

第二章 原子的量子态：玻尔模型

| | |
|-----|---|
| § 6 | 背景知识 |
| | 量子假说根据之一:黑体辐射 量子假说根据之二:光电效应 光谱 |
| § 7 | 玻尔模型 ... 电子处于分离轨道... 无电磁辐射... $h\nu = E_{n'} - E_n$ |
| | 经典轨道加定态条件 频率条件 角动量量子化 附注:数值计算法 |
| § 8 | 实验验证之一:光谱 |
| | 对应原理推导 $L = n\hbar, n = 1, 2, 3, \dots$ 氢光谱 类氢光谱 肯定氘的存在 附注一:非量子化轨道 * 附注二:里德伯原子 |
| § 9 | 实验验证之二:弗兰克-赫兹实验 |
| | 基本想法 弗兰克-赫兹实验 改进的弗兰克-赫兹实验 结语 |

热辐射实验—黑体辐射—普朗克量子理论

光电效应—爱因斯坦的辐射理论

氢原子光谱线系

波尔氢原子模型

氢原子光谱规律、类氢光谱

$$v_n = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar} \frac{Z}{n}$$

$$r_n = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} \frac{n^2}{Z}$$

$$E_n = -hcR \frac{Z^2}{n^2}$$

$$R_H = \frac{2\pi^2 m_e e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^3 c}$$

里德伯常量

普朗克黑体辐射公式:使得在短波和长波波段的分布曲线分别与Wein公式和Rayleigh—Jeans公式一致

$$r_0(\lambda, T) = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{hc}{kT\lambda}} - 1}$$

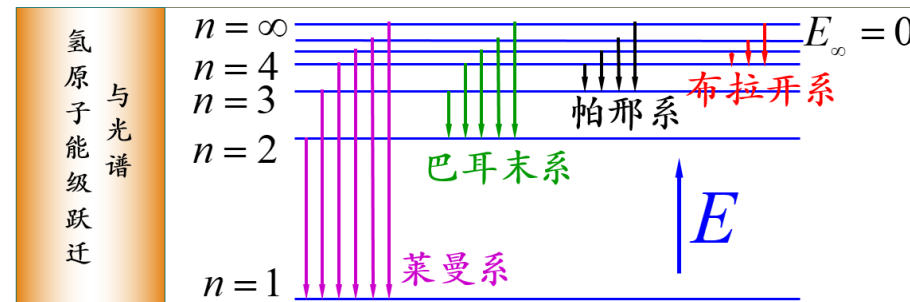
电磁辐射的能量交换是量子化的

$$E_{\text{resonator}} = nh\nu \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$

光电效应实验
(爱因斯坦方程)

$$h\nu = \frac{1}{2}mv^2 + W$$

$$n = 1, 2, \dots$$



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

里德伯公式 (方程)

作业中的一些问题和常数

- 原子物理或者粒子物理，尽量使用自然单位制，比如能量使用eV (keV/MeV/GeV) 取代J

$$1\text{MeV} = 1.602177 \times 10^{-13} \text{ J}$$

- 漏写部分问题的答案： 2-2轨道半径和速度中的一项
未给出答案：“氦离子 He^+ 和锂离子 Li^{++} ，代入 $Z=2$ 和3 即可”

- 组合常数

$$\left. \begin{aligned} \hbar c &= 197 \text{ fm} \cdot \text{MeV} = 197 \text{ nm} \cdot \text{eV} \\ e^2/4\pi\epsilon_0 &= 1.44 \text{ fm} \cdot \text{MeV} = 1.44 \text{ nm} \cdot \text{eV} \\ m_e c^2 &= 0.511 \text{ MeV} = 511 \text{ keV} \end{aligned} \right\} \quad (7 - 11)$$

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} \equiv \alpha \approx \frac{1}{137} \quad (7 - 14)$$

$$\hbar \equiv \frac{h}{2\pi}$$

$$\hbar c = 1.24 \text{ nm} \cdot \text{keV} \quad (7 - 23)$$

$$R = 109\,737.315 \text{ cm}^{-1} \quad (8 - 1)$$

$$R\hbar c = 13.6 \text{ eV}$$

2-2 对于氢原子、一次电离的氦离子 He^+ 和两次电离的锂离子 Li^{++} , 分别计算它们的:

- (1) 第一、第二玻尔轨道半径及电子在这些轨道上的速度; (2) 电子在基态的结合能;
(3) 由基态到第一激发态所需的激发能量及由第一激发态退激到基态所放光子的波长.

解: 根据公式7-8, 知道电子轨道半径

$$r_n = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} \cdot n^2; \quad \hbar \equiv \frac{h}{2\pi}$$

再根据玻尔角动量量子化条件

$$m_e v_n r_n = n\hbar$$

→速度

$$v_n = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 n\hbar}$$

$$v_n = \frac{v_1}{n}$$

v_1 为电子第一轨道半径速度

$$v_1 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar} = \frac{e^2 c}{4\pi\epsilon_0\hbar c} = \alpha c = \frac{1}{137}c \quad \left(\alpha = \frac{1}{137} \text{ 为精细结构常数}\right)$$

组合常数 $r_n = n^2 a_1$ 其中 a_1 为玻尔第一轨道半径

$$a_1 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} = \frac{(\hbar c)^2}{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} m_e c^2} = \frac{(197 \text{ nm} \cdot \text{eV})^2}{1.44 \text{ fm} \cdot \text{MeV} \times 0.511 \text{ MeV}} = 0.053 \text{ nm}$$

