

第二十一章 氢原子及原子结构初步

21.1 试计算氢的赖曼系的最短波长和最长波长。

解 赖曼系相应于 $k=1$, 于是根据巴尔末公式有

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad n=2, 3, \dots$$

$n=\infty$ 时对应于最短波长

$$\frac{1}{\lambda_{\min}} = 1.097 \times 10^7 \times \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{\infty^2} \right)$$

$$\lambda_{\min} = 91.2 \text{ nm}$$

$n=2$ 时对应于最长波长

$$\frac{1}{\lambda_{\max}} = 1.097 \times 10^7 \times \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right)$$

$$\lambda_{\max} = 121.5 \text{ nm}$$

21.2 氢原子光谱的巴耳末线系中, 有一光谱线的波长为 434.0 nm, 试求:

(1) 与这一谱线相应的光子能量为多少电子伏特?

(2) 该谱线是氢原子由能级 E_n 跃迁到能级 E_k 产生的, n 和 k 各为多少?

(3) 最高能级为 E_5 的大量氢原子, 最多可以发射几个线系, 共几条谱线?

请在氢原子能级图中表示出来, 并说明波长最短的是哪一条谱线?

解 (1) 该谱线对应的光子能量为

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

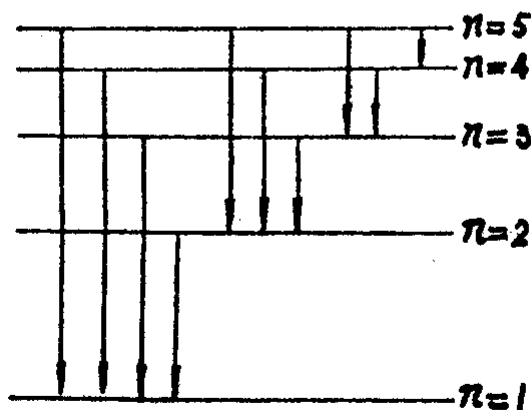
$$\begin{aligned}
 &= \frac{6.63 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8}{434 \times 10^{-9}} \\
 &= 4.58 \times 10^{-19} \text{ J} \\
 &= 2.86 \text{ eV}
 \end{aligned}$$

(2) 因该谱线属于巴尔末系, $k=2$, 根据

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

代入数据得 $n=5$

(3) 如能级图所示, E_5 的氢原子最多可以发射 4 个线系, 10 条谱线, 波长最短的谱线是 $E_5 \rightarrow E_1$ 跃迁时所发出的谱线。



解 21.2 图

21.3 在气体放电管中用能量为 12.2 电子伏特的电子去轰击氢原子, 试确定此时的氢所能发射的谱线的波长。

解 氢原子所能吸收的最大能量就等于电子的能量 12.2 eV, 吸收这个能量以后, 氢原子将被激发到更高的能级 E_n (假设原子原来处于基态), 于是

$$12.2 \text{ eV} = E_n - E_1$$

$$E_n = 12.2 + E_1 = 12.2 + (-13.6) = -1.4 \text{ eV}$$

因为 $E_n = -\frac{13.6 \text{ eV}}{n^2}$, 故有

$$n = \sqrt{\frac{13.6}{1.4}} = 3.12$$

因为 n 只能取正整数, 所以能达到的最高能级 $n=3$ 。这样, 当这个原子从 $n=3$ 跃迁回到基态过程中, 将可能发出三种不同波长的光, 分别对应于 $3 \rightarrow 2$, $2 \rightarrow 1$ 和 $3 \rightarrow 1$ 的跃迁。相应的波长为

$$\frac{1}{\lambda_{32}} = 1.097 \times 10^7 \times \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right)$$

$$\lambda_{32} = 656.3 \text{ nm}$$

$$\frac{1}{\lambda_{21}} = 1.097 \times 10^7 \times \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right)$$

$$\lambda_{21} = 121.5 \text{ nm}$$

$$\frac{1}{\lambda_{31}} = 1.097 \times 10^7 \times \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{3^2} \right)$$

$$\lambda_{31} = 102.6 \text{ nm}$$

21.4 已知巴尔末系的最短波长是 365.0nm, 试求氢的电离能。

解 巴尔末系相应于 $k=2$, 其最短波长对应于 $n=\infty$ 。于是可以求得电离能 E_1

$$\frac{hc}{\lambda} = E_f - E_i = 0 - \left(-\frac{E_1}{2^2} \right) = \frac{E_1}{4}$$

则有

$$\begin{aligned} E_1 &= \frac{4hc}{\lambda} = \frac{4 \times 6.63 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8}{3.65 \times 10^{-7}} \\ &= 21.8 \times 10^{-19} \text{ J} \\ &= 13.6 \text{ eV} \end{aligned}$$

21.5 假设一个波长为 300nm 的光子被一个处于第 激发态的氢原子所吸收, 求发射电子的动能?

