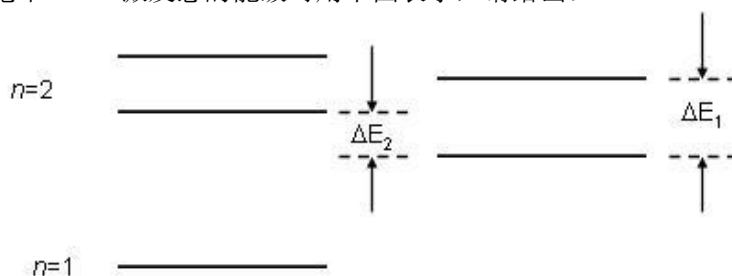


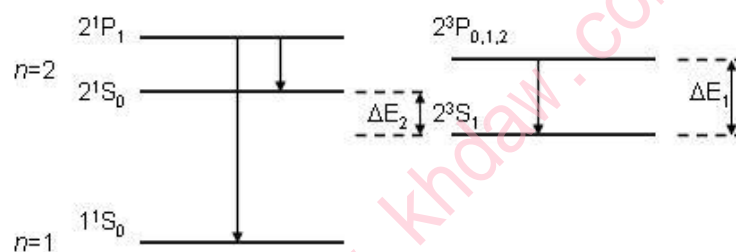
第四章习题解答

4.1 氦原子基态和 $n=2$ 激发态的能级可用下图表示，请给出：



- (1) 这五个态的原子态符号；
- (2) 解释形成能量差 ΔE_1 和 ΔE_2 物理原因；
- (3) 画出这五个能级间的允许跃迁。

解： (1), (3)



(2) ΔE_1 的形成原因是原子实的极化和轨道贯穿效应.

ΔE_2 的形成原因是交换效应.

4.2 氦原子中两个电子分别激发到 $2p$ 和 $3d$ 状态。试求原子总轨道角动量量子数 L 的可能取值和可组成的各原子态。

解：
$$L = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, \dots, |l_1 - l_2|$$

$= 3, 2, 1$

$L = 3$ 1F_3 $^3F_{2,3,4}$

$L = 2$ 1D_2 $^3D_{1,2,3}$

$L = 1$ 1P_1 $^3P_{0,1,2}$

4.3 写出碳原子基态的电子组态，并给出可能组成的原子态。

解：碳原子基态的电子组态: $1s^2 2s^2 2p^2$ ，两个 $2p$ 电子耦合， $L = 0, 1, 2$

$L = 0$ 1S_0

$$L=1 \quad {}^3P_{0,1,2}$$

$$L=2 \quad {}^1D_2$$

本题已经应用了 $l+s$ 为偶数的限制。

4.4 请分别写出硫原子 ($Z = 16$) 和铁原子 ($Z = 26$) 的基态电子组态, 并根据洪德定则确定基态的原子态。

解: 硫原子的电子组态 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$, 基态是 3P_2 。

铁原子的电子组态 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$, 基态是 5D_4 。

4.5 分别以 LS 耦合和 jj 耦合写出 $3p$ 和 $3d$ 电子的合成状态, 并证明它们具有相等的状态数。

解: $L-S$ 耦合: $L=l_1+l_2$, $L=1, 2, 3$; $S=s_1+s_2$, $S=0, 1$; 所有可能的状态是:

$${}^1P_1, {}^3P_{0,1,2}, {}^1D_2, {}^3D_{1,2,3}, {}^1F_3, {}^3F_{2,3,4}, \text{ 再考虑每个 } J \text{ 有}$$

$(2M_J+1)$ 个不同的 M_J 值, 共有 60 个态。

$$j-j \text{ 耦合: } l=1, \quad j_1=1/2 \quad j_1'=3/2$$

$$l=2, \quad j_2=3/2 \quad j_2'=5/2$$

所有的组态是: $(j_1, j_2)_J$:

$(1/2, 3/2)_{1,2}, (1/2, 5/2)_{2,3}, (3/2, 3/2)_{0,1,2,3}, (3/2, 5/2)_{1,2,3,4}$; 再考虑每个 J 有 $(2M_J+1)$ 个不同的 M_J 的态, 共 60 个态。

