

第二章 原子量子态 玻尔模型

- § 2.1 背景知识
- § 2.2 玻尔模型
- § 2.3 玻尔理论的修正和推广
- § 2.4 夫兰克—赫兹实验

第二章 原子的能级和辐射

一、考核知识点

- 原子光谱的一般规律
- 玻尔的氢原子理论
- 电子的椭圆轨道理论

二、考核要求

1. 识记

- 氢原子光谱各线系的规律
- 类氢离子光谱各线系的规律
- 量子化通则

2. 领会

- 玻尔的氢原子理论
- Sommerfeld电子的椭圆轨道理论
- 原子能级的实验验证
- 原子轨道取向的量子化及实验验证
- 对应原理

3. 简明应用

- 类氢离子光谱的玻尔理论解释
- 原子的激发与辐射

第一章 原子位形、卢瑟福散射复习

一、复习内容：

1. 立体角
2. 原子的基本概况
3. 库仑散射
4. 原子核大小的估计



第一章 原子位形、卢瑟福散射复习

二、知识点：

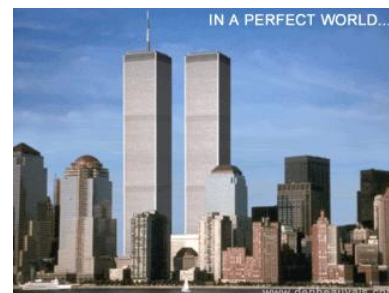
1. 质心坐标系、实验室坐标系
2. 卢瑟福散射公式
3. 微分散射截面
4. 散射粒子数与几率的计算



第一章 原子位形、卢瑟福散射复习

三、重要提示：

1. 原子大小的同一性
2. 原子的再生性
3. 原子的稳定性
4. 原子微观领域的单位



§ 2.1 背景知识

- 1. 黑体辐射 普朗克能量子
- 2. 光电效应 爱因斯坦光量子
- 3. 氢原子光谱

1. 黑体辐射 普朗克能量子

分子是由带电粒子组成的，所以当分子热运动时将有电磁波辐射。这种辐射与温度有关，又称热辐射。

热辐射可以在任何温度下发生，其显著的特征是，辐射谱是连续的，即含有各种波长的电磁波成份。物体除因热运动向外辐射电磁波外，还具有吸收和反射电磁波的本领。

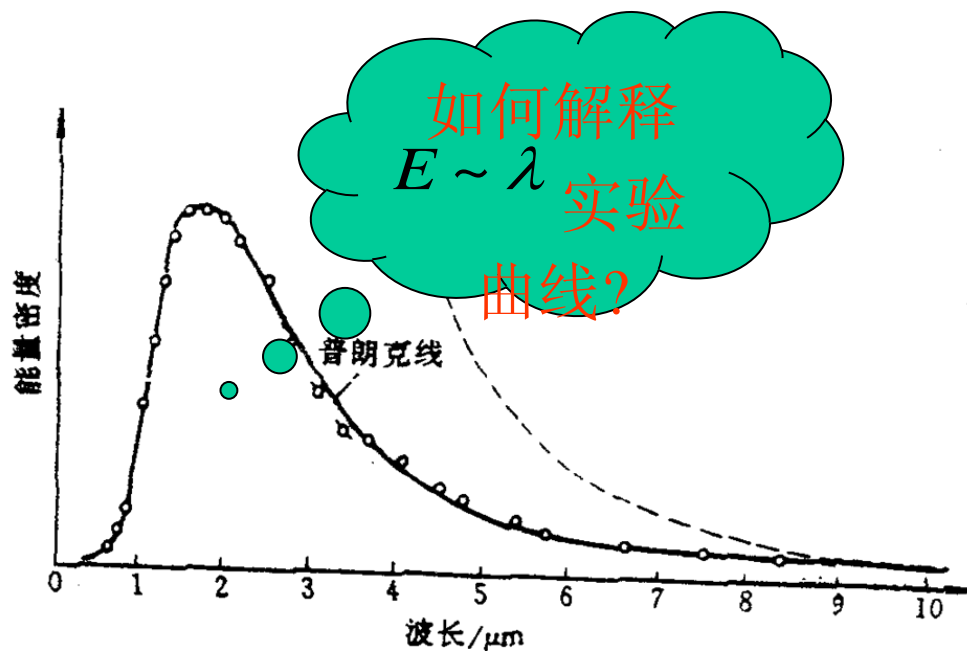
1. 黑体辐射 普朗克能量子

如果从物体辐射出去的能量正好等于它所吸收的能量，那么物体和辐射场之间处于热平衡状态。推论：具有同一个温度 T 。若处在平衡态的物体的吸收本领很强，那么它的辐射本领也一定很强。