解 该光子的能量为

$$\begin{aligned} E &= \frac{hc}{\lambda} = \frac{6.63 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8}{3.0 \times 10^{-7}} \\ &= 6.63 \times 10^{-19} \text{ J} \\ &= 4.14 \text{ eV} \end{aligned}$$

第 激发态的氢原子能量为

$$E_2 = -\frac{13.6}{2^2} = -3.4 \text{ eV}$$

所以电子的动能为

$$E_k = E + E_2 = 4.14 - 3.4 = 0.74 \text{ eV}$$

21.6 已知氢光谱的某一线系的极限波长为 364.7nm , 其中有谱线波长为 656.5nm 。试由玻尔氢原子理论, 求与该波长相应的始态与终态能级的能量。($R=1.097\times 10^7/\text{m}$)

解 根据极限波长定义

$$\frac{1}{\lambda_{\infty}} = R\left(\frac{1}{k^2} - \frac{1}{\infty^2}\right)$$

$$k = \sqrt{R\lambda_{\infty}} = \sqrt{1.097 \times 10^7 \times 364.7 \times 10^{-9}} = 2$$

该线系为巴尔末系, 由题意有

$$\frac{1}{\lambda} = R\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right)$$

将 $\lambda=656.6\text{nm}$ 代入上式求得 $n=3$

因此根据 $E_n = -\frac{13.6\text{eV}}{n^2}$, 有

$$\text{终态 } n=2, \quad E_2 = -\frac{13.6}{2^2} = -3.4\text{eV}$$

$$\text{始态 } n=3, \quad E_3 = -\frac{13.6}{3^2} = -1.51\text{eV}$$

21.7 一电子处于原子某能态的时间为 10^{-8}s , 计算该能态的能量的最小不确定量。设电子从上述能态跃迁到基态对应的能量为 3.39eV , 试确定所辐射的光子的波长及此波长的最小不确定量。

解 根据不确定性关系, $\Delta E \cdot \Delta t \geq \frac{h}{4\pi}$ 得

$$\begin{aligned} \Delta E &\geq \frac{h}{4\pi\Delta t} = \frac{6.63 \times 10^{-34}}{4\pi \times 10^{-8}} \\ &= 5.27 \times 10^{-27}\text{J} \\ &= 3.3 \times 10^{-8}\text{eV} \end{aligned}$$

根据光子能量与波长的关系 $E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$, 辐射光子的波长为

$$\lambda = \frac{hc}{E} = \frac{6.63 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8}{3.39 \times 1.6 \times 10^{-19}} = 3.67 \times 10^{-7}\text{m}$$

此波长的最小不确定量为

$$\begin{aligned}\Delta\lambda &= \frac{hc\Delta E}{E^2} \\ &= \frac{6.63 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8 \times 5.27 \times 10^{-27}}{(3.39 \times 1.6 \times 10^{-19})^2} \\ &= 3.56 \times 10^{-15} \text{m}\end{aligned}$$

21.8 处于 $n=6$ 这一激发态的氢原子跃迁到基态而发射一个光子。问：(1)反冲氢原子的动能多大？(2)这一反冲能量与 300K 时氢原子的平均热能 $\frac{3}{2}kT$ 相比较，结果怎样？

解 (1)由跃迁公式

$$h\nu = E_6 - E_1 = 13.6 \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{6^2} \right) \text{eV}$$

根据动量守恒定律有

$$\begin{aligned}p_H &= p_{\text{光}} = \frac{h\nu}{c} \\ &= \frac{13.6 \times \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{6^2} \right) \times 1.6 \times 10^{-19}}{3 \times 10^8} \\ &= 7.05 \times 10^{-27} \text{kg} \cdot \text{m/s}\end{aligned}$$

反冲氢原子的动能为

$$\begin{aligned}E_k &= \frac{p_H^2}{2m_H} = \frac{(7.05 \times 10^{-27})^2}{2 \times 1.67 \times 10^{-27}} \\ &= 1.49 \times 10^{-26} \text{J} \\ &= 9.3 \times 10^{-8} \text{eV}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}(2) \quad \frac{3}{2}kT &= \frac{3}{2} \times 1.38 \times 10^{-23} \times 300 \\ &= 6.21 \times 10^{-21} \text{J} \\ &= 3.88 \times 10^{-2} \text{eV} \gg E_k\end{aligned}$$