→ 玻尔轨道能量

$$E_n = -\frac{m_e e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 \cdot 2\hbar^2 n^2} = -\frac{Rhc}{n^2}$$

R为里德伯常量 $R = \frac{2\pi^2 e^4 m_e}{(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^3} \quad Rhc = 13.6 \text{ eV}$

类氢离子 He^+ , Li^{++} ,
将公式中的 e^2 换成 Ze^2
即可 (Z 为类氢离子的核电荷数)

$$\begin{aligned} r'_n &= \frac{r_n}{Z} = \frac{n^2 r_1}{Z} = 0.053 \frac{n^2}{Z} \text{ nm} \\ v'_n &= Z v_n = \frac{Z}{n} v_1 = \frac{Z}{n} \times 2.19 \times 10^6 \text{ m/s} \\ E'_n &= -\frac{Rhc}{n^2} Z^2 = \frac{Z^2}{n^2} \times 13.6 \text{ eV} \end{aligned}$$

2-2 对于氢原子、一次电离的氦离子 He^+ 和两次电离的锂离子 Li^{++} , 分别计算它们的:

- (1) 第一、第二玻尔轨道半径及电子在这些轨道上的速度; (2) 电子在基态的结合能;
(3) 由基态到第一激发态所需的激发能量及由第一激发态退激到基态所放光子的波长.

$$r'_n = \frac{r_n}{Z} = \frac{n^2 r_1}{Z} = 0.053 \frac{n^2}{Z} \text{ nm}$$

$$v'_n = Z v_n = \frac{Z}{n} v_1 = \frac{Z}{n} \times 2.19 \times 10^6 \text{ m/s}$$

$$E'_n = -\frac{Rhc}{n^2} Z^2 = \frac{Z^2}{n^2} \times 13.6 \text{ eV}$$

氦离子 He^+ , $Z=2$

$$r'_1 = \frac{r_1}{Z} = 0.053 \text{ nm} \times \frac{1}{2} = 0.0265 \text{ nm}$$

$$r'_2 = \frac{r_2}{Z} = \frac{2^2 r_1}{2} = 0.053 \text{ nm} \times 2 = 0.106 \text{ nm}$$

$$v'_1 = Z v_1 = 2 \times 2.19 \times 10^6 \text{ m/s} = 4.38 \times 10^6 \text{ m/s}$$

$$v'_2 = Z v_2 = \frac{Z}{n} v_1 = \frac{2}{2} \times 2.19 \times 10^6 \text{ m/s} = 2.19 \times 10^6 \text{ m/s}$$

(1) 氢原子

$n=1$ $r_1 = a_1 = 0.053 \text{ nm}$

$$v_1 = \frac{1}{137} c = \frac{1}{137} \times 3.0 \times 10^8 \text{ m/s} = 2.19 \times 10^6 \text{ m/s}$$

$$r_2 = 2^2 r_1 = 4 \times 0.053 \text{ nm} = 0.212 \text{ nm}$$

$n=2$ $v_2 = \frac{v_1}{2} = 1.09 \times 10^6 \text{ m/s}$

锂离子 Li^{++} , $Z=3$

$$r'_1 = \frac{r_1}{Z} = 0.053 \text{ nm} \times \frac{1}{3} = 0.018 \text{ nm}$$

$$r'_2 = \frac{r_2}{Z} = \frac{2^2 r_1}{3} = 0.053 \text{ nm} \times \frac{4}{3} = 0.071 \text{ nm}$$

$$v'_1 = Z v_1 = 3 \times 2.19 \times 10^6 \text{ m/s} = 6.57 \times 10^6 \text{ m/s}$$

$$v'_2 = Z v_2 = \frac{Z}{n} v_1 = \frac{3}{2} \times 2.19 \times 10^6 \text{ m/s} = 3.29 \times 10^6 \text{ m/s}$$

2-2 对于氢原子、一次电离的氦离子 He^+ 和两次电离的锂离子 Li^{2+} , 分别计算它们的:

- (1) 第一、第二玻尔轨道半径及电子在这些轨道上的速度; (2) 电子在基态的结合能;
(3) 由基态到第一激发态所需的激发能量及由第一激发态退激到基态所放光子的波长.

$$r'_n = \frac{r_n}{Z} = \frac{n^2 r_1}{Z} = 0.053 \frac{n^2}{Z} \text{ nm}$$

$$v'_n = Z v_n = \frac{Z}{n} v_1 = \frac{Z}{n} \times 2.19 \times 10^6 \text{ m/s}$$

$$E'_n = -\frac{Rhc}{n^2} Z^2 = \frac{Z^2}{n^2} \times 13.6 \text{ eV}$$

(2) 电子在基态的**结合能**为初速度为0的电子由无穷远处跃迁到基态所释放的能量, 与该原子基态的电离能相等。电子在无穷远处的能量为0, 则原子的结合能为

$$E = E_\infty - E_k = -E_k = \frac{Rhc}{n^2} Z^2 = \frac{Z^2}{n^2} \times 13.6 \text{ eV}$$

基态时 $n=1$, 结合能为

$$E = Z^2 \times 13.6 \text{ eV}$$

对氢原子, $Z=1$, 得

$$E = Z^2 \times 13.6 \text{ eV} = 13.6 \text{ eV}$$

对氦离子 He^+ , $Z=2$, 得

$$E = Z^2 \times 13.6 \text{ eV} = 4 \times 13.6 \text{ eV} = 54.4 \text{ eV}$$

对锂离子 Li^{2+} , $Z=3$, 得

$$E = Z^2 \times 13.6 \text{ eV} = 9 \times 13.6 \text{ eV} = 122 \text{ eV}$$

2-2 对于氢原子、一次电离的氦离子 He^+ 和两次电离的锂离子 Li^{2+} , 分别计算它们的:

- (1) 第一、第二玻尔轨道半径及电子在这些轨道上的速度; (2) 电子在基态的结合能;
(3) 由基态到第一激发态所需的激发能量及由第一激发态退激到基态所放光子的波长.