对于吸收比(吸收的电磁能量与入射的电磁能量之比)为 1 的物体(全吸收不反射)称为黑体。黑体也是最好的辐射体，因此研究黑体的辐射最有意义。

事实上用不透明的材料制成一个**开小孔的空腔**就可看作是一个**实际的黑体**。空腔内的**热平衡辐射**称**黑体辐射**。测量从空腔小孔泻流出来的电磁能流，就可以获得空腔内热平衡辐射的**信息——黑体辐射的能量密度**。

测量得到的黑体辐射
能量密度 $E(\lambda, t)$
随波长 λ 的变化曲线
如图所示



黑体辐射公式与实验曲线比较

经典电磁理论

电磁波经器壁多次反射，形成各种驻波。若把每一驻波看作是一个线性谐振子，在热平衡态 (T) 每个谐振子具有 kT (k 是玻耳兹曼常数)的平均能量，所以在单位体积内，波长在 $\lambda \sim \lambda + d\lambda$ 内的电磁波能量密度应是：

$$E(\lambda, T)d\lambda = \text{单位体积内, 在 } \lambda \sim \lambda + d\lambda \text{ 之间的驻波} \times kT \\ = \frac{8\pi}{\lambda^4} d\lambda \times kT$$

如此得到的结果(见上图点线)仅在长波段与实验曲线相符, 而在**紫外区完全偏离**实验曲线。这就是物理学史上的。



紫外灾难

普朗克认识到理论曲线所以与实验曲线不相符

是由于用了能量均分定理。为此他引入能量子

$h\nu$ ($h = 6.626 \times 10^{-34} \text{J.s}$ 为普朗克

常数) 作为能量的基本单元。振子的能量表

示为离散化 (量子化) 能量 $nh\nu$ (n 为整数)

用玻耳兹曼分布律计算的能量平均值为:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} nh\nu \exp(-\frac{nh\nu}{kT})}{\sum_{n=0}^{\infty} \exp(-\frac{nh\nu}{kT})} = \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

这样在 $\lambda \sim \lambda + d\lambda$ 范围内的**黑体辐射能量密度**为

$$E(\lambda, T)d\lambda = \frac{8\pi}{\lambda^4} d\lambda \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

该公式称**普朗克公式**，它惊人地与**实验曲线拟合**。

知道了空腔内的黑体辐射能量密度 $E(\lambda, T)$ ，在单位时间内从空腔壁上单位面积小孔出射（泻流出）的波长为 λ 的电磁能量——单色辐出度为：

$$R(\lambda, T) = \frac{c}{4} E(\lambda, T)$$

黑体的辐射本领即全色辐出度定义为在单位时间内从单位面积上辐射出所有波长的电磁能量，即

$$R(T) = \int_0^{\infty} R(\lambda, T) d\lambda = \sigma T^4$$

$\sigma = 5.6705 \times 10^{-8} \text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$ 为**斯特藩常数**。上

