第一章

8. $\nu_1 = \dfrac{c}{\lambda_1} = \dfrac{3\times10^8}{589.593\times10^{-9}} = 5.088\times10^{14}(s^{-1})$

$\nu_2 = \dfrac{c}{\lambda_2} = \dfrac{3\times10^8}{588.996\times10^{-9}} = 5.093\times10^{14}(s^{-1})$

$\tilde{\nu}_1 = \dfrac{1}{\lambda_1} = \dfrac{1}{589.593\times10^{-9}} = 1.696\times10^{6}(m^{-1})$

$\tilde{\nu}_2 = \dfrac{1}{\lambda_2} = \dfrac{1}{588.996\times10^{-9}} = 1.698\times10^{6}(m^{-1})$

$E_1 = h\nu_1 = 6.626\times10^{-34}\times5.088\times10^{14}\times6.02\times10^{23}\times10^{-3} = 203.075(kJ\cdot mol^{-1})$

$E_2 = h\nu_2 = 6.626\times10^{-34}\times5.093\times10^{14}\times6.02\times10^{23}\times10^{-3} = 203.275(kJ\cdot mol^{-1})$

9. $\dfrac{1}{2}m\upsilon^2 = hc(\dfrac{c}{\lambda}-\nu_0)$

$$\upsilon_m = \sqrt{\frac{2h(\frac{c}{\lambda}-\nu_0)}{m}} = \sqrt{\frac{2\times6.626\times10^{-34}(\frac{3\times10^8}{300\times10^{-9}}-5.464\times10^{14})}{9.1\times10^{-31}}} = 8.130\times10^5(m\cdot s^{-1})$$

$p = m\upsilon_m = 9.1\times10^{-31}\times8.130\times10^5 = 7.398\times10^{-25}(kg\cdot m\cdot s^{-1})$

$\lambda = \dfrac{h}{p} = \dfrac{6.626\times10^{-34}}{7.398\times10^{-25}} = 8.96\times10^{-10}(m)$

10. (1) $\lambda = \dfrac{h}{p} = \dfrac{h}{m\upsilon} = \dfrac{6.626\times10^{-34}}{10^{-10}\times0.01} = 6.626\times10^{-22}(m)$

(2) $\lambda = \dfrac{h}{p} = \dfrac{h}{\sqrt{2mT}} = \dfrac{6.626\times10^{-34}}{\sqrt{2\times1.67\times10^{-37}\times100\times1.6\times10^{-19}}} = 2.87\times10^{-12}(m)$

(3)

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2mT}} = \frac{h}{\sqrt{2meV}} = \frac{6.626\times10^{-34}}{\sqrt{2\times9.1\times10^{-31}\times2\times10^5\times1.6\times10^{-19}}} = 2.75\times10^{-12}(m)$$

11. 子弹：$\Delta x \ge \dfrac{h}{m\cdot\Delta\upsilon} = \dfrac{6.626\times10^{-34}}{0.01\times1000\times10\%} \ge 6.63\times10^{-34}(m)$ 可忽略

花粉：$\Delta x \ge \dfrac{h}{m\cdot\Delta\upsilon} = \dfrac{6.626\times10^{-34}}{10^{-13}\times1\times10\%} \ge 6.63\times10^{-20}(m)$ 可忽略

电子：$\Delta x \geq \dfrac{h}{m \cdot \Delta \upsilon} = \dfrac{6.626\times10^{-34}}{9.1\times10^{-31}\times10^{6}\times10\%} \geq 7.27\times10^{-9}(m)$ 不能忽略

只有不确定关系具有实际意义

12. 证明：$\Delta x = \lambda$ 因为 $\Delta x \Delta p_x \geq h \Rightarrow \Delta x \cdot m\Delta \upsilon \geq h$

$$\Delta \upsilon \geq \frac{h}{m \cdot \Delta x} = \frac{h}{m \cdot \lambda} = \frac{p}{m} = \upsilon$$

13. $eV = \dfrac{1}{2} m\upsilon^2 \Rightarrow \upsilon = \sqrt{\dfrac{2eV}{m}}$ $\quad \Delta \upsilon = 0.1\upsilon$

$$\Delta x \geq \frac{h}{m \cdot \Delta \upsilon} = \frac{h}{0.1\sqrt{2m_e V}} = \frac{6.626\times10^{-34}}{0.1\times\sqrt{2\times0.91095\times10^{-30}1.60219\times10^{-19}\times1000}}$$

$= 3.88\times10^{-10}(m)$ 对成像没有影响

若用 $\Delta x \Delta p_x \geq \dfrac{h}{4\pi}$

$\Delta x \geq 3.09\times10^{-11}(m)$

14.（1）$\dfrac{d^2}{dx^2}(e^{imx}) = -m^2 \cdot e^{imx}$ 是 本征值：$-m^2$

（2）$\dfrac{d^2}{dx^2}(\sin x) = -\sin x$ 是 本征值：-1

（3）$\dfrac{d^2}{dx^2}(x^2 + y^2) = 2$ 不是

（4）$\dfrac{d^2}{dx^2}[(a-x)e^{-x}] = e^{-x}(2+a-x)$ 不是

16. $i\dfrac{d}{d\phi}e^{im\phi} = ie^{im\phi} \cdot im = -me^{im\phi}$ 是。本征值是-m

$i\dfrac{d}{d\phi}\sin m\phi = i\cos m\phi \cdot m = im\cos m\phi$ 不是

17.（1）$\Delta E_n = E_{n+1} - E_n = \dfrac{(2n+1)h^2}{8ml^2}$

$$\therefore \Delta E_1 = \frac{3h^2}{8ml^2} = \frac{3\times(6.626\times10^{-34})^2}{8\times0.91095\times10^{-20}\times(200\times10^{-12})^2} = 4.52\times10^{-18} J$$

$$\lambda=\frac{hc}{\Delta E}=\frac{6.626\times10^{-34}\times3\times10^{8}}{4.52\times10^{-18}}=4.40\times10^{-8}(m)$$

$$\tilde{\nu}=\frac{1}{\lambda}=\frac{1}{4.40\times10^{-8}}=2.27\times10^{7}(m^{-1})$$

（2）$$\langle x^2\rangle=\int\psi^*\hat{x}^2\psi dx=\frac{2}{l}\int_0^l x^2\sin^2\frac{n_x\pi x}{l}dx=\frac{1}{l}\int_0^l x^2(1-\cos\frac{2n_x\pi x}{l})dx$$

$$=\frac{1}{l}\int_0^l x^2dx-\int_0^l x^2\cos\frac{2n_x\pi x}{l}dx=\frac{1}{l}(\frac{l^3}{3}-\frac{l^3}{2n_x^2\pi^2})=\frac{l^2}{3}(1-\frac{3}{2n_x^2\pi^2})$$

$$\approx\frac{l^2}{3}$$

$$\langle x\rangle=\int\psi*\hat{x}\psi dx=\int_0^l x|\psi(x)|^2dx=\frac{2}{l}\int_0^l x(\sin\frac{n\pi x}{l})^2dx=\frac{1}{l}\int_0^l x(1-\cos\frac{2n\pi x}{l})dx$$

$$=\frac{1}{l}[\int_0^l xdx-\int_0^l\cos\frac{2n\pi x}{l}dx]$$

$$=\frac{1}{l}(\frac{l}{2})^2-\frac{1}{l}[\frac{l^2}{4\pi^2n^2}\cos\frac{2n\pi x}{l}\Big|_0^l+\frac{l}{2\pi n}x\sin\frac{2\pi nx}{l}\Big|_0^l]$$