(3) 氢原子和类氢离子基态能量

$$E_1 = -Z^2 R h c$$

第一激发态能量为

$$E_2 = -\frac{1}{4} Z^2 R h c$$

从基态到第一激发态的激发能

$$\begin{aligned} \Delta E &= E_2 - E_1 = -\frac{1}{4} Z^2 R h c - (-Z^2 R h c) \\ &= Z^2 13.6 \text{ eV} \left(1 - \frac{1}{4}\right) = Z^2 \times 10.2 \text{ eV} \end{aligned}$$

从第一激发态退激到基态所放出的光子能量也为 ΔE , 则光子的波长为

$$\lambda = \frac{h c}{\Delta E}$$

对氢原子, $Z=1$, 得

$$\Delta E = Z^2 \times 10.2 \text{ eV} = 1^2 \times 10.2 \text{ eV} = 10.2 \text{ eV}$$

$$\lambda = \frac{h c}{\Delta E} = \frac{1.24 \text{ nm} \cdot \text{keV}}{10.2 \text{ eV}} = 122 \text{ nm}$$

对氦离子 He^+ , $Z=2$, 得

$$\Delta E = Z^2 \times 10.2 \text{ eV} = 2^2 \times 10.2 \text{ eV} = 40.8 \text{ eV}$$

$$\lambda = \frac{h c}{\Delta E} = \frac{1.24 \text{ nm} \cdot \text{keV}}{40.8 \text{ eV}} = 30.4 \text{ nm}$$

对锂离子 Li^{2+} , $Z=3$, 得

$$\Delta E = Z^2 \times 10.2 \text{ eV} = 3^2 \times 10.2 \text{ eV} = 91.8 \text{ eV}$$

$$\lambda = \frac{h c}{\Delta E} = \frac{1.24 \text{ nm} \cdot \text{keV}}{91.8 \text{ eV}} = 13.5 \text{ nm}$$

2-4 运动质子与一个处于静止的基态氢原子作完全非弹性的对心碰撞,欲使氢原子发射出光子,质子至少应以多大的速度运动?

解: 由于发生的是非弹性散射过程, 质子的能量被氢原子吸收。根据玻尔理论, 氢原子吸收的能量, 只能等于氢原子两个能级之间的能量差: $\Delta E = E_n - E_1$

教材P43

要使质子能量最小, 则 $n=2$ $\Delta E = E_2 - E_1 = -\frac{1}{4}Rhc - (-Rhc) = \frac{3}{4}Rhc$

$$E_n = -\frac{Rhc}{n^2} \quad (7-4)$$

设碰撞前质子的速度为 v , 质子与氢原子发生非弹性散射, 碰撞前后动量守恒

$$m_p v = (m_p + m_H) v'$$

$m_p \approx m_H$, 则有碰撞后的速度 $v' = \frac{m_p v}{m_p + m_H} \approx \frac{1}{2}v$

质子在和氢原子碰撞前后动能之差为 $E_k - E'_k = \frac{1}{2}m_p v^2 - \frac{1}{2}(m_p + m_H) \left(\frac{v}{2}\right)^2 = \frac{1}{2}m_p v^2 \frac{m_H}{m_p + m_H} \approx \frac{1}{4}m_p v^2$

由能量守恒, 氢原子吸收的能量的应该等于质子在和氢原子碰撞前后的动能之差

教材P9

$$\Delta E = \frac{1}{4}m_p v^2 = \frac{3}{4}Rhc = 10.2 \text{ eV}, \quad \text{即} \quad \frac{1}{4}m_p v^2 = 10.2 \text{ eV}$$

$$m_e = 0.510\,998\,910(13) \text{ MeV}/c^2$$

$$m_p = 938.272\,013(23) \text{ MeV}/c^2$$

求得质子的速度为 $v^2 = \frac{4 \times 10.2 \times c^2}{m_p} = \frac{40.8 \text{ eV} \times c^2}{938 \text{ MeV}} \rightarrow v = 6.26 \times 10^4 \text{ m/s}$

2-6 在波长从95 nm到 125 nm 的光带范围内,氢原子的吸收光谱中包含哪些谱线?