式又称**斯特藩—玻耳兹曼定律**，通过测量

$R(T)$ 可由上式算出黑体辐射的温度 T 。

$\partial R(\lambda, T) / \partial \lambda = 0$ ，还可以给出**辐**

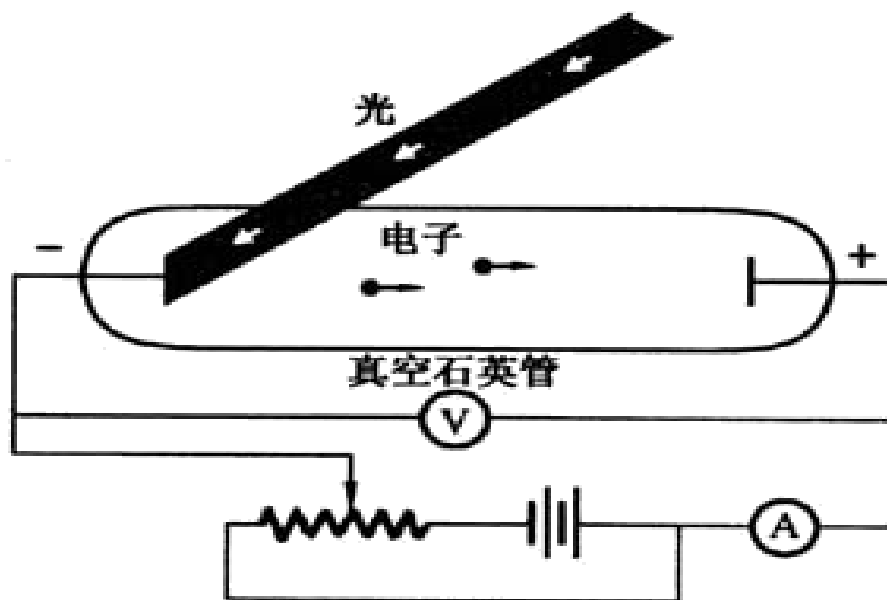
射峰值处的波长与 T 的关系，它们是 $\lambda_m T =$

$0.2898 \text{cm} \cdot \text{K}$ ，该式又称**维恩位移定律**。

2.光电效应 爱因斯坦光量子

(1) 光电效应

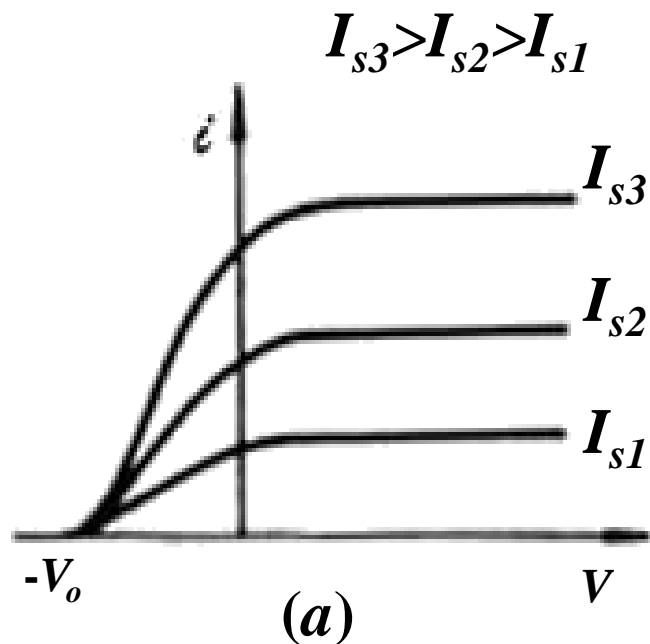
1900年林纳用如图装置研究金属在光辐照下产生电流的现象，即光电效应



观察光电效应的实验示意图

(2) 光电效应的实验规律

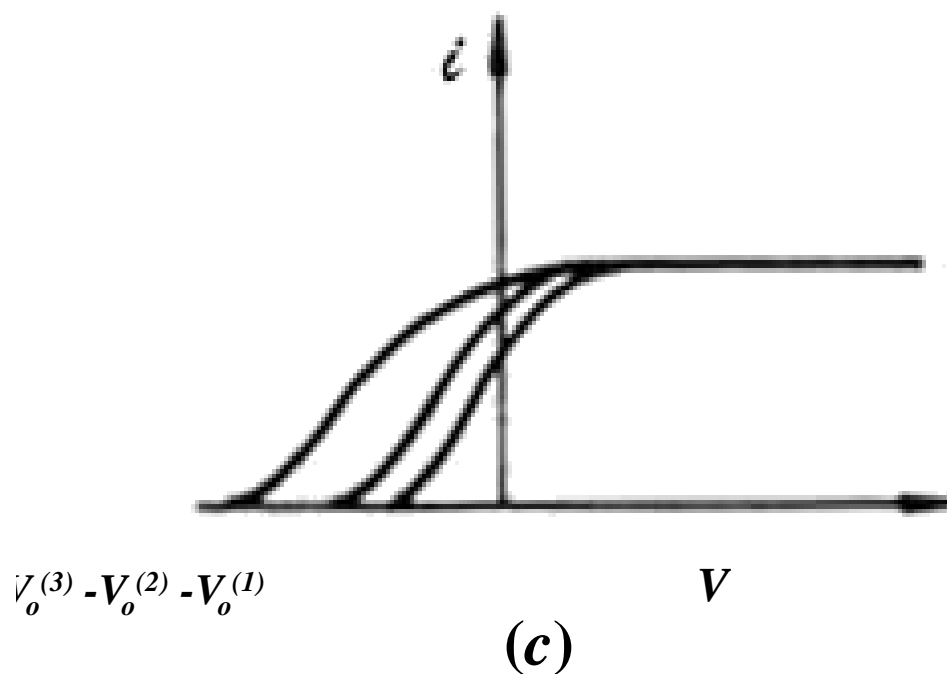
a. 当一定**频率一定**光强的光辐照在阴极 K 上，光使电子逸出，在正电场加速下飞向阳极 A 形成光电流。**光电流 i** 随**电压增加**而增加，并达到**饱和值**，如图 (a) 所示。图 (a) 比较了三个**同频率不同光强辐射**下的伏安曲线。



