

原子物理学学习题解答

第一章 原子的基本状况

1.1 若卢瑟福散射用的 α 粒子是放射性物质镭C'放射的,其动能为 7.68×10^6 电子伏特。散射物质是原子序数 $Z = 79$ 的金箔。试问散射角 $\theta = 150^\circ$ 所对应的瞄准距离 b 多大?

解:根据卢瑟福散射公式:

$$\operatorname{ctg} \frac{\theta}{2} = \frac{4\pi\epsilon_0 K_\alpha}{2Ze^2} b$$

得到:

$$b = \frac{Ze^2 \operatorname{ctg} \frac{\theta}{2}}{4\pi\epsilon_0 K_\alpha} = \frac{79 \times (1.60 \times 10^{-19})^2 \operatorname{ctg} \frac{150^\circ}{2}}{(4 \times 8.85 \times 10^{-12}) (7.68 \times 10^6 \times 1.60 \times 10^{-19})} = 3.97 \times 10^{-15} \text{ 米}$$

式中 $K_\alpha = \frac{1}{2} Mv^2$ 是 α 粒子的动能。

1.2 已知散射角为 θ 的 α 粒子与散射核的最短距离为

$$r_m = \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right) \frac{2Ze^2}{Mv^2} \left(1 + \frac{1}{\sin \frac{\theta}{2}} \right), \text{ 试问上题 } \alpha \text{ 粒子与散射的金原子核之间的最短距离}$$

r_m 多大?

$$\text{解: 将 1.1 题中各量代入 } r_m \text{ 的表达式, 得: } r_{\min} = \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right) \frac{2Ze^2}{Mv^2} \left(1 + \frac{1}{\sin \frac{\theta}{2}} \right)$$

$$= 9 \times 10^9 \frac{4 \times 79 (1.60 \times 10^{-19})^2}{7.68 \times 10^6 \times 1.60 \times 10^{-19}} \left(1 + \frac{1}{\sin 75^\circ} \right)$$

$$= 3.02 \times 10^{-14} \text{ 米}$$

1.3 若用动能为 1 兆电子伏特的质子射向金箔。问质子与金箔原子核可能达到的最小距离多大？又问如果用同样能量的氦核（氦核带一个 +e 电荷而质量是质子的两倍，是氢的一种同位素的原子核）代替质子，其与金箔原子核的最小距离多大？

解：当入射粒子与靶核对心碰撞时，散射角为 180° 。当入射粒子的动能全部转化为两粒子间的势能时，两粒子间的作用距离最小。

根据上面的分析可得：

$$\frac{1}{2} Mv^2 = K_p \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_{\min}}, \text{ 故有: } r_{\min} = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 K_p}$$

$$= 1.14 \times 10^{-13} \text{ 米}$$

由上式看出： r_{\min} 与入射粒子的质量无关，所以当用相同能量质量和相同电量得到核代替质子时，其与靶核的作用的最小距离仍为 1.14×10^{-13} 米。

1.4 钋放射的一种 α 粒子的速度为 1.597×10^7 米/秒，正面垂直入射于厚度为 10^{-7} 米、密度为 1.932×10^4 公斤米⁻³ 的金箔。试求所有散射在 $\theta > 90^\circ$ 的 α 粒子占全部入射粒子数的百分比。已知金的原子量为 197。

解：散射角在 θ 到 $\theta + d$ 之间的 α 粒子数 dn 与入射到箔上的总粒子数 n 的比是：

$$\frac{dn}{n} = Ntd\sigma$$

其中单位体积中的金原子数： $N = \rho N_0 / A_{Au}$

而散射角大于 90° 的粒子数为： $dn' = \int_{90^\circ}^{\pi} dn = nNt \int_{90^\circ}^{\pi} d\sigma$

所以有： $\frac{dn'}{n} = \int_{90^\circ}^{\pi} Nt d\sigma$

$$= \frac{\rho N_0}{A_{Au}} t \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \pi \left(\frac{2Ze^2}{Mu^2} \right)^2 \int_{90^\circ}^{180^\circ} \frac{\cos \frac{\theta}{2}}{\sin^3 \frac{\theta}{2}} d\theta$$

等式右边的积分： $I = \int_{90^\circ}^{180^\circ} \frac{\cos \frac{\theta}{2}}{\sin^3 \frac{\theta}{2}} d\theta = 2 \int_{90^\circ}^{180^\circ} \frac{d \sin \frac{\theta}{2}}{\sin^3 \frac{\theta}{2}} = 1$

故

$$\frac{dn'}{n} = \frac{\rho N_0}{A_{Au}} t \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \pi \left(\frac{2Ze^2}{Mu^2} \right)^2$$

$$\approx \cancel{8.5} \times 10^{-6} \quad 8.5 \times 10^{-4} \%$$

即速度为 1.597×10^7 米秒 的 α 粒子在金箔上散射，散射角大于 90° 以上的粒子数大约是 $8.5 \times 10^{-4} \%$ 。

1.5 α 粒子散射实验的数据在散射角很小 ($\theta \leq 15^\circ$ 时与理论值差得较远，是什么原因？

答： α 粒子散射的理论值是在“一次散射”的假定下得出的。而 α 粒子通过金属箔，经过好多原子核的附近，实际上经过多次散射。至于实际观察到较小的 θ 角，那是多次小角散射合成的结果。既然都是小角散射，哪一个也不能忽略，一次散射的理论就不适用。所以， α 粒子散射的实验数据在散射角很小时与理论值差得较远。

1.6 已知 α 粒子质量比电子质量大 7300 倍。试利用中性粒子碰撞来证明： α 粒子散射“受电子的影响是微不足道的”。

证明：设碰撞前、后 α 粒子与电子的速度分别为： $\vec{v}, \vec{v}', 0, \vec{v}'_e$ 。根据动量守恒定律，得：

$$M\vec{v}_\alpha = M\vec{v}'_\alpha + m\vec{v}'_e$$

$$\text{由此得：} \vec{v}_\alpha - \vec{v}'_\alpha = \frac{m}{M} \vec{v}'_e = \frac{1}{7300} \vec{v}'_e \quad \dots\dots (1)$$

$$\text{又根据能量守恒定律，得：} \frac{1}{2} Mv_\alpha^2 = \frac{1}{2} Mv_\alpha'^2 + \frac{1}{2} mv_e'^2$$

$$v_\alpha^2 = v_\alpha'^2 + \frac{m}{M} v_e'^2 \quad \dots\dots (2)$$

将 (1) 式代入 (2) 式，得：

$$v_\alpha^2 = v_\alpha'^2 + 7300(\vec{v}_\alpha - \vec{v}'_\alpha)^2$$

$$\text{整理，得：} v_\alpha^2(7300 - 1) + v_\alpha'^2(7300 + 1) - 2 \times 7300 v_\alpha v_\alpha' \cos \theta = 0$$

$$\because 7300 \geq 1$$

$$\therefore \text{上式可写为：} 7300(\vec{v}_\alpha - \vec{v}'_\alpha)^2 = 0$$

$$\therefore \vec{v}_\alpha - \vec{v}'_\alpha = 0$$

即 α 粒子散射“受电子的影响是微不足道的”。

1.7 能量为 3.5 兆电子伏特的细 α 粒子束射到单位面积上质量为 1.05×10^{-2} 公斤 / 米² 的银箔上， α 粒子与银箔表面成 60° 角。在离 $L=0.12$ 米处放一窗口面积为 6.0×10^{-5} 米² 的计数器。测得散射进此窗口的 α 粒子是全部入射 α 粒子的百万分之 29。若已知银的原子量为 107.9。试求银的核电荷数 Z 。

解：设靶厚度为 t' 。非垂直入射时引起 α 粒子在靶物质中通过的距离不再是靶物质的厚度 t' ，而是

$t = t' / \sin 60^\circ$ ，如图 1-1 所示。

因为散射到 θ 与 $\theta + d\theta$ 之间 $d\Omega$ 立体角内的粒子数 dn 与总入射粒子数 n 的比为：

$$\frac{dn}{n} = Ntd\sigma \quad (1)$$

而 $d\sigma$ 为：

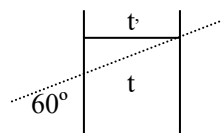
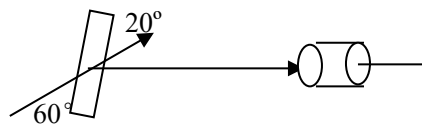