解: 在通常温度下, 氢原子都处于基态, 所以吸收光谱是从 $n=1$ 能级向高能级跃迁产生的

由**公式8-4**
$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = R \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right)$$

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

由**表8-1**知道 $R_H = 109\,677.58 \text{ cm}^{-1}$

题意要求波长范围 95-125 nm, n' 取2, 3, 4

$$n' = 2, \quad \lambda = 121.6 \text{ nm}$$

$$n' = 3, \quad \lambda = 102.6 \text{ nm}$$

$$n' = 4, \quad \lambda = 97.25 \text{ nm}$$

$$n' = 5, \lambda = 1/(109677.58/\text{cm} \cdot 24/25) \sim 94.975 \text{ nm}$$

表 8.1 里德伯常量 $R_A (\text{cm}^{-1})$

($R_\infty = 109\,737.31 \text{ cm}^{-1}$)

| | | | |
|--------------|------------|--------------------|------------|
| ^1H | 109 677.58 | $^4\text{He}^+$ | 109 722.27 |
| ^2D | 109 707.42 | $^7\text{Li}^{2+}$ | 109 728.80 |
| ^3T | 109 717.35 | $^9\text{Be}^{3+}$ | 109 730.70 |

注:元素左上角代表 A 值.

$$R_A = \frac{2\pi^2 e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 \cdot ch^3 m_\mu} = \frac{2\pi^2 e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 \cdot ch^3 m_e} \frac{1}{1 + \frac{m_e}{m_A}} = R \frac{1}{1 + \frac{m_e}{m_A}} \quad (8-3)$$

方法2: 公式7-22, $\lambda = hc/E$ 推导光子能量范围:
9.92-13.053 eV

$$\Delta E_{n1} = Rhc - Rhc/n^2$$

$$\Delta E_{21} = 13.6 \times 3/4 = 10.2 \text{ eV (Ok)} \rightarrow \lambda = hc/E = 121.6 \text{ nm}$$

$$\Delta E_{31} = 13.6 \times 8/9 = 10.09 \text{ eV (Ok)} \rightarrow \lambda = hc/E = 102.6 \text{ nm}$$

$$\Delta E_{41} = 13.6 \times 15/16 = 12.75 \text{ eV (Ok)} \rightarrow \lambda = hc/E = 97.25 \text{ nm}$$

$$\Delta E_{51} = 13.6 \times 24/25 = 13.056 \text{ eV (No)}$$

2-10 μ^- 子是一种基本粒子,除静止质量为电子质量的 207 倍外,其余性质与电子都一样. 当它运动速度较慢时,被质子俘获形成 μ 子原子. 试计算:(1) μ 子原子的第一玻尔轨道半径;(2) μ 子原子的最低能量;(3) μ 子原子莱曼线系中的最短波长.

解: (1) μ 子原子可以看成类氢原子体系, 氢原子公式中电子的质量 m_e 用核外粒子的折合质量

$$m_{\mu} = \frac{m_e m_A}{m_e + m_A} = \frac{207 \times 1\,836\, m_e}{207 + 1\,836} = 186 m_e$$

μ 子原子的第一玻尔轨道半径 (公式7-8)

$$r_1 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{186 m_e e^2} = \frac{a_1}{186} = \frac{1}{186} \times 0.053\, \text{nm} = 2.85 \times 10^{-4}\, \text{nm}$$

(2) μ 子原子的最低能量 (公式7-15) :

$$\begin{aligned} E_1 &= -\frac{1}{2} m_{\mu} (\alpha c)^2 = -\frac{1}{2} \times 186 m_e (\alpha c)^2 \\ &= -186 R h c = -186 \times 13.6\, \text{eV} = -2.53 \times 10^3\, \text{eV} \end{aligned}$$

(3) 莱曼系线系对应于类氢离子从 n 的状态跃迁到 $n=1$ 的状态 (图8-2)

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

最短波长, 能量最大 $\lambda = \frac{hc}{E}$

$$n \text{ 取 } \infty, \text{ 则 } \Delta E_{1\infty} = E_{\infty} - E_1 = 2.53 \times 10^3\, \text{eV}$$

对应的最短波长

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E_{1\infty}} = \frac{1.24\, \text{nm} \cdot \text{keV}}{2.53\, \text{keV}} = 0.49\, \text{nm}$$

2-11 已知氢和重氢的里德伯常量之比为0.999 728,而它们的核质量之比为 $m_H/m_D = 0.500\ 20$,试计算质子质量与电子质量之比.

解: 考虑原子核的运动, 根据公式8-3知道里德伯常量

$$R_A = R_\infty \left(\frac{m_A}{m_A + m_e} \right)$$

氢的里德伯常量 $R_H = R_\infty \left(\frac{m_H}{m_H + m_e} \right)$

重氢的里德伯常量 $R_D = R_\infty \left(\frac{m_D}{m_D + m_e} \right)$

氢和重氢的里德伯常量之比

$$\frac{R_H}{R_D} = \frac{\frac{m_e m_H}{m_e + m_H}}{\frac{m_e m_D}{m_e + m_D}} = \frac{1 + \frac{m_e}{m_D}}{1 + \frac{m_e}{m_H}} = \frac{1 + \frac{m_e m_H}{m_H m_D}}{1 + \frac{m_e}{m_H}}$$

$$R_A = \frac{2\pi^2 e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 \cdot ch^3} m_\mu = \frac{2\pi^2 e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 \cdot ch^3} m_e \frac{1}{1 + \frac{m_e}{m_A}} = R \frac{1}{1 + \frac{m_e}{m_A}} \quad (8-3)$$

当原子核质量 m' 取 ∞ 时, 上式便简化为

$$R_\infty = R$$

已知 $R_H/R_D = 0.999\ 728$, $m_H/m_D = 0.500\ 20$

$$0.999\ 728 = \frac{1 + 0.500\ 20 \frac{m_e}{m_H}}{1 + \frac{m_e}{m_H}}$$

解得质子质量与电子质量之比

$$\frac{m_H}{m_e} = 1.84 \times 10^3$$

教材P9

好几个同学

$$m_e/m_H = 1.84 \times 10^3$$

$$m_p/m_e = 1\ 836.152\ 672\ 47(80)$$

Backup

2-1 铯的逸出功为1.9 eV,试求:

(1) 铯的光电效应阈频率及阈值波长;

(2) 如果要得到能量为 1.5 eV 的光电子,必须使用多少波长的光照射?