4.6 写出两个等效和非等效 d 电子可以构成的原子状态。

解: 两个等效 d 电子: ${}^1S_0, {}^3P_{0,1,2}, {}^1D_2, {}^3F_{2,3,4}, {}^1G_4$ 。

两个非等效电子: ${}^1S_0, {}^3S_1, {}^1P_1, {}^3P_{0,1,2}, {}^1D_2, {}^3D_{1,2,3}, {}^1F_3, {}^3F_{2,3,4}, {}^1G_4, {}^3G_{3,4,5}$ 。

4.7 写出下列谱项表示的原子态的量子数, 并指出哪些原子态是不存在的:

$${}^2S_{3/2}, {}^3D_2, {}^5P_3, {}^5F_0, {}^1P_2, {}^2D_2。$$

解: ${}^2S_{3/2}$ $L=0$ $s=1/2$ $j=3/2$ 不存在

$${}^3D_2 \quad L=2 \quad s=1 \quad j=2$$

$${}^5P_3 \quad L=1 \quad s=2 \quad j=3$$

$${}^5F_0 \quad L=3 \quad s=2 \quad j=0 \quad \text{不存在}$$

$${}^2D_2 \quad L=2 \quad s=1/2 \quad j=2 \quad \text{不存在}$$

$$^1P_2 \quad L=1, S=0, J=2, \text{ 不存在}$$

4.8 试画出从 4D 态到 4P 态的所有可能的跃迁。

解: 4D 态: $L=2, S=3/2$ 可以组成: $^4D_{7/2}, ^4D_{5/2}, ^4D_{3/2}, ^4D_{1/2}$

$$^4P \text{ 态: } L=1, S=3/2 \text{ 。 } ^4P_{5/2}, ^4P_{3/2}, ^4P_{1/2}$$

根据选择定则, 可能的跃迁有:

$$^4D_{7/2} \rightarrow ^4P_{5/2},$$

$$^4D_{5/2} \rightarrow ^4P_{5/2}, ^4D_{5/2} \rightarrow ^4P_{3/2}$$

$$^4D_{3/2} \rightarrow ^4P_{5/2}, ^4D_{3/2} \rightarrow ^4P_{3/2}, ^4D_{3/2} \rightarrow ^4P_{1/2}$$

$$^4D_{1/2} \rightarrow ^4P_{3/2}, ^4D_{1/2} \rightarrow ^4P_{1/2}$$

4.9 试求出电子组态 $1s^22s^22p^53p^1$ 在 LS 耦合情况下所有可能的谱项, 并以惯用的光谱符号 $^{2S+1}L_J$ 表示。

解: $2p$ 亚层上少一个电子未达到满壳层. 这种耦合情况相当于一个 $2p$ 电子和一个 $3p$ 电子耦合, 所有可能的原子态是:

$$^1S_0, ^3S_1, ^1P_1, ^3P_{0,1,2}, ^1D_2, ^3D_{1,2,3}$$

4.10 某种原子服从 LS 耦合, 它的一个五重态的相邻能级间隔之比为 1: 2: 3: 4 (按能量增加的次序), 试确定这些能级的量子数 S, L, J 。

解: 根据朗德间隔定则, 两个相邻能级的间隔与它们中大的 J 值成正比.

$$\varepsilon_1 : \varepsilon_2 : \varepsilon_3 : \varepsilon_4 = 1 : 2 : 3 : 4 = (J_0 + 1) : (J_0 + 2) : (J_0 + 3) : (J_0 + 4)$$

最低能级 $J_0 = 0$, 又因为是五重态, $S = 2$, 所以这个五重态的 $L = 2$, 是 $^5D_{0,1,2,3,4}$ 。

4.11 一个原子的电子组态 $1s^22s^2p^2$, 问这个组态可能组成哪些原子态, 并给出这个原子的基态原子态。

解: 可能的原子态是: $^1S_0, ^3P_{0,1,2}, ^1D_2$, 其中 3P_0 是基态.