图 1.1

$$d\sigma = \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \left(\frac{ze^2}{Mv^2}\right)^2 \frac{d\Omega}{\sin^4 \frac{\theta}{2}} \quad (2)$$

把(2)式代入(1)式,得:

$$\frac{dn}{n} = Nt \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \left(\frac{ze^2}{Mv^2}\right)^2 \frac{d\Omega}{\sin^4 \frac{\theta}{2}} \dots\dots (3)$$

式中立体角元 $d\Omega = ds / L^2, t = t' / \sin 60^\circ = 2t' / \sqrt{3}, \theta = 20^\circ$

N 为原子密度。Nt' 为单位面上的原子数, $Nt' = \eta / m_{Ag} = \eta(A_{Ag} / N_0)^{-1}$, 其中 η 是单位面积式上的质量; m_{Ag} 是银原子的质量; A_{Ag} 是银原子的原子量; N_0 是阿佛加德罗常数。

将各量代入(3)式,得:

$$\frac{dn}{n} = \frac{2}{\sqrt{3}} \frac{\eta N_0}{A_{Ag}} \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \left(\frac{ze^2}{Mv^2}\right)^2 \frac{d\Omega}{\sin^4 \frac{\theta}{2}}$$

由此,得: Z=47

1.8 设想铅(Z=82)原子的正电荷不是集中在很小的核上,而是均匀分布在半径约为 10^{-10} 米的球形原子内,如果有能量为 10^6 电子伏特的 α 粒子射向这样一个“原子”,试通过计算论证这样的 α 粒子不可能被具有上述设想结构的原子产生散射角大于 90° 的散射。这个结论与卢瑟福实验结果差的很远,这说明原子的汤姆逊模型是不能成立的(原子中电子的影响可以忽略)。

解: 设 α 粒子和铅原子对心碰撞,则 α 粒子到达原子边界而不进入原子内部时的能量有下式决定:

$$\frac{1}{2} Mv^2 = 2Ze^2 / 4\pi\epsilon_0 R = 3.78 \times 10^{-16} \text{焦耳} \approx 2.36 \times 10^3 \text{电子伏特}$$

由此可见,具有 10^6 电子伏特能量的 α 粒子能够很容易的穿过铅原子球。 α 粒子在到达原子表面和原子内部时,所受原子中正电荷的排斥力不同,它们分别为: $F = 2Ze^2 / 4\pi\epsilon_0 R^2$ 和 $F = 2Ze^2 r / 4\pi\epsilon_0 R^3$ 。可见,原子表面处 α 粒子所受的斥力最大,越靠近原子的中心 α 粒子所受的斥力越小,而且瞄准距离越小,使 α 粒子发生散射最强的垂直入射方向的分力越小。我们考虑粒子散射最强的情形。设 α 粒子擦原子表面而过。此时受力为 $F = 2Ze^2 / 4\pi\epsilon_0 R^2$ 。可以认为 α 粒子只在原子大小的范围内受到原子中正电荷的作用,即作用距离为原子的直径 D。并且在作用范围 D 之内,力的方向始终与入射方向垂直,大小不变。这是一种受力最大的情形。

根据上述分析,力的作用时间为 $t=D/v$, α 粒子的动能为 $\frac{1}{2} Mv^2 = K$, 因此, $v = \sqrt{2K/M}$, 所以,

$$t = D/v = D\sqrt{M/2K}$$

根据动量定理: $\int_0^t Fdt = p_\perp - p_\perp^0 = Mv_\perp - 0$

$$\text{而 } \int_0^t F dt = 2Ze^2 / 4\pi\epsilon_0 R^2 \int_0^t dt = 2Ze^2 t / 4\pi\epsilon_0 R^2$$

$$\text{所以有: } 2Ze^2 t / 4\pi\epsilon_0 R^2 = Mv_{\perp}$$

$$\text{由此可得: } v_{\perp} = 2Ze^2 t / 4\pi\epsilon_0 R^2 M$$

α 粒子所受的平行于入射方向的合力近似为 0, 入射方向上速度不变。据此, 有:

$$\begin{aligned} \operatorname{tg} \theta &= \frac{v_{\perp}}{v} = 2Ze^2 t / 4\pi\epsilon_0 R^2 Mv = 2Ze^2 D / 4\pi\epsilon_0 R^2 Mv^2 \\ &= 2.4 \times 10^{-3} \end{aligned}$$

这时 θ 很小, 因此 $\operatorname{tg} \theta \approx \theta = 2.4 \times 10^{-3}$ 弧度, 大约是 $8.2'$ 。

这就是说, 按题中假设, 能量为 1 兆电子伏特的 α 粒子被铅原子散射, 不可能产生散射角 $\theta > 90^\circ$ 的散射。但是在卢瑟福的原子有核模型的情况下, 当 α 粒子无限靠近原子核时, 会受到原子核的无限大的排斥力, 所以可以产生 $\theta > 90^\circ$ 的散射, 甚至会产生 $\theta \approx 180^\circ$ 的散射, 这与实验相符合。因此, 原子的汤姆逊模型是不成立的。

第二章 原子的能级和辐射

2.1 试计算氢原子的第一玻尔轨道上电子绕核转动的频率、线速度和加速度。

解: 电子在第一玻尔轨道上即 $n=1$ 。根据量子化条件,

$$p_{\phi} = mvr = n \frac{h}{2\pi}$$

$$\begin{aligned} \text{可得: 频率 } \nu &= \frac{v}{2\pi a_1} = \frac{nh}{2\pi m a_1^2} = \frac{h}{2\pi m a_1^2} \\ &= 6.58 \times 10^{15} \text{ 赫兹} \end{aligned}$$

$$\text{速度: } v = 2\pi a_1 \nu = h / m a_1 = 2.188 \times 10^6 \text{ 米/秒}$$

$$\text{加速度: } w = v^2 / r = v^2 / a_1 = 9.046 \times 10^{22} \text{ 米/秒}^2$$

2.2 试由氢原子的里德伯常数计算基态氢原子的电离电势和第一激发电势。

解: 电离能为 $E_i = E_{\infty} - E_1$, 把氢原子的能级公式 $E_n = -Rhc / n^2$ 代入, 得:

$$E_i = R_H hc \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{\infty} \right) = R_H hc = 13.60 \text{ 电子伏特。}$$

$$\text{电离电势: } V_i = \frac{E_i}{e} = 13.60 \text{ 伏特}$$

$$\text{第一激发能: } E_i = R_H hc \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right) = \frac{3}{4} R_H hc = \frac{3}{4} \times 13.60 = 10.20 \text{ 电子伏特}$$

$$\text{第一激发电势: } V_1 = \frac{E_1}{e} = 10.20 \text{ 伏特}$$

2.3 用能量为 12.5 电子伏特的电子去激发基态氢原子，问受激发的氢原子向低能基跃迁时，会出现那些波长的光谱线？

解：把氢原子有基态激发到你 $n=2,3,4,\dots$ 等能级上去所需要的能量是：

$$E = hcR_H \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right) \text{ 其中 } hcR_H = 13.6 \text{ 电子伏特}$$

$$E_1 = 13.6 \times \left(1 - \frac{1}{2^2} \right) = 10.2 \text{ 电子伏特}$$

$$E_2 = 13.6 \times \left(1 - \frac{1}{3^2} \right) = 12.1 \text{ 电子伏特}$$

$$E_3 = 13.6 \times \left(1 - \frac{1}{4^2} \right) = 12.8 \text{ 电子伏特}$$

其中 E_1 和 E_2 小于 12.5 电子伏特， E_3 大于 12.5 电子伏特。可见，具有 12.5 电子伏特能量的电子不足以把基态氢原子激发到 $n \geq 4$ 的能级上去，所以只能出现 $n \leq 3$ 的能级间的跃迁。跃迁时可能发出的光谱线的波长为：

$$\frac{1}{\lambda_1} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right) = 5R_H / 36$$

$$\lambda_1 = 6565 \text{ \AA}$$

$$\frac{1}{\lambda_2} = R_H \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right) = \frac{3}{4} R_H$$

$$\lambda_2 = 1215 \text{ \AA}$$

$$\frac{1}{\lambda_3} = R_H \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{3^2} \right) = \frac{8}{9} R_H$$

$$\lambda_3 = 1025 \text{ \AA}$$

2.4 试估算一次电离的氦离子 H_e^+ 、二次电离的锂离子 L_i^+ 的第一玻尔轨道半径、电离电势、第一激发电势和赖曼系第一条谱线波长分别与氢原子的上述物理量之比值。