b. 从图还看出 $V=0$, $i(V=0) \neq 0$ 。这表明光辐照出来的光电子有一定动能，即使无场加速，也会跑到阳极形成光电流。甚至在反向电压下，也会有少量电子到达阳极。当反向电压增加到 V_0 时， $I = 0$ 。这对应光电子的动能全部用于克服反向电场做功上， V_0 称截止电压，并有

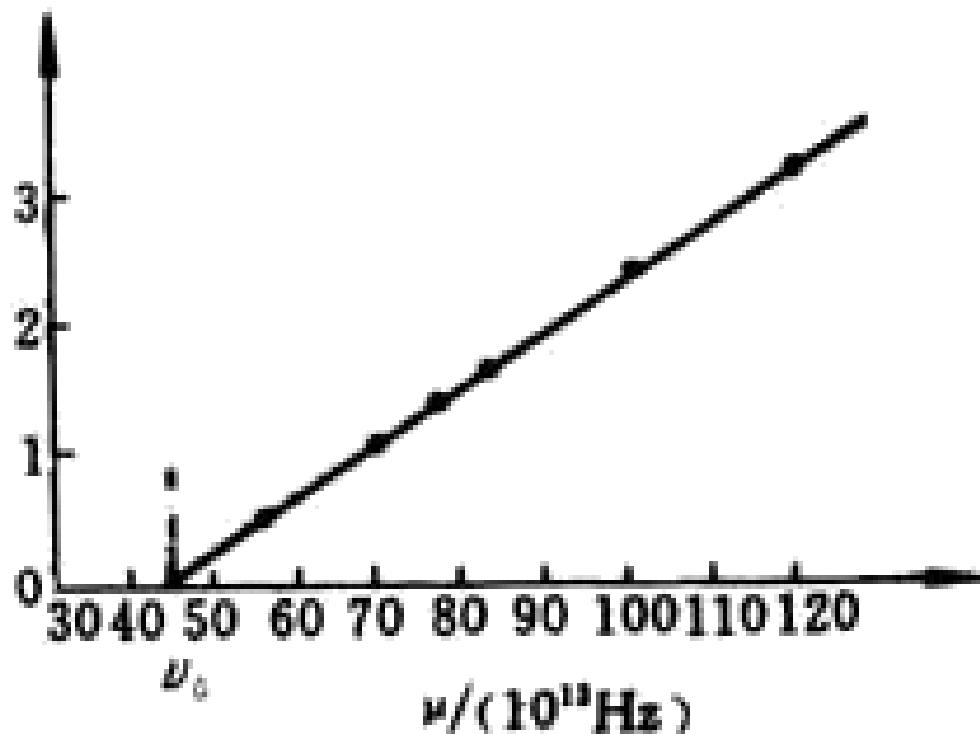
$$eV_0 = \frac{1}{2}mv^2$$

c. 图(b)是三个**同一光强不同频率**的伏安曲线，从图不难看出三条曲线的**饱和电流值相同**，但**截止电压不同**。实验发现**截止电压与频率成线性关系**(见图(c))，**与光强无关**。



d. 从图(c)还看出, 每种阴极金属材料都有确定的
阈频率 ν_0 , 又称**红限频率**。入射光的频率必须
超过阈频 ν_0 才会产生光电流。否则, 无论用多强的
光照射也不会形成光电流。

e. 实验还发现光电
效应是**瞬时效应**。



(3) 经典物理在解释光电效应所遇到的



麻烦

经典物理在解释光电效应所遇到的麻烦是，光电子所获得的能量来源于光波，而光波所传输的能量正比于光强和时间乘积，与频率无关，更不会出现阈频率。这就是说经典理论既不能解释光电效应与频率的线性关系及阈频的存在，也不能说明光电效应的瞬时性。