4.12 碳原子某一激发态为三重结构, 三层精细结构能级分别比基态高出 60333 cm^{-1} 、 60353 cm^{-1} 、 60393 cm^{-1} :

(1) 已知碳原子为 LS 耦合, 试确定这些精细结构能级的量子数 S, L, J ;

(2) 碳的基态也为三重结构, 其 J 值分别为 0, 1, 2. 试给出这两个态的精细结构能级图, 标明相应的光谱符号, 画出可能的电偶极跃迁。

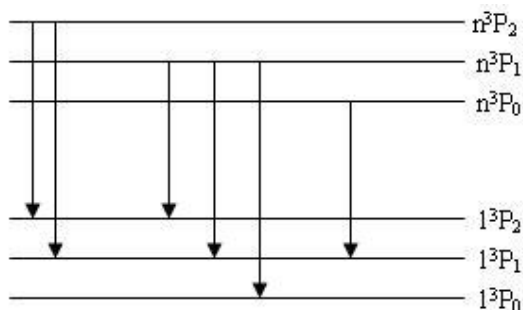
解: (1) 能级间距比:

$$\frac{E_{32}}{E_{21}} = \frac{2}{1}$$

可知最低能级的 $J = 0$.

又由三重态知, $S = 1$, 这三个能级的状态是 $^3P_{0,1,2}$

- (2) 由 LS 耦合的选择定则: $\Delta S = 0$, $\Delta L = 0, \pm 1$, $\Delta J = 0, \pm 1$ ($J=0 \rightarrow J=0$), 可知允许的跃迁。



4.13 在磁场中钙原子的一条 $\lambda = 422.7 \text{ nm}$ 谱线呈现正常塞曼效应。求 $B = 3 \text{ T}$ 时, 分裂谱线的频率差和波长差。

解: 正常塞曼效应, 原子由 E_2 能级跃迁到 E_1 能级发射的光子频率:

$$h\nu = h\nu_0 + \mu_B B \Delta m_l$$

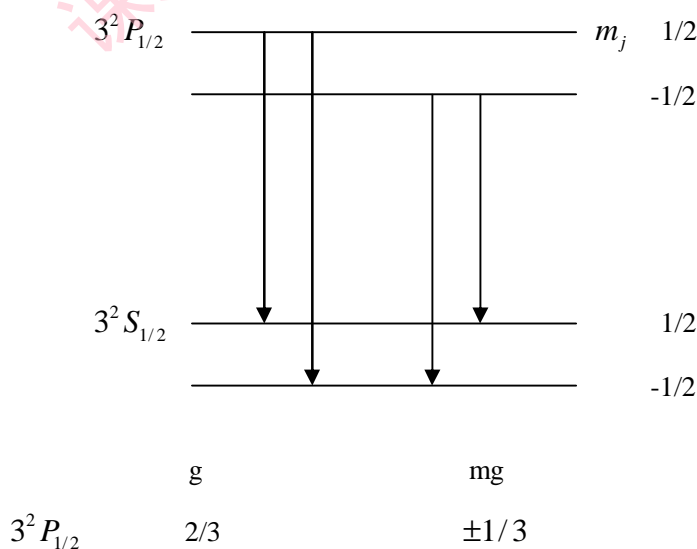
根据选择定则: $\Delta m_l = 0, \pm 1$

谱线分裂的频率差: $\Delta\nu = \frac{\mu_B B}{h} = 4.2 \times 10^{10} \text{ Hz}$

波长差: $\Delta\lambda = \lambda \frac{\Delta\nu}{\nu} = 0.025 \text{ nm}$ 。

4.14 钠原子从 $3^2P_{1/2} \rightarrow 3^2S_{1/2}$ 跃迁的光谱线为 589.6 nm , 在 $B = 2.5 \text{ Wb} \cdot \text{m}^{-2}$ 的磁场中发生塞曼分裂。问从垂直于磁场方向观察, 其分裂为多少条谱线, 并给出其中波长最长和最短的两条光谱线的波长。

