C}^{32}\text{S}$ 分子从转动能级 $J=0$ 跃迁到 $J=1$ 时吸收光的频率 $\nu=4.4917\times 10^{10}\text{sec}^{-1}$, 试计算分子的键长。

9.16 $^1\text{H}^{79}\text{Br}$ 分子的远红外光谱相邻两谱线间距为 16.94cm^{-1} , 求 HBr 分子键长。

9.17 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ 的转动谱频率为

跃迁 $J\rightarrow J+1$	0 \rightarrow 1	1 \rightarrow 2	2 \rightarrow 3	3 \rightarrow 4	4 \rightarrow 5
频率 MHz	115,271.20	230,537.97	345,795.9	461,040.7	576,267.8

计算 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ 的转动常数 B , 并计算 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ 的键长。

9.18 比较 $^{12}\text{C}^{14}\text{N}$ 和 $^{12}\text{C}^{14}\text{N}^+$ 的弹力常数 k , 二分子红外光谱的基本谱带的带心波数分别 2068.61cm^{-1} 和 1580cm^{-1} 。

9.19 用分辨率很高的红外光谱仪记录 $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ 分子的红外光谱在带心附近三条谱线(三条谱线之间没有其它谱线)的波数分别为 $2925.78, 2906.25, 2865.09\text{cm}^{-1}$ 。若分子转动按刚性转子处理, 振动按谐振子处理, 求(1) $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ 分子的键长 R_e ; (2)求 $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ 分子弹力常数 k 。

9.20 (1)写出谐振子体系的 Schrödinger 方程; (2)在球坐标系中写出刚性转子的 Schrödinger 方程。

9.21 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ 分子的近红外光谱在 2144cm^{-1} 有一强吸收带, 计算: (1) $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ 分子的基本谱带的频率; (2) $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ 分子的振动周期; (3) $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ 分子振动的弹力常数; (4) $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ 分子的零点振动能。(5) $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ 分子的核间距为 112.83pm , 计算 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ 分子基本谱带 P 支中紧靠带心的头两条谱线和 R 支中紧靠带心的头两条谱线的波数(请填在下表中)。(6)若 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ 分子在发生能级跃迁前的初始态的转动量子数分别为 J_1 , 在发生能级跃迁后的终态的转动量子数分别为 J_2 , 列出本题(5)题中 4 条谱线始终态中振动和转动量子数的取值(请填在下表中), 假定常温下分子全处在振动的基态。

谱 线	波数/ cm^{-1}	J_1	J_2
P 支打头线(紧靠带心)			
P 支第二条线			
R 支打头线(紧靠带心)			
R 支第二条线			

9.22 $^{12}\text{C}^{14}\text{N}$ 分子的键长为 117pm , 其力常数 $k=1630\text{N m}^{-1}$, 预测 $^{12}\text{C}^{14}\text{N}$ 分子的振转光谱。

9.23 下列分子中哪些有红外转动光谱? 哪些分子有拉曼转动光谱? 哪些分子既有红外转动光谱又有拉曼转动光谱? 哪些分子既无红外转动光谱又无拉曼转动光谱?

HCl, H_2 , O_2 , CO, Br_2 , CH_4 , SF_6

9.24 $^{14}\text{N}_2$, $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$, $^1\text{H}^{79}\text{Br}$ 混合气体的红外光谱中, 头几条谱线的波数近似为: $16.70, 20.70, 33.40, 41.58, 50.10, 62.37\text{cm}^{-1}$, 这些谱线是由哪几种分子产生的? 计算产生这些谱线的分子的核间距。

9.25 测得一个三原子分子 X_2Y (非环形)红外光谱有两个吸收带, 频率分别为 667cm^{-1} 和 2349cm^{-1} 。(1)若此分子除此之外无其它红外吸收带, 推断该分子的构型(简单说明理由); (2)作图表示出对应于两个红外吸收带的简正振动模式; (3)列举出另外两种实验方法(不必说明步骤)以验证你的判断。

9.26 什么叫做基团特征频率? 什么叫做骨架振动? 什么叫做指纹区?

9.27 画出 H_2O 和 CO_2 分子的所有简正振动模式, 并指出哪些模式是红外活性的。

9.28 如何用红外光谱(IR)来区分下列两种分子?

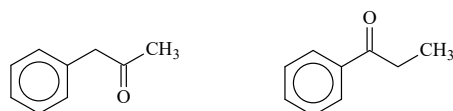


9.29 列举电子能级跃迁的主要类型。

9.30 何为 Franck-Condon 效应? 有何应用?