$$=\frac{1}{l}[\frac{l^2}{2}-0]=\frac{l}{2}$$

$$\langle p_x\rangle=\int_0^l\psi(-i\hbar\frac{d}{dx})\psi dx=\frac{2}{l}\cdot\frac{\hbar}{i}\int_0^l\sin\frac{n_x\pi x}{l}\frac{d}{dx}\sin\frac{n_x\pi x}{l}dx$$

$$=\frac{2\hbar}{il}\cdot\frac{n_x\pi}{l}\int_0^l\sin\frac{n_x\pi x}{l}\cos\frac{n_x\pi x}{l}dx$$

$$=\frac{\hbar n_x\pi}{il^2}[\sin^2\frac{n_x\pi x}{l}\Big|_0^l\cdot\frac{l}{n_x\pi}]=0$$

$$\hat{p}_x^2\psi_n(x)=-\hbar^2\frac{d^2}{dx^2}(\sqrt{\frac{2}{l}}\sin\frac{n\pi x}{l})=\frac{n^2h^2}{4l^2}\psi_n(x)$$

$$\therefore\overline{p}^2=p^2=\frac{n^2h^2}{4l^2}$$

18.(1)

$$\int \psi * \psi d\tau = \frac{8}{abc}\int_0^a \sin^2 \frac{n_x \pi x}{a} dx \int_0^b \sin^2 \frac{n_x \pi y}{b} dy \int_0^c \sin^2 \frac{n_x \pi z}{a} dz$$

$$= \frac{8}{abc}[\frac{1}{2}x - \frac{a}{n_x \pi} \cdot \frac{1}{4}\sin \frac{2n_x \pi x}{a}]\Big|_0^a \cdot [\frac{1}{2}y - \frac{b}{n_x \pi} \cdot \frac{1}{4}\sin \frac{2n_x \pi y}{b}]\Big|_0^b \cdot [\frac{1}{2}z - \frac{c}{n_x \pi} \cdot \frac{1}{4}\sin \frac{2n_x \pi z}{c}]\Big|_0^c$$

$$= \frac{8}{abc} \cdot \frac{a}{2} \cdot \frac{b}{2} \cdot \frac{c}{2} = 1$$

(2) n_x, n_y, n_z 为 2，1，1 时

概率

$$p_1 = \frac{8}{abc}\int \sin^2\left(\frac{2\pi x}{a}\right)dx \cdot \sin^2\left(\frac{\pi y}{b}\right)dy \cdot \sin^2\left(\frac{\pi z}{a}\right)dz$$

$$= \frac{8}{100^3}\int_{19.95}^{20.05} \sin^2\left(\frac{2\pi x}{100}\right)dx \int_{29.95}^{30.05} \sin^2\left(\frac{\pi y}{100}\right)dy \int_{49.95}^{50.05} \sin^2\left(\frac{\pi z}{100}\right)dz$$

$$= \frac{8}{10^6}\left[\frac{x}{2} - \frac{1}{2} \cdot \frac{100}{4\pi}\sin\left(\frac{4\pi x}{100}\right)\right]\Bigg|_{19.95}^{20.05} \cdot \left[\frac{y}{2} - \frac{1}{2} \cdot \frac{100}{2\pi}\sin\left(\frac{2\pi x}{100}\right)\right]\Bigg|_{29.95}^{30.05} \cdot \left[\frac{z}{2} - \frac{1}{2} \cdot \frac{100}{2\pi}\sin\left(\frac{2\pi z}{100}\right)\right]\Bigg|_{49.95}^{50.05}$$

$$= \frac{8}{10^6}(0.05 + 0.0406) \cdot (0.05 + 0.0151) \cdot (0.05 + 0.05) = 4.7 \times 10^{-9}$$

同理求得 $p_2 = 6 \times 10^{-15}$

（3） $E_{n_x,n_y,n_z} = \dfrac{h^2}{8ma^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$

	n_x	n_y	n_z		简并度
①	1	1	1	$E_{111} = \dfrac{3h^2}{8ma^2}$	1
②	2	1	1		
	1	2	1	$E_{211} = \dfrac{6h^2}{8ma^2}$	3
	1	1	2		
③	2	2	1		
	1	2	2	$E_{221} = \dfrac{9h^2}{8ma^2}$	3
	2	1	2		

④ $\begin{cases} 3 \quad 1 \quad 1 \\ 1 \quad 3 \quad 1 \\ 1 \quad 1 \quad 3 \end{cases}$ $E_{113}=\dfrac{11h^2}{8ma^2}$ 3

⑤ 2 2 2 $E_{222}=\dfrac{12h^2}{8ma^2}$ 1

第二章

7.（1）n=3, l=1, m=0, ψ_{310}, 3pz

(2) $E_n=-13.6\dfrac{z^2}{n^2}(ev)$ $E_3=-13.6\dfrac{z^2}{9}(ev)$

$\langle V\rangle=2E_3=-27.2\times\dfrac{z^2}{9}$ $\langle T\rangle=|E_3|=13.6\cdot\dfrac{z^2}{9}$

(3) $|M|=\sqrt{l(l+1)}\hbar=\sqrt{1\times 2}\hbar=\sqrt{2}\hbar$

$|\mu|=\sqrt{l(l+1)}\mu_B=\sqrt{2}\mu_B$

(4) $\langle r\rangle=\int_0^{2\pi}\psi^* r\psi d\tau=\int_0^{\infty}\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi}r\psi^2 r^2\sin\theta drd\theta d\varphi$

或$\langle r\rangle=\dfrac{n^2a_0}{2}\left\{1+\dfrac{1}{2}\left[1-\dfrac{l(l+1)}{n^2}\right]\right\}=\dfrac{\pi}{2z}a_0$

(7) 令 R. Y=0，则$\cos\theta=0\Rightarrow\theta=90^\circ$

$\left(6\cdot\dfrac{zr}{a_0}-\dfrac{z^2r^2}{a_0^2}\right)e^{-\frac{zr}{3a_0}}=0\Rightarrow r=0,\dfrac{6a_0}{z},\infty$

$0,\infty$不算节面，所以节面有两个，$\theta=90^\circ$为 xy 平面，$r=\dfrac{6a_0}{z}$为一球面，半径为$\dfrac{a_0}{z}$

（9）$\cos\theta=\dfrac{m\hbar}{\sqrt{l(l+1)}\hbar}=0\Rightarrow\theta=90^\circ$

10.（1）$Li^{2+}:\left[-\dfrac{h^2}{8\pi^2\mu}\nabla^2-\dfrac{3e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right]\psi=E\psi$

定核近似

μ：Li^{2+}约化质量，r:电子到核距离，∇^2：Laplace 算符，ψ：电子状态波函数

h：planck 常数，$\varepsilon_。$：真空电容率，[]内为能量算符，其中第一项是动能算符，第二项是势能算符。

$$Li:\left[-\sum_{j=1}^{3}\frac{h^2}{8\pi^2\mu}\nabla_j^2-\sum_{j=1}^{3}\frac{3e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_j}+\frac{1}{2}\sum_{j=1}^{3}\sum_{j=1}^{3}\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}}\right]\psi=E\psi \text{ 或}$$

电子动能项　核与电子吸引势能　电子电子排斥势能

$$\left[-\frac{1}{2}\sum_{j=1}^{3}\nabla_j^2-\sum_{j=1}^{3}\frac{3}{r_j}+\frac{1}{2}\sum_{j=1}^{3}\sum_{j=1}^{3}\frac{1}{r_{ij}}\right]\psi=E\psi$$