解: 这是反常塞曼效应, 能观察到 4 条谱线。



$$3^2S_{1/2}$$

2

± 1

最长的波长:
$$\frac{hc}{\lambda_{\max}} = h\nu_0 - 4/3\mu_B B$$

$$\lambda_{\max} = 589.64 \text{ nm}$$

最短的波长:
$$\frac{hc}{\lambda_{\min}} = h\nu_0 + 4/3\mu_B B$$

$$\lambda_{\min} = 589.56 \text{ nm}$$

4.15 当镉光源放在 8.6 mT 的磁场中, 在垂直磁场方向上测量光谱时, 镉的红线分裂为三条谱线, 其频率间隔为 120 MHz, 试计算电子的荷质比。

解:
$$\Delta E = \mu_B B = \frac{eh}{2m} B,$$

$$\frac{e}{m} = \frac{2\Delta E}{hB} = \frac{2h\Delta\nu}{hB} = \frac{4\pi\Delta\nu}{B} = 1.75 \times 10^{11} \text{ C/kg}.$$

4.16 分析 Cd 原子波长为 6438 Å 由 $^1D_2 \rightarrow ^1P_1$ 跃迁产生的谱线的塞曼效应, 说明各谱线的偏振状态, 并分别讨论在垂直与谱线于磁场方向进行观察的结果。

解: Cd 原子的波长 643.8 nm 的谱线在磁场中产生正常塞曼效应, 分裂成三条。

这三条谱线都是偏振的, 中间的一条谱线的偏振平行于磁场, 另两条的圆偏振垂直于磁场。在垂直于磁场的方向观察将看到三条谱线, 在平行于磁场的方向观察, 只能看到两条。

4.17 如果原子中电子的状态以量子数 n, l, s, j, m 表示, 试求 $n = 3$ 的壳层上最多能容纳多少个电子?

解: $l=0, s=1/2, j=1/2, m_j=1/2$ 或 $-1/2$ 有两个态 $(0, 1/2, 1/2, 1/2)$ 和 $(0, 1/2, 1/2, -1/2)$

$l=1, s=1/2, j=1/2, m_j=1/2$ 或 $-1/2$ 有两个态 $(1, 1/2, 1/2, 1/2)$ 和 $(1, 1/2, 1/2, -1/2)$

$j=3/2, m_j=3/2, 1/2, -1/2, -3/2$ 有四个态 $(1, 1/2, 3/2, 3/2)$ 和 $(1, 1/2, 3/2, 1/2)$
 $(1, 1/2, 3/2, -1/2)$ 和 $(1, 1/2, 3/2, -3/2)$

$l=2, s=1/2, j=3/2, m_j=3/2, 1/2, -1/2, -3/2$ 有四个态 $(2, 1/2, 3/2, 3/2)$ 和 $(2, 1/2, 3/2, 1/2)$
 $(2, 1/2, 3/2, -1/2)$ 和 $(2, 1/2, 3/2, -3/2)$

$l=2, s=1/2, j=5/2, m_j=5/2, 3/2, 1/2, -1/2, -3/2, -5/2$ 有六个态:

$(2, 1/2, 5/2, 5/2)$ 和 $(2, 1/2, 5/2, 3/2)$
 $(2, 1/2, 5/2, 1/2)$ 和 $(2, 1/2, 5/2, -1/2)$
 $(2, 1/2, 5/2, -3/2)$ 和 $(2, 1/2, 5/2, -5/2)$