9.31 什么叫做生色基? 什么叫做助色基?

9.32 如何用紫外可见光谱(UV)来区分下图中两种分子?



9.33 已知 ^{13}C 的磁矩为 $0.7076\beta_N$ (玻尔核磁子), 试计算 ^{13}C 谱在使用 10000 高斯外磁场时发生核磁共振吸收的频率。为什么 ^{13}C 谱比质子谱检测灵敏度要低得多?

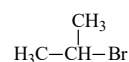
9.34 当外磁场为 14100 高斯时, 苯质子吸收峰与 TMS 质子吸收峰的频率间距为 436.2Hz , 求苯质子的化学位

移(使用 δ 标度)。

9.35 下列化合物在质子 NMR 谱图上给出几组峰?



9.36 描绘以下化合物的质子核磁共振谱草图, 并标明强度比:



9.37 如何用质子 NMR 谱来区分 $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 和 $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{C}=\text{CH}_2$ 分子。

9.38 300MHz 射频照射下, 氯乙烷 ^1H NMR 数据如下(TMS),

序号	1	2	3	4	5	6	7
Hz	1062.42	1055.20	1047.96	1040.74	453.60	446.38	439.14
Int	159	486	496	172	506	1000	482

(1)计算各质子的 δ 值; (2)计算偶合常数; (3)验证各峰之间的面积比;

(4)改用 60MHz 射频照射时各峰吸收频率分别是多少?

9.39 300MHz 射频照射下, 1-氯丙烷 ^1H NMR 数据如下(TMS),

Hz	997.25	990.66	984.06	501.66	494.30	487.61
Int	353	721	371	40	138	274
Hz	480.36	473.64	466.46	263.73	256.40	249.05
Int	282	149	45	509	1000	442

(1)计算各质子的 δ 值; (2)确定各峰的归属, 验证各峰之间的面积比; (3)计算偶合常数。

9.40 使用 60MHz 射频时, 乙醛的质子核磁共振谱图中由高场端顺序数起的第 2、3 号吸收峰相对于 TMS 质子的吸收频率分别为 $\nu_2 = 133.43\text{Hz}$; $\nu_3 = 583.72\text{Hz}$, 改用 100MHz 射频时变为: $\nu_2 = 221.43\text{Hz}$; $\nu_3 = 975.71\text{Hz}$ 。两种情况下谱图均符合一级谱规则, (1)求甲基质子和醛基质子的化学位移(δ 标度); (2)求甲基质子和醛基质子之间的偶合常数。

9.41 300MHz 射频照射下, 1,1-二氯乙烷的 ^1H NMR 数据如下(TMS),

Hz	1778.44	1772.45	1766.43	1760.48	621.29	615.30
Int	83	248	249	85	1000	990

(1)计算各质子的 δ 值, (2)确定各峰的归属, 验证各峰之间的面积比? (3)计算偶合常数? (4)计算在 60MHz 射频下, 各峰的吸收频率, 并 300MHz 情况进行比较。

9.42 300MHz 射频照射下, 顺式 1-氯乙烯的 ^1H NMR 数据如下(TMS), 确定各峰的归属, 计算各质子的 δ 值。

Hz	1719.3	1717.53	1715.76	1713.98	1712.29	1710.51	1708.78	1706.96	1618.6
Int	87	237	238	95	105	270	270	100	85
Hz	1611.78	1604.96	1598.06	1591.28	454.31	452.5	447.49	445.72	
Int	307	440	292	77	999	1000	993	986	