（2）Li^{2+}，单电子原子，E 仅与 n 有关，$E_{3s}=E_{3p}=E_{3d}$

（3）Li，多电子原子，E 与 n.l 有关，$E_{3s}<E_{3p}<E_{3d}$

11.(1)氢原子能量 $E_n=-2.18\times10^{-18}\dfrac{1}{n^2}J$

第一激发态（n=2）和基态（n=1）之间的能量差：

$$\Delta E_1=E_2-E_1=-2.18\times10^{-18}(\frac{1}{2^2}-\frac{1}{1^2})=1.64\times10^{-18}J$$

$$\Delta E_1=h\nu_1\quad \lambda_1=\frac{ch}{\Delta E_1}=\frac{3.0\times10^8\times6.626\times10^{-34}}{1.64\times10^{-18}}=1.21\times10^{-7}(m)$$

第六激发态（n=7）和基态之间的能量差为：

$$\Delta E_6=E_7-E_1=-2.18\times10^{-18}\left(\frac{1}{7^2}-\frac{1}{1^2}\right)=2.14\times10^{-18}J$$

$$\lambda_6=\frac{ch}{\Delta E_6}=\frac{3.0\times10^8\times6.626\times10^{-34}}{2.14\times10^{-18}}=9.29\times10^{-8}(m)$$

（2）使处于基态氢原子电离所需最小能量为：

$$\Delta E_\infty=E_\infty-E_1=-E_1=2.18\times10^{-18}J$$

而 $\Delta E_1<\Delta E_\infty\quad \Delta E_6<\Delta E_\infty$

所以两条谱线所产生的光子均不能使处于基态氢原子电子电离，

而 $\Delta E_1>W_{Cu}\quad \Delta E_6>W_{Cu}$

所以两条谱线产生的光子能使铜晶体电离

$$T=\Delta E_n-W_{Cu}\quad \lambda=\frac{h}{p}=\frac{h}{\sqrt{2m\Delta E}}$$

$$\lambda_1=\frac{6.626\times10^{-34}}{\sqrt{2\times9.1095\times10^{-31}\times(1.64\times10^{-18}-7.44\times10^{-19})}}=5.19\times10^{-10}(m)$$

$$\lambda_6=\frac{6.626\times10^{-34}}{\sqrt{2\times9.1095\times10^{-31}\times(2.14\times10^{-18}-7.44\times10^{-19})}}=4.15\times10^{-10}(m)$$

12. Na^+：$\left[-\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{10}\nabla_i^2-\sum_{i=1}^{10}\frac{11}{r_i}+\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{10}\sum_{j=1}^{10}\frac{1}{r_{ij}}\right]\psi=E\psi$

F^-：$\left[-\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{10}\nabla_i^2-\sum_{i=1}^{10}\frac{9}{r_i}+\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{10}\sum_{j=1}^{10}\frac{1}{r_{ij}}\right]\psi=E\psi$

Hartree 自洽场单电子薛定谔方程：Na^+：$\left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2-\frac{11}{r_i}+\sum_{j\neq i}\int\frac{1}{r_{ij}}|\psi_j|^2d\tau_j\right)\psi_i=E_i\psi_i$

F^-：$\left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2-\frac{9}{r_i}+\sum_{j\neq i}\int\frac{1}{r_{ij}}|\psi_j|^2d\tau_j\right)\psi_i=E_i\psi_i$

13. Be：$1s^2 2s^1 2p^1$ 共 12 种

$\underline{\uparrow\downarrow}$ $\underline{\uparrow}$ $\underline{\uparrow}$

$1s$ $2s$ $2p$

$$\psi(1,2,3,4)=\frac{1}{\sqrt{4!}}\begin{vmatrix}\psi_{1s}(1)\alpha(1) & \psi_{1s}(2)\alpha(2) & \psi_{1s}(3)\alpha(3) & \psi_{1s}(4)\alpha(4)\\ \psi_{1s}(1)\beta(1) & \psi_{1s}(2)\beta(2) & \psi_{1s}(3)\beta(3) & \psi_{1s}(4)\beta(4)\\ \psi_{2s}(1)\alpha(1) & \psi_{2s}(2)\alpha(2) & \psi_{2s}(3)\alpha(3) & \psi_{2s}(4)\alpha(4)\\ \psi_{2p}(1)\alpha(1) & \psi_{2p}(2)\alpha(2) & \psi_{2p}(3)\alpha(3) & \psi_{2p}(4)\alpha(4)\end{vmatrix}$$

14.C：基谱项 $1s^2 2s^2 2p^2$

1	0	-1
↑	↑	

$$L=|M_L|_{\max}=\left|\sum M_i\right|=1\quad S=|M_s|_{\max}=\left|\sum m_{si}\right|=\left|\frac{1}{2}+\frac{1}{2}\right|=1$$

$J=2,1,0$ 所以能量最低的谱项（基谱项）：^3P 基谱支项 $^3P_0$

激发态 p^1d^1 $l_1=1$ $l_2=2$ $L=3,2,1$

$s_1=s_2=\frac{1}{2}$ $S=1,0$

L	3	2	1
1	^3F	^3D	^3P
0	^1F	^1D	^1P

所有可能谱项 ：$^3F,^3D,^3P$

$^1F,^1D,^1P$

15. $C_r: 3d^5 4s^1$ $\qquad S=|M_s|_{\max}=\left|\sum m_{si}\right|=6\times\frac{1}{2}=3$

0   2   1   0   -1   -2 $\qquad L=|M_{li}|_{\max}=\left|\sum m_i\right|=0$ J=0 $\qquad {}^7S_3$

[↑] [↑|↑|↑|↑|↑]

$C_u: 3d^{10} 4s^1$ $\qquad S=\frac{1}{2}\times 6+(-\frac{1}{2})\times 5=\frac{1}{2}$

[↑] [↑↓|↑↓|↑↓|↑↓|↑↓]

$L=0$ $\qquad J=\frac{1}{2}$ $\qquad {}^2S_{\frac{1}{2}}$

$Br: 4s^2 4p^5 \rightarrow 4p^1$

[↑] [|]

$L=1$，$S=\frac{1}{2}$，$J=\frac{3}{2},\frac{1}{2}$ $\qquad {}^2P_{\frac{3}{2}}$

16. $_{44}R_u$ 可推测：由于电子数 44，可能组态 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^6 5s^2$ A

或 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^7 5s^1$ B

若为 A: 2   1   0   -1   -2   S=2   L=2

[↓↑|↑|↑|↑|↑]   J=4,3,2,1,0 $\qquad {}^5D_4$

若为 B： 2   1   0   -1   -2   0   S=2   L=3

[↑↓|↑↓|↑|↑|↑] [↑]   J=5,4,3,2,1 $\qquad {}^5F_5$

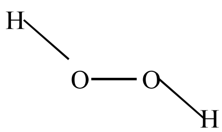
所以 Ru 基组态应为 B: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^7 5s^1$

第三章

2.HCN：c_∞,σ_v

CO₂：直线型分子：$E,i,c_\infty,c_2,\sigma_d,\sigma_h$

H_2O_2：



c_2,E

C_2H_4：$E,i,3c_2,2\sigma_d,\sigma_h$

C_6H_6： $E, i, c_6+6c_2, \sigma_h+6\sigma_d$

4. 分子	分子点群	偶极矩	旋光性
（1） CH_2Cl_2	c_{2v}	有	无
（2） $CH_2=CH-CH=CH_2$	c_{2h}	无	无
（3）OCS	$c_{\infty v}$	有	无
（4） IF_7	D_{5h}	无	无
（5） CH_4	T_d	无	无
（6） B_2H_6	D_{2h}	无	无
（7） H_3BO_3	C_{3h}	无	无
（8） S_8	D_{4d}	无	无
（9） 	C_s	有	无
（10） $Fe(C_5H_4Cl)_2$	C_i	无	无
（11） 	C_s	有	无
（12） 	C_i	有	有