解：在估算时，不考虑原子核的运动所产生的影响，即把原子核视为不动，这样简单些。

a) 氢原子和类氢离子的轨道半径：

$$r = \frac{4\pi\epsilon_0 h^2 n^2}{4\pi^2 m Z e^2} = a_1 \frac{n^2}{Z}, n = 1, 2, 3, \dots$$

其中 $a_1 = \frac{4\pi\epsilon_0 h^2}{4\pi^2 m e^2} = 0.529177 \times 10^{-10}$ 米，是氢原子的玻尔第一轨道半径；

Z 是核电荷数，对于 $H, Z = 1$ ；对于 $He^+, Z = 2$ ；对于 $Li^{++}, Z = 3$ ；

因此，玻尔第一轨道半径之比是 $\frac{r_{He^+}}{r_H} = \frac{Z_H}{Z_{He^+}} = \frac{1}{2}$ ， $\frac{r_{Li^{++}}}{r_H} = \frac{Z_H}{Z_{Li^{++}}} = \frac{1}{3}$

b) 氢和类氢离子的能量公式：

$$E = -\frac{2\pi^2 m e^4 Z^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 n^2 h^2} = E_1 \cdot \frac{Z^2}{n^2}, n = 1, 2, 3, \dots$$

其中 $E_1 = -\frac{2\pi^2 m e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 h^2} \approx -13.6$ 电子伏特，是氢原子的基态能量。

电离能之比：

$$\frac{0 - E_{He^+}}{0 - E_H} = \frac{Z_{He^+}^2}{Z_H^2} = 4,$$

$$\frac{0 - E_{Li^{++}}}{0 - E_H} = \frac{Z_{Li^{++}}^2}{Z_H^2} = 9$$

c) 第一激发能之比：

$$\frac{E_{He^+}^2 - E_{He^+}^1}{E_H^2 - E_H^1} = \frac{E_1 \frac{2^2}{2^2} - E_1 \frac{2^2}{1^2}}{E_1 \frac{1^2}{2^2} - E_1 \frac{1^2}{1^2}} = 4$$

$$\frac{E_{Li^{++}}^2 - E_{Li^{++}}^1}{E_H^2 - E_H^1} = \frac{E_1 \frac{3^2}{2^2} - E_1 \frac{3^2}{1^2}}{E_1 \frac{1^2}{2^2} - E_1 \frac{1^2}{1^2}} = 9$$

d) 氢原子和类氢离子的广义巴耳末公式：

$$\tilde{\nu} = Z^2 R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right), \quad \begin{cases} m_1 = 1, 2, 3, \dots \\ n_2 = (n_1 + 1), (n_1 + 2), \dots \end{cases}$$

其中 $R = \frac{2\pi^2 m e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 h^3}$ 是里德伯常数。

氢原子赖曼系第一条谱线的波数为：

$$\tilde{\nu}_1^H = R \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right) = \frac{1}{\lambda^H}$$

相应地，对类氢离子有：

$$\tilde{\nu}_1^{He+} = 2^2 R \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right) = \frac{1}{\lambda_1^{He+}}$$

$$\tilde{\nu}_1^{Li++} = 3^2 R \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right) = \frac{1}{\lambda_1^{Li++}}$$

因此,

$$\frac{\lambda_1^{He+}}{\lambda_1^H} = \frac{1}{4}, \quad \frac{\lambda_1^{Li++}}{\lambda_1^H} = \frac{1}{9}$$

2.5 试问二次电离的锂离子 L_i^{++} 从其第一激发态向基态跃迁时发出的光子, 是否有可能使处于基态的一次电离的氦原子 H_e^+ 的电子电离掉?

解: L_i^{++} 由第一激发态向基态跃迁时发出的光子的能量为:

H_e^+ 的电离能量为:

$$\nu_{He^+} = 4hcR_{He} \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{\infty} \right) = 4hcR_{He}$$

$$\frac{h\nu_{Li++}}{h\nu_{He+}} = \frac{27R_{Li}}{16R_{He}} = \frac{27}{16} \cdot \frac{1+m/M_{He}}{1+m/M_{Li}}$$

由于 $M_{He} < M_{Li}$, 所以 $1+m/M_{He} > 1+m/M_{Li}$,

从而有 $h\nu_{Li++} > h\nu_{He+}$, 所以能将 H_e^+ 的电子电离掉。

2.6 氢与其同位素氘 (质量数为 2) 混在同一放电管中, 摄下两种原子的光谱线。试问其巴耳末系的第一条 (H_α) 光谱线之间的波长差 $\Delta\lambda$ 有多大? 已知氢的里德伯常数 $R_H = 1.0967758 \times 10^7 \text{ 米}^{-1}$, 氘的里德伯常数 $R_D = 1.0970742 \times 10^7 \text{ 米}^{-1}$ 。

$$\text{解: } \frac{1}{\lambda_H} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right), \quad \lambda_H = 36/5R_H$$

$$\frac{1}{\lambda_D} = R_D \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right), \quad \lambda_D = 36/5R_D$$

$$\Delta\lambda = \lambda_H - \lambda_D = \frac{36}{5} \left(\frac{1}{R_H} - \frac{1}{R_D} \right)$$

$$= 1.79 \text{ \AA}$$

2.7 已知一对正负电子绕其共同的质心转动会暂时形成类似于氢原子结构的“正电子素”。试计算“正电子素”由第一激发态向基态跃迁发射光谱的波长 λ 为多少 \AA ?

$$\text{解: } \frac{1}{\lambda} = R_{e^+e^-} \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right) = R_{\infty} \frac{1}{1 + \frac{m}{m}} \cdot \frac{3}{4} = \frac{3}{8} R$$

$$\lambda = \frac{8}{3R_{\infty}} = \frac{1}{3 \times 10973731} \text{米} = 2430 \text{ \AA}$$

2.8 试证明氢原子中的电子从 $n+1$ 轨道跃迁到 n 轨道，发射光子的频率 ν_n 。当 $n \gg 1$ 时光子频率即为电子绕第 n 玻尔轨道转动的频率。

$$\text{证明: 在氢原子中电子从 } n+1 \text{ 轨道跃迁到 } n \text{ 轨道所发光子的波数为: } \tilde{\nu}_n = \frac{1}{\lambda_n} = R \left[\frac{1}{n^2} - \frac{1}{(n+1)^2} \right]$$

$$\text{频率为: } \nu_n = \frac{c}{\lambda} = Rc \left[\frac{1}{n^2} - \frac{1}{(n+1)^2} \right] = \frac{2n+1}{n^2(n+1)^2} Rc$$

当 $n \gg 1$ 时，有 $(2n+1)/n^2(n+1)^2 \approx 2n/n^4 = 2/n^3$ ，所以在 $n \gg 1$ 时，氢原子中电子从 $n+1$ 轨道跃迁到 n 轨道所发光子的频率为： $\nu_n = 2Rc/n^3$ 。

设电子在第 n 轨道上的转动频率为 f_n ，则

$$f_n = \frac{v}{2\pi r} = \frac{mvr}{2\pi mr^2} = \frac{P}{2\pi mr^2} = \frac{2Rc}{n^3}$$

因此，在 $n \gg 1$ 时，有 $\nu_n = f_n$

由上可见，当 $n \gg 1$ 时，请原子中电子跃迁所发出的光子的频率即等于电子绕第 n 玻尔轨道转动的频率。这说明，在 n 很大时，玻尔理论过渡到经典理论，这就是对应原理。

2.9 Li 原子序数 $Z=3$ ，其光谱的主线系可用下式表示：

$$\tilde{\nu} = \frac{R}{(1+0.5951)^2} - \frac{R}{(n-0.0401)^2}。 \text{已知锂原子电离成 } Li^{+++} \text{ 离子需要 } 203.44 \text{ 电子伏特的功。问如把}$$