解: 根据公式6-9, 爱因斯坦光电效应方程

$$\frac{1}{2}mv_m^2 = h\nu - \phi$$

左边为出射电子最大动能, $h\nu$ 为入射光子能量, ϕ 为金属的逸出功

(1) 出射电子最大动能为0时, 入射光子的频率
最小 $h\nu_0 = \phi$

→ 阈频率

$$\nu_0 = \frac{\phi}{h} = \frac{\phi c}{hc} = \frac{1.9 \text{ eV} \times 3.0 \times 10^8 \text{ m/s}}{1.24 \text{ nm} \cdot \text{keV}} = 4.6 \times 10^{14} \text{ Hz}$$

→ 阈值波长

$$\lambda_0 = \frac{c}{\nu_0} = \frac{3.0 \times 10^8 \text{ m/s}}{4.6 \times 10^{14} \text{ Hz}} = 6.5 \times 10^{-7} \text{ m} = 6.5 \times 10^2 \text{ nm}$$

(2) 若要得到光电子能量 $E = \frac{1}{2}mv_m^2 = 1.5 \text{ eV}$

$$h\nu = \frac{1}{2}mv_m^2 + \phi$$

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{hc}{\phi + E} = \frac{1.24 \text{ nm} \cdot \text{keV}}{1.9 \text{ eV} + 1.5 \text{ eV}} = 3.6 \times 10^2 \text{ nm}$$

组合常数 $hc = 1.24 \text{ nm} \cdot \text{keV}$

2-3 欲使电子与处于基态的锂离子 Li^{++} 发生非弹性散射, 试问电子至少具有多大的动能?

解: 非弹性散射过程, 散射前后体系的机械能发生变化。散射过程中, 电子的能量被锂离子 Li^{++} 吸收, 转化为离子的内能。 Li^{++} 能够吸收的最小能量, 要能使 Li^{++} 从基态跃迁到第一激发态。所以, 要发生非弹性散射, 电子的最小动能应该等于 Li^{++} 离子从基态跃迁到第一激发态能量: $E_k = E_2 - E_1$

类氢离子的能量

$$E_n = -\frac{Rhc}{n^2} Z^2 = -\frac{Z^2}{n^2} \times 13.6 \text{ eV}$$

对于 Li^{++} , $Z=3$

$$E_k = E_2 - E_1 = \left(-\frac{Rhc}{2^2} Z^2 \right) - \left(-\frac{Rhc}{1^2} Z^2 \right) = 9 \times 13.6 \text{ eV} \left(1 - \frac{1}{4} \right) = 91.8 \text{ eV}$$

2-5 (1) 原子在热平衡条件下处于不同能量状态的数目是按玻耳兹曼分布的,即处于能量为 E_n 的激发态的原子数为:

$$N_n = N_1 \frac{g_n}{g_1} e^{-(E_n - E_1)/kT},$$

式中 N_1 是能量为 E_1 状态的原子数, k 为玻耳兹曼常量, g_n 和 g_1 为相应能量状态的统计权重. 试问: 原子态的氢在一个大气压、20 °C 温度的条件下, 容器必须多大才能有一个原子处在第一激发态? 已知氢原子处于基态和第一激发态的统计权重分别为 $g_1 = 2$ 和 $g_2 = 8$.

(2) 电子与室温下的氢原子气体相碰撞, 要观察到 H_α 线, 试问电子的最小动能为多大?

解: (1) 氢原子基态能量 $E_1 = -13.6 \text{ eV}$

第一激发态能量 $E_2 = \frac{1}{4} * E_1 = -3.4 \text{ eV}$

氢原子处于基态和第一激发态的统计权重为 $g_1 = 2$ 和 $g_2 = 8$, 则能量为 E_2 、即第一激发态的原子数

$$\begin{aligned} N_2 &= N_1 \frac{g_2}{g_1} e^{-(E_2 - E_1)/kT} = N_1 \frac{8}{2} e^{-(-3.4 + 13.6) \times 1.602 \times 10^{-19} \text{ J} / (1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K} \times 293.15 \text{ K})} \\ &= 4N_1 e^{-403.9} = 1.55 \times 10^{-175} N_1 \end{aligned}$$

$$N_2 = 1 \rightarrow N_1 = 6.45 \times 10^{174}$$

至少有 6.45×10^{174} 个原子, 才有1个原子处于激发态

$$E_n = - \frac{Rhc}{n^2}$$

根据理想气体物态方程

→

$$pV = \nu RT = \frac{N}{N_A} RT$$

$$V = \frac{NRT}{N_A p} = \frac{6.45 \times 10^{174} \times 8.31 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)} \times 293.15 \text{ K}}{6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \times 1.01 \times 10^5 \text{ Pa}} = 2.6 \times 10^{149} \text{ m}^3$$

2-5 (1) 原子在热平衡条件下处于不同能量状态的数目是按玻耳兹曼分布的,即处于能量为 E_n 的激发态的原子数为:

$$N_n = N_1 \frac{g_n}{g_1} e^{-(E_n - E_1)/kT},$$

式中 N_1 是能量为 E_1 状态的原子数, k 为玻耳兹曼常量, g_n 和 g_1 为相应能量状态的统计权重. 试问: 原子态的氢在一个大气压、20 °C 温度的条件下, 容器必须多大才能有一个原子处在第一激发态? 已知氢原子处于基态和第一激发态的统计权重分别为 $g_1 = 2$ 和 $g_2 = 8$.