5. C_{3v}： $\{E, C_3, C_3^*, \sigma_v^{(1)}, \sigma_v^{(2)}, \sigma_v^{(3)}\}$ h=6

（1）子群 $\{E\}$ $g_1=1$ $6/1=6$

$\{E, C_3, C_3^2\}$ $g_2=3$ $6/3=2$

$\{E, \sigma_v^{(1)}\}$ $g_3=2$ $6/2=3$

（2）根据相似变换： C_{3v} 群分成三个共轭类 $\{E\}, \{C_3, C_3^2\}, \{\sigma_v^{(1)}, \sigma_v^{(2)}, \sigma_v^{(3)}\}$

H=6 元素数目：1， 2， 3

$$6/1 = 6 \qquad 6/3 = 2 \qquad 6/2 = 3$$

6. C_{3v}群的不可约表示及特征标为

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
E	2	-1	0

（1）C_{3v}有 3 个共轭类

3 个不可约表示

（2）维数：A_1为 1 维，A_2为 1 维，E 为 2 维，$1^2+1^2+2^2=6$

（3）不可约表示为：A_1：$1^2+1^2\times2+1^2\times3=6$　C_{3v}阶：h=6

A_2：$1^2+1^2\times2+(-1)^2\times3=6$

E：$2^2+(-1)^2\times2+0^2\times3=6$

（4）以A_2和E为例：i，j 均为 E 时，i=j

$$x_E(E)=2, x_E(C_3)=-1, x_E(\sigma_v)=0$$

所以 $\frac{1}{6}\left[2\times2+(-1)(-1)+(-1)(-1)+0\cdot0+0\cdot0+0\cdot0\right]=1$

I 为 E 表示，j 为A_2表示时，$i\neq j$

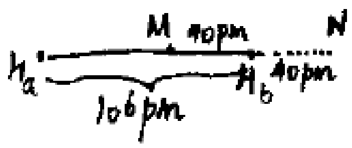
E 表示中：　$x_E(E)=2, x_E(C_3)=1, x_E(\sigma_v)=1$

A_2表示中：　$x_E(E)=1, x_E(C_3)=-1, x_E(\sigma_v)=0$

$$\frac{1}{6}\left[2\times1+1\times(-1)+1\times(-1)+1\cdot0+1\cdot0+1\cdot0\right]=0$$

同理，其它不可约表示之间也满足正交归一性

第四章



9.

$$\psi_{\sigma_{1s}}=\frac{1}{\sqrt{2+2S_{ab}}}(\phi_a+\phi_b)=c(e^{-\frac{r_a}{a_0}}+e^{-\frac{r_b}{a_0}})$$

$$c=\frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}}\cdot\frac{1}{\sqrt{2+2S_{ab}}}$$

M 点：$r_a=66pm, r_b=40pm \quad \psi_M^2=c^2(e^{-\frac{66}{52.9}}+e^{-\frac{40}{52.9}})$

N 点：$r_a=146pm, r_b=40pm \quad \psi_N^2=c^2(e^{-\frac{146}{52.9}}+e^{-\frac{40}{52.9}})$

$$\frac{\psi_M^2}{\psi_N^2}=1.42$$

M 处于两核之间，N 位于核的外侧，在 M 点电子出现的概率密度为 N 点的 1.42 倍说明在成键轨道中，电子趋于两核之间，有拉紧两核的趋势

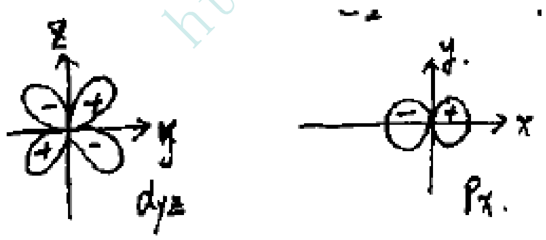
10.$\phi=c_1\phi_1+c_2\phi_2$

根据变分原理：$\overline{E}=\dfrac{c_1^2H_{11}+2c_1c_2H_{12}+c_2^2H_{22}}{c_1^2S_{11}+2c_1c_2S_{12}+c_2^2S_{22}}$

令 $\overline{E}$ 取极小值，$\dfrac{\partial\overline{E}}{\partial c_1}=0$，$\dfrac{\partial\overline{E}}{\partial c_2}=0$ 得久期方程组

$$\begin{cases}c_1(H_{11}-E_sS_{11})+c_2(H_{12}-E_sS_{12})=0\\c_1(H_{12}-E_sS_{12})+c_2(H_{22}-E_sS_{22})=0\end{cases}$$

由第一式 $\dfrac{c_1}{c_2}=-\dfrac{H_{12}-E_sS_{12}}{H_{11}-E_sS_{11}}$



12.
两者重叠 Sab=0，不能组成有效的分子轨道

13. $O_2: 1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 3\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^2$ 键级 2

$O_2^+: 1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 3\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^1$ 键级 2.5

$O_2^-: 1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 3\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^3$ 键级 1.5

键长：$O_2^- > O_2 > O_2^+$　　键能：$O_2^- < O_2 < O_2^+$　键级越小化学键越弱，键长越长

16. 令$\psi = C_a\phi_a + C_b\phi_b$

由于 $$\int\psi^*\psi d\tau = 1 \Rightarrow \int(C_a\phi_a + C_b\phi_b)^*(C_a\phi_a + C_b\phi_b)d\tau = 1$$
$$\Rightarrow C_a^2\int\phi_a^*\phi_a d\tau + C_b^2\int\phi_b^*\phi_b d\tau + C_aC_b\int\phi_a^*\phi_b d\tau + C_aC_b\int\phi_b^*\phi_a d\tau = 1$$

由于忽略原子轨道的重叠：$\int\phi_a^*\phi_b d\tau = \int\phi_b^*\phi_a d\tau = 0$

上式变为：
$$C_a^2 + C_b^2 = 1$$
$$C_a^2 \big/ C_b^2 = \frac{90\%}{10\%} = 9$$

$$\Rightarrow C_a = \pm\sqrt{\frac{9}{10}} \quad C_b = \pm\sqrt{\frac{1}{10}} \quad \psi = \sqrt{\frac{9}{10}}\phi_a \pm \sqrt{\frac{1}{10}}\phi_b$$

17. $N_2^+: 1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 1\pi_u^4 3\sigma_g^1$　键级=2.5

$F_2^+: 1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 3\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^3$　键级=1.5

$N_2^{2-}: 1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 1\pi_u^4 3\sigma_g^2 1\pi_g^2$　键级=2

$F_2^{2-}: 1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 3\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^4 3\sigma_u^2$　键级=0

$H_2: 1\sigma_g^2$　反磁性

$O_2^+: 1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 3\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^1$　顺磁性

N_2：$1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 1\pi_u^4 3\sigma_g^2$ 反磁性

CO：$1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^2 1\pi^4 5\sigma^2$　反磁性

18. ${}^1H^{35}Cl$：$\mu = \frac{M_1M_2}{M_1+M_2}\times\frac{10^{-3}}{N_A} = \frac{1\times35}{1+35}\times\frac{10^{-3}}{6.02\times10^{23}} = 1.61\times10^{-27}\,kg$

$I = \mu R^2 = 1.61\times10^{-27}\times(127.46\times10^{-12})^2 = 2.62\times10^{-47}\,kg\cdot m^2$

同理求得${}^2H^{35}Cl$：$\mu = 3.14\times0^{-27}\,kg$　$I = 5.10\times10^{-47}\,kg\cdot m^2$

同理求得${}^1H^{37}Cl$：$\mu = 1.62\times10^{-27}\,kg$　$I = 2.63\times10^{-47}\,kg\cdot m^2$

