第二十一章　氢原子及原子结构初步

21.1　试计算氢的顿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

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

$n=\infty$时对应于最短波长

$$\frac{1}{\lambda_{\min}}=1.097\times10^7\times\left(\frac{1}{1^2}-\frac{1}{\infty^2}\right)$$

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

$n=2$ 时对应于最长波长

$$\frac{1}{\lambda_{\max}}=1.097\times10^7\times\left(\frac{1}{1^2}-\frac{1}{2^2}\right)$$

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

21.2　氢原子光谱的巴耳末线系中，有一光谱线的波长为 434.0nm，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

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

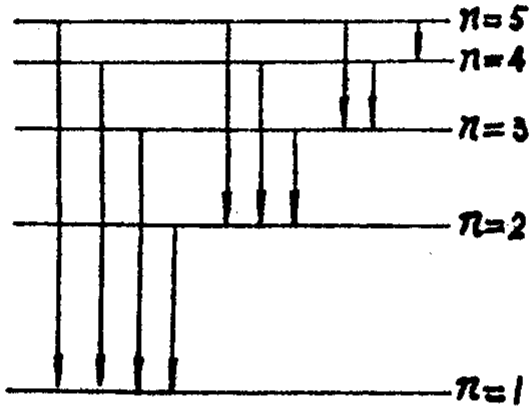
$$=\frac{6.63\times10^{-34}\times3\times10^{8}}{434\times10^{-9}}$$
$$=4.58\times10^{-19}\text{J}$$
$$=2.86\text{eV}$$

(2)因该谱线属于巴尔末系，$k=2$，根据

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

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 $E_5\to E_1$ 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 12.2eV，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 $3\to2$，$2\to1$ 和 $3\to1$ 的跃迁。相应的波长为

$$\frac{1}{\lambda_{32}}=1.097\times10^{7}\times(\frac{1}{2^2}-\frac{1}{3^2})$$

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

$$\frac{1}{\lambda_{21}}=1.097\times10^{7}\times(\frac{1}{1^2}-\frac{1}{2^2})$$

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

$$\frac{1}{\lambda_{31}}=1.097\times10^{7}\times(\frac{1}{1^2}-\frac{1}{3^2})$$

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

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

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

则有

$$\begin{aligned}E_1&=\frac{4hc}{\lambda}=\frac{4\times6.63\times10^{-34}\times3\times10^{8}}{3.65\times10^{-7}}\\&=21.8\times10^{-19}\text{J}\\&=13.6\text{eV}\end{aligned}$$

21.5 假设一个波长为 300nm 的光子被一个处于第一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

$$\begin{aligned}E&=\frac{hc}{\lambda}=\frac{6.63\times10^{-34}\times3\times10^{8}}{3.0\times10^{-7}}\\&=6.63\times10^{-19}\text{J}\\&=4.14\text{eV}\end{aligned}$$

第一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，其中有一谱线波长为 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。($R=1.097\times10^7$/m)

解　根据极限波长定义

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

$$k=\sqrt{R\lambda_\infty}=\sqrt{1.097\times10^7\times364.7\times10^{-9}}=2$$

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 $\lambda=656.6$nm 代入上式求得　$n=3$

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

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

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

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，$\Delta E\cdot\Delta t\geqslant\dfrac{h}{4\pi}$得

$$\Delta E\geqslant\frac{h}{4\pi\Delta t}=\frac{6.63\times10^{-34}}{4\pi\times10^{-8}}$$

$$=5.27\times10^{-27}\text{J}$$

$$=3.3\times10^{-8}\text{eV}$$

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

$$\lambda=\frac{hc}{E}=\frac{6.63\times10^{-34}\times3\times10^8}{3.39\times1.6\times10^{-19}}=3.67\times10^{-7}\text{m}$$

此波长的最小不确量为

$$\Delta\lambda=\frac{hc\Delta E}{E^2}$$

$$=\frac{6.63\times10^{-34}\times3\times10^8\times5.27\times10^{-27}}{(3.39\times1.6\times10^{-19})^2}$$

$$=3.56\times10^{-15}\text{m}$$

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

$$p_H=p_{光}=\frac{h\nu}{c}$$

$$=\frac{13.6\times\left(\frac{1}{1^2}-\frac{1}{6^2}\right)\times1.6\times10^{-19}}{3\times10^8}$$

$$=7.05\times10^{-27}\text{kg}\cdot\text{m/s}$$

反冲氢原子的动能为

$$E_k=\frac{p_H^2}{2m_H}=\frac{(7.05\times10^{-27})^2}{2\times1.67\times10^{-27}}$$

$$=1.49\times10^{-26}\text{J}$$

$$=9.3\times10^{-8}\text{eV}$$

(2)　$$\frac{3}{2}kT=\frac{3}{2}\times1.38\times10^{-23}\times300$$

$$=6.21\times10^{-21}\text{J}$$

$$=3.88\times10^{-2}\text{eV}\gg E_k$$

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 $m_l=0,\pm1,\pm2,\cdots,\pm l$，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 $m_l=0,\pm1,\pm2,\pm3$，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

$$L_z=0,\pm\hbar,\pm2\hbar,\pm3\hbar$$

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 $m_l=0,\pm1,\pm2$，轨道角动量为

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

L 在 z 轴的分量

$$L_z=m_l\hbar=0,\pm\hbar,\pm2\hbar$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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 $E_n = -\frac{13.6z^2}{n^2}\mathrm{eV}$，故 Li^{2+} 的电离能为

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

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

$$\frac{N}{a} = \frac{2n}{a} = 5\times10^9$$

于是有

$$\frac{n}{a}=2.5\times10^{9}\text{ 个/m}$$

因而电子的最高能量为

$$E_n=\frac{h^2n^2}{8ma^2}=\frac{(6.63\times10^{-34})^2}{8\times9.1\times10^{-31}}\times(2.5\times10^{9})^2$$

$$=3.77\times10^{-19}\text{J}$$

$$=2.36\text{eV}$$