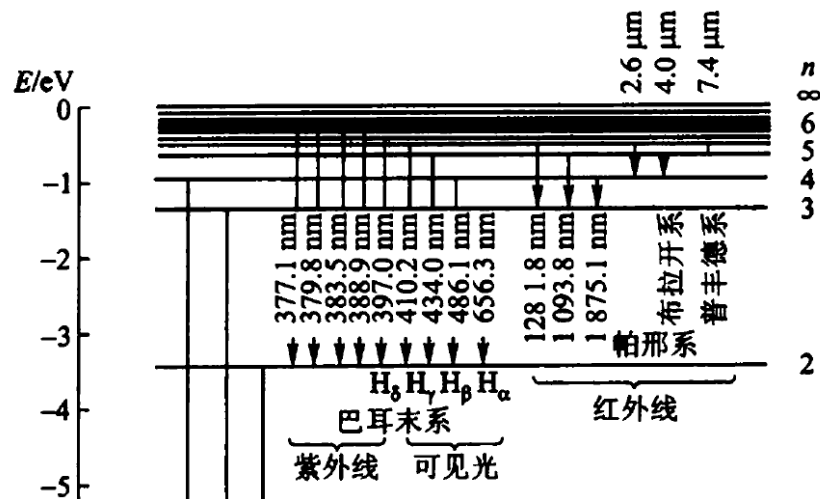
(2) 电子与室温下的氢原子气体相碰撞, 要观察到 H_α 线, 试问电子的最小动能为多大?

解: (2) 图8.3, 氢原子的 H_α 线为巴尔末系的第一条线, 对应于氢原子从 $n=3$ 跃迁到 $n=2$ 的状态; 若要观察到 H_α 线, 必须使氢原子从基态跃迁到 $n=3$ 的状态, 氢原子跃迁所需要的能量为:

$$\Delta E = E_3 - E_1 = \left(-\frac{Rhc}{3^2} \right) - \left(-\frac{Rhc}{1^2} \right) = 13.6 \text{ eV} \left(1 - \frac{1}{9} \right) = 12.1 \text{ eV}$$

若要观察到 H_α 线, 电子的动能至少应该等于氢原子从基态跃迁到 $n=3$ 的状态的能量, 即

$$E_k = \Delta E = 12.1 \text{ eV}$$



2-7 试问哪种类氢离子的巴耳末系和莱曼系主线的波长差等于133.7 nm?

解： 类氢离子的能量为

$$E_n = -\frac{Rhc}{n^2}Z^2 = -\frac{Z^2}{n^2} \times 13.6 \text{ eV}$$

巴耳末系的主线对应于类氢离子从 $n=3$ 的状态跃迁到 $n=2$ 的状态，需要的能量

$$\Delta E = E_3 - E_2 = -\frac{Z^2}{9} \times 13.6 \text{ eV} - \left(-\frac{Z^2}{4} \times 13.6 \text{ eV} \right) = \frac{5}{36} Z^2 \times 13.6 \text{ eV}$$

巴耳末系的主线波长

$$\lambda_{32} = \frac{hc}{\Delta E} = \frac{1.24 \text{ nm} \cdot \text{keV}}{\frac{5}{36} Z^2 \times 13.6 \text{ eV}}$$

莱曼系主线对应于类氢离子从 $n=2$ 的状态跃迁到 $n=1$ 的状态，需要的能量

$$\Delta E = E_2 - E_1 = -\frac{Z^2}{4} \times 13.6 \text{ eV} - (-Z^2 \times 13.6 \text{ eV}) = \frac{3}{4} Z^2 \times 13.6 \text{ eV}$$

莱曼系主线的波长为

$$\lambda_{21} = \frac{hc}{\Delta E} = \frac{1.24 \text{ nm} \cdot \text{keV}}{\frac{3}{4} Z^2 \times 13.6 \text{ eV}}$$

$$\lambda_{32} - \lambda_{21} = 133.7 \text{ nm} \rightarrow \frac{1.24 \text{ nm} \cdot \text{keV}}{\frac{5}{36} Z^2 \times 13.6 \text{ eV}} - \frac{1.24 \text{ nm} \cdot \text{keV}}{\frac{3}{4} Z^2 \times 13.6 \text{ eV}} = 133.7 \text{ nm}$$