同理求得${}^2H^{37}Cl$：$\mu = 3.15\times10^{-27}\,kg$　$I = 5.12\times10^{-47}\,kg\cdot m^2$

19. $^{12}C^{16}O$ $\mu=\dfrac{12\times16}{12+16}\times\dfrac{10^{-3}}{6.02\times10^{23}}=1.1387\times10^{-26}\,kg$

$$B=\frac{h}{8\pi^2 Ic}=\frac{h}{8\pi^2\mu r^2 c}=\frac{6.626\times10^{-34}}{8\times3.14^2\times1.1387\times10^{-26}\times\left(112.82\times10^{-12}\right)^2\times3\times10^8}=1.93cm^{-1}$$

$\tilde{\nu}(J)=2B(J+1)$

$\tilde{\nu}_{0\to1}=2B=3.86cm^{-1}$ $\tilde{\nu}_{1\to2}=4B=7.72cm^{-1}$ $\tilde{\nu}_{2\to3}=6B=11.58cm^{-1}$

$\tilde{\nu}_{3\to4}=8B=15.44cm^{-1}$

$^{13}C^{16}O$ $\mu^1=\dfrac{13\times16}{13+16}\times\dfrac{10^{-3}}{6.02\times10^{23}}=1.1910\times10^{-26}\,kg$ $B'=1.85cm^{-1}$

$^{13}C^{16}O$的前几条谱线波数分别为：$2B^1,4B^1,6B^1,8B^1\cdots$

而$\left(2B-2B'\right)$是$\left(2B-2B'\right),\left(4B-4B'\right),\left(6B-6B'\right)\cdots$中差值最小的

$2B-2B'=3.86-2\times1.85=0.16cm^{-1}$

所以仪器分辨率至少大于 0.16 cm^{-1}才能将$^{12}C^{16}O$与$^{13}C^{16}O$的谱线区分开

20. CO：基态$1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^2 1\pi^4 5\sigma^2$ 闭壳层 $\wedge=0$ $S=0$ $^1\Sigma^+$ 键级为 3

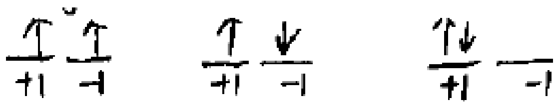
第一激发态：$1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^2 1\pi^4 5\sigma^1 2\pi^1$ 键级为 2

$\Lambda=\left|0+1\right|=1$ $S=\left|\sum M_{S_i}\right|=\left|\dfrac{1}{2}+\dfrac{1}{2}\right|=1$ $^3\Pi$

或$S=\left|\sum M_{S_i}\right|=\left|\dfrac{1}{2}-\dfrac{1}{2}\right|=0$ $^1\Pi$

O_2:基态：$1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 3\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^2$

考虑开壳层$1\pi_g^2$ 键级为 2



电子占据

$\Lambda=\left|\sum_i M_i\right|=0$ 0 2

$S=\left|\sum_i M_{S_i}\right|=1$　　　　0　　　　0

电子谱项 ${}^3\Sigma_g^-$　　　　${}^1\Sigma_g^+$　　　　${}^1\Delta_g$

第一激发态：$1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 3\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^1 3\sigma_u^1$　键级为 2

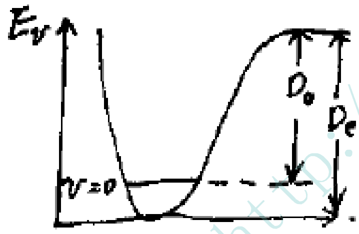
考虑 $1\pi_g^1 3\sigma_u^1$

$\Lambda=\left|\sum_i M_i\right|=|0+1|=1\quad S=0,1\ {}^3\Pi,{}^1\Pi$

23. $\omega_e=\dfrac{\nu}{c}=\dfrac{1}{2\pi c}\sqrt{\dfrac{k_e}{\mu}}$ 同位素效应不影响化学键性质，所以 H_2,HD,D_0 的 k_e 相等

$$\omega_{eHD}=\omega_{eH_2}\cdot\sqrt{\frac{\mu_{H_2}}{\mu_{HD}}}=4.4\times10^5\times\sqrt{\frac{1/2}{2/3}}=3.815\times10^5\left(m^{-1}\right)$$

$$\omega_{eD_2}=\omega_{eH_2}\cdot\sqrt{\frac{\mu_{H_2}}{\mu_{D_2}}}=4.4\times10^5\times\sqrt{\frac{1/2}{4/4}}=3.115\times10^5\left(m^{-1}\right)$$



$D_e=D_0+\frac{1}{2}h\nu_0=D_0+\frac{1}{2}h\omega_e c$ 由于 H_2 和 D_2 化学键相同，势能曲线一定相同，

故 $D_e^{H_2}=D_e^{D_2}$

$$D_0^{H_2}+\frac{1}{2}h\omega_{eH_2}c=D_0^{D_2}+\frac{1}{2}h\omega_{eD_2}c$$

$$D_0^{D_2}=D_0^{H_2}-\frac{1}{2}hc\left(\omega_{eD_2}-\omega_{eH_2}\right)=\frac{4.31\times10^2\times10^3}{6.02\times10^{23}}-\frac{1}{2}\times6.626\times10^{-34}\times3\times10^8(3.115-4.4)\times10^5$$
$$=7.16\times10^{-19}+1.27\times10^{-20}=7.29\times10^{-19}J=7.29\times10^{-19}\times10^{-3}\times6.02\times10^{23}=438.9\left(KJ\cdot mol^{-1}\right)$$

补充材料：变分法证明：对于 $\hat{H}$，存在任意归一化品优波函数 ϕ，则有 $\overline{E}=\dfrac{\int\phi*\hat{H}\phi d\tau}{\int\phi*\phi d\tau}\geq E_0$

证明：将 $\hat{H}$ 对应的一组正交归一完备的本征态记为 $\{\psi_0,\psi_1,\cdots\psi_i,\cdots\}$，相应的本征值为 $\{E_0,E_1,\cdots E_i,\cdots\}$ 且 $E_0\le E_1\le E_2\cdots$，则 $\hat{H}\psi_i=E_i\psi_i(i=0,1,2,\cdots)$

有一试探函数 ϕ，由本征函数系的完备性，则 $\phi=\sum_i a_i\psi_i$

$$Y\cong\int\phi*\hat{H}\phi d\tau=\int\left(\sum_i a_i\psi_i\right)*\hat{H}\left(\sum_j a_j\psi_j\right)d\tau$$

则有 $=\sum_i\sum_j a_i^*a_j\int\psi_i^*\hat{H}\psi_j d\tau=\sum_i\sum_j a_i^*a_j\int\psi_i^*E_j\psi_j d\tau=\sum_i\sum_j a_i^*a_jE_j\delta_{ij}$

$$=\sum_i|a_i|^2E_i=E_0\left(\sum_i|a_i|^2\frac{E_i}{E_0}\right)$$

$$Z=\int\phi*\phi d\tau=\int\left(\sum_i a_i\psi_i\right)*\left(\sum_j a_j\psi_j\right)d\tau$$

$$=\sum_i\sum_j a_i^*a_j\int\psi_i^*\psi_j d\tau=\sum_i\sum_j a_i^*a_j\delta_{ij}=\sum_i|a_i|^2$$

$$\therefore\langle H\rangle=\overline{E}=\frac{Y}{Z}=\frac{E_0\left(\sum_i|a_i|^2\cdot\frac{E_i}{E_0}\right)}{\sum_i|a_i|^2}\ge E_0$$

