

第二章 氢原子的光谱与能级



♣ Bohr氢原子模型

Niels Henrik David Bohr

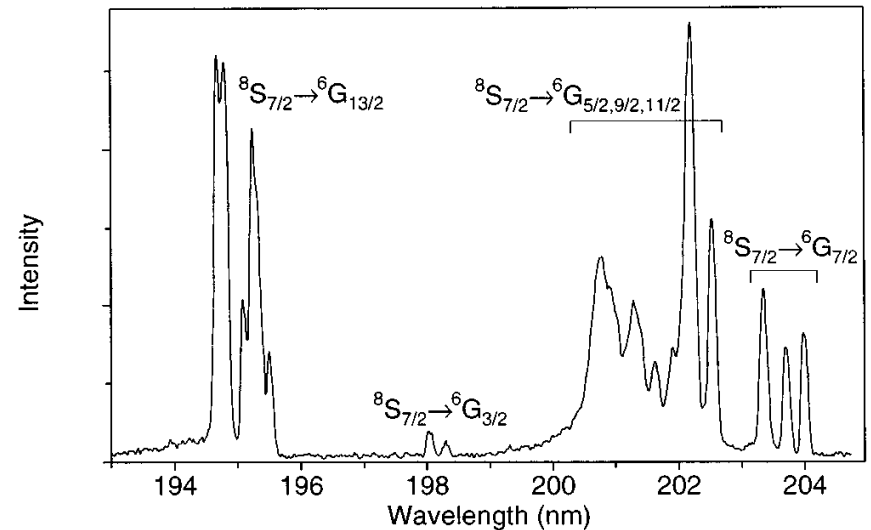
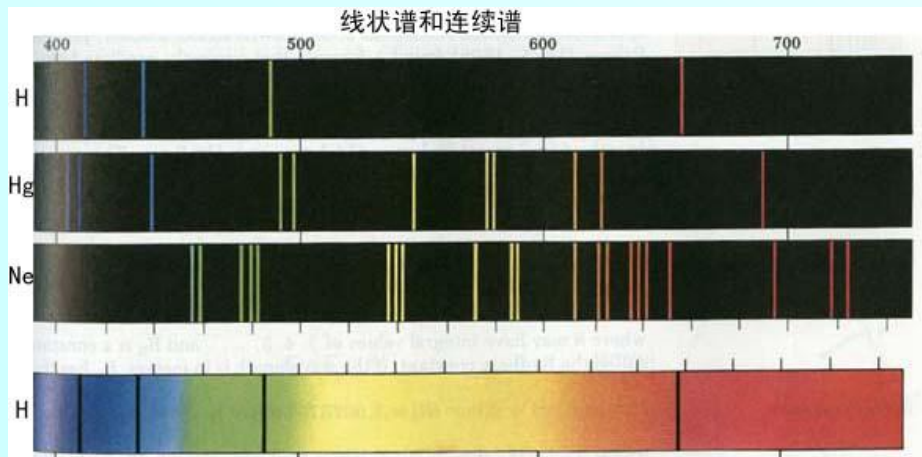
1885-1962

1913年提出氢原子的Bohr模型

§ 2.1 氢原子的光谱

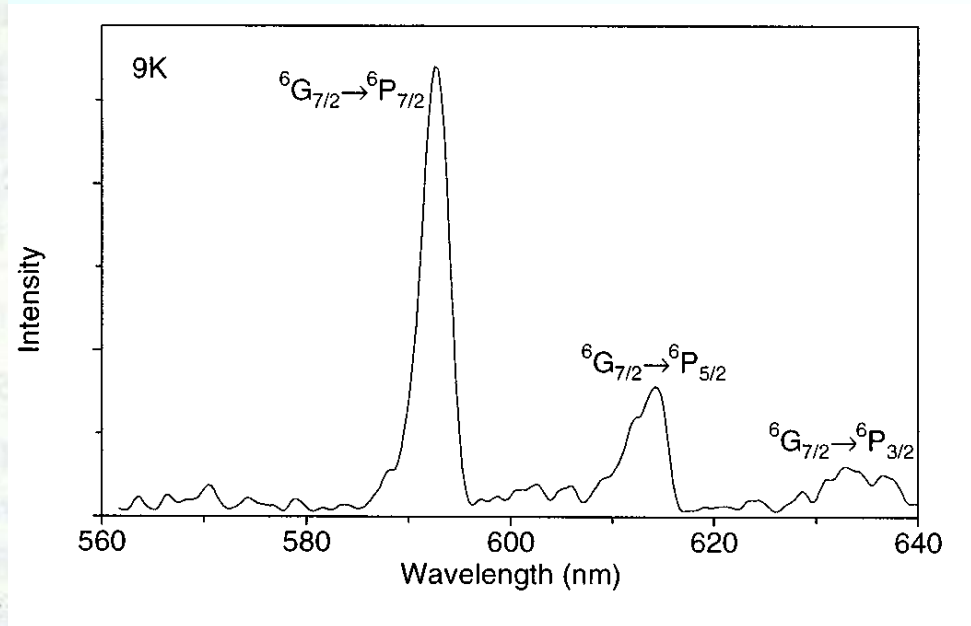
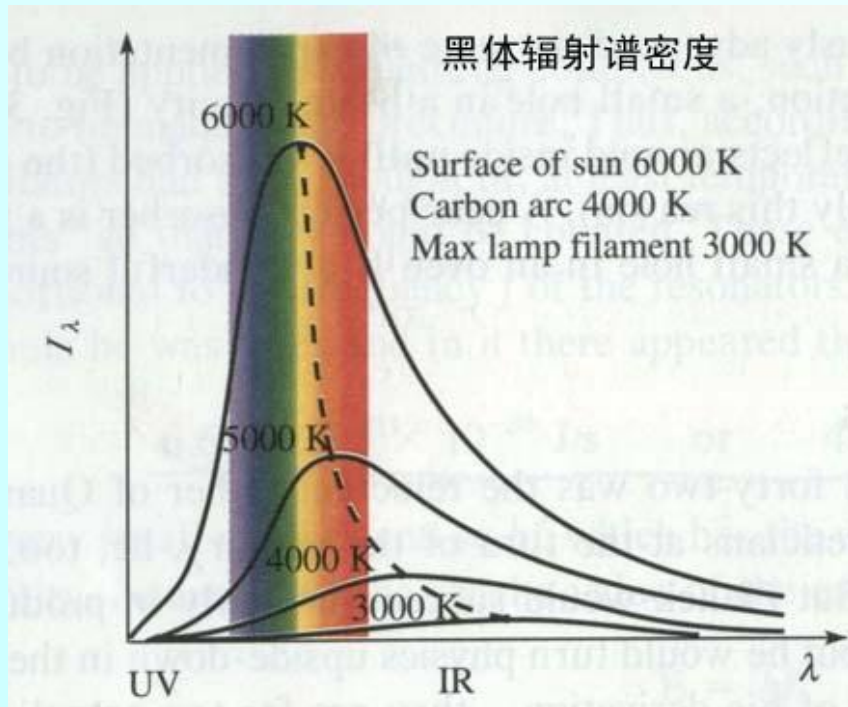
♣一、什么是光谱:

- 光谱是光强按频率或波长的分布。用函数表示为 $I=I(\lambda)$ ，或者 $I=I(\nu)$ 。



光谱的分类

- 根据物质的发光机制，可以将光谱分为热辐射谱、荧光（发光）光谱,等等。





H



Na



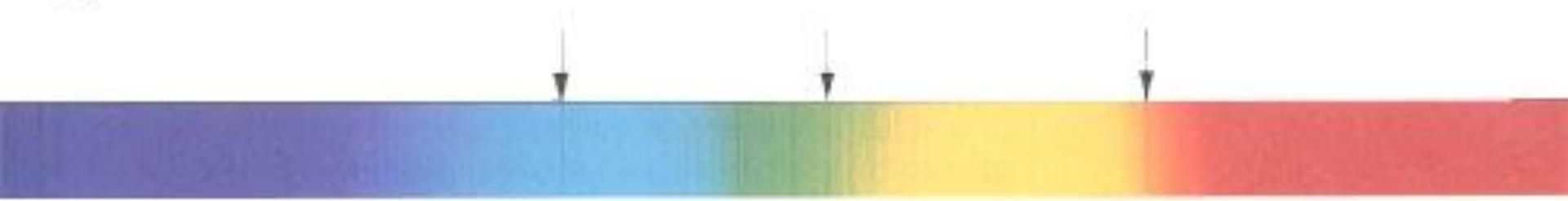
Ne



Hg

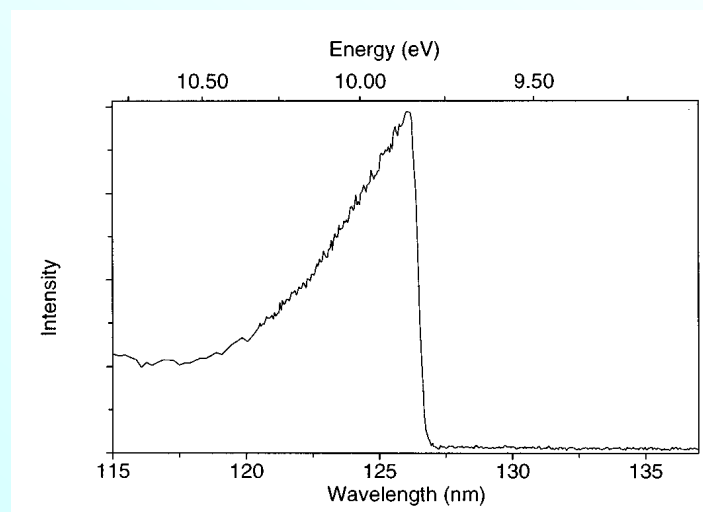
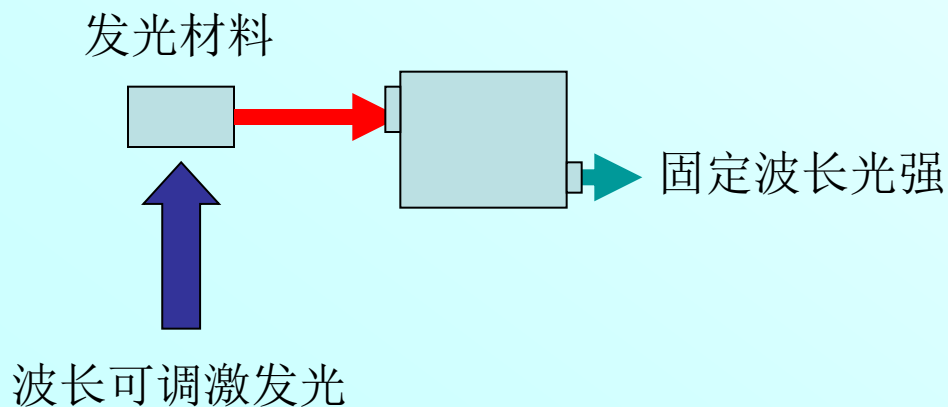
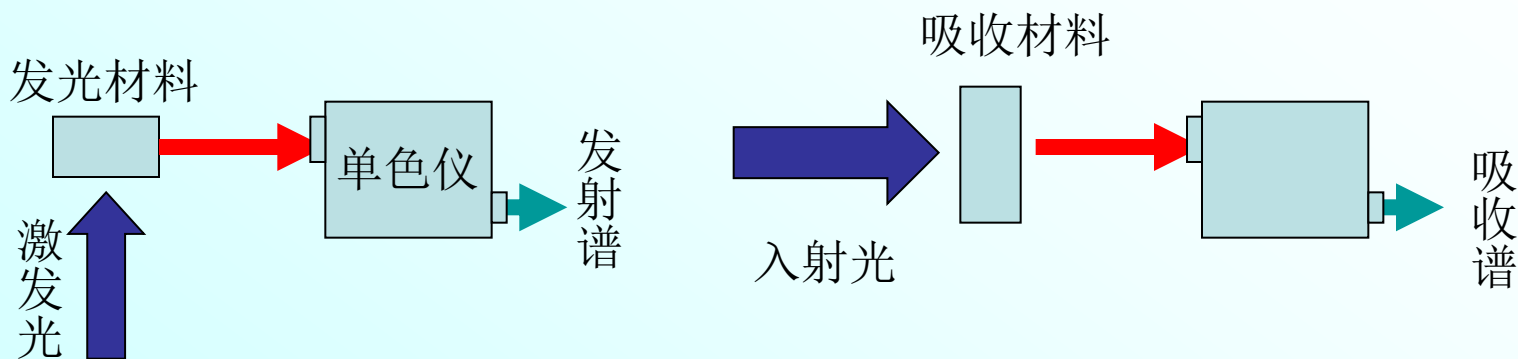