Li^+ 离子电离成 Li^{++} 离子，需要多少电子伏特的功？

解：与氢光谱类似，碱金属光谱亦是单电子原子光谱。锂光谱的主线系是锂原子的价电子由高的 p 能级向基态跃迁而产生的。一次电离能对应于主线系的系限能量，所以 Li^+ 离子电离成 Li^{++} 离子时，有

$$E_1 = \frac{Rhc}{(1+0.5951)^2} - \frac{Rhc}{\infty} \approx \frac{R_{\infty}hc}{(1+0.5951)^2} = 5.35 \text{ 电子伏特}$$

Li^{++} 是类氢离子，可用氢原子的能量公式，因此 $Li^{++} \rightarrow Li^{+++}$ 时，电离能 E_3 为：

$$E_3 = \frac{Z^2 Rhc}{1^2} \approx Z^2 R_{\infty}hc = 122.4 \text{ 电子伏特。}$$

设 $Li^+ \rightarrow Li^{++}$ 的电离能为 E_2 。而 $Li \rightarrow Li^{+++}$ 需要的总能量是 $E=203.44$ 电子伏特，所以有

$$E_2 = E - E_1 - E_3 = 75.7 \text{ 电子伏特}$$

2.10 具有磁矩的原子，在横向均匀磁场和横向非均匀磁场中运动时有什么不同？

答：设原子的磁矩为 μ ，磁场沿 Z 方向，则原子磁矩在磁场方向的分量记为 μ_z ，于是具有磁矩的原子在磁场中所受的力为 $F = \mu_z \frac{\partial B}{\partial Z}$ ，其中 $\frac{\partial B}{\partial Z}$ 是磁场沿 Z 方向的梯度。对均匀磁场， $\frac{\partial B}{\partial Z} = 0$ ，原子在磁场中不受力，原子磁矩绕磁场方向做拉摩进动，且对磁场的取向服从空间量子化规则。对于非均匀磁场， $\frac{\partial B}{\partial Z} \neq 0$ 原子在磁场中除做上述运动外，还受到力的作用，原子射束的路径要发生偏转。

2.11 史特恩-盖拉赫实验中，处于基态的窄银原子束通过不均匀横向磁场，磁场的梯度为 $\frac{\partial B}{\partial Z} = 10^3$ 特斯拉/米，磁极纵向范围 $L_1 = 0.04$ 米(见图 2-2)，从磁极到屏距离 $L_2 = 0.10$ 米，原子的速度 $v = 5 \times 10^2$ 米/秒。在屏上两束分开的距离 $d = 0.002$ 米。试确定原子磁矩在磁场方向上投影 μ 的大小（设磁场边缘的影响可忽略不计）。

解：银原子在非均匀磁场中受到垂直于入射方向的磁场力作用。其轨道为抛物线；在 L_2 区域粒子不受力作惯性运动。经磁场区域 L_1 后向外射出时粒子的速度为 v' ，出射方向与入射方向间的夹角为 θ 。 θ 与速度间的关系为：

$$\text{tg}\theta = \frac{v_{\perp}}{v}$$

粒子经过磁场 L_1 出射时偏离入射方向的距离 S 为：

$$S = \frac{1}{2m} \frac{\partial B}{\partial Z} \left(\frac{L_1}{v}\right)^2 \mu_z \dots\dots (1)$$

将上式中用已知量表示出来变可以求出 μ_z

$$v_{\perp} = at, a = \frac{f}{m} = \frac{\mu}{m} \frac{\partial B}{\partial Z}, t = L_1 / v$$

$$\therefore v_{\perp} = \frac{\mu_z}{m} \frac{\partial B}{\partial Z} \frac{L_1}{v}$$

$$S' = L_2 \text{tg}\theta = \frac{\mu_z}{m} \frac{\partial B}{\partial Z} \frac{L_1 L_2}{v^2}$$

$$S = \frac{d}{2} - S' = \frac{d}{2} - \frac{\mu_z}{m} \frac{\partial B}{\partial Z} \frac{L_1 L_2}{v^2}$$

把 S 代入 (1) 式中，得：

$$\frac{d}{2} - \frac{\mu_z}{m} \frac{\partial B}{\partial Z} \frac{L_1 L_2}{v^2} = \frac{\mu_z}{2m} \frac{\partial B}{\partial Z} \frac{L_1^2}{v^2}$$

整理，得：
$$\frac{\mu_z}{2m} \frac{\partial B}{\partial Z} \frac{L_1}{v^2} (L_1 + 2L_2) = \frac{d}{2}$$

由此得：
$$\mu_z = 0.93 \times 10^{-23} \text{ 焦耳/特}$$

2.12 观察高真空玻璃管中由激发原子束所发光谱线的强度沿原子射线束的减弱情况，可以测定各激发态的平均寿命。若已知原子束中原子速度 $v = 10^3$ 米/秒，在沿粒子束方向上相距 1.5 毫米其共振光谱线强度减少到 $1/3.32$ 。试计算这种原子在共振激发态的平均寿命。

解：设沿粒子束上某点 A 和距这点的距离 $S=1.5$ 毫米的 B 点，共振谱线强度分别为 I_0 和 I_1 ，并设粒子束在 A 点的时刻为零时刻，且此时处于激发态的粒子数为 N_{20} ，原子束经过 t 时间间隔从 A 到达 B 点，在 B 点处于激发态的粒子数为 N_2 。

光谱线的强度与处于激发态的原子数和单位时间内的跃迁几率成正比。设发射共振谱线的跃迁几率为

$$A_{21}, \text{ 则有 } \frac{I_1}{I_0} \propto \frac{A_{21}N_2}{A_{21}N_{20}} = \frac{N_2}{N_{20}}$$

$$\text{适当选取单位, 使 } \frac{I_1}{I_0} = \frac{N_2}{N_{20}} = 1/3.32,$$

并注意 $N_2 = N_{20}e^{-A_{21}t}$, 而 $t = S/v$,

$$\text{则有: } \frac{N_2}{N_{20}} = e^{-A_{21}t} = 1/3.32$$

由此求得:

$$\begin{aligned} A_{21} &= \frac{1}{t}(\ln 3.32 - \ln 1) = \frac{v}{s} \ln 3.32 \\ t &= \frac{1}{A_{21}} = \frac{s}{v \ln 3.32} = \frac{1.5 \times 10^{-3}}{10^3 \times \ln 3.32} \\ &= 1.25 \times 10^{-6} \text{ 秒} \end{aligned}$$

第三章 量子力学初步

3.1 波长为 1Å 的X光光子的动量和能量各为多少?

解: 根据德布罗意关系式, 得:

$$\text{动量为: } p = \frac{h}{\lambda} = \frac{6.63 \times 10^{-34}}{10^{-10}} = 6.63 \times 10^{-24} \text{ 千克} \cdot \text{米} \cdot \text{秒}^{-1}$$

$$\text{能量为: } E = h\nu = hc / \lambda$$

$$= 6.63 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8 / 10^{-10} = 1.986 \times 10^{-15} \text{ 焦耳。}$$

3.2 经过 10000 伏特电势差加速的电子束的德布罗意波长 $\lambda = ?$ 用上述电压加速的质子束的德布罗意波长是多少?