21.9 如果不计电子的自旋，试列出氢原子 $n=3$ 的 9 组量子数。标出每组的量子数 (n, l, m_l) 。

解 因为主量子数 $n=3$ ，故角量子数 $l=0, 1, 2$ 。对每一个角量子数 l ，磁量子数 $m_l=0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$ ，共有 $2l+1$ 个。因此各组量

子数(n, l, m_l)如下

(3, 0, 0)、(3, 1, 0)、(3, 1, 1)、(3, 1, -1)、(3, 2, 0)、(3, 2, 1)、(3, 2, -1)、(3, 2, 2)、(3, 2, -2)。

21.10 对于氢原子中 4f 态的电子, 其轨道角动量矢量在 Z 方向的可能分量有几个? 请给出可能的分量值。

解 对于 4f 态, $n=4, l=3$, 相应的 $m_l=0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$, 故轨道角动量在 z 方向的可能分量有 7 个, 因为 $L_z=m_l\hbar$, 故有

$$L_z=0, \pm\hbar, \pm 2\hbar, \pm 3\hbar$$

21.11 对于 3d 态的电子, 求它的 L 和 L_z 的值, 以及 L 与 Z 轴方向的最小夹角。

解 题知 3d 态中 $n=3, l=2$, 相应的 $m_l=0, \pm 1, \pm 2$, 轨道角动量为

$$L=\sqrt{l(l+1)}\hbar=\sqrt{6}\hbar$$

L 在 z 轴的分量

$$L_z=m_l\hbar=0, \pm\hbar, \pm 2\hbar$$

$$L_{z\max}=2\hbar$$

$$\cos\theta_{\min}=\frac{L_{z\max}}{L}=\frac{2\hbar}{\sqrt{6}\hbar}=\frac{\sqrt{6}}{3}$$

$$\theta_{\min}=35.3^\circ$$

21.12 试求 1s 态氢原子半径的平均值。

解 氢原子 1s 态的径向波函数为

$$R_{1,0}(r)=\frac{2}{\sqrt{a_0^3}}e^{-r/a_0}$$

径向概率密度为

$$P(r)=r^2|R_{1,0}(r)|^2=\frac{4r^2}{a_0^3}e^{-2r/a_0}$$

半径的平均值

$$\bar{r}=\int_0^\infty rp(r)dr=\int_0^\infty \frac{4}{a_0^3}r^3e^{-2r/a_0}dr$$

$$= \frac{4}{a_0^3} \cdot \frac{3a_0^4}{8}$$

$$= \frac{3}{2}a_0$$

21.13 试证明对于 2p 态,电子离氢核的最概然距离为 $4a_0$ 。

证明 对于 2p 态,氢原子的径向概率密度为

$$P(r) = r^2 |R_{2,1}(r)|^2 = r^2 \frac{1}{24a_0^3} \frac{r^2}{a_0^2} e^{-r/a_0}$$

取 $\frac{dP(r)}{dr} = 0$, 可得到 $P(r)$ 最大值的位置, 即

$$\frac{dP(r)}{dr} = \frac{1}{24a_0^5} \frac{d}{dr} (r^4 e^{-r/a_0})$$

$$= \frac{1}{24a_0^5} [4r^3 e^{-r/a_0} + r^4 (-\frac{1}{a_0}) e^{-r/a_0}] = 0$$

则有

$$4r^3 - \frac{r^4}{a_0} = 0$$

$$r = 4a_0$$

21.14 二次电离的锂原子 (Li^{2+} 是 $Z=3$ 的类氢原子), 试问其电离能是多少?

解 类氢原子的能量 $E_n = -\frac{13.6z^2}{n^2} \text{eV}$, 故 Li^{2+} 的电离能为

$$E = -13.6z^2 \left(\frac{1}{\infty^2} - \frac{1}{1^2} \right) = 13.6 \times 3^2 = 122.4 \text{eV}$$

21.15 在宽度为 a 的无限深势阱中, 每米含有 5×10^9 个电子。如果所有的最低能级都被填满, 试求能量最高的电子的能量。

解 由于每个能级有两个电子, 所以一直到占据最后能级即第 n 个能级的总电子数为 $N=2n$, 因此, 每米内含有的电子数为

$$\frac{N}{a} = \frac{2n}{a} = 5 \times 10^9$$

于是有

$$\frac{n}{a} = 2.5 \times 10^9 \text{ 个/m}$$

因而电子的最高能量为

$$\begin{aligned} E_n &= \frac{h^2 n^2}{8ma^2} = \frac{(6.63 \times 10^{-34})^2}{8 \times 9.1 \times 10^{-31}} \times (2.5 \times 10^9)^2 \\ &= 3.77 \times 10^{-19} \text{ J} \\ &= 2.36 \text{ eV} \end{aligned}$$