H₂



太阳光谱

- 根据实验方法，可以分为发射光谱、吸收光谱、激发光谱，等等。



♣根据光谱的分布特征，可以分为线状光谱、带状光谱、连续光谱。

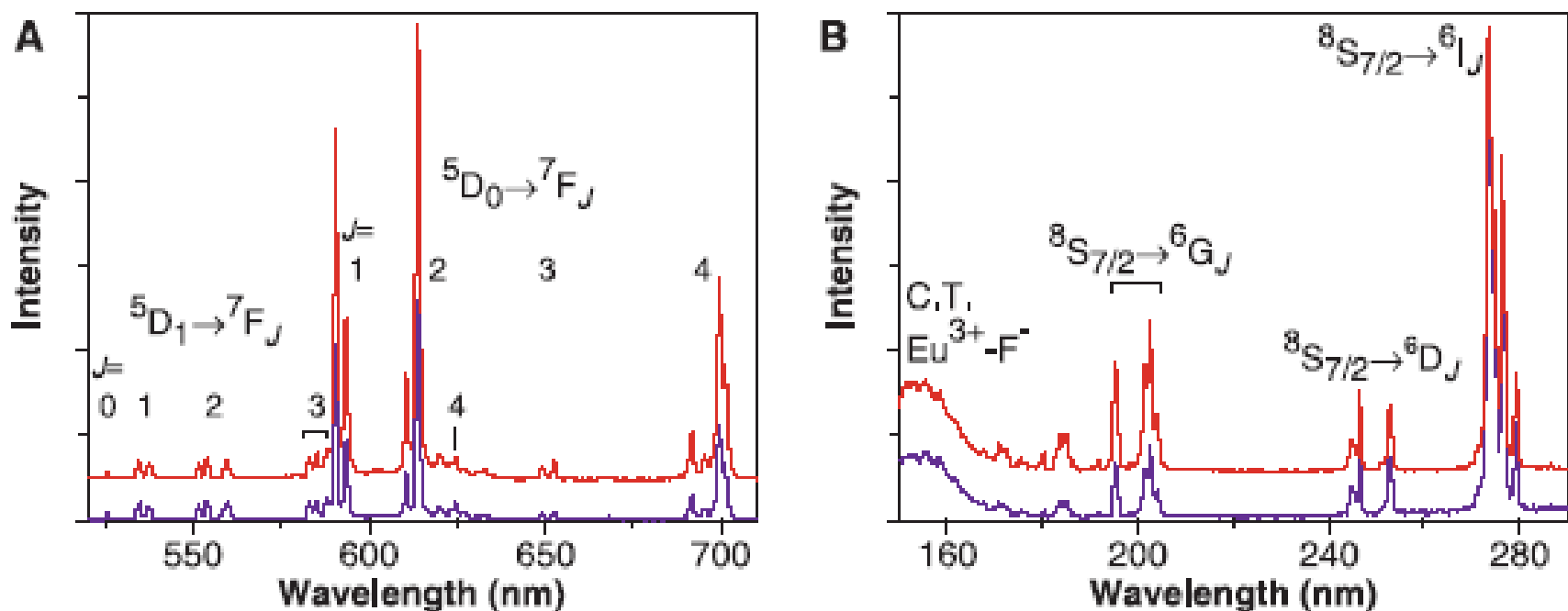


Fig. 3. (A) Emission spectra of $\text{LiGdF}_4:\text{Eu}^{3+}$ (0.5 mol%) upon excitation in the 6I_J levels of Gd^{3+} at 273 nm (violet line) and upon excitation in the 6G_J levels of Gd^{3+} at 202 nm (red line), both at 300 K. The spectra are scaled on the $^5D_1 \rightarrow ^7F_J$ emission intensity. (B) Excitation spectra of $\text{LiGdF}_4:\text{Eu}^{3+}$ (0.5 mol%) monitoring the $^5D_1 \rightarrow ^7F_2$ emission of Eu^{3+} at 554 nm (violet line) and the $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ emission at 614 nm (red line), both at 300 K. The spectra are scaled on the $^8S_{7/2} \rightarrow ^6I_J$ excitation intensity.

二、氢原子的光谱

- ♣1、氢原子受到激发后，可以发出线状光谱。
- 其中最著名的光谱线有以下四条

名称	H_{α}	H_{β}	H_{γ}	H_{δ}
波长 (\AA)	6562.10	4860.74	4340.10	4101.20
颜色	红	深绿	青	紫

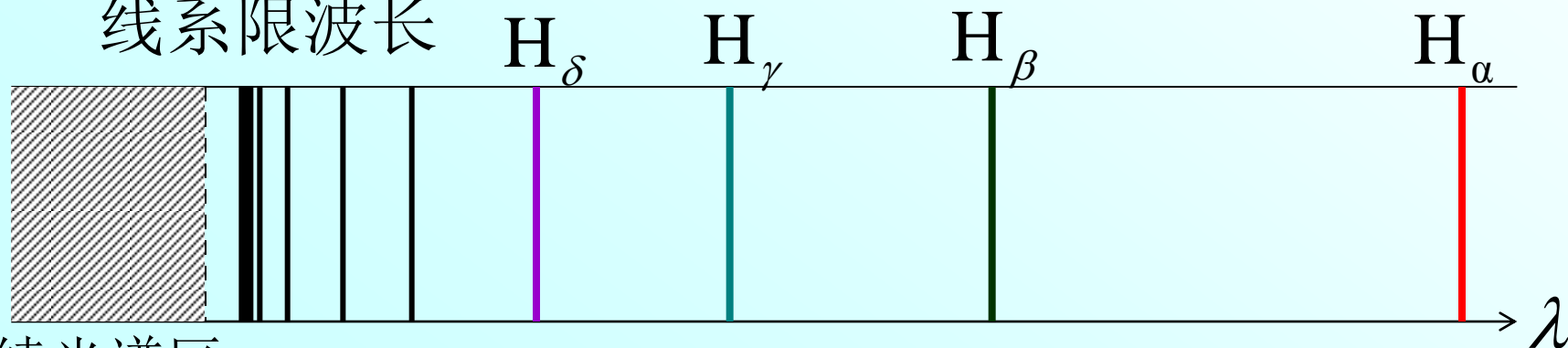
2、氢的Balmer线系

♣ Balmer发现，对于已知的14条氢的光谱线，
可以用一个简单的公式表示其波长分布
(1885年)

$$\lambda = B \frac{n^2}{n^2 - 4} \quad n = 3, 4, 5, \dots \quad \text{Balmer公式}$$

其中 $B = 3645.6 \text{ \AA}$

线系限波长



连续光谱区



氢原子光谱的
巴耳末系

♣1889年,瑞典科学家里德伯将巴尔末公式改为:

♣由 $\lambda = B \frac{n^2}{n^2 - 4}$ 改为: $\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{B} \frac{n^2 - 2^2}{n^2} = \frac{4}{B} \left[\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right]$ (★)

♣再令: $\frac{1}{\lambda} = \tilde{\nu}$ (称为波数) $\frac{4}{B} = R_H$ (称为里德伯常数)

♣代入(★)式,可得:

$$\tilde{\nu} = R_H \left[\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right] \quad (\text{称为里德伯方程})$$

$$R_H = 1.0967758 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$$

3、氢原子的其它谱线系

- Lyman系 $\tilde{\nu} = R_H \left[\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right], n = 2, 3, 4, \dots$
- Balmer系 $\tilde{\nu} = R_H \left[\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right], n = 3, 4, 5, \dots$
- Paschen系 $\tilde{\nu} = R_H \left[\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2} \right], n = 4, 5, 6, \dots$
- Brackett系 $\tilde{\nu} = R_H \left[\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n^2} \right], n = 5, 6, 7, \dots$
- Pfund系 $\tilde{\nu} = R_H \left[\frac{1}{5^2} - \frac{1}{n^2} \right], n = 6, 7, 8, \dots$

可以用通式表示为

$$\tilde{\nu} = R_H \left[\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right] \quad m = 1, 2, 3, \dots \quad n = 2, 3, 4, \dots \text{且 } n > m$$

♣对于上式中的每一个m可以构成一个谱线系.