解: 德布罗意波长与加速电压之间有如下关系:

$$\lambda = h / \sqrt{2meV} \quad \text{对于电子: } m = 9.11 \times 10^{-31} \text{ 公斤, } e = 1.60 \times 10^{-19} \text{ 库仑}$$

把上述二量及 h 的值代入波长的表示式, 可得:

$$\lambda = \frac{12.25}{\sqrt{V}} \text{Å} = \frac{12.25}{\sqrt{10000}} \text{Å} = 0.1225 \text{Å}$$

对于质子, $m = 1.67 \times 10^{-27}$ 公斤, $e = 1.60 \times 10^{-19}$ 库仑, 代入波长的表示式, 得:

$$\lambda = \frac{6.626 \times 10^{-34}}{\sqrt{2 \times 1.67 \times 10^{-27} \times 1.60 \times 10^{-19} \times 10000}} = 2.862 \times 10^{-3} \text{Å}$$

3.3 电子被加速后的速度很大, 必须考虑相对论修正。因而原来 $\lambda = \frac{12.25}{\sqrt{V}} \text{Å}$ 的电子德布罗意波长与

加速电压的关系式应改为:

$$\lambda = \frac{12.25}{\sqrt{V}} (1 - 0.489 \times 10^{-6} V) \text{Å}$$

其中 V 是以伏特为单位的电子加速电压。试证明之。

证明: 德布罗意波长: $\lambda = h / p$

对高速粒子在考虑相对论效应时, 其动能 K 与其动量 p 之间有如下关系: $K^2 + 2Km_0c^2 = p^2c^2$

而被电压 V 加速的电子的动能为: $K = eV$

$$\therefore p^2 = \frac{(eV)^2}{c^2} + 2m_0eV$$

$$p = \sqrt{2m_0eV + (eV)^2 / c^2}$$

因此有:

$$\lambda = h/p = \frac{h}{\sqrt{2m_0eV}} \cdot \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{eV}{2m_0c^2}}}$$

一般情况下，等式右边根式中 $eV/2m_0c^2$ 一项的值都是很小的。所以，可以将上式的根式作泰勒展开。只取前两项，得：

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0eV}} \left(1 - \frac{eV}{4m_0c^2}\right) = \frac{h}{\sqrt{2m_0eV}} (1 - 0.489 \times 10^{-6} V)$$

由于上式中 $h/\sqrt{2m_0eV} \approx \frac{12.25}{\sqrt{V}} \text{Å}$ ，其中 V 以伏特为单位，代回原式得：

$$\lambda = \frac{12.25}{\sqrt{V}} (1 - 0.489 \times 10^{-6} V) \text{Å}$$

由此可见，随着加速电压逐渐升高，电子的速度增大，由于相对论效应引起的德布罗意波长变短。

3.4 试证明氢原子稳定轨道上正好能容纳下整数个电子的德布罗意波波长。上述结果不但适用于圆轨道，同样适用于椭圆轨道，试证明之。

证明：轨道量子化条件是： $\oint pdq = nh$

对氢原子圆轨道来说， $p_r = 0, p_\phi = mr^2 \dot{\phi} = mvr$

所以有：

$$\oint pd\phi = 2\pi \cdot mvr = nh$$

$$S = 2\pi r = n \frac{h}{mv} = n\lambda, n = 1, 2, 3, \dots$$

所以，氢原子稳定轨道上正好能容纳下整数个电子的德布罗意波长。椭圆轨道的量子化条件是：

$$\oint p_\phi d\phi = n_\phi h$$

$$\oint p_r dr = n_r h$$

其中

$$p_r = m\dot{r}, p_\phi = mr^2 \dot{\phi}$$

$$\therefore \oint (p_r dr + p_\phi d\phi) = nh, \text{其中 } n = n_\phi + n_r$$

$$\text{而 } \oint (p_r dr + p_\phi d\phi) = \oint (m\dot{r}dr + mr^2 \dot{\phi} d\phi)$$

$$\begin{aligned}
&= \oint \left(m \dot{r} \frac{dr}{dt} dt + m r^2 \dot{\phi} \frac{d\phi}{dt} dt \right) \\
&= \oint m v^2 dt = \oint m v ds \\
&= \oint \frac{h}{r} ds = h \oint \frac{ds}{\lambda} \\
\therefore \oint \frac{ds}{\lambda} &= n
\end{aligned}$$

因此，椭圆轨道也正好包含整数个德布罗意波波长。

3.5 带电粒子在威耳孙云室（一种径迹探测器）中的轨迹是一串小雾滴，雾滴德线度约为 1 微米。当观察能量为 1000 电子伏特的电子径迹时其动量与经典力学动量的相对偏差不小于多少？

解：由题知，电子动能 $K=1000$ 电子伏特， $\Delta x = 10^{-6}$ 米，动量相对偏差为 $\Delta p / p$ 。

根据测不准原理，有 $\Delta p \Delta x \geq \frac{h}{2}$ ，由此得： $\Delta p \geq \frac{h}{2\Delta x}$

经典力学的动量为：

$$\begin{aligned}
p &= \sqrt{2mK} \\
\therefore \frac{\Delta p}{p} &\geq \frac{h}{2\Delta x \sqrt{2mK}} = 3.09 \times 10^{-5}
\end{aligned}$$

电子横向动量的不准确量与经典力学动量之比如此之小，足见电子的径迹与直线不会有明显区别。

3.6 证明自由运动的粒子（势能 $V \equiv 0$ ）的能量可以有连续的值。

证明：自由粒子的波函数为：

$$\psi = A e^{+\frac{i}{h}(\bar{p}\cdot\bar{r}-Et)} \quad \dots\dots (1)$$

自由粒子的哈密顿量是： $H = -\frac{h^2}{2m}\nabla^2$ (2)

自由粒子的能量的本征方程为： $H\psi = E\psi$ (3)

把 (1) 式和 (2) 式代入 (3) 式，得： $-\frac{h^2}{2m}\nabla^2 [A e^{+\frac{i}{h}(\bar{p}\cdot\bar{r}-Et)}] = E\psi$

即：

$$\begin{aligned}
-\frac{h^2}{2m}\nabla^2 A \left(\frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} + \frac{d^2}{dz^2} \right) e^{+\frac{i}{h}(p_x x + p_y y + p_z z - Et)} &= E\psi \\
\frac{p^2}{2m}\psi &= E\psi \\
\therefore E &= \frac{p^2}{2m}
\end{aligned}$$

自由粒子的动量 p 可以取任意连续值，所以它的能量 E 也可以有任意的连续值。

3.7 粒子位于一维对称势场中，势场形式入图 3-1，即

$$\begin{cases} 0 < x < L, V = 0 \\ x < 0, x > L, V = V_0 \end{cases}$$

(1) 试推导粒子在 $E < V_0$ 情况下其总能量 E 满足的关系式。

(2) 试利用上述关系式, 以图解法证明, 粒子的能量只能是一些不连续的值。

解: 为方便起见, 将势场划分为 I, II, III 三个区域。

$$(1) \quad \text{定态振幅方程为 } \frac{d^2\psi_{(x)}}{dx^2} + \frac{2\mu}{h^2}(E - V_{(x)})\psi_{(x)} = 0$$

式中 μ 是粒子的质量。

$$\text{I 区: } \frac{d^2\psi}{dx^2} - \alpha^2\psi = 0 \text{ 其中 } \alpha^2 = \frac{2\mu}{h^2}(V_0 - E)$$

波函数处处为有限的解是: $\psi_1(x) = Ae^{\alpha x}$, A 是一任意常数。

$$\text{II 区: } \frac{d^2\psi}{dx^2} + \beta^2\psi = 0 \text{ 其中 } \beta^2 = \frac{2\mu}{h^2}E$$

处处有限的解是: $\psi_2(x) = B \sin(\beta x + \gamma)$, B, γ 是任意常数。

$$\text{III 区: } \frac{d^2\psi}{dx^2} - \alpha^2\psi = 0 \text{ 其中 } \alpha^2 = \frac{2\mu}{h^2}(V_0 - E)$$

处处有限的解是: $\psi_3(x) = De^{-\alpha x}$, D 是任意常数。

$$\text{有上面可以得到: } \frac{1}{\psi_1} \frac{d\psi_1}{dx} = \alpha, \frac{1}{\psi_2} \frac{d\psi_2}{dx} = \beta \text{ctg}(\beta x + \gamma), \frac{1}{\psi_3} \frac{d\psi_3}{dx} = -\alpha,$$

有连续性条件, 得:

$$\begin{cases} \frac{\alpha}{\beta} = \text{ctg} \gamma \\ -\frac{\alpha}{\beta} = \text{ctg}(\beta L + \gamma) \end{cases}$$

解得:

$$\text{tg}(\beta L) = -\frac{\frac{\beta}{\alpha} + \frac{\beta}{\alpha}}{1 - \frac{\beta^2}{\alpha^2}}$$