第五章

10. $\Phi_k=\sqrt{\alpha_k}\phi_s+\sqrt{\beta_k}\phi_{p_k}$　$\Phi_{p_k}=\sqrt{\frac{1}{\beta_k}}\left(C_{kx}\phi_{p_x}+C_{ky}\phi_{p_y}+C_{kz}\phi_{p_z}\right)$

（1）sp：等性杂化 $n_1=n_2=1$，$\cos\theta=-1$　$\theta=180^\circ$　$\alpha=\frac{1}{2}$　$\beta=\frac{1}{2}$

有个轨道指向 x 轴：$\phi_{p_1}=\phi_{p_x}$

$$\phi_1=\sqrt{\alpha}\phi_s+\sqrt{\beta}\phi_{p_1}=\sqrt{\frac{1}{2}}\left(\phi_s+\phi_{p_x}\right)$$

（2）sp^2：　$n_1=n_2=n_3=2$，　$\alpha=\frac{1}{3}$　$\beta=\frac{2}{3}$

$\phi_{p_1}=\phi_{p_x}$

$$\phi_1=\sqrt{\alpha}\phi_s+\sqrt{\beta}\phi_{p_1}=\sqrt{\frac{1}{3}}\phi_s+\sqrt{\frac{2}{3}}\phi_{p_x}$$

（3）sp^3：　$n_1=n_2=n_3=n_4=3$，　$\alpha=\frac{1}{4}$　$\beta=\frac{3}{4}$

$\phi_{p_1}=\phi_{p_x}$

$\phi_1=\sqrt{\alpha}\phi_s+\sqrt{\beta}\phi_{p_1}=\frac{1}{2}\phi_s+\sqrt{\frac{3}{4}}\phi_{p_x}$

11. $f=\sqrt{\alpha}+\sqrt{3\beta}$

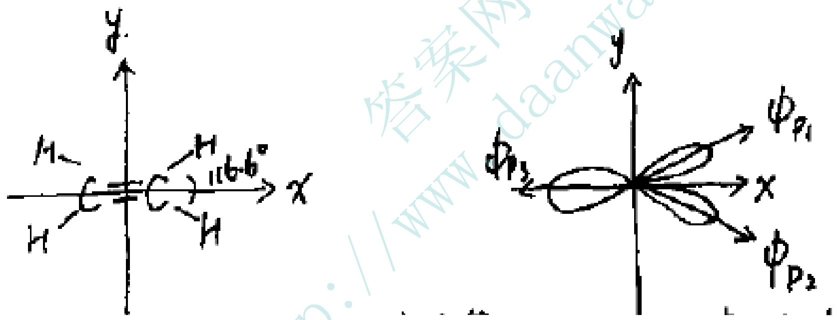
$sp:\alpha=\frac{1}{2},\beta=\frac{1}{2}\quad f_{sp}=\sqrt{\frac{1}{2}}+\sqrt{\frac{3}{2}}=1.932\qquad f_s=1$

$sp^2:\alpha=\frac{1}{3},\beta=\frac{2}{3}\quad f_{sp^2}=\sqrt{\frac{1}{3}}+\sqrt{2}=1.992\qquad f_p=1.732$

$sp^3:\alpha=\frac{1}{4},\beta=\frac{3}{4}\quad f_{sp^3}=\sqrt{\frac{1}{4}}+\sqrt{\frac{9}{4}}=2$

成键能力：$s<p<sp<sp^2<sp^3$

12.



根据乙炔性质，$C-H$键长完全相同，可知ϕ_{p_1}与ϕ_{p_2}是等性杂化轨道

$\cos\theta_{12}=-\frac{1}{n}\Rightarrow n=-\frac{1}{\cos116.6^\circ}=2.23$ 所以 1，2 轨道是$sp^{2.23}$

$\cos\theta_{13}=-\frac{1}{\sqrt{n_1n_3}}=-\frac{1}{\sqrt{2.23n_3}}=\cos\frac{360-116.6}{2}\Rightarrow n_3=\frac{1}{2.23\cdot\cos^2 121.7}=1.62$

$\frac{\beta_3}{\alpha_3}=1.62\quad \alpha_3+\beta_3=1\Rightarrow\alpha_3=0.38\quad \beta_3=0.62\Rightarrow$

由于ϕ_{p_3}在 x 轴反方向，$\phi_{p_3}=-\phi_{p_x}\quad\therefore\phi_3=\sqrt{0.38}\phi_s-\sqrt{0.62}\phi_{p_x}$

对于$n_1=n_2=2.23$，$\frac{\beta_1}{\alpha_1}=2.23\quad\alpha_1+\beta_1=1\Rightarrow\alpha_1=0.31\quad\beta_1=0.69$同理$\alpha_2=0.31$

$\beta_2=0.69$

$$\phi_{p_2}=\sqrt{\frac{1}{0.69}}\left(C_{2x}\phi_{p_x}+C_{2y}\phi_{p_y}\right)\quad \phi_{p_1}=\sqrt{\frac{1}{0.69}}\left(C_{1x}\phi_{p_x}+C_{1y}\phi_{p_y}\right)$$

令 ϕ_{p_2},ϕ_{p_1} 归一化，由于 ϕ_{p_1} 在 y 轴上投影为正，ϕ_{p_2} 在 y 轴投影为负

$$\left(\sqrt{\frac{1}{0.69}}C_{2x}\right)^2+\left(\sqrt{\frac{1}{0.69}}C_{2y}\right)^2=1\quad \frac{C_{2y}}{C_{2x}}=tg\frac{116.6}{2}\Rightarrow C_{2x}=0.44,C_{2y}=-0.71$$

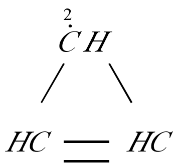
$$\left(\sqrt{\frac{1}{0.69}}C_{1x}\right)^2+\left(\sqrt{\frac{1}{0.69}}C_{1y}\right)^2=1\quad \frac{C_{1y}}{C_{1x}}=tg\frac{116.6}{2}\Rightarrow C_{1x}=0.44,C_{1y}=0.71$$

$$\therefore \phi_1=\sqrt{0.31}\phi_s+\sqrt{0.69}\phi_{p_1}=\sqrt{0.31}\phi_s+0.44\phi_{p_x}+0.71\phi_{p_y}$$

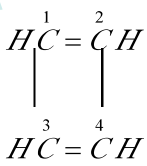
$$\phi_2=\sqrt{0.31}\phi_s+0.44\phi_{p_x}-0.71\phi_{p_y}$$

$$\phi_3=\sqrt{0.38}\phi_s-\sqrt{0.62}\phi_{p_x}$$

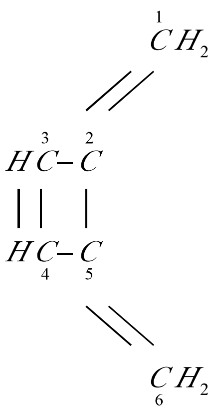
17. $H_2\overset{1}{C}=\overset{2}{C}H_2$ $\begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix}$ $H_2C=CH-CH_2$ $\begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix}$



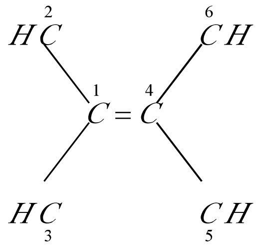
$$\begin{vmatrix} x & 1 & 1 \\ 1 & x & 1 \\ 1 & 1 & x \end{vmatrix}$$



$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 1 & x \end{vmatrix}$$



$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix}$$



$$\begin{vmatrix} x & 1 & 1 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & x & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & x & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & x \end{vmatrix}$$

18. （1）$CH_2 = CH - CH_2$

离域：$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow x = 0, x = \pm\sqrt{2} \Rightarrow$