思考讨论题与计算机问题

第 1 章 思考讨论题

1. 如何理解波粒二象性？总结微观粒子波粒二象性产生的后果。
2. 为什么氢原子的发射光谱中的光子有能量的上限。
3. 如何从光电效应的实验数据中测得 Planck 常数 h 。
4. 用经典物理学研究微观物体运动时，遇到过哪些困难？举例说明。如何看待旧量子论？
5. 为什么质谱仪中离子的运动可以用经典物理描述？
6. 通过网络了解下面量子力学发展中的重要节点，进而了解量子力学建立的历程。(1) Planck 与黑体辐射(1900)；(2) Einstein 与光电效应(1905)；(3) Millikan 实验；(4) Bohr 原子模型(1913)；(5) Stern-Gerlach 实验(1922)；(6) de Broglie 与物质波(1923)；(7) Compton 实验(1923)；(8) Uhlenbeck 和 Goudsmit 自旋假设(1925)；(9) Pauli 原理(1925) (10) Heisenberg 矩阵力学的建立(1925) (11) Schrödinger 方程的提出(1926)；(12) Born 概率解释(1926)；(13) Heisenberg 不确定关系(1927)；(14) Davisson-Germer 实验(1927)；(15) Thomson 实验(1927)；(16) Dirac 方程的提出(1928)。
7. 如何描述微观粒子的运动状态？为什么？
8. 波函数有哪些重要性质？为什么？
9. 举例说明什么是算符？力学量算符需要满足什么条件？
10. 讨论量子力学算符和可观测量间的关系。
11. 什么是本征方程、本征函数和本征值？讨论三者之间的关系。
12. 量子力学中，力学量的本征值有什么含义？
13. 对微观体系的某一状态 Ψ ，进行力学量 A 测量，如 Ψ 为 \hat{A} 的本征态，得到的测量结果是什么？如果如 Ψ 不是 \hat{A} 的本征态，得到的测量结果是什么？
14. 尝试将非本征波函数展开为本征函数的叠加，讨论非本征态测量时，测量得到的各力学量值出现的概率。

第 1 章 计算机问题

1. 画出二维方箱的波函数 ψ_{11} , ψ_{21} , ψ_{12} , ψ_{22}
2. 画出三维方箱的波函数 ψ_{111} , ψ_{211} , ψ_{311} , ψ_{222}
3. 绘制一维势箱 $n=1$ 和 $n=2$ 两个能级波函数乘积 $\psi_1\psi_2$ 图，从图中讨论两个函数的正交性。

第 2 章 思考讨论题

1. 量子力学在求解单电子原子 Schrödinger 方程时，采用了什么思想方法
2. 单电子原子 Schrödinger 方程解得到的 3 个量子数 n 、 l 和 m 与哪些力学量相关？这些量子数可以取那些值，为什么？
3. 氢原子轨道中，节面怎样分类？主量子数为 n 的氢原子轨道中有多少个节面？
4. 径向分布函数的意义是什么？径向分布函数与波函数模的平方有什么区别？
5. 什么是原子轨道？当一个电子占据某个原子轨道后，如何知道该电子的分布和性质？
6. 如何研究多电子原子结构？做了那些近似？
7. Hartree 方法的基本思想是什么？它忽略了什么？
8. 什么是 Pauli 原理，在原子和分子体系的量子力学研究中，如何体现 Pauli 原理？
9. Hartree-Fock 方法对 Hartree 方法有哪些改进？怎样理解自洽场(SCF)？
10. 怎样表示原子的整体状态？光谱项、光谱支项各代表什么含义？
11. 如何理解原子轨道角动量的大小和方向的量子化？
12. 什么是原子的组态？已知原子组态，如何写出原子的全波函数？
13. 角动量耦合规则是什么？如何理解光谱选律？

第 2 章 计算机问题

1. 绘制 $\psi_{1s} \sim r$, $\psi_{2s} \sim r$ 图以及 $\psi_{1s}^2 \sim r$ 、 $\psi_{2s}^2 \sim r$ 图。
2. 绘制 1s 轨道和 2s 轨道的径向分布图。
3. 分别绘制 s、 p_z 、 d_{z^2} 、 d_{xy} 和 $d_{x^2-y^2}$ 轨道的角度分布图。
4. 计算核电荷为 Z 的类氢离子，其 3s 轨道径向分布为最大时的半径。

5 在 xy 平面上的极坐标系中画出氢原子 $\psi_{2p_x} = NR_{2,1}(r)\sin\theta\cos\phi$ 轨道的角度分布图。(其中 N 为轨道 ψ_{2p_x} 的归一化系数)。

6. 在 xy 平面上分别画出氢原子下列原子轨道的电子云等密度线: (1) $2p_x$; (2) $3p_x$; (3) $3d_{xy}$; (4) $4d_{xy}$

7. 画出 $3p_z$ 轨道的下列示意图:

(1)角度分布图(在 xz 平面上的剖面图)

(2)径向分布图

(3)电子云等密度线(电子云等密度面在 xz 平面上的剖面图)

第3章 思考讨论题

1. 什么是变分法? 什么是线性变分法, 在研究分子的电子结构中, 变分法有何作用?

2. 简述分子轨道理论的要点。

3. 为什么引入 Born–Oppenheimer 近似?