因此得: $\beta L = n\pi - 2\text{tg}^{-1}(\beta/\alpha)$

这就是总能量所满足的关系式。

(2) 有上式可得:

$$\frac{\beta}{\alpha} = \text{tg}\left(\frac{n\pi}{2} - \frac{\beta L}{2}\right)$$

$$= \begin{cases} -tg \frac{\beta L}{2} \dots n = \text{偶数, 包括零} \\ ctg \frac{\beta L}{2} \dots n = \text{奇数} \end{cases}$$

$$\alpha L = -(\beta L) ctg \frac{\beta L}{2}$$

亦即

$$\alpha L = (\beta L) tg \frac{\beta L}{2}$$

令 $\beta L = u, \alpha L = v$, 则上面两方程变为:

$$v = -utg \frac{u}{2} \dots (1)$$

$$v = utg \frac{u}{2} \dots (2)$$

另外, 注意到 u 和 v 还必须满足关系: $u^2 + v^2 = 2\mu V_0 L^2 / h^2 \dots (3)$

所以方程 (1) 和 (2) 要分别与方程 (3) 联立求解。

3.8 有一粒子, 其质量为 m , 在一个三维势箱中运动。势箱的长、宽、高分别为 a 、 b 、 c 在势箱外, 势能 $V = \infty$; 在势箱内, $V = 0$ 。式计算出粒子可能具有的能量。

解: 势能分布情况, 由题意知:

$$V_x = 0, 0 \leq x \leq a;$$

$$V_y = 0, 0 \leq y \leq b;$$

$$V_z = 0, 0 \leq z \leq c;$$

$$V_x = \infty, x < 0 \text{ 和 } x > a$$

$$V_y = \infty, y < 0 \text{ 和 } y > b$$

$$V_z = \infty, z < 0 \text{ 和 } z > c$$

在势箱内波函数 $\psi(x, y, z)$ 满足方程:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{2m}{h^2} [E - (V_x + V_y + V_z)] \psi = 0$$

解这类问题, 通常是运用分离变量法将偏微分方程分成三个常微分方程。

$$\text{令 } \psi(x, y, z) = X(x)Y(y)Z(z)$$

代入 (1) 式, 并将两边同除以 $X(x)Y(y)Z(z)$, 得:

$$\left(\frac{1}{X} \frac{d^2 X}{dx^2} - \frac{2m}{h^2} V_x \right) + \left(\frac{1}{Y} \frac{d^2 Y}{dy^2} - \frac{2m}{h^2} V_y \right) + \left(\frac{1}{Z} \frac{d^2 Z}{dz^2} - \frac{2m}{h^2} V_z \right) = -\frac{2m}{h^2} E$$

方程左边分解成三个相互独立的部分, 它们之和等于一个常数。因此, 每一部分都应等于一个常数。由此, 得到三个方程如下:

$$\frac{1}{X} \frac{d^2 X}{dx^2} - \frac{2m}{h^2} V_x = -\frac{2m}{h^2} E_x$$

$$\frac{1}{Y} \frac{d^2 Y}{dy^2} - \frac{2m}{h^2} V_y = -\frac{2m}{h^2} E_y$$

$$\frac{1}{Z} \frac{d^2 Z}{dz^2} - \frac{2m}{h^2} V_z = -\frac{2m}{h^2} E_z$$

其中 $E = E_x + E_y + E_z$, E_x, E_y, E_z 皆为常数。

将上面三个方程中的第一个整数, 得:

$$\frac{d^2 X}{dx^2} + \frac{2m}{h^2} (E_x - V_x) X = 0 \dots\dots (2)$$

边界条件: $X(0) = X(l) = 0$

可见, 方程 (2) 的形式及边界条件与一维箱完全相同, 因此, 其解为:

$$X_n = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n_x \pi}{a} x$$

$$E_x = \frac{\pi^2 h^2}{2ma^2} n_x^2, n_x = 1, 2, 3, \dots\dots$$

类似地, 有

$$Y_n = \sqrt{\frac{2}{b}} \sin \frac{n_y \pi}{b} y$$

$$E_y = \frac{\pi^2 h^2}{2mb^2} n_y^2, n_y = 1, 2, 3, \dots\dots$$

$$Z_n = \sqrt{\frac{2}{c}} \sin \frac{n_z \pi}{c} z$$

$$E_z = \frac{\pi^2 h^2}{2mc^2} n_z^2, n_z = 1, 2, 3, \dots\dots$$

$$\therefore \psi(x, y, z) = \sqrt{\frac{8}{abc}} \sin \frac{n_x \pi x}{a} \sin \frac{n_y \pi y}{b} \sin \frac{n_z \pi z}{c}$$

$$E = \frac{\pi^2 h^2}{2m} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right)$$

可见, 三维势箱中粒子的波函数相当于三个一维箱中粒子的波函数之积。而粒子的能量相当于三个一维箱中粒子的能量之和。

对于方势箱, $a = b = c$, 波函数和能量为:

$$\psi(x, y, z) = \sqrt{\frac{8}{a^3}} \sin \frac{n_x \pi x}{a} \sin \frac{n_y \pi y}{a} \sin \frac{n_z \pi z}{a}$$

$$E = \frac{\pi^2 h^2}{2ma^2} n^2, n^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$$

第四章 碱金属原子

4.1 已知 Li 原子光谱主线系最长波长 $\lambda = 6707 \overset{\circ}{A}$, 辅线系系限波长 $\lambda_{\infty} = 3519 \overset{\circ}{A}$ 。求锂原子第一激

发电势和电离电势。

解：主线系最长波长是电子从第一激发态向基态跃迁产生的。辅线系系限波长是电子从无穷处向第一激发态跃迁产生的。设第一激发电势为 V_1 ，电离电势为 V_∞ ，则有：

$$eV_1 = h \frac{c}{\lambda}$$

$$\therefore V_1 = \frac{hc}{\lambda e} = 1.850 \text{ 伏特}$$

$$eV_\infty = h \frac{c}{\lambda} + h \frac{c}{\lambda_\infty}$$

$$\therefore V_\infty = \frac{hc}{e} \left(\frac{1}{\lambda} + \frac{1}{\lambda_\infty} \right) = 5.375 \text{ 伏特。}$$

4.2 Na 原子的基态 $3S$ 。已知其共振线波长为 5893 \AA ，漫线系第一条的波长为 8193 \AA ，基线系第一条的波长为 18459 \AA ，主线系的系限波长为 2413 \AA 。试求 $3S$ 、 $3P$ 、 $3D$ 、 $4F$ 各谱项的项值。

解：将上述波长依次记为

$$\lambda_{p \max}, \lambda_{d \max}, \lambda_{f \max}, \lambda_{p\infty},$$

$$\text{即 } \lambda_{p \max} = 5893 \text{ \AA}, \lambda_{d \max} = 8193 \text{ \AA}, \lambda_{f \max} = 18459 \text{ \AA}, \lambda_{p\infty} = 2413 \text{ \AA}$$

容易看出：

$$T_{3S} = \tilde{\nu}_\infty = \frac{1}{\lambda_{p\infty}} = 4.144 \times 10^6 \text{ 米}^{-1}$$

$$T_{3P} = \frac{1}{\lambda_{p\infty}} - \frac{1}{\lambda_{p \max}} = 2.447 \times 10^6 \text{ 米}^{-1}$$

$$T_{3D} = T_{3P} - \frac{1}{\lambda_{d \max}} = 1.227 \times 10^6 \text{ 米}^{-1}$$

$$T_{4F} = T_{3D} - \frac{1}{\lambda_{f \max}} = 0.685 \times 10^6 \text{ 米}^{-1}$$

4.3 K 原子共振线波长 7665 \AA ，主线系的系限波长为 2858 \AA 。已知 K 原子的基态 $4S$ 。试求 $4S$ 、 $4P$ 谱项的量子数修正项 Δ_s, Δ_p 值各为多少？

解：由题意知： $\lambda_{p \max} = 7665 \text{ \AA}, \lambda_{p\infty} = 2858 \text{ \AA}, T_{4s} = \tilde{\nu}_{p\infty} = 1/\lambda_p$

$$\text{由 } T_{4s} = \frac{R}{(4 - \Delta_s)^2}, \text{ 得: } 4 - \Delta_s = \sqrt{R_k / T_{4s}}$$

$$\text{设 } R_k \approx R, \text{ 则有 } \Delta_s = 2.229, T_{4p} = \frac{1}{\lambda_{p\infty}} - \frac{1}{\lambda_{p \max}}$$