$E_1 = \alpha + \sqrt{2}\beta$

$E_2 = \alpha$ $\qquad E_{D\pi} = 2E_1 + E_2 = 3\alpha + 2\sqrt{2}\beta$

$E_3 = \alpha - \sqrt{2}\beta$

定域：$\begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow x = \pm 1 \Rightarrow \begin{matrix} E_1 = \alpha + \beta \\ E_2 = \alpha - \beta \end{matrix}$ $\quad E_{L\pi} = 2E_1 + \alpha = 3\alpha + 2\beta$

$DE_\pi = E_{D\pi} - E_{L\pi} = 2(\sqrt{2} - 1)\beta$

（2）$[CH_2 = CH - CH_2]^+$

$E_{D\pi} = 2E_1 = 2\alpha + 2\sqrt{2}\beta$，$E_{L\pi} = 2\alpha + 2\beta$ $\quad DE_\pi = 2(\sqrt{2} - 1)\beta$

(3) $E_{D\pi} = 2E_1 + 2E_2 = 4\alpha + 2\sqrt{2}\beta$ $\quad E_{L\pi} = 4\alpha + 2\beta$

$DE_\pi = 2(\sqrt{2} - 1)\beta$

20. $\overset{1}{C} = \overset{2}{C} - \overset{3}{C} = \overset{4}{C}$ $\psi_1^2\psi_2^1\psi_3^1$ 第一激发态

$q_{11} = 2C_{11}^2 + C_{21}^2 + C_{31}^2 = 2 \times 0.3717^2 + 0.6015^2 + 0.6015^2 = 1.000$

$q_{12} = 2C_{12}^2 + C_{22}^2 + C_{32}^2 = 2 \times 0.6015^2 + 0.3717^2 + (-0.3717)^2 = 1.000$

$q_{13} = 2C_{13}^2 + C_{23}^2 + C_{33}^2 = 2 \times 0.6015^2 + (-0.3717)^2 + (-0.3717)^2 = 1.000$

$$q_{14}=2C_{14}^2+C_{24}^2+C_{34}^2=2\times0.3717^2+(-0.6015)^2+(0.6015)^2=1.000$$

$$P_{12}=2C_{11}C_{12}+C_{21}C_{22}+C_{31}C_{32}=2\times0.3717\times0.6015+0.6015\times0.3717+0.6015\times(-0.3717)=0.447$$

$$P_{23}=2C_{12}C_{13}+C_{22}C_{23}+C_{32}C_{33}=2\times0.6015\times0.6015+0.3717\times(-0.3717)+(-0.3717)\times(-0.3717)=0.723$$

$$P_{34}=2C_{13}C_{14}+C_{23}C_{24}+C_{33}C_{34}=2\times0.6015\times0.3717+(-0.3717)\times(-0.6015)+(-0.3717)\times(0.6015)=0.447$$

考虑σ键：总键级为$P_{12}=1.447$，$P_{23}=1.723$，$P_{34}=1.447$

$N_1=2+1.447=3.447\quad N_2=1+P_{12}+P_{23}=4.170\quad N_3=1+P_{23}+P_{34}=4.170$

$N_4=2+1.447=3.447$

$\therefore F_1=F_4=4.732-3.447=1.285\quad F_2=F_3=4.732-4.170=0.562$

1.285 0.562

$\uparrow\quad\uparrow$

$$CH_2-CH\overset{1.723}{-}\underset{1.000}{C}H\overset{1.447}{-}\underset{1.000}{C}H_2$$

23. （1）$h\nu=g_N\mu_N B$。

$$\nu=100MHz: B_0=\frac{h\nu}{g_N\mu_N}=\frac{6.626\times10^{-34}\times100\times10^6}{5.6857\times5.051\times10^{-27}}=2.307(T)$$

$$\nu=150MHz: B_0=\frac{6.626\times10^{-34}\times150\times10^6}{5.6857\times5.051\times10^{-27}}=3.461(T)$$

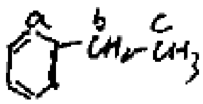
$$\nu=200MHz: B_0=\frac{6.626\times10^{-34}\times200\times10^6}{5.6857\times5.051\times10^{-27}}=4.614(T)$$

（2）$h\nu=g_e\mu_B B_0$

$$B_0=0.5T\quad \nu=\frac{g_e\mu_B B_0}{h}=\frac{2.0023\times9.274\times10^{-24}\times0.5}{6.626\times10^{-34}}=1.40\times10^{10}(Hz)$$

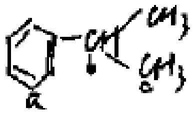
$$B_0=1.0T\quad \nu=\frac{2.0023\times9.274\times10^{-24}\times1.0}{6.626\times10^{-34}}=2.80\times10^{10}(Hz)$$

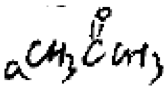
$B_0=1.5T\quad \nu=4.20\times10^{10}(Hz)$

24. （1）乙苯，

：a：单峰 b：4 重峰 c：3 重峰

（2）对二甲苯  a：单峰 b：单峰

（3）异丙苯  a：单峰 b：7 重峰 c：2 重峰

（4）丙酮  a：单峰

第六章

6. 水是弱场配体，故 $Mn(H_2O)_6^{3+}$ 为高自旋，其 d 电子排布 $(t_{2g})^3(e_g)^1$

$$CFSE = 0 - [3\times(-4D_q) + 6D_q] = 6D_q$$

处于 e_g 上电子失去后 $(t_{2g})^3$，$CFSE = 0 - [3\times(-4D_q)] = 12D_q$

晶体场稳定化能增大，而且 $(t_{2g})^3(e_g)^1$ 也容易发生畸变

对于 $Cr(H_2O)_6^{3+}$：d 电子排布 $(t_{2g})^3(e_g)^0$，$CFSE = 12D_q$，这种排布很稳定，也不会发生畸变。

7. 因为两个配合物配体相同，NH_3 为光谱序列的中间位置，Δ_o 与中心离子的价态有关，显然 $\Delta_{Co^{3+}} > \Delta_{Co^{2+}}$，而电子成对能基本不变，所以对于 $[Co(NH_3)_6]^{2+}: \Delta_o < p$，$[Co(NH_3)_6]^{3+}: \Delta_o > p$

Co^{2+} 的 d^7 有两种可能排布

$(t_{2g})^5(e_g)^2$：$CFSE_1 = 2p - [5\times(-4D_q) + 2\times 6D_q + 2p] = 8D_q$

$(t_{2g})^6(e_g)^1$：$CFSE_2 = 2p - [6\times(-4D_q) + 6D_q + 3p] = 18D_q - p$

$CFSE_1 - CFSE_2 = p - 10D_q = p - \Delta_o > 0$ 第一种排法取得稳定能大

所以采用第一种排法高自旋， 顺磁性

Co^{3+} 的 d^6 也有两种可能排布

$(t_{2g})^4(e_g)^2$：$CFSE_1 = p - [4\times(-4D_q) + 2\times 6D_q + p] = 4D_q$

$(t_{2g})^6(e_g)^0$：$CFSE_2 = p - [6\times(-4D_q)+3p] = 24D_q - 2p$

$CFSE_1 - CFSE_2 = 2p - 20D_q = 2(p-\Delta_o) < 0$ 第二种排法取得稳定能大

所以采用第二种排法低自旋，反磁性

9. Co^{2+}：d^7（F^- 为弱场配体），高自旋，$(t_{2g})^5(e_g)^2$

$CFSE = 2p - [5\times(-4D_q)+2\times 6D_q + 2p] = 8D_q$

Ni^{2+}：d^8 $(t_{2g})^6(e_g)^2$

$CFSE = 0 - [3\times(-4D_q)+2\times 6D_q] = 0$

所以稳定化能从大到小的次序为：$[NiF_6]^{4-} > [CoF_6]^{4-} > [FeF_6]^{3-}$

10. $Cu^{2+}: d^9$ 高自旋 $(t_{2g})^6(e_g)^3$ 大畸变

$Co^{2+}: d^7$ 高自旋 $(t_{2g})^5(e_g)^2$ 小畸变

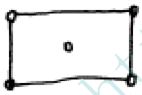
$Fe^{3+}: d^5$ 低自旋 $(t_{2g})^5(e_g)^2$ 小畸变