解得 $Z=2$ ，为**氦离子 He^+**

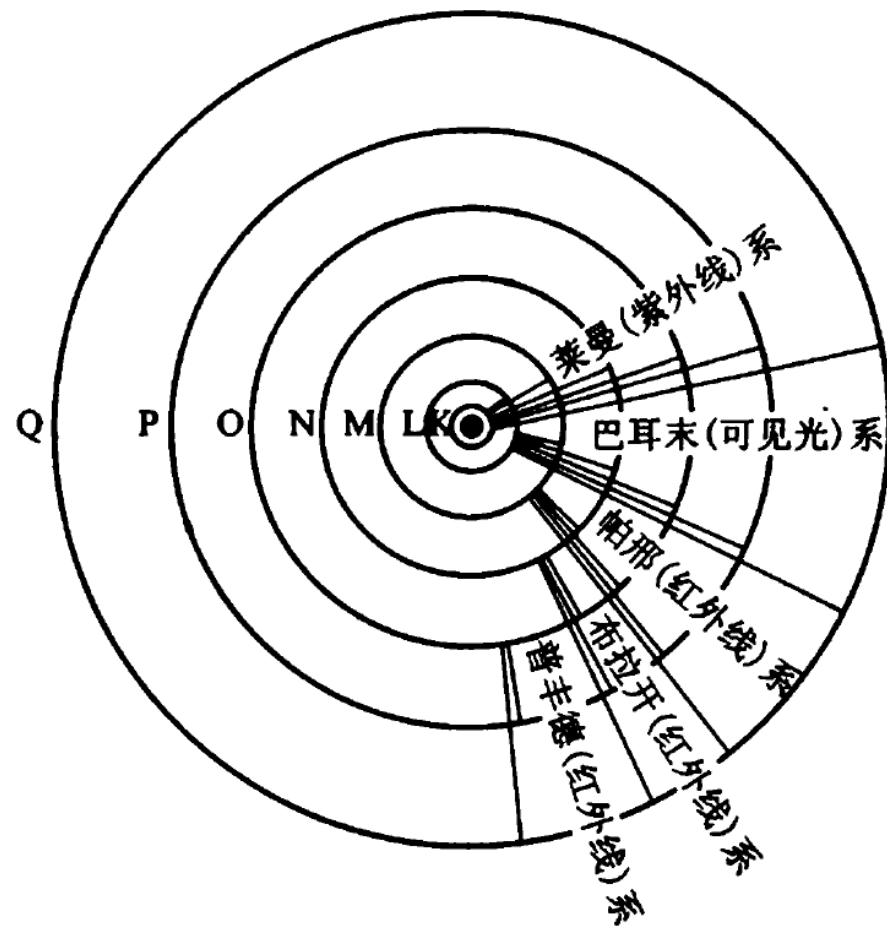


图 8.2 氢原子的电子轨道及光谱线

2-8 一次电离的氦离子 He^+ 从第一激发态向基态跃迁时所辐射的光子,能使处于基态的氢原子电离,从而放出电子,试求该电子的速度.

解: 氦离子 He^+ 第一激发态向基态跃迁时所辐射的光子能量

$$\Delta E = E_2 - E_1 = -\frac{13.6 \text{ eV} \times Z^2}{2^2} + \frac{13.6 \text{ eV} \times Z^2}{1^2} = 13.6 \text{ eV} \times 2^2 \left(1 - \frac{1}{4}\right) = 40.8 \text{ eV}$$

基态氢原子的电离能 $E = E_\infty - E_1 = 0 \text{ eV} - (-13.6 \text{ eV}) = 13.6 \text{ eV}$

电离时放出的电子的动能 $E_k = \Delta E - E = 40.8 \text{ eV} - 13.6 \text{ eV} = 27.2 \text{ eV}$

根据 $E_k = \frac{1}{2} m v^2$, 求得电子的速度为

$$v = \sqrt{\frac{2E_k}{m_e}} = \sqrt{\frac{2E_k c^2}{m_e c^2}} = \sqrt{\frac{2 \times 27.2 \text{ eV}}{0.511 \text{ MeV}}} \times 3.0 \times 10^8 \text{ m/s} = 3.10 \times 10^6 \text{ m/s}$$

2-9 电子偶素是由一个正电子和一个电子所组成的一种束缚系统,试求出:(1) 基态时两电子之间的距离;(2) 基态电子的电离能和由基态到第一激发态的激发能;(3) 由第一激发态退激到基态所放光子的波长.

解: 电子偶素可以看成类氢原子, 氢原子公式中电子的质量 m_e 用核外粒子的折合质量

$$m_{\mu} = \frac{m_e m_A}{m_e + m_A}$$

(1) 电子偶素的折合质量 $m_{\mu} = \frac{m_e m_A}{m_e + m_A} = \frac{1}{2} m_e$

基态时两电子之间的距离为 (公式7-8或者7-12)

$$r_1 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_{\mu} e^2} = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{\frac{1}{2} m_e e^2} = 2a_1 = 2 \times 0.053 \text{ nm} = 0.106 \text{ nm}$$

(2) 基态电子的电离能:

$$E = E_{\infty} - E_1 = R_A hc$$

$$R_A = R \frac{1}{1 + \frac{m_e}{m_A}} = \frac{1}{2} R \rightarrow E = \frac{1}{2} R hc = \frac{1}{2} \times 13.6 \text{ eV} = 6.8 \text{ eV}$$

(2) 由基态到第一激发态的激发能:

$$\Delta E_{12} = E_2 - E_1 = \left(-\frac{R_A hc}{2^2} \right) - \left(-\frac{R_A hc}{1^2} \right) = \frac{3}{4} R_A hc = \frac{3}{8} R hc = 5.1 \text{ eV}$$

(3) 由第一激发态退激到基态所放出的光子的能量等于 ΔE_{12} 。由能量与波长关系

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E_{12}} = \frac{1.24 \text{ nm} \cdot \text{keV}}{5.1 \text{ eV}} = 243 \text{ nm}$$

2-12 当静止的氢原子从第一激发态向基态跃迁放出一个光子时, (1) 试求这个氢原子所获得的反冲速率为多大? (2) 试估计氢原子的反冲能量与所发光子的能量之比.