4. 比较分子轨道理论和价键理论处理分子体系的思路, 二者有何不同。

5. 共价键的根源是什么? 其饱和性和方向性的根源是什么

6. 乙炔和 N_2 分子都有三重键, 为什么 N_2 的三重键很稳定而乙炔能起加成反应。

7. 什么是成键分子轨道, 什么是反键分子轨道, 为分子稳定可否所有电子都占据成键分子轨道?

8. E. Magnusson (*J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 7940-7951) 对量子化学计算得到的 SF_6 等系列分子的波函数进行了分析, 认为 S 原子的 d 轨道仅仅起到改善变分函数的作用, 而并非真实参与成键, 这与杂化轨道理论中 S 的 d^2sp^3 杂化观点不同, 对此观点你有何看法?

9. 查阅资料, 总结我国科学家在化学键理论上的贡献。

第3章 计算机问题

1. 用量子化学 HF/6-31G 方法计算乙烯的分子轨道, 画出各分子轨道的图形, 判断分子轨道的类型。

2. 计算机绘制核间距为 1.5、2、2.5 和 3(a.u.) 时 H_2^+ 沿键轴方向成键分子轨道与原子轨道的电子云分布差 $(\phi^2 - (\psi_A^2 + \psi_B^2)/2)$ 。

第4章 思考讨论题

1. HMO 方法的主要假设是什么? 采用 σ - π 分离应用了什么原理?

2. 讨论 Hückel 对化学键认识的贡献, 其局限性在哪里?

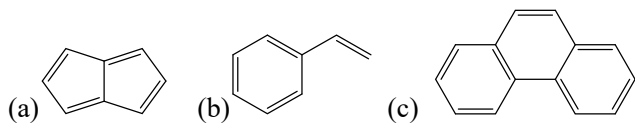
3. 如何理解福井谦一和 Hoffman 对化学理论发展的贡献?

第4章 计算机问题

1. 用量子化学方法 (HF/STO-6G) 计算丁二烯的 π 分子轨道波函数和能级, 与 HMO 计算结果比较。

2. 用量子化学方法 (HF/STO-6G) 计算苯的 π 分子轨道波函数和能级, 并 HMO 计算结果比较。

3. 用 HMO 程序计算以下分子的布居分析, 画出分子图, 确认其发生亲电、亲核和自由基反应的位置



第5章 思考讨论题

1. 查找一篇采用量子化学方法研究反应机理的文献, 讨论用量子化学方法可以得到反应的哪些信息。

2. 查找一篇采用分子对接研究小分子与蛋白质相互作用的文献, 讨论分子对接的应用

3. 查找一篇分子动力学模拟研究小分子与蛋白质受体相互作用的文献, 讨论分子动力学模拟的应用

第5章 计算机问题

1. 氧气分子 O_2 中 O-O 键长为 1.208Å, 试分别用 HF/6-31G* 和 MP2/6-31G* 计算其单点能, 讨论计算结果。

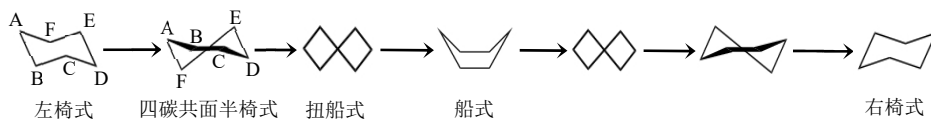
2. 构建平面型的苯胺和对硝基苯胺分子, 用 B3LYP/6-31G* 优化其构型, 并进行频率分析, 讨论计算结果。

3. 分别用 B3LYP/6-31G* 计算立方烷和苯乙烯的燃烧热, 讨论其差别, 找出立方烷 C-H 伸缩振动的频率和苯乙烯中乙烯双键伸缩振动频率。

4. (1) 构建船式构象的环己烷分子, 用 B3LYP/6-31G* 进行构型优化以及频率分析, 确定其在势能面上的位置。

(2) 对船式构象进行 IRC 分析, 并结合本章中环己烷构象翻转的案例内容, 以椅式构象为能量零点绘制两种翻转路径

完整的势能-构象坐标曲线。(3)根据 IRC 分析结果,在下图中标出该翻转路径后续翻转过程中各个碳原子的位置(答案不唯一,给出一种即可)。



5. 用分子力学方法分别计算联苯和 c1ccc(cc1)-c2ccccc2 的旋转势垒, 讨论计算结果
6. 用分子动力学淬火方法搜索正癸烷的最稳定构象
7. 构建多肽, 300K 下在水溶液中进行分子动力学模拟, 观测其间分子内和分子间氢键情况。