(4) 光电效应的量子解释

1905年爱因斯坦引入光量子（光子），光量子的能量为 $h\nu$ ，于是光电效应是光子能量转化给电子的过程，转化中能量守恒

$$h\nu = \frac{1}{2} m\nu_0^2 + \Phi = eV_o + \Phi$$

式中 Φ 是电子在金属中的结合能(脱出功)，该式既说明了频率 ν_0 与截止电压 V_o 的线性关系，也给出了截止频率 $\nu_0 = \Phi/h$ 的大小。它指出对于频率 $\nu < \nu_0$ 的光，光子能量不足以使电子克服金属的束缚，离开阴极形成光电流。对于 $\nu > \nu_0$ 的单色光，光强的大小对应光子数的多少，因而对应打出光电子的多少，它只影响饱和光电流的大小。

按照狭义相对论，能量为 $h\nu$ 的光子也必然具有质量

$$m = h\nu / c^2$$

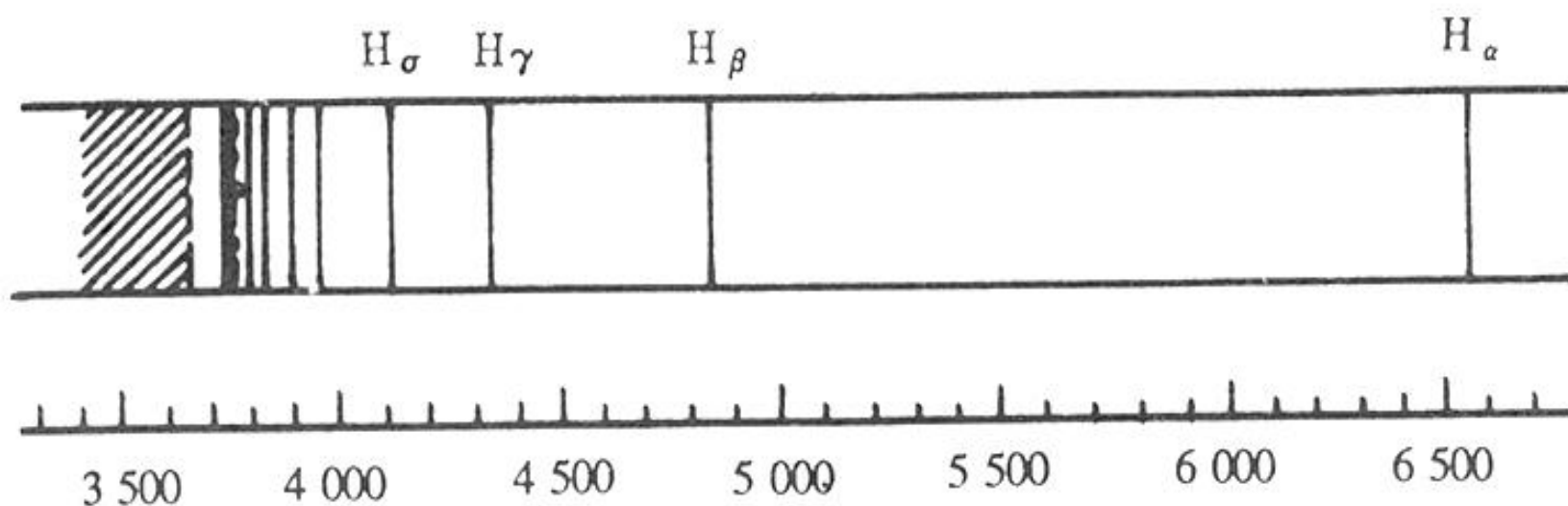
也有动量，

$$P = mc = h\nu / c = h / \lambda$$

上式与 $E=h\nu$ 称**爱因斯坦关系式**。光电效应和爱因斯坦关系式揭示了光不仅具有波动性一面，而且还具有质量、动量、能量甚至角动量等粒子的**内禀属性**，这就是说光具有**波粒二象性**。康普顿散射（见第六章射线），也揭示光的这种二象属性。