所以共可容纳 18 个电子, 符合 $2n^2$ 的规则。

4.18 试证 $l=1$ 支壳层上有五个电子时的角动量状态与有一个电子时的相同。

解: 因为满壳层的量子数 S, L, J 都为 0, $l=1$ 的支壳层最多有 6 个电子, 所以

$(L)_5 + (L)_1 = 0$, 它们的 L 值相同, 同理 S, J 相同。

4.19 硼原子的电离能是 8.3 eV，它的 1s 电子的结合能为 259.3eV。若用电子轰击硼靶，问电子至少要有多大的动能才能产生 KX 射线？

解：硼原子基态的电子组态：1s²2s²2p，电子的动能至少要使 K 层的电子激发到 L 层，这两个能级的能级差是

$$259.3\text{eV}-8.3\text{eV}=251\text{eV}。$$

4.20 已知某元素的 K_αX 射线能量为 6.375 keV，问这是什么元素？

解：根据莫莱塞定律：

$$(Z-1)^2 E_H \left(1 - \frac{1}{4}\right) = E_{K\alpha}$$

解得： $Z = 26$ 这种元素是铁。

4.21 X 射线管的加速电压为 45 kV 时，求发射谱的最短波长。

解：
$$\lambda_{\min} = \frac{hc}{E} = 0.028\text{nm}$$

4.22 当 X 射线管加速电压由 10kV 增加到 20 kV 时，发射的 K_α 线与短波限的波长差增加了两倍，试问阳极是哪种元素组成的？

解：由题设：
$$3\left(\frac{hc}{E_{K\alpha}} - \frac{hc}{E_{ac1}}\right) = \left(\frac{hc}{E_{K\alpha}} - \frac{hc}{E_{ac2}}\right)$$

E_{ac} 是电子在加速电压下获得的能量。

解得：

$$E_{K\alpha} = 8\text{KeV}$$

$$(Z-1)^2 E_H \left(1 - \frac{1}{4}\right) = E_{K\alpha}$$

$Z = 29$ ，这种元素是铜 (Cu)。

4.23 测得钨的 X 射线 K 吸收限是 0.1782 Å，试求 K 壳层的电子能量 E_K 。如果将钨原子的电子逐个电离，只剩下一个电子与原子核构成类氢离子，试求该粒子的基态能量 E_I 。说明为什么 E_I 和 E_K 不相同？

解：(1)
$$E_K = \frac{hc}{\lambda_K} = 69.6\text{keV},$$

(2)
$$E_I = Z^2 \times 13.6 = 74.6\text{keV}。$$

E_K 由于外层电子的轨道贯穿会对核电荷有一定的屏蔽，使核的有效电荷变小，所以能量小一些。

4.24 已知镍的 K_α 线的波长为 1.66Å，K_β 线的波长为 1.50Å，K 吸收限为 1.49Å。

(1) 试确定镍原子的原子序数 Z；

(2) 用高能电子束轰击镍靶，若要观察到 L_{α} 线，问电子的动能至少为多大？这时产生的连续 X 射线的最短波长为多大？

解: (1)
$$E_{K\alpha} = \frac{1240}{0.166} = 7.47 \text{ keV},$$

由莫莱塞定律解得: $Z = 28$

(2)
$$E_{K\beta} = \frac{1240}{0.150} = 8.27 \text{ keV}, \quad E_K = \frac{1240}{0.149} = 8.32 \text{ keV},$$

由此得 K 层结合能为 8.32 keV , L 层结合能为 0.85 keV ,

M 层的结合能为 $(8.32 - 8.27) = 0.05 \text{ keV}$,

所以, 要观察到 L_{α} 线, 电子的动能要大于 0.85 keV 。

这时连续 X 射线谱的最短波长:
$$\lambda_{\min} = \frac{1240}{850} = 1.46 \text{ nm}.$$

4.25 由下列数据求:

元 素	K 壳层束缚能/keV	K_{α} /keV	K_{β} /keV
Zr	17.996	15.7	17.7
Nb	18.986	16.6	18.6
Mo	20.000	17.4	19.6

(1) Zr、Nb、Mo 的 L 壳层的束缚能;

(2) Zr 的原子序数。

解: L 壳层束缚能等于 K 壳层束缚能减去 K_{α} 射线的能量。

Zr 2.296 keV

Nb 2.386 keV

Mo 2.6 keV

由莫莱塞定律:
$$(Z-1)^2 E_H \left(1 - \frac{1}{4}\right) = E_{K\alpha} = 15.7 \text{ keV}$$

得 Zr 的原子序数 $Z = 40$ 。

4.26 用钼的 K_{α} 特征 X 射线, 在氯化钠晶体的天然晶面上“反射”, 当掠射角 $\theta = 7.27^\circ$ 时产生第一衍射极大。已知晶体的密度为 2165 kg/m^3 , 求晶体的晶格常数和阿伏伽德罗常量。