第 6 章 思考讨论题

1. 列出常见的分子对称元素, 它们可以组成哪些点群
2. 如何判断一个分子具有极性?
3. 如何判断一个分子具有旋光性?
4. 如何用对称性匹配线性组合 (SALC) 构建分子轨道

第 6 章 计算机问题

1. 构建 C_{60} 分子, 找到其所有对称元素.
2. 用 HF/STO-6G 计算乙烯分子的分子轨道, 给出每个分子轨道所属的不可约表示;

第 7 章 思考讨论题

1. 什么是点阵? 什么是结构基元, 晶体为什么要抽象为点阵?
2. 为什么平面点阵中素格子的取法有无限种, 而面积相同?
3. 苯分子属 D_{6h} 群, 其结晶是否也属于 D_{6h} 群, 为什么?
4. 设想一个 14 种 Bravais 格子以外的格子, 说明其为何不是正当格子.
5. 宏观对称元素与微观对称元素有何关系?
6. 如何理解晶体的宏观 32 点群与微观 230 空间群的对应关系
7. 各种晶体都存在理想晶体外形, 为什么?
8. 如何理解等效点系, 在晶体数据库中找到金刚石的 CIF 数据, 为何只提供 1 个 C 原子的分数坐标就可以得到金刚石的晶体结构?

第 7 章 计算机问题

1. 构建多晶胞立方 ZnS 晶体结构, 将点阵点设在 Zn 原子上, 如何理解其点阵形式为 cF ?
2. 构建多晶胞金红石晶体, 如果将点阵点设在 O 原子上, 晶胞结构是什么样子? 如何理解其点阵形式为 tP ?
3. 在金刚石晶体中找到 4_1 螺旋轴和金刚石滑移面的位置。

第 8 章 思考讨论题

1. 比较金属晶体、共价晶体和分子晶体的性质 (硬度、导电性、导热性等), 从结构角度分析其性质的差异。
2. 比较钙钛矿(100)、(110)与(111)晶面结构的差异, 查找文献了解不同晶面催化性能的差异。
3. 查找文献, 了解目前发现的 19 种冰的结构的特点。
4. 查找文献, 了解各种碳单质晶体的结构。

第 8 章 计算机问题

1. 构建多晶胞 NaCl 晶体结构, 分析与 $a+b+c$ 垂直方向的密置层结构, 思考为什么 NaCl 晶体 c 方向、 $b+c$ 方向和 $a+b+c$ 方向上的拉力比为 1:2:4.
2. 从晶体库 (如 <http://www.crystallography.net/>) 中找到碳和硅单质的晶体结构数据, 了解其结构的特点。

第 9 章 思考讨论题

1. 什么是晶体衍射的两个要素? 它们与晶胞的二要素有何关系? 晶体衍射的两个要素在晶体衍射图上有何反应?
2. 分子光谱与分子的哪些运动有关? 谱线分布有何特点? 通过分子光谱可以知道分子的哪些结构信息?

3. 如何理解选律，如何理解禁阻，禁阻是一定没有跃迁吗？
4. 查文献总结分子光谱的选律。
5. 氢原子由一个质子和一个电子组成，电子和质子自旋相同和自旋相反两种状态间的能级跃迁波长为 21.106 厘米（微波），因此称为氢线或 21 厘米线。这个跃迁为禁阻的，一个氢原子要产生这样的跃迁大约需 1000 万年，查阅文献并思考为什么这个辐射经常被用于射电天文学。

第 9 章 计算机问题

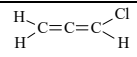
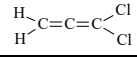
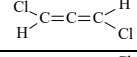
1. 用量子化学计算软件计算甲醛分子的振动光谱，了解各简正振动模式及频率。
2. 用量子化学计算软件计算苯分子的振动光谱，对比 IR 和 Raman 光谱，有什么发现？
3. 用量子化学计算软件（采用含时微扰 TD 方法）计算题 9.32 中两个分子的紫外可见光谱(UV)，对比其最大吸收波长。
4. 用量子化学计算软件计算题 9.37 中两个分子的 ^1H NMR 谱，比较二者差异。
5. 用量子化学计算软件计算题 9.28 中两个分子的 IR 谱，比较二者差异。

实习一、分子的对称性

目的:

1. 掌握寻找分子中独立对称元素、判断分子点群的方法;
2. 根据分子所属点群判断分子有无偶极矩
3. 根据分子所属点群判断分子有无旋光性。

一、搭出分子模型，确定分子点群，并填写以下表格

序号	分子	点群 熊夫利记号	有无 对称中心	有无 偶极矩	有无 旋光性
1	H ₂ O				
2	H ₂ O ₂				
3	NH ₃				
4	CO				
5	CO ₂				
6	CH ₄				
7	SF ₆				
8	BCl ₃				
9	[PtCl ₄] ²⁻				
10	顺式二氯乙烯				
11	反式二氯乙烯				
12	苯				
13	萘				
14	椅式环己烷 				
15	船式环己烷 				
16	1,3,5,7-四甲基环辛四烯				
17	[Co(NH ₂ CH ₂ CH ₂ NH ₂) ₃] ³⁺				
18	完全重叠式乙烷				
19	完全交叉式乙烷				
20					
21					
22					
23					
24					
25	联苯分子(苯环平面二面角 $\alpha = 0^\circ$)				
26	联苯分子($\alpha = 90^\circ$)				
27	联苯分子($90^\circ > \alpha > 0^\circ$)				
28	二茂铁(两个五元环呈重叠式)				
29	二茂铁(两个五元环呈交叉式)				

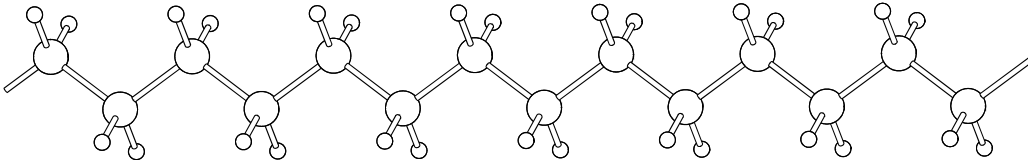
二、对分子中是否有对称中心，分子有无偶极矩和有无旋光性的问题进行总结，然后回答下列问题:

1. 列出 $n \leq 6$ 时, C_n , C_{nv} , C_{nh} , D_n , D_{nh} , D_{nd} , S_n 群中哪些点群的分子具有对称中心; 列出五个立方群(T , T_h , T_d , O , O_h) 中哪些点群的分子具有对称中心。
2. 指出哪些类型点群的分子具有偶极矩。
3. 指出哪些类型点群的分子具有旋光性。

实习二 点阵理论

- 目的：1. 掌握由点阵结构抽象点阵的方法；
2. 正确地确定点阵周期；
3. 正确地确定结构基元；
4. 正确地划分点阵素单位、复单位；正确地划分点阵的正当单位；
5. 学会从晶体外形确定晶轴系向量(a, b, c)的方向和晶面指标。

一、直线点阵结构 聚乙烯长链高分子具有直线点阵结构，如下图所示(聚乙烯长链中 C-C 键长为 1.54\AA ，C-C-C 键角按 $109^\circ 28'$ 计)；

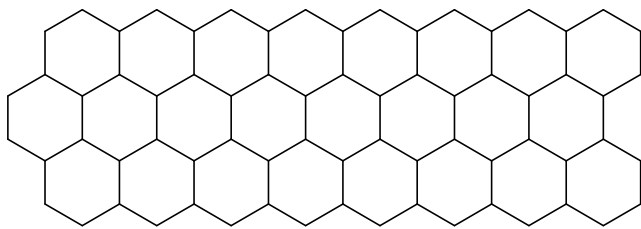
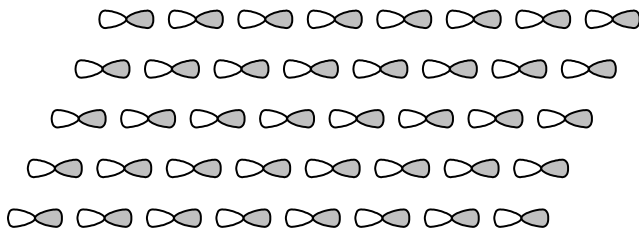


- ①在图中画出该直线点阵结构的基本向量 a ；
- ②由已知数据计算该直线点阵结构基本周期的长度 a ；
- ③确定该直线点阵结构的结构基元(指出包含几个 C 原子和几个 H 原子)。

二、平面点阵结构

1. 一种设想的蛋白质分子晶体的二维图象如右图所示：

- ①从中抽象出一个二维点阵来。指出一个点阵点代表的内容；
- ②画出两种素单位(每种画出一个单位)，指出每个素单位中包含几个结构基元和几个蛋白质分子；
- ③画出两种复单位(每种画出一个单位)，指出每个复单位中包含几个结构基元和几个蛋白质分子。