3. 氢原子光谱

光谱是光强度随频率的分布。用光谱仪测得氢的光谱图。



3. 氢原子光谱

在可见光区，谱线的波数 $\tilde{\nu}$ 可表示为

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{4}{B} \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

$B = 364.56 \text{ nm}$ 该式称 **巴耳末公式**，

该组谱线称 **巴耳末系**。

3. 氢原子光谱

1897 年里德堡给出了一个普遍经验公式

$$\tilde{\nu} = R_H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right) = T(n) - T(n')$$

$R_H = 4/B$ 称 里德堡常数。

$T(n) = R_H/n^2$ 称光谱项。

$\tilde{\nu}$ 是光谱项之差。

3. 氢原子光谱

$n=1, n' = 2、3、4……$ 称赖曼系

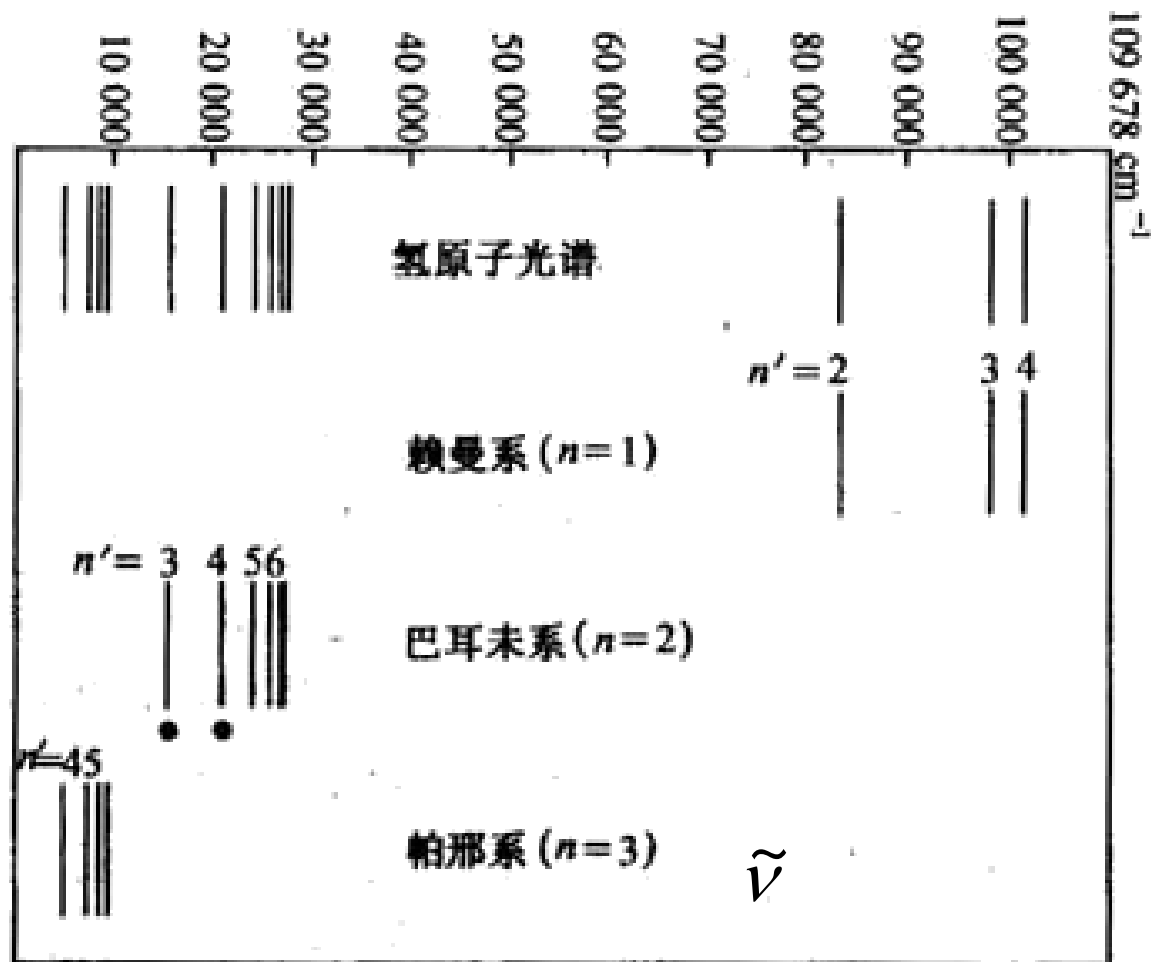
$n=3, n' = 4、5、6……$ 称帕邢系

$n=4, n' = 5、6、7……$ 称布喇开系

$n=5, n' = 6、7、8……$ 称普丰特系

3. 氢原子光谱

氢的光谱图
如右。



氢原子光谱

§ 2.2 玻尔模型

将行星模型用于原子世界，虽然都受反平方有心力支配但电子带 $-e$ 电荷，轨道加速运动会向外辐射电磁能，这样电子将会在 10^{-9}s 时间内落入核内，正负电荷中和，**原子宣告崩溃**(塌缩)。但现实世界原子是稳定的。

原子结构及其稳定性是**令人困惑的一大难题**。玻尔深信量子化这一新概念，特别是当它看到巴耳末氢光谱公式后，原子内部结构全然呈现在他们想象中。

§ 2.2 玻尔模型

玻尔的氢原子理论，可分三部分

- 1. 定态假设