与上类似

$$\Delta_p \approx 4 - \sqrt{R_\infty / T_{4p}} = 1.764$$

4.4 *Li* 原子的基态项 $2S$ 。当把 *Li* 原子激发到 $3P$ 态后，问当 $3P$ 激发态向低能级跃迁时可能产生哪些谱线（不考虑精细结构）？

答：由于原子实的极化和轨道贯穿的影响，使碱金属原子中 n 相同而 l 不同的能级有很大差别，即碱金属原子价电子的能量不仅与主量子数 n 有关，而且与角量子数 l 有关，可以记为 $E = E(n, l)$ 。理论计算和实验结果都表明 l 越小，能量越低于相应的氢原子的能量。当从 $3P$ 激发态向低能级跃迁时，考虑到选择定则： $\Delta l = \pm 1$ ，可能产生四条光谱，分别由以下能级跃迁产生：

$$3P \rightarrow 3S; 3S \rightarrow 2P; 2P \rightarrow 2S; 3P \rightarrow 2S。$$

4.5 为什么谱项 S 项的精细结构总是单层结构？试直接从碱金属光谱双线的规律和从电子自旋与轨道相互作用的物理概念两方面分别说明之。

答：碱金属光谱线三个线系头四条谱线精细结构的规律性。第二辅线系每一条谱线的二成分的间隔相等，这必然是由于同一原因。第二辅线系是诸 S 能级到最低 P 能级的跃迁产生的。最低 P 能级是这线系中诸谱线共同有关的，所以如果我们认为 P 能级是双层的，而 S 能级是单层的，就可以得到第二辅线系的每一条谱线都是双线，且波数差是相等的情况。

主线系的每条谱线中二成分的波数差随着波数的增加逐渐减少，足见不是同一个来源。主线系是诸 P 能级跃迁到最低 S 能级所产生的。我们同样认定 S 能级是单层的，而推广所有 P 能级是双层的，且这双层结构的间隔随主量子数 n 的增加而逐渐减小。这样的推论完全符合碱金属原子光谱双线的规律性。因此，肯定 S 项是单层结构，与实验结果相符合。

碱金属能级的精细结构是由于碱金属原子中电子的轨道磁矩与自旋磁矩相互作用产生附加能量的结果。 S 能级的轨道磁矩等于 0，不产生附加能量，只有一个能量值，因而 S 能级是单层的。

4.6 计算氢原子赖曼系第一条的精细结构分裂的波长差。

解：赖曼系的第一条谱线是 $n=2$ 的能级跃迁到 $n=1$ 的能级产生的。根据选择定则，跃迁只能发生在 $2^2P \rightarrow 1^2S$ 之间。而 S 能级是单层的，所以，赖曼系的第一条谱线之精细结构是由 P 能级分裂产生的。

氢原子能级的能量值由下式决定：

$$E = \frac{-Rhc(Z - \sigma)^2}{n^2} - \frac{Rhca^2(Z - S)^4}{n^3} \times \left(\frac{1}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} \right)$$

其中 $(Z - \sigma) = (Z - S) = 1$

$$\because E(2^2P_{3/2}) - E(1^2S_{1/2}) = h \frac{c}{\lambda_1}$$

$$\therefore \lambda_1 = \frac{hc}{E(2^2P_{3/2}) - E(1^2S_{1/2})}$$

$$\because E(2^2P_{1/2}) - E(1^2S_{1/2}) = h \frac{c}{\lambda_2}$$

$$\therefore \lambda_2 = \frac{hc}{E(2^2P_{1/2}) - E(1^2S_{1/2})}$$

因此，有：

$$\Delta\lambda = \lambda_2 - \lambda_1 = \frac{hc[E(2^2 P_{3/2}) - E(1^2 S_{1/2})]}{[E(2^2 P_{3/2}) - E(1^2 S_{1/2})][E(2^2 P_{1/2}) - E(1^2 S_{1/2})]}$$

$$E(2^2 P_{3/2}) = -Rhc \frac{16 + a^2}{64}$$

$$E(2^2 P_{1/2}) = -Rhc \frac{16 + 5a^2}{64}$$

$$E(1^2 S_{1/2}) = -Rhc \frac{4 + a^2}{4}$$

将以上三个能量值代入 $\Delta\lambda$ 的表达式，得：

$$\Delta\lambda = \frac{\frac{4a^2}{64}}{\frac{48 + 11a^2}{64} \times \frac{48 + 15a^2}{64}} \cdot \frac{1}{R}$$

$$= \frac{64}{R} \frac{4a^2}{(48 + 11a^2)(48 + 15a^2)}$$

$$= 5.39 \times 10^{-13} \text{ 米} = 5.39 \times 10^{-3} \text{ \AA}$$

4.7 Na 原子光谱中得知其 3D 项的项值 $T_{3D} = 1.2274 \times 10^6 \text{ 米}^{-1}$ ，试计算该谱项之精细结构裂距。

解：已知 $T_{3D} = 1.2274 \times 10^6 \text{ 米}^{-1}$, $R_{Na} = 1.0974 \times 10^7 \text{ 米}^{-1}$

$$\therefore n^* = \sqrt{\frac{R_{Na}}{T_{3D}}} = 2.9901$$

$$\text{而 } Z^* = n/n^*$$

$$\text{所以有： } \Delta T = \frac{Ra^2 Z^{*4}}{n^3 l(l+1)} = 3.655 \text{ 米}^{-1}$$

4.8 原子在热平衡条件下处在各种不同能量激发态的原子的数目是按玻尔兹曼分布的，即能量为 E 的

激发态原子数目 $N = N_0 \frac{g}{g_0} e^{-(E-E_0)/KT}$ 。其中 N_0 是能量为 E_0 的状态的原子数， g 和 g_0 是相应能量

状态的统计权重，K 是玻尔兹曼常数。从高温铯原子气体光谱中测出其共振光谱双线

$\lambda_1 = 8943.5 \text{ \AA}$, $\lambda_2 = 8521.1 \text{ \AA}$ 的强度比 $I_1 : I_2 = 2:3$ 。试估算此气体的温度。已知相应能级的统计权重

$g_1 = 2, g_2 = 4$ 。

解：相应于 λ_1, λ_2 的能量分别为：

$$E_1 = hc/\lambda_1; E_2 = hc/\lambda_2$$

所测得的光谱线的强度正比于该谱线所对应的激发态能级上的粒子数 N，即

$$I \propto N$$

$$\therefore \frac{I_1}{I_2} = \frac{N_1}{N_2} = \frac{g_1}{g_2} e^{-\frac{E_1-E_2}{KT}} = \frac{2}{3}$$

$$e^{-\frac{E_1-E_2}{KT}} = \frac{2g_2}{3g_1}$$

由此求得 T 为:

$$T = \frac{E_2 - E_1}{K \ln \frac{2g_2}{3g_1}} = 2773K$$

第五章 多电子原子

5.1 H_e 原子的两个电子处在 2p3d 电子组态。问可能组成哪几种原子态?用原子态的符号表示之。已知电子间是 LS 耦合。

解: 因为 $l_1 = 1, l_2 = 2, s_1 = s_2 = \frac{1}{2}$,

$$S = s_1 + s_2 \text{ 或 } s_1 - s_2;$$

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

$$\therefore S = 0, 1; L = 3, 2, 1$$

所以可以有如下 12 个组态:

$$L = 1, S = 0, {}^1P_1$$

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

$$L = 2, S = 0, {}^1D_2$$

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

$$L = 3, S = 0, {}^1F_3$$

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

5.2 已知 H_e 原子的两个电子被分别激发到 2p 和 3d 轨道, 器所构成的原子态为 3D , 问这两电子的轨道角动量 p_{l1} 与 p_{l2} 之间的夹角, 自旋角动量 p_{s1} 与 p_{s2} 之间的夹角分别为多少?