♣“组合法则”：每一条光谱线的波数可以表示为两个与整数有关的函数项的差即： $\tilde{\nu} = T(m) - T(n)$

$$\text{其中: } T(m) = \frac{R_H}{m^2} \quad T(n) = \frac{R_H}{n^2}$$

♣T(m)、T(n)称为光谱项

★如此简单的物理规律之后必定隐藏着简单的物理本质！

§ 2.2 Bohr氢原子模型

- 一、历史背景:
- 1、卢瑟福 α 粒子散射实验 \rightarrow 原子核式(行星)模型.
- 2、氢原子的线状光谱(离散谱)

$$\tilde{\nu} = R_H \left[\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right]$$

二、经典理论的困难:

- 1、电子轨道稳定吗:

- (a) 电子轨道能量:

♣ 因为 $M \gg m_e \rightarrow$ 可认为核不动, 电子作圆周运动,

有:
$$m \frac{v^2}{r} = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$

♣ 由上式可得:

$$E_K = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{Ze^2}{2 \times 4\pi\epsilon_0 r}$$

$$E = E_K + \left(-\frac{ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) = \frac{-Ze^2}{2 \times 4\pi\epsilon_0 r}$$

♣其中E为电子总能量, E_k 电子动能.

(b) 电子有加速度 → 辐射电磁波 → 能量减少(更负.) → 运动半径减小 → 被吸到核上(称为崩塌.) → 电子轨道不稳定.

(2)、经典理论认为氢光谱应为连续谱, 实验结果却是离散谱.

♣经典理论: 粒子发光频率等于电子运动频率.

由 $m\omega^2 r = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$ 可得 $\omega = \sqrt{\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^3}}$

♣由上式可知,随着电子轨道 r 逐渐减小时,电子运动角频率 ω 将逐渐增大,导致光发射频率连续增大,故氢原子光谱应为连续谱.

三、波尔氢原子模型:

1、波尔假设:

(a) 定态假设:电子处于某些能量状态时是稳定的,不发生辐射,这些状态称原子的定态.

(b) 跃迁假设:原子从一种定态跃迁到另一种定态时,将发射电磁波,其频率为:

$$\nu = \frac{(E_n - E_m)}{h}$$

♣上式称为频率条件.

(c) 量子化假定:电子稳定轨道的角动量是量子化的,即角动量为:

$$mvr_n = n\hbar$$

2、波尔氢原子模型:

(a) 电子稳定轨道的半径和速度:

♣由圆周运动规律可得:

$$\frac{mv_n^2}{r_n} = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_n^2} \quad (1)$$

♣由角动量量子可得:

$$mv_n r_n = n\hbar \quad (2)$$

♣由(1),(2)两式可得:

♣稳定轨道半径:
$$r_n = \frac{4\pi\epsilon_0 n^2 \hbar^2}{me^2 Z} = a_0 \frac{n^2}{Z}$$

♣稳定轨道速度:

$$v_n = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar n} = \frac{Z}{n} \alpha c \ll c$$

(♣其中, $a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{me^2} = 0.529 \times 10^{-10} m$ 为第一波尔半径

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

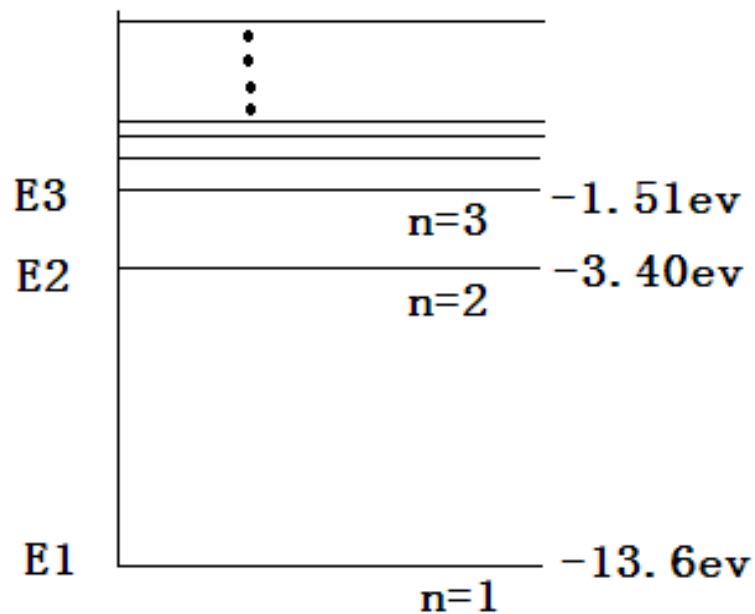
(b) 氢原子稳定轨道能量与能级图:

$$\begin{aligned} E_n &= \frac{1}{2} m v_n^2 - \frac{Z e^2}{4 \pi \epsilon_0 r_n} = \frac{-Z e^2}{2 \times 4 \pi \epsilon_0 r_n} = \\ &= \frac{-Z^2 e^4 m}{2 \times (4 \pi \epsilon_0)^2 n^2 \hbar^2} = \frac{-2 \pi^2 Z^2 e^4 m}{(4 \pi \epsilon_0)^2 n^2 \hbar^2} = \\ &= -k' \frac{Z^2}{n^2} = -13.6 \frac{Z^2}{n^2} \text{ eV} \quad (\star \star) \end{aligned}$$

♣ 其中

$$k' = \frac{m e^4 \times 2 \pi^2}{2 \times (4 \pi \epsilon_0)^2 \hbar^2} = 13.6 \text{ eV}$$

♣ 由于轨道是分立的,则原子的能量也是分立的,即量子化的.这些量子化的能量被称为**能级**.



