

1.30 一个氧分子封闭在一个盒子里，按一维势阱计算（势阱宽度 10cm）

- (1) 氧分子的基态能量是多少
- (2) 设该分子  $T=300\text{K}$  时平均热运动能量等于  $3/2kT$ ，相应量子数  $n$  为多少？
- (3) 第  $n$  激发态与第  $n+1$  激发态能量相差多少？

解：(1) 一维势阱的能量表达式为  $E = \frac{n^2 h^2}{8ml^2}$  其中： $l = 0.1\text{m}, m = 32m_p = 5.3525 \times 10^{-26} \text{kg}$

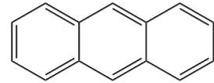
当  $n=1$  时，体系处于基态，能量为  $E = 1.025 \times 10^{-40} \text{J}$

(2)  $T=300\text{K}$  时分子具有的能量为  $E = \frac{3}{2}kT = 1.5 \times 1.381 \times 10^{-23} \times 300 = 6.2145 \times 10^{-21} \text{J}$

$$\text{由 } n = \sqrt{\frac{8ml^2 E}{h^2}} = 7.785 \times 10^9$$

(3)  $\Delta E = \frac{[(n+1)^2 - n^2]h^2}{8ml^2} = \frac{(2n+1)h^2}{8ml^2} = 1.6 \times 10^{-30} \text{J}$

1.32 若用二维箱中粒子模型，将蒽( $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ )的 $\pi$ 电子限制在长 700pm，宽 400pm 的长方箱中，计算基态跃迁到第一激发态的波长。

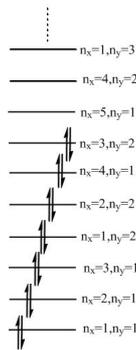


解：

二维势箱中粒子能量的表达式为： $E = E_x + E_y = \frac{h^2}{8m} \left( \frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} \right) = \frac{h^2}{8mb^2} \left[ \left( \frac{4}{7} \right)^2 n_x^2 + n_y^2 \right]$

对于蒽分子共有 14 个 $\pi$ 电子，基态要占据能量最低的 7 个轨道，那么基态跃迁到第一激发态即为  $7 \rightarrow 8$  的跃迁。

根据粒子能量表达式，可以得到蒽分子在二维箱中，能级图为：



$$\Delta E = E_8 - E_7 = \frac{h^2}{8mb^2} \left[ \left( \frac{4}{7} \right)^2 \times 5^2 + 1 - \left( \frac{4}{7} \right)^2 \times 9 - 4 \right] = \frac{109h^2}{392mb^2}$$

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

$$\therefore h \frac{c}{\lambda} = \frac{109h^2}{392mb^2} \text{ 即}$$

$$\lambda = \frac{392mb^2 c}{109h} = \frac{392 \times 9.11 \times 10^{-31} \times (4 \times 10^{-10})^2 \times 2.998 \times 10^8}{109 \times 6.626 \times 10^{-34}} = 2.37 \times 10^{-7} \text{m} = 237 \text{nm}$$

2.2 试求氢原子由基态跃迁到第一激发态 ( $n=2$ ) 时光波的波长。

解:

$$\text{根据公式: } \Delta E = E_2 - E_1 = R\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) = \frac{hc}{\lambda}$$

$$\text{光波波长: } \lambda = \frac{hc}{R\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \times 2.998 \times 10^8}{13.6 \times 1.602 \times 10^{-19} \left(1 - \frac{1}{4}\right)} = 121.6 \text{ nm}$$

2.7 计算  $\text{Li}^{2+} \Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{200} + \psi_{210})$   $\Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{3}}(\psi_{200} + \psi_{211} + \psi_{21\bar{1}})$  所描述状态的能量  $E$ 、

角动量  $L$  平方的平均值。

解:

①  $\because \text{Li}^{2+}$  为类氢离子,  $\therefore \psi_{200}, \psi_{210}, \psi_{211}, \psi_{21\bar{1}}$  为简并态。

$$\text{应用能量公式: } E = -\frac{Z^2 \hbar^2}{8\pi^2 m n^2 a_0^2} = -\left(\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m a_0^2}\right) \frac{Z^2}{n^2} = -R \frac{Z^2}{n^2}$$

$$\text{有: } E = -R \frac{Z^2}{n^2} = -13.6 \times \frac{3^2}{2^2} = -30.6 \text{ eV}$$

②角动量平方的本征方程:  $L^2 \psi = l(l+1)\hbar^2 \psi$

$$\begin{aligned} \langle L^2 \rangle &= \langle \Psi_1 | L^2 | \Psi_1 \rangle = \left\langle \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{200} + \psi_{210}) \left| L^2 \right| \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{200} + \psi_{210}) \right\rangle = \frac{1}{2} (\langle \psi_{200} | L^2 | \psi_{200} \rangle + \langle \psi_{200} | L^2 | \psi_{210} \rangle \\ &\quad + \langle \psi_{210} | L^2 | \psi_{200} \rangle + \langle \psi_{210} | L^2 | \psi_{210} \rangle) = \frac{1}{2} \langle \psi_{210} | L^2 | \psi_{210} \rangle = \frac{1}{2} \times 1 \times (1+1)\hbar^2 = \hbar^2 \\ \langle L^2 \rangle &= \langle \Psi_2 | L^2 | \Psi_2 \rangle = \left\langle \frac{1}{\sqrt{3}}(\psi_{200} + \psi_{211} + \psi_{21\bar{1}}) \left| L^2 \right| \frac{1}{\sqrt{3}}(\psi_{200} + \psi_{211} + \psi_{21\bar{1}}) \right\rangle = \frac{1}{3} (\langle \psi_{200} | L^2 | \psi_{200} \rangle + \langle \psi_{211} | L^2 | \psi_{211} \rangle + \langle \psi_{21\bar{1}} | L^2 | \psi_{21\bar{1}} \rangle) \\ &= \frac{1}{3} (0 + 2\hbar^2 + 2\hbar^2) = \frac{4}{3} \hbar^2 \end{aligned}$$

(其中  $\langle \psi_1 | L^2 | \psi_1 \rangle$  即表示  $\int \psi_1^* L^2 \psi_1 d\tau$ )

②可以参考  $P_{13}$ , 当体系处于本征态  $\psi, \Psi = \sum_i c_i \varphi_i$  时的力学量  $\mathbf{R}$  的平均值为:  $\langle r \rangle = \sum_i |c_i|^2 r_i$

$\therefore$  角动量平方的本征方程:  $L^2 \psi = l(l+1)\hbar^2 \psi$

$$\therefore L^2 \psi_{200} = 0 \times \psi_{200}, \quad L^2 \psi_{211} = 2\hbar^2 \psi_{211}, \quad L^2 \psi_{21\bar{1}} = 2\hbar^2 \psi_{21\bar{1}}$$

故相对于  $\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{200} + \psi_{210})$   $\Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{3}}(\psi_{200} + \psi_{211} + \psi_{21\bar{1}})$ , 角动量平方的平均值分别为:

$$\langle L^2 \rangle = \frac{1}{2} (0 + 2\hbar^2) = \hbar^2, \quad \langle L^2 \rangle = \frac{1}{3} (0 + 2\hbar^2 + 2\hbar^2) = \frac{4}{3} \hbar^2$$

2.8 试比较 Li 原子,  $\text{Li}^{2+}$  离子 6s、5d、4f 轨道能量顺序。

解:

① 对于 Li 原子, 根据徐光宪先生总结的  $n + 0.7l$  规则得到轨道能量顺序为:

$$5d > 4f > 6s$$

② 对于类氢离子  $\text{Li}^{2+}$  离子, 根据能量公式:  $E = -\frac{Z^2 h^2}{8\pi^2 m n^2 a_0^2} = -\left(\frac{h^2}{8\pi^2 m a_0^2}\right) \frac{Z^2}{n^2} = -R \frac{Z^2}{n^2}$

知其轨道能量只与主量子数  $n$  有关, 故轨道能量顺序为:

$$6s > 5d > 4f$$