解: (1) 已知原子态为 3D , 电子组态为 2p3d

$$\therefore L = 2, S = 1, l_1 = 1, l_2 = 2$$

因此,

$$p_{l_1} = \sqrt{l_1(l_1+1)} \frac{h}{2\pi} = \sqrt{2}\hbar$$

$$p_{l_2} = \sqrt{l_2(l_2+1)}\hbar = \sqrt{6}\hbar$$

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

$$P_L^2 = p_{l_1}^2 + p_{l_2}^2 + 2p_{l_1}p_{l_2} \cos\theta_L$$

$$\therefore \cos\theta_L = (P_L^2 - p_{l_1}^2 - p_{l_2}^2) / 2p_{l_1}p_{l_2} = -\frac{1}{2\sqrt{3}}$$

$$\theta_L = 106^\circ 46'$$

(2)

$$\because s_1 = s_2 = \frac{1}{2}$$

$$\therefore p_1 = p_2 = \sqrt{s(s+1)}\hbar = \frac{\sqrt{3}}{2}\hbar$$

$$P_S = \sqrt{S(S+1)}\hbar = \sqrt{2}\hbar$$

而

$$P_S^2 = p_{s_1}^2 + p_{s_2}^2 + 2p_{s_1}p_{s_2} \cos\theta_s$$

$$\therefore \cos\theta_s = (P_S^2 - p_{s_1}^2 - p_{s_2}^2) / 2p_{s_1}p_{s_2} = \frac{1}{3}$$

$$\theta_s = 70^\circ 32'$$

5.3 锌原子 ($Z=30$) 的最外层电子有两个, 基态时的组态是 $4s4s$ 。当其中有一个被激发, 考虑两种情况: (1) 那电子被激发到 $5s$ 态; (2) 它被激发到 $4p$ 态。试求出 LS 耦合情况下这两种电子组态分别组成的原子状态。画出相应的能级图。从 (1) 和 (2) 情况形成的激发态向低能级跃迁分别发生几种光谱跃迁?

解: (1) 组态为 $4s5s$ 时 $l_1 = l_2 = 0, s_1 = s_2 = \frac{1}{2}$,

$$\therefore L = 0, S = 0, 1$$

$$S = 0 \text{ 时, } J = L = 0, \text{ 单重态 } {}^1S_0$$

$$S = 1 \text{ 时; } J = 1, \text{ 三重态 } {}^3S_1$$

根据洪特定则可画出相应的能级图, 有选择定则能够判断出能级间可以发生的 5 种跃迁:

$$5^1S_0 \rightarrow 4^1P_1, 5^3S_1 \rightarrow 4^3P_0;$$

$$5^3S_1 \rightarrow 4^3P_1; 5^3S_1 \rightarrow 4^3P_2$$

$$4^1P_1 \rightarrow 4^1S_0$$

所以有 5 条光谱线。

(2) 外层两个电子组态为 $4s4p$ 时:

$$l_1 = 0, l_2 = 1, s_1 = s_2 = \frac{1}{2},$$

$$\therefore L = 1, S = 0, 1$$

$S = 0$ 时, $J = L = 1$, 单重态 1P_1

$S = 1$ 时; $J = 2, 1, 0$, 三重态 $^3P_{2,1,0}$

根据洪特定则可以画出能级图, 根据选择定则可以看出, 只能产生一种跃迁, $4^1P_1 \rightarrow 4^1S_0$, 因此只有一条光谱线。

5.4 试以两个价电子 $l_1 = 2$ 和 $l_2 = 3$ 为例说明, 不论是LS耦合还是jj耦合都给出同样数目的可能状态。

证明: (1) LS 耦合

$$S = 0, 1; L = 5, 4, 3, 2, 1,$$

$$S = 0 \text{ 时}; J = L$$

5个L值分别得出5个J值, 即5个单重态。

$$S = 1 \text{ 时}; J = L + 1, L, L - 1;$$

代入一个L值便有一个三重态。5个L值共有5乘3等于15个原子态:

$$^3P_{0,1,2}; ^3D_{1,2,3}; ^3F_{2,3,4}; ^3G_{3,4,5}; ^3H_{4,5,6}$$

因此, LS耦合时共有20个可能的状态。

(2) jj 耦合:

$$j = l + s \text{ 或 } j = l - s; j_1 = \frac{5}{2} \text{ 或 } \frac{3}{2}; j_2 = \frac{7}{2} \text{ 或 } \frac{5}{2}$$

$$J = j_1 + j_2, j_1 + j_2, \dots, |j_1 - j_2|$$

将每个 j_1 、 j_2 合成J得:

$$j_1 = \frac{5}{2} \text{ 和 } j_2 = \frac{7}{2}, \text{ 合成 } J = 6, 5, 4, 3, 2, 1$$

$$j_1 = \frac{3}{2} \text{ 和 } j_2 = \frac{7}{2}, \text{ 合成 } J = 5, 4, 3, 2$$

$$j_1 = \frac{5}{2} \text{ 和 } j_2 = \frac{5}{2}, \text{ 合成 } J = 5, 4, 3, 2, 1, 0$$

$$j_1 = \frac{3}{2} \text{ 和 } j_2 = \frac{5}{2}, \text{ 合成 } J = 4, 3, 2, 1$$

共20个状态: $(\frac{5}{2}, \frac{7}{2})_{6,5,4,3,2,1}, (\frac{3}{2}, \frac{7}{2})_{5,4,3,2}; (\frac{5}{2}, \frac{5}{2})_{5,4,3,2,1,0}; (\frac{3}{2}, \frac{5}{2})_{4,3,2,1}$

所以, 对于相同的组态无论是LS耦合还是jj耦合, 都会给出同样数目的可能状态。

5.5 利用LS耦合、泡利原理和洪特定责来确定碳 $Z=6$ 、氮 $Z=7$ 的原子基态。

解: 碳原子的两个价电子的组态 $2p^2$, 属于同科电子. 这两个电子可能有的 m_l 值是1, 0, -1; 可能有

m_s 值是 $\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$, 两个电子的主量子数和角量子数相同, 根据泡利原理, 它们的其余两个量子数 m_l 和 m_s 至少要有一个不相同. 它们的 m_l 和 m_s 的可能配合如下表所示。

为了决定合成的光谱项, 最好从 $M_L = \sum m_{li}$ 的最高数值开始, 因为这就等于L出现的最高数值。现

在, M_L 得最高数值是 2, 因此可以得出一个 D 项。又因为这个 M_L 只与 $M_S = 0$ 相伴发生, 因此这光谱项是 1D 项。除了 $M_L = 2$ 以外, $M_L = +1, 0, -1, -2$ 也属于这一光谱项, 它们都是 $M_S = 0$ 。这些谱项在表中以 M_L 的数字右上角的记号 “。” 表示。共有两项是 $M_L = \pm 1, M_S = 0$; 有三项是 $M_L = 0, M_S = 0$ 。在寻找光谱项的过程中, 把它们的哪一项选作 1D 项的分项并不特别重要。类似地可以看出有九个组态属于 3P 项, 在表中以 M_L 的

碳原子

m_{s1}	m_{s2}	m_{l1}	m_{l2}	$\sum_i m_{si} = M_S$	$\sum_i m_{li} = M_L$
1/2	1/2	1	0	1	1*
1/2	1/2	1	-1	1	0*
1/2	1/2	0	-1	1	-1*
1/2	-1/2	1	1	0	2 ⁰
1/2	-1/2	1	0	0	1 ⁰
1/2	-1/2	1	-1	0	0 ⁰
1/2	-1/2	0	1	0	1*
1/2	-1/2	0	0	0	0
1/2	-1/2	0	-1	0	-1*
1/2	-1/2	-1	1	0	0*
1/2	-1/2	-1	0	0	-1 ⁰
1/2	-1/2	-1	-1	0	-2 ⁰
-1/2	-1/2	1	0	-1	1*
-1/2	-1/2	1	-1	-1	0*
-1/2	-1/2	0	-1	-1	-1*

氮原子

m_{s1}	m_{s2}	m_{s3}	m_{l1}	m_{l2}	m_{l3}	$\sum_i m_{si} = M_S$	$\sum_i m_{li} = M_L$
1/2	1/2	1/2	1	0	-1	3/2	0
1/2	1/2	1/2	0	1	-1	3/2	0*
1/2	1/2	1/2	-1	0	1	3/2	0
-1/2	-1/2	-1/2	1	0	-1	3/2	0*
-1/2	-1/2	-1/2	0	1	-1	3/2	0
-1/2	-1/2	-1/2	-1	0	1	3/2	0*
•••	••	••	••	••	•••	•••	•••
	•	•	•	•			
1/2	1/2	-1/2	1	0	1	1/2	2
1/2	1/2	-1/2	1	0	0	1/2	1
1/2	1/2	-1/2	1	0	-1	1/2	0*
1/2	1/2	-1/2	-1	0	0	1/2	-1
1/2	1/2	-1/2	-1	0	-1	1/2	-2

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/318072063072006022>