<氢原子能级图>

(c) 用波尔理论解释氢原子光谱

♣ 已知经验公式为:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H \left[\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right] = T(m) - T(n) \quad (\text{a})$$

♣ 用波尔理论解释上面公式,并计算 R_H 值:

- 从 $E_n \rightarrow E_m$ 的跃迁产生的辐射频率,满足:

$$h\nu_{m,n} = E_n - E_m$$

- 由上式可知:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda_{m,n}} = \frac{\nu_{m,n}}{c} = \frac{1}{hc} (E_n - E_m)$$

♣将能量公式(★★)代入上式,即得:

$$\tilde{\nu} = \frac{2\pi^2 m e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 h^3 c} \left[\frac{-1}{n^2} - \frac{-1}{m^2} \right]$$

♣与经验公式(a)相比较,可知:

$$R_H = \frac{2\pi^2 m e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 h^3 c} = 109737.31 \text{ cm}^{-1}$$

♣同时可知光谱项为:

$$T(m) = R_H \frac{1}{m^2} = \frac{-E_m}{hc}, \quad T(n) = R_H \left(\frac{1}{n^2} \right) = \frac{-E_n}{hc}$$

♣由上式又可得:

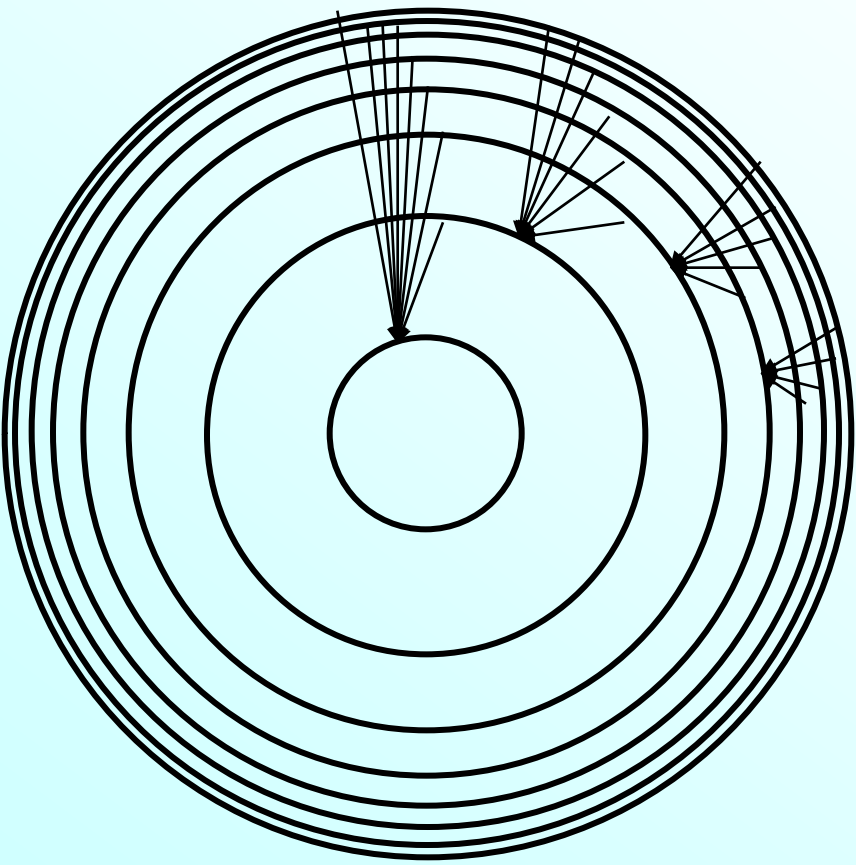
$$E_m = \frac{-hcR_H}{m^2}, \quad E_n = \frac{-hcR_H}{n^2}$$

♣结果:

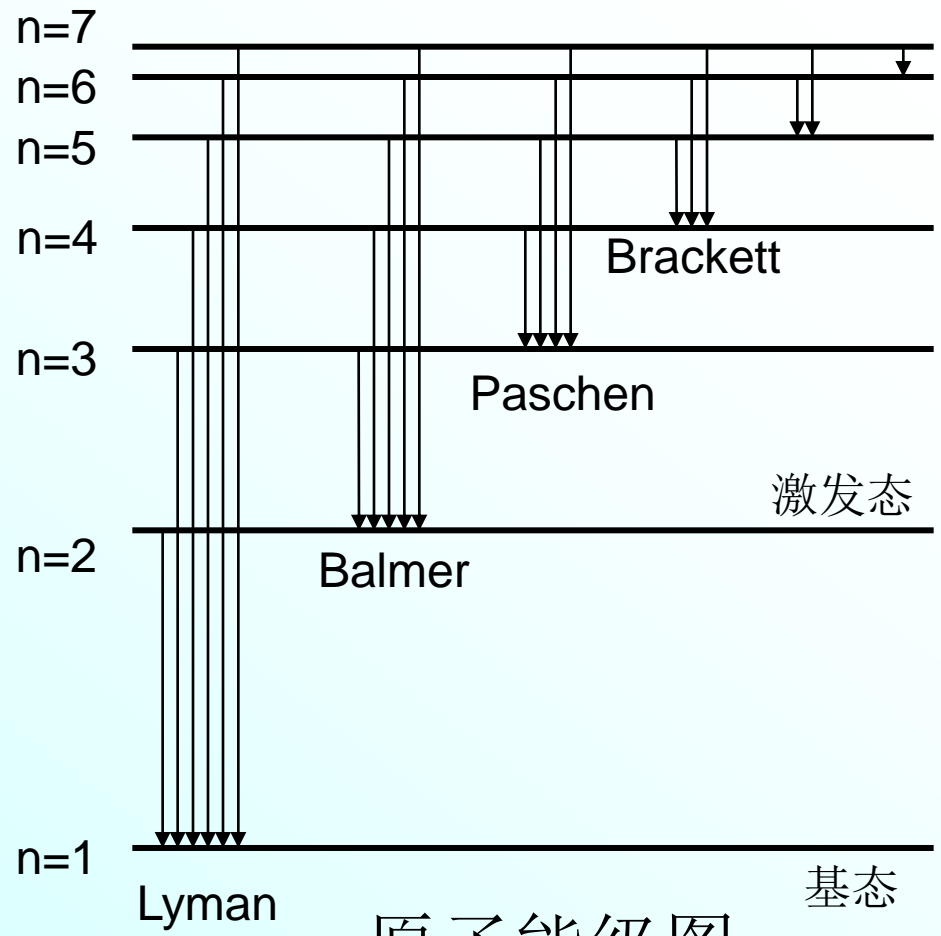
R_H 的理论值: $R_H=109737.31\text{Cm}^{-1}$

R_H 的实验值: $R_H=109677.58\text{cm}^{-1}$

(★★★)符合得出人意料的好——
理论工作的伟大胜利.