解: (1) 氢原子从第一激发态向基态跃迁时所辐射的光子能量 $E = E_2 - E_1 = -\frac{1}{2^2}Rhc + Rhc = 10.2 \text{ eV}$
光子动量 $p = E/c$

由动量守恒定律可以得到氢原子的反冲速度

$$v = \frac{p_H}{m_H} = \frac{pc^2}{m_H c^2} = \frac{Ec}{m_H c^2} = \frac{10.2 \text{ eV}}{938 \text{ MeV}} \times 3.0 \times 10^8 \text{ m/s} = 3.26 \text{ m/s}$$

(2) 氢原子的反冲能量 ($E = \frac{1}{2}mv^2$)

$$E_{kH} = \frac{p_H^2}{2m_H} = \frac{(pc)^2}{2m_H c^2} = \frac{E^2}{2m_H c^2} = \frac{(10.2 \text{ eV})^2}{2 \times 938 \text{ MeV}} = 5.55 \times 10^{-8} \text{ eV}$$

而放出光子的能量 $E = 10.2 \text{ eV}$, 求得能量之比

$$E_{kH}/E = \frac{5.55 \times 10^{-8} \text{ eV}}{10.2 \text{ eV}} = 5.44 \times 10^{-9}$$

反冲能量是可以忽略不计的

2-13 钠原子的基态为3S,试问钠原子从4P激发态向低能级跃迁时,可产生几条谱线(不考虑精细结构)?

解: 钠原子被激发到4P态, 则原子能级有4P、3D、4S、3P、3S。根据选择定则 $\Delta l = \pm 1$, 应有6条谱线

4P→3D、4P→4S、4P→3S、3D→3P、4S→3P、3P→3S

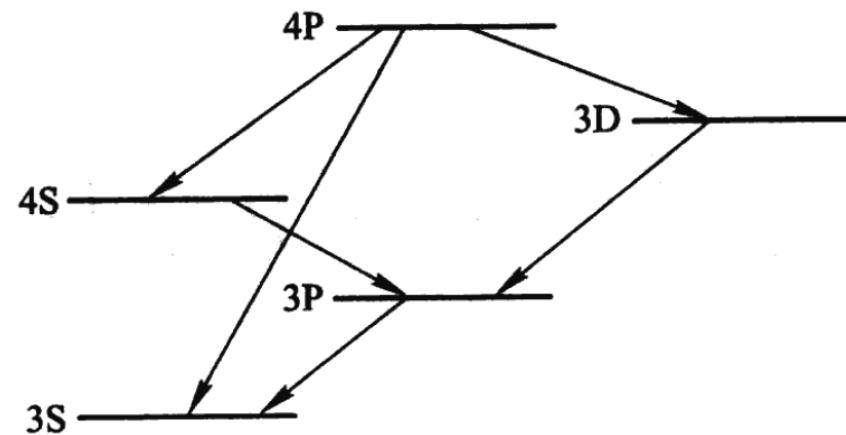
S,P,D,F来表示 $l=0,1,2,3$

大于3的按字母次序排列: G, H, I, ...表示 l 值为4, 5, 6, ...

2S、2P

3S、3P、3D

4S、4P、4D、4F



2-14 钠原子光谱的共振线(主线系第一条)的波长 $\lambda = 589.3 \text{ nm}$, 辅线系线系限的波长 $\lambda_{\infty} = 408.6 \text{ nm}$, 试求: (1) 3S、3P 对应的光谱项和能量; (2) 钠原子基态电子的电离能和由基态到第一激发态的激发能.

解: (1) 钠原子的共振线波长 $\frac{1}{\lambda_c} = T(3S) - T(3P)$

辅线系线系限 $\frac{1}{\lambda_{\infty}} = T(3P) - T(\infty) = T(3P)$

3P对应的光谱项为

$$T(3P) = \frac{1}{\lambda_{\infty}} = \frac{1}{408.6 \times 10^{-9} \text{ m}} = 2.447 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$$

3S对应的光谱项为

$$T(3S) = \frac{1}{\lambda_c} + T(3P) = \frac{1}{589.3 \times 10^{-9} \text{ m}} + 2.447 \times 10^6 \text{ m}^{-1} = 4.144 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$$

3P对应的能量为

$$E(3P) = -hcT(3P) = -1.24 \text{ nm} \cdot \text{keV} \times 2.447 \times 10^6 \text{ m}^{-1} = -3.03 \text{ eV}$$

3S对应的能量为

$$E(3S) = -hcT(3S) = -1.24 \text{ nm} \cdot \text{keV} \times 4.144 \times 10^6 \text{ m}^{-1} = -5.14 \text{ eV}$$

(2) 钠原子基态为3S态, 第一激发态为3P态。
钠原子基态电子的电离能:

$$E = E_{\infty} - E(3S) = -E(3S) = 5.14 \text{ eV}$$

基态到第一激发态的激发能:

$$\Delta E = E(3P) - E(3S) = -3.03 \text{ eV} - (-5.14 \text{ eV}) = 2.11 \text{ eV}$$