

题目 1 (类氢离子的玻尔理论)

对于一次电离的氦离子 He^+ (原子序数 $Z = 2$)，根据玻尔理论计算：

1. 第一玻尔轨道半径 r_1 和电子在该轨道上的速度 v_1 ；
2. 电子在基态的结合能 E_{bind} ；
3. 从第一激发态 ($n = 2$) 退激到基态 ($n = 1$) 时所放出光子的波长 λ 。

已知：玻尔半径 $a_0 = 0.0529 \text{ nm}$ ，基态氢原子电离能 $E_R = 13.6 \text{ eV}$ ， $hc \approx 1240 \text{ eV} \cdot \text{nm}$ 。

参考解答

1. 第一玻尔轨道半径与速度

对类氢离子， $r_n = (n^2/Z) a_0$ ， $v_n = (Z/n) v_0$ ，其中 $v_0 \approx 2.18 \times 10^6 \text{ m/s}$ 为氢原子基态速度。

$n = 1$ 时：

$$r_1 = (1^2/2) \times 0.0529 = 0.02645 \text{ nm}。$$

$$v_1 = 2 \times 2.18 \times 10^6 \approx 4.36 \times 10^6 \text{ m/s}。$$

2. 结合能

能级公式 $E_n = -(Z^2/n^2) E_R$ 。基态结合能为电离能：

$$E_{\text{bind}} = |E_1| = Z^2 E_R = 4 \times 13.6 = 54.4 \text{ eV}。$$

3. 退激辐射光子波长

$$\text{跃迁能量 } \Delta E = E_2 - E_1 = [-(2^2/4) + 2^2] \times 13.6 = (3/4) \times 4 \times 13.6 = 40.8 \text{ eV}。$$

$$\text{波长 } \lambda = hc/\Delta E = 1240 / 40.8 \approx 30.4 \text{ nm}。$$

题目 2 (L-S 耦合与角动量矢量夹角)

对于电子组态 $np^1 n'd^1$ ($n \neq n'$ ，即一个 p 电子和一个 d 电子，两者不等价)：

1. 依据 L-S 耦合法则，写出可能形成的所有原子态，并指出能量最低的原子态 (基态)；
2. 求该基态中总轨道角动量矢量 $\mathbf{L}$ 与总角动量矢量 $\mathbf{J}$ 之间的夹角 θ (可用反三角函数表示)。

参考解答

1. 原子态与基态

p 电子： $l_1 = 1$ ，d 电子： $l_2 = 2$ 。总轨道量子数 $L = 3, 2, 1$ 。总自旋量子数 $S = 0, 1$

原子态 (含 J 值)：

· 单重态 ($S = 0$): $^1P_1, ^1D_2, ^1F_3$

· 三重态 ($S = 1$): $^3P_{0,1,2}; ^3D_{1,2,3}; ^3F_{2,3,4}$

根据洪特规则：自旋多重度越大能量越低 $\Rightarrow$ 三重态低于单重态；三重态中 L 越大能量越低 $\Rightarrow$ 3F 能量最低；因 p^1 和 d^1 均未达半满， J 最小的能级最低 $\Rightarrow$ 3F_2 最低。

基态为 3F_2 ($L = 3, S = 1, J = 2$)。

2. $\mathbf{L}$ 与 $\mathbf{J}$ 的夹角

角动量矢量长度：

$$|\mathbf{L}| = \sqrt{L(L+1)} \hbar = \sqrt{12} \hbar,$$

$$|\mathbf{J}| = \sqrt{J(J+1)} \hbar = \sqrt{6} \hbar,$$

$$|\mathbf{S}| = \sqrt{S(S+1)} \hbar = \sqrt{2} \hbar。$$

由 $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ ，根据余弦定理：

$$\begin{aligned} \cos \theta &= (|\mathbf{L}|^2 + |\mathbf{J}|^2 - |\mathbf{S}|^2) / (2|\mathbf{L}||\mathbf{J}|) \\ &= [L(L+1) + J(J+1) - S(S+1)] / [2 \sqrt{L(L+1)} \sqrt{J(J+1)}] \end{aligned}$$

代入 $L = 3$, $J = 2$, $S = 1$ ：

$$\begin{aligned} \cos \theta &= (12 + 6 - 2) / (2 \times \sqrt{12} \times \sqrt{6}) = 16 / (2\sqrt{72}) = 8 / \sqrt{72} \\ &= 8 / (6\sqrt{2}) = 4 / (3\sqrt{2}) = (2\sqrt{2}) / 3 \approx 0.9428。 \end{aligned}$$

$$\therefore \theta = \arccos(2\sqrt{2}/3) \approx 19.5^\circ。$$