- 2. 频率条件
- 3. 角动量量子化和能量量子化

1. 定态假设

玻尔认为原子内部存在一系列离散的稳定状态——定态。电子在这些定态上运动量子化的能量(能级)守恒，电子不会辐射能量，这称玻尔的定态假设。量子化能级的出现是原子稳定性的基石，因为能级之间是禁区。

2. 频率条件

原子内部状态的任何变化，只能是从一个定态到另一个定态的跃迁。例如两个定态， $E_n < E_{n'}$ ，能级上下跃迁时，将导致电磁波的吸收和发射，电磁波频率为

$$\nu = \frac{E_{n'} - E_n}{h}$$

该式称频率条件，不难看出该式与氢光谱公式相对应。

3. 角动量量子化和能量量子化

当年玻尔用对应原理(即微观规律延伸到经典范围内时, 两种结果应相一致)给出**角动量量子化条件**。为了方便, 我们先将**角动量**作量子化处理, 设电子绕核作圆周运动。

$$m \frac{v^2}{r} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \rightarrow \frac{1}{2} m v^2 = -\frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

3. 角动量量子化和能量量子化

$$\rightarrow \frac{(mvr)^2}{2mr^2} \equiv \frac{L^2}{2mr^2} = -\frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

第二式指出圆周运动的动能是势能绝对值的一半，因而总机械能是势能的一半。后一式 L 是角动量。

若取 $h/2\pi = \hbar$ 为 角动量的基本单元，角动

量取量子化的值 $n\hbar$ (n 为整数)，代入上式后得量

子化轨道半径

3. 角动量量子化和能量量子化

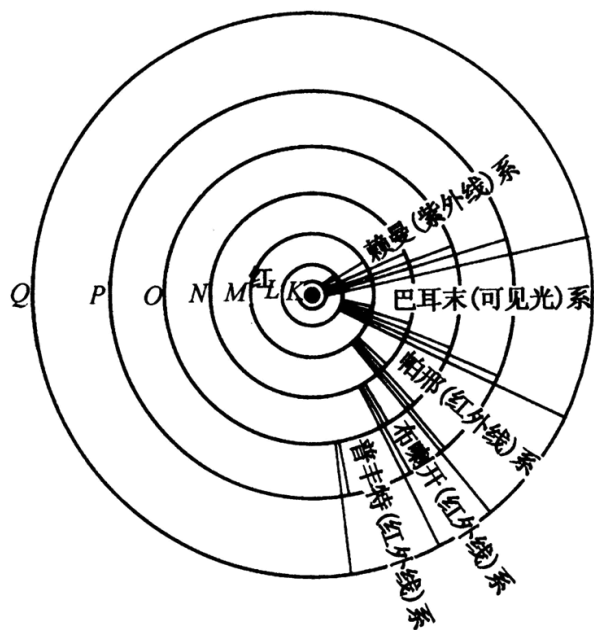
$$