轨道模型



原子能级图

♣ 电子在轨道间跃迁时，原子在不同的能级间跃迁，同时发射不同线系的光。

四、原子核质量对 R_H 的影响:

(a) 为何 $R_H(\text{实验值})=109677.58\text{cm}^{-1}$;

与 $R_H(\text{理论值})=109737.31\text{cm}^{-1}$ 相比,理论值偏

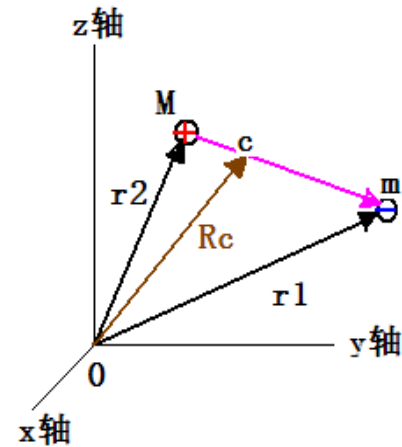
大? (后来发现与原子核质量有关.)

♣ 先前假定 $M \gg m, (M \sim \infty) \rightarrow$ 所以认为原子核不动, 电子绕核旋转; 实际 M 并非无限大, 故核与电子是作双体运动. 而解双体运动的方法是将其分解为质心运动与相对运动两部分:

★两体问题:

$$M\ddot{r}_2 = F_{12} = -F_{21} \quad (1')$$

$$m\ddot{r}_1 = F_{21} \quad (2')$$



♣(1')式+(2')式可得: $M\ddot{r}_2 + m\ddot{r}_1 = 0$

♣即得到: $(M + m) \left[\frac{M\ddot{r}_2 + m\ddot{r}_1}{M + m} \right] =$

$$= (M + m) \left[\frac{Mr_2 + mr_1}{M + m} \right]'' = 0 \quad (b)$$

♣令: $R_c = \left[\frac{Mr_2 + mr_1}{M+m} \right]$ 为质心位置矢量.

♣代入(b)式,有 $(M+m)\ddot{R}_c = 0$ (★)

♣由上式可知,质心作匀速直线运动.

♣再由Mx(2')-mx(1'),可得:

$$Mm[\ddot{r}_1 - \ddot{r}_2] = MF_{21} - mF_{12} = (M+m)F_{21}$$

♣上式两边同除(M+m)可得: $\frac{Mm}{M+m} \frac{d^2}{dt^2} [r_1 - r_2] = F_{21}$

♣设 $\mu = Mm/(M+m)$, $r = (r_1 - r_2)$
上式变为: $\mu\ddot{r} = F_{21}$ (★★)

★因为相对运动牛顿公式 $\mu \ddot{r} = F_{21}$

与核静止时电子运动公式 $m \ddot{r} = F_{21}$

类似, 只是用 μ 替代了 m . 故先前的一系列结论, 在将 μ 替代 m 后, 都适用于作相对运动的电子

♣例如: • 稳定轨道能量: $E_n = -\frac{Z^2 e^4 \mu}{2 \times (4\pi\epsilon_0)^2 n^2 \hbar^2}$

• 里德伯常数:

$$R_H = \frac{2\pi^2 \mu e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 h^3 c} = \frac{2\pi^2 e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 h^3 c} \frac{mM}{M+m} =$$
$$= R_\infty \frac{M}{M+m} = R_\infty \frac{1}{1+m/M}$$

♣其中 R_∞ 为 M 无限大时的里德伯常数. (即上述理论值)

♣ 对于氢原子, $m/M=1/1836.15$

$$R_H = R_\infty \frac{1}{1+m/M} = 109737.31 \times \frac{1}{1+1/1836.15}$$
$$= 109677.58 \text{ cm}^{-1}$$

★ 与实验值完全吻合!

(2) 核质量对光谱线的影响及氘的发现:

(a) 核质量增大, 光谱线兰移:

• 由上式可知, 当M增大 \rightarrow R(里德伯常数)增大; 而 $\ddot{\nu} \propto R$ 故R增大 $\rightarrow \ddot{\nu}$ 增大 $\rightarrow \lambda$ 减小, 即光谱线兰移.

(b) 氘的发现:

♣ 在氢光谱中发现了与其极其相似的另一套光谱线,其中:

H_α 包含两条很接近的谱线 $\left\{ \begin{array}{l} 6562.79 \text{ \AA} \\ 6561.00 \text{ \AA} \end{array} \right., \Delta\lambda = 1.79 \text{ \AA}$

♣ 解释:若假定存在同位素 $M_H / M_D = 1/2; Z_H / Z_D = 1$

$$\frac{\lambda_H}{\lambda_D} = \frac{\tilde{\nu}_D}{\tilde{\nu}_H} = \frac{R_D}{R_H} = \frac{1+m/M_H}{1+m/M_D} = \frac{1+1/1836}{1+1/(2 \times 1836)} = 1.000273 \quad (\text{理论值})$$

(实验结果) $\frac{6562.79}{6561.00} = 1.000273$

★ 理论值与实验结果一致,肯定了氘 (D) 的存在

五、类氢离子的光谱

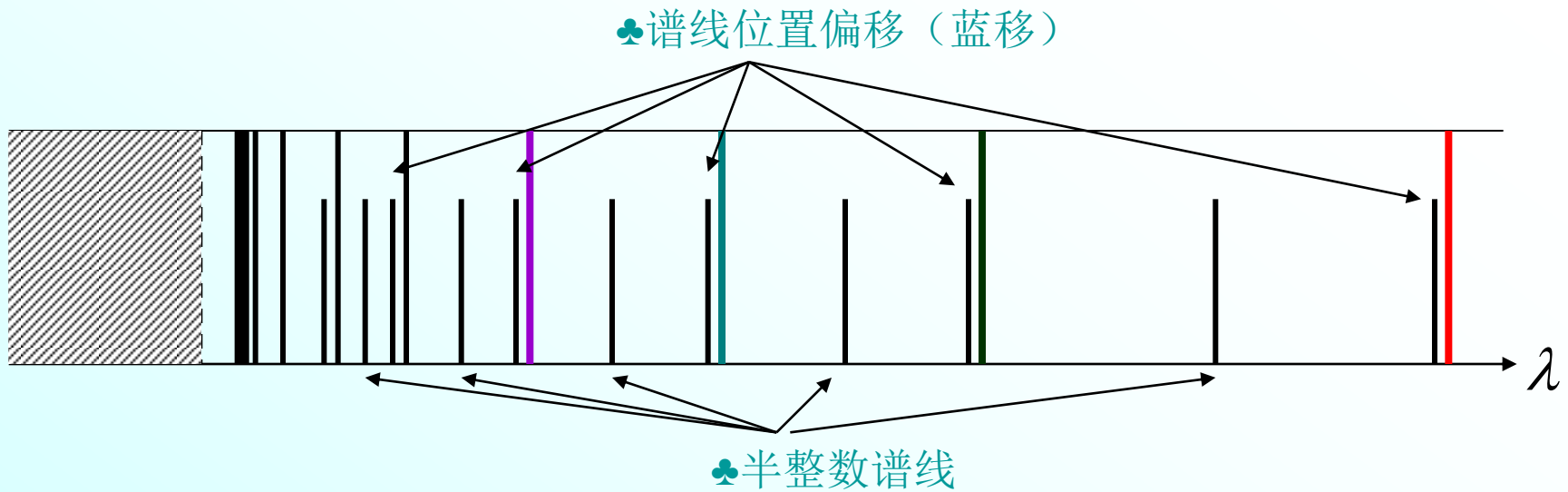
(1) 什么是类氢离子

- 只有一个核外电子的离子

H	He ⁺	Li ⁺⁺	Be ⁺⁺⁺	结构与氢原子类似
HI	HeII	LiIII	BeIV	

(2) Pickering(毕克林)线系

- 1897年，发现来自一个星体的谱线系与Balmer线系相似——后证实是氦离子光谱线。



(3) 解释:

氦原子能量为: $E_n = -hcR_A \frac{Z^2}{n^2}$ 代入下式,有:

$$\tilde{\nu} = \frac{E_n - E_m}{hc} = Z^2 R \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) = R \left[\frac{1}{(m/Z)^2} - \frac{1}{(n/Z)^2} \right]$$

$$= R \left[\frac{1}{2^2} - \frac{1}{(n/2)^2} \right] \quad \text{其中: } Z=2, m=4 \quad n=6,7,8 \dots$$

★即出现半整数谱线. $n/2 = 3, 3.5, 4, 4.5, \dots$

- 对于LiIII、BeIV，类似地有

$$\tilde{\nu}_{Li^{++}} = 3^2 R_A \left[\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right] = R_A \left[\frac{1}{(n_2/3)^2} - \frac{1}{(n_1/3)^2} \right]$$

$$\tilde{\nu}_{Be^{+++}} = 4^2 R_A \left[\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right] = R_A \left[\frac{1}{(n_2/4)^2} - \frac{1}{(n_1/4)^2} \right]$$

★谱线位置蓝移

由上面公式可见 $\ddot{\nu}_A$ 正比于 R_A ，故当 R_A 增大时谱线蓝移。

♣ 又因为
$$R_A = R_\infty \frac{1}{1 + m/M_A}$$

所以核质量 M_A 增大时，里德伯常数 R_A 增大导致光谱线蓝移。

(b) 氘的发现:

♣ 在氢光谱中发现了与其极其相似的另一套光谱线,其中:

H_α 包含两条很接近的谱线 $\left\{ \begin{array}{l} 6562.79 \text{ \AA} \\ 6561.00 \text{ \AA} \end{array} \right., \Delta\lambda = 1.79 \text{ \AA}$

♣ 解释:若假定存在同位素 $M_H / M_D = 1/2; Z_H / Z_D = 1$

$$\frac{\lambda_H}{\lambda_D} = \frac{\tilde{\nu}_D}{\tilde{\nu}_H} = \frac{R_D}{R_H} = \frac{1+m/M_H}{1+m/M_D} = \frac{1+1/1836}{1+1/(2 \times 1836)} = 1.000273 \quad (\text{理论值})$$

(实验结果) $\frac{6562.79}{6561.00} = 1.000273$

★ 理论值与实验结果一致,肯定了氘 (D) 的存在



Harold Clayton Urey

1893~ 1981

1932年发现了氘

§ 2.3 Franck-Hertz实验

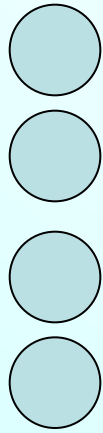
★除了光谱学方法之外，可以用其它方法证明原子中分立能级的存在（1914年）

- 一、基本思想

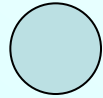
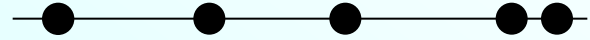
- 利用加速电子碰撞原子，使之激发。测量电子所损失的能量，即是原子所吸收的能量。

加速电子 → 原子 $\left\{ \begin{array}{l} \rightarrow \text{吸收能量, 产生跃迁} \\ \rightarrow \text{不能激发, 不吸收能量} \end{array} \right.$