解: 由衍射定律: $2d \sin \theta = n\lambda$

$$d = \frac{1240}{2 \times E_K \sin \theta} = \frac{1240}{2 \cdot 17.4 \times 10^3 \times 0.1265} = 0.2816 \text{ nm}$$

$$N_A = \frac{A}{2d^3 \rho}, \quad \text{NaCl 的分子量为 } 58.4 \text{ g 代入, 得}$$

$$N_A = 6.05 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}.$$

4.27 用钨的 K_{α} 线 ($E = 59.1 \text{ keV}$) 照射放在真空中的银。由银表面飞出的电子能量有: 55.8 keV , 33.7 keV , 21.6 keV 和 18.8 keV 。请分别给出产生这些电子的物理过程。(已知银的 K 吸收限 $E = 25.4 \text{ keV}$, L 吸收限 $E = 3.3 \text{ keV}$, M 吸收限 $E = 0.5 \text{ keV}$ 。)

解: 1) 由 59.1 keV 的 X 射线从银原子的 L 层产生的光电子的能量为 $59.1 - 3.3 = 55.8 \text{ keV}$ 。

2) 由 59.1 keV 的 X 射线从 K 层产生的光电子的能量为 $59.1 - 25.4 = 33.7 \text{ keV}$ 。

3) 当 K 层出现空位时, 银的 M 层电子跃迁到 K 层的空位时发生俄歇效应, 发射 L 层的电子, 它的能量为 $(25.4 - 0.5 - 3.3) \text{ keV} = 21.6 \text{ keV}$ 。

4) 银的 L 层电子跃迁到 K 层的空位时发生俄歇效应, 发射 L 层的电子, 它的能量为 $25.4 - 2 \times 3.3 \text{ keV} = 18.8 \text{ keV}$

4.28 (1) 已知钨的 K 吸收边是 0.0178 nm , K 系线的波长 (忽略精细结构) 为 $K_\alpha: 0.0210 \text{ nm}$, $K_\beta: 0.0184 \text{ nm}$, $K_\gamma: 0.0179 \text{ nm}$ 。请画出钨的能级及给出 K、L、M 和 N 壳层的能量。

(2) 试给出激发钨的 L 线系的最低能量及 L 线的波长。

解: K 壳层的能量 $= -hc/0.0178$, L 壳层的能量 $= -hc(1/0.0178 - 1/0.0210)$;

(1)	壳层	K	L	M	N
	能量 (eV)	-69662	-10615	-2270	-388

(2) 最低能量为 10.6 keV ,

L_α 线的波长: 0.1486 nm 。

4.29 X 射线通过铝片, 每片铝片为 0.4 cm 厚。当 X 射线通过 0, 1, 2, 3 和 4 片时, 用盖革计数器测得的计数分别是: 8×10^3 , 4.7×10^3 , 2.8×10^3 , 1.65×10^3 和 9.7×10^2 计数/每分钟, 试计算铝的线吸收系数。

解: 线吸收系数 $\mu = \frac{\ln(I_0 / I(x))}{x}$, 由数据得线吸收系数的平均值为 $(131.7 \pm 0.3) \text{ m}^{-1}$ 。

4.30 (1) 已知下列元素的原子态: 钒 (^4F)、锰 (^6S) 和铁 (^5D), 这些原子束在施特恩—格拉赫实验中分裂为 4, 6, 9 线。试计算它们在磁场方向磁矩的最大值。

(2) 一个单态在 $B_0 = 0.5 \text{ T}$ 的外磁场中能级分裂值为 $\tilde{\nu} = 1.4 \text{ cm}^{-1}$, 写出这个态的谱项。

解: (1) 由谱项定出 L 和 S, 再根据施特恩—格拉赫实验, 分裂的条数定出 J,

$$\text{最大磁矩 } \mu_{z,\max} = g_J J \mu_B, \quad g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

得:	元素	谱项	L	S	J	g_J	$\mu_{z,\max} (\mu_B)$
	钒	^4F	3	3/2	3/2	2/5	3/5
	锰	^6S	0	5/2	5/2	2	5
	铁	^5D	2	2	4	3/2	6

(2) 由单态得 $S=0$, 在磁场中的能级总的劈裂

$$\Delta E = E(m_L = L) - E(m_L = -L) = 2L\mu_B B$$

所以 $L = \frac{\Delta E}{2\mu_B B} = \frac{hc\Delta\tilde{\nu}}{2\mu_B B} = 3$, 因此谱项是 $^1\text{F}_3$ 。