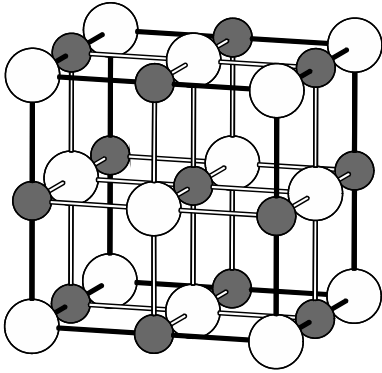
2. 石墨晶体 C 方向的一个结构层如下图所示，其中 C-C 键键长为 1.42\AA 。

- ①在图上画出石墨晶体结构层的一个平面晶胞来；
- ②计算晶轴系向量 a 和 b 的长度和它们之间的夹角；
- ③确定该平面点阵结构的结构基元(指出每个结构基元包含几个 C 原子)；
- ④每个平面晶胞中含有几个结构基元？
- ⑤每个平面晶胞中含有几个 C 原子和几个 C-C 共价键？

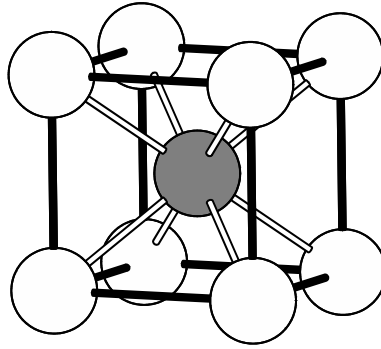
三、三维点阵结构

在下列晶体结构模型中，请用红色点表示点阵点，用兰色线画出空间点阵的正当单位，并说明：①空间点阵的正当单位的名称。②一个点阵点(或一个结构基元)代表的内容；③一个点阵正当单位中包含几个点阵点(或说一个晶胞中包含几个结构基元)？

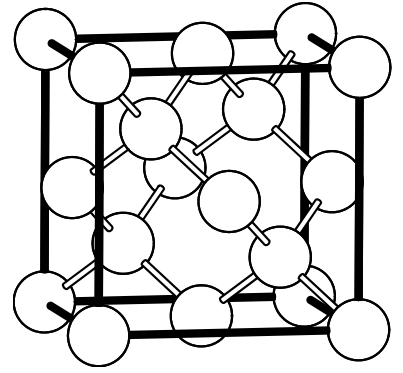
1. NaCl



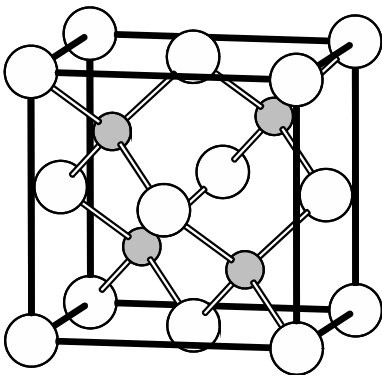
2. CsCl



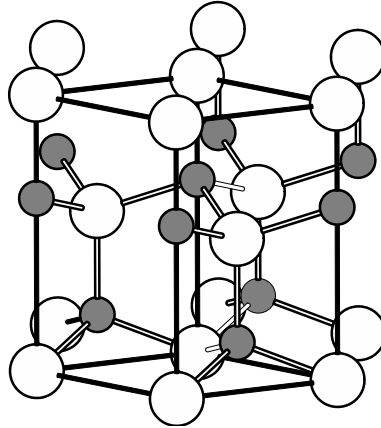
3 金刚石



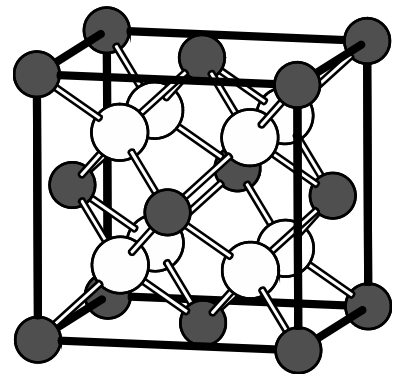
4. 立方硫化锌(ZnS)



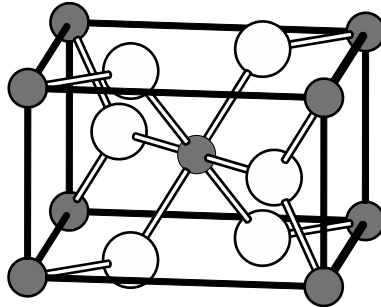
5. 六方硫化锌(ZnS)