-
-
-
-



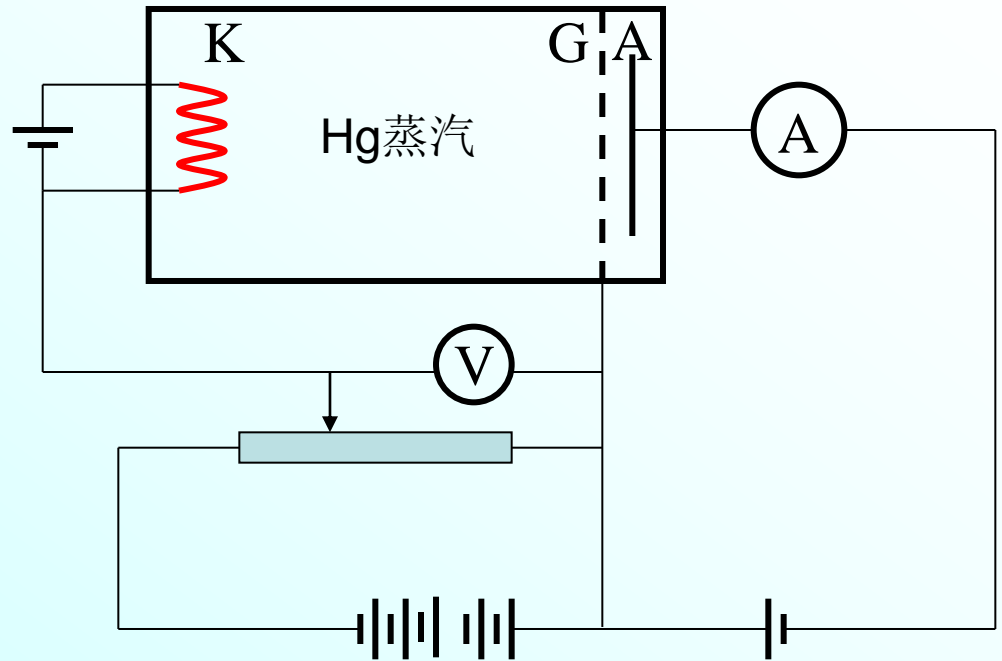
James Franck ,1882~1964

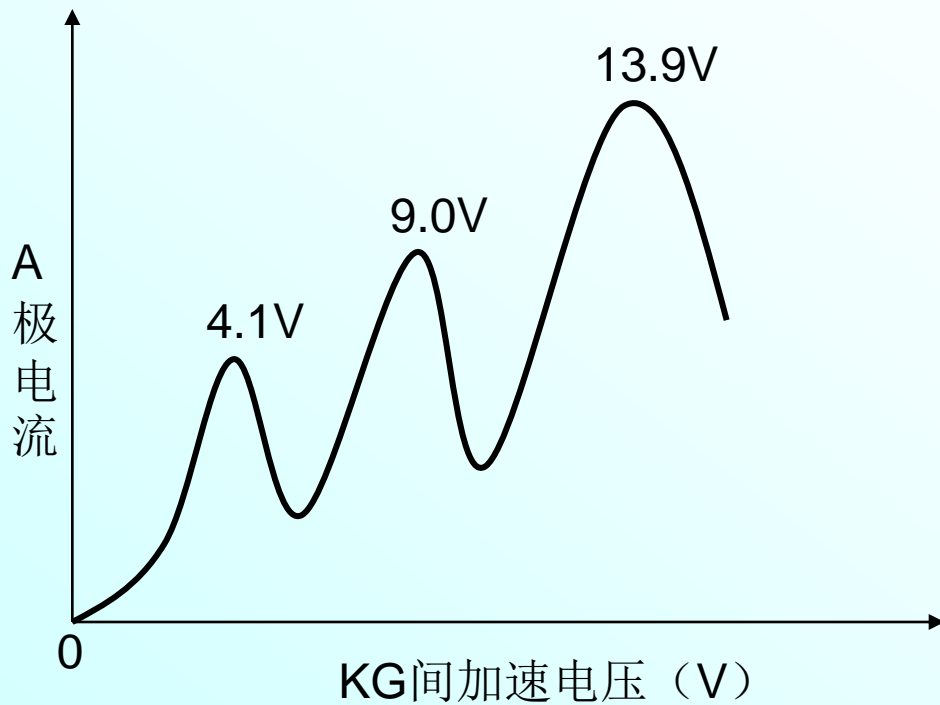


Gustav Hertz ,1887~1975

二、Frank-Hertz实验

- 实验装置
- K:热阴极
- G:栅极
- A: 接收极
- KG空间: 加速、碰撞
- GA空间: 动能足够大的电子通过, 到达A极
- 测量接收极电流与加速电压间的关系



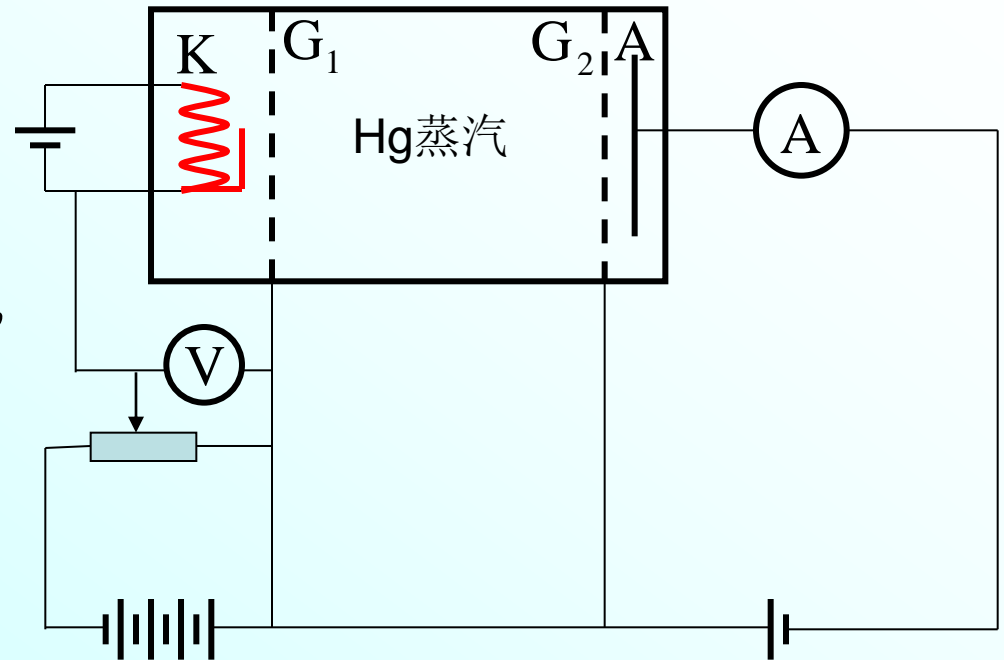


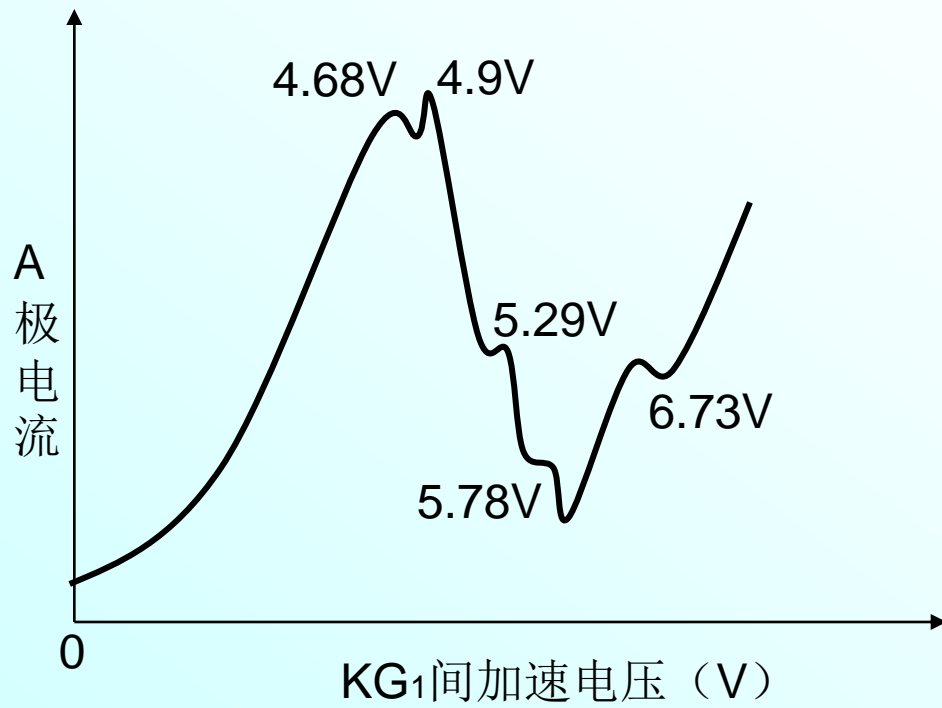
当电子的加速电压为4.9V时，即电子的动能达到4.9eV时，可以使Hg原子由于吸收电子的能量而从基态跃迁到最近的激发态。

4.9V为Hg的第一激发电势

三、改进的Frank-Hertz实验装置

- 作如下改进：
- 1、K极边上加旁热式极板
- 2、增加栅极 G_1 ，并使Hg蒸汽更稀薄，K G_1 间距小于电子的平均自由程
- G_1 ， G_2 等电位
- K G_1 间：加速区
- G_1G_2 间：碰撞区
- 提高了测量精度





亚稳态：不能够自发跃迁产生辐射