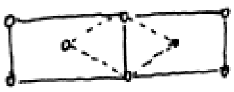
$Ni^{2+}: d^8$ 低自旋 $(t_{2g})^6(e_g)^2$ 不畸变

$\therefore [Cu(H_2O)_6]^{2+} > [Co(H_2O)_6]^{2+} = [Fe(CN)_6]^{3-} > [Ni(CN)_6]^{4-}$

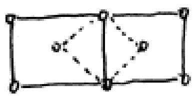
第七章

2. 正当格子的要求是：对称性高，点阵点少。

对于矩形：  带心型式不可能用更高对称性或更少点阵点的格子来代替



若按虚线划出格子，违背了平移向量最好是 90° 的要求

对于正方形：  若有带心型式，按虚线连接后，格子仍为正方形，可点阵点少。故不可能存在正方形带心格子。

对于六方格子： 

同上，同理。带心六方可被矩形代替

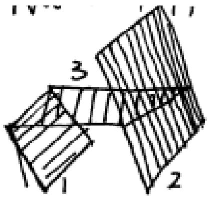
对于平行四边形格子：  同理，带心平行四边形可被简单平行四边形

代替

5. 对于立方面心点阵型式符合立方晶系的对称性，从中不可能取出更小且对称性与原同的格子。只能取较小的菱面体。显然对称性降低了，所以立方面心格子存在。而四方面心格子可取出体积更小且对称类型相同的四方体心格子。故四方面心不存在。

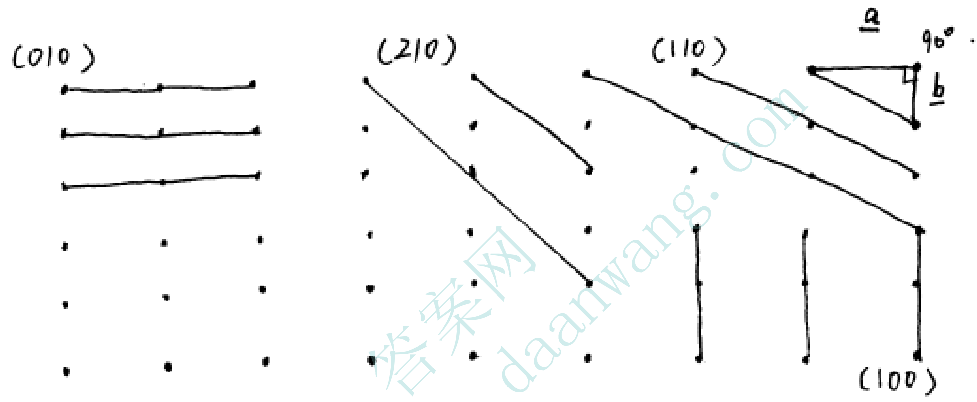
9. 不论该晶体属于哪一个晶系，均为简单的空间点阵（p），结构基元为 AB

11. Na^+：4 个；Cl^-：4 个；NaCl：4 个



1：（101）2：（201）3：（001）

12.



立方晶系 a=b=c　　c 轴与纸面垂直，故不画出

夹角（100）—（010）：90°

（100）—（110）：45°

（100）—（210）：arctg(1/2)

21. 在面心结构中，每个晶胞含四个原子，其分数坐标为：

$$(0,0,0)\quad (0,\frac{1}{2},\frac{1}{2})\quad (\frac{1}{2},\frac{1}{2},0)\quad (\frac{1}{2},0,\frac{1}{2})$$

$$\begin{aligned}|F_{hkl}|^2 &= [f\cos 2\pi(0\cdot h+0\cdot k+0\cdot l)+f\cos 2\pi(0\cdot h+\frac{k}{2}+\frac{l}{2}) \\ &+ f\cos 2\pi(\frac{h}{2}+\frac{k}{2}+0\cdot l)+f\cos 2\pi(\frac{h}{2}+0\cdot k+\frac{l}{2})]^2 \\ &+ [f\sin 2\pi(0\cdot h+0\cdot k+0\cdot l)+f\sin 2\pi(0\cdot h+\frac{k}{2}+\frac{l}{2}) \\ &+ f\sin 2\pi(\frac{h}{2}+\frac{k}{2}+0\cdot l)+f\sin 2\pi(\frac{h}{2}+0\cdot k+\frac{l}{2})]^2 \\ &= f^2[1+\cos\pi(k+l)+\cos\pi(k+h)+\cos\pi(h+l)]^2\end{aligned}$$

若 h,k,l 均为奇数或偶数时，$|F_{hkl}|^2 = f^2(1+1+1+1)^2 = 16f^2$　k+l, h+k, h+l 均是偶数

若 h,k,l 奇偶混杂，则 k+l, h+k, h+l 中必有二奇一偶

则$\left|F_{hkl}\right|^2 = f^2(1-1-1+1)^2 = 0$即系统消光。

$$\frac{1}{2}mv^2 = eV, \qquad p = mv = \sqrt{2meV}$$

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2meV}} = \frac{6.6262\times10^{-34}}{\sqrt{2\times9.9095\times10^{-31}\times1.6022\times10^{-19}\times10^{3}}} \approx 0.3718\times10^{-10}\,m$$

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6.6262\times10^{-34}}{10^{-10}\times10^{-2}} = 6.6262\times10^{-22}\,m$$

$$E_n = \frac{n^2h^2}{8ml^2} \qquad E_n \qquad E_{n\text{-}1} \qquad \Delta E_n = \frac{\left[n^2-(n-1)^2\right]h^2}{8ml^2} = \frac{(2n-1)h^2}{8ml^2}$$

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E_n} = \frac{8ml^2c}{(2n-1)h}$$

$$\lambda = \frac{8\times9.9095\times10^{-31}\times\left(5\times10^{-10}\right)^2\times2.9979\times10^{8}}{(2\times3-1)\times6.6262\times10^{-34}} = 0.1793\times10^{-6}\,m$$

$$E_3 = \frac{3^2\times\left(6.6262\times10^{-34}\right)^2}{8\times9.9095\times10^{-31}\times\left(5\times10^{-10}\right)^2} = 1.9938\times10^{-18}\,J$$

$$\lambda = \frac{E_3}{hc} = \frac{606262\times10^{-34}\times2.9979\times10^{8}}{1.9938\times10^{-18}} = 0.9970\times10^{-7}\,m$$

$$E_n = -13.6\frac{Z^2}{n^2} = -13.6\times\frac{1}{2^2} = -3.4J$$

$$|M| = \sqrt{l(l+1)}\hbar = \sqrt{2}\hbar$$

$$\cos\theta = \frac{m}{\sqrt{l(l+1)}} = 0$$

$$\therefore \theta = 90°$$

$$\psi_{2p_z} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi a_0^3}}\left(\frac{r}{a_0}\right)e^{-\frac{r}{2a_0}}\cos\theta$$

$$L = |m_L| = \left|\sum_i m_{l_i}\right| = 1, \qquad S = |m_S| = \frac{1}{2}$$

m_l

↑	↑	

$l = 5\times10^{-10}$