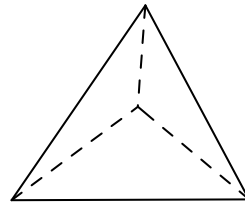
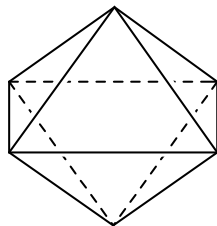
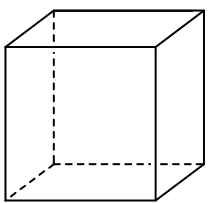
6. 萤石(CaF₂)



7. 金红石(TiO₂)



四、在自然界找到几种单晶体，分别具有如下图所示的多面体理想外形：



①标出以各多面体几何中心为坐标原点的三个晶轴系向量(a , b , c)的方向(提示。在 $\underline{4}$ 轴或 $\bar{4}$ 轴方向)；

②标出各多面体外表面的晶面指标。

实习三 晶体的宏观对称性

目的:

1. 熟悉晶体的七个晶系(各晶系的名称和六个晶胞参数 $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ 的约束关系);
2. 熟悉晶体宏观外形的对称性、32 个晶体学点群(32 个点群的熊夫利记号和国际符号);
3. 牢固掌握七个晶系的特征对称元素, 熟练地由宏观晶体理想外形判断晶体所属的晶系;
4. 由宏观晶体的理想外形判断其所属的晶体学点群(要求熟练地写出点群的熊夫利记号);
5. 熟悉晶体学点群国际记号中的三个位方向的含义(要求较熟练地写出晶体学点群的国际记号);

序号	晶体模型号	点群的熊夫利记号	特征对称元素	晶体所属晶系	点群的国际记号
1					
2					
3					
4					
5					
6					
7					
8					
9					
10					
11					
12					
13					
14					
15					
16					
17					
18					
19					
20					
21					
22					
23					
24					

实习四 密置层和金属密堆积

目的：

1. 掌握 A1、A2、A3 型堆积的特点；
2. 掌握 A1 和 A3 型堆积中，每个晶胞中摊到的金属原子数、正四面体空隙数和正八面体空隙数及其分布情况；
3. 计算 A1、A2、A3 型堆积中，原子体积的空间占有率；
4. 计算 A4 型堆积(金刚石结构)中，C 原子体积的空间占有率(假定 C 原子是球形的，并且两紧邻的原子间是紧密接触的)。

一、密置层

取若干等径圆球，分别排列成密置层和四方平面层，比较它们的异同，填写下表

	密置层	四方平面层
每个球的配位数		
法线方向上的对称轴		
空隙中心到球中心的距离		
空隙中心到球面的最短距离		
在密置层面上的面积利用率		

二、金属密堆积

堆积类型	A1	A2	A3	A4
堆积名称				
晶胞名称				
晶胞中原子数				
原子配位数				
晶胞中正四面体空隙数		/		/
晶胞中正八面体空隙数		/		/
晶胞中原子体积的空间利用率				
晶胞中的结构基元数				
一个结构基元代表的原子数				

三、写出 A1 和 A3 型堆积中密置层面的晶面指标

实习五 离子晶体

目的:

1. 掌握典型 AB 型、AB₂ 型离子晶体的结构特点;
2. 掌握离子晶体中正负离子半径比、正负离子数量比(组成比)对离子晶体结构型式的影响;
3. 掌握六种典型离子晶体中负离子堆积方式, 正离子所占负离子多面体空隙类型和所占分数;
4. 计算立方体配位、正八面体配位、正四面体配位、三角形配位情况下正负离子临界半径比。

一、观察晶体模型, 填写以下表格

结构型式	CsCl 型	NaCl 型	立方 ZnS 型	六方 ZnS 型	CaF ₂ 型	金红石型
组成比						
所属晶系						
晶胞中原子数 及分数坐标	A ^{+m}					
	B ⁻ⁿ					
负离子堆积方式						
正离子配位数						
正离子所占 负离子空隙类型						
正离子所占该类型 负离子空隙数的分数						
负离子配位数						

二、计算正离子所占负离子多面体空隙类型为下列多面体时, 正负离子临界半径比:

1. 立方体; 2. 正八面体; 3. 正四面体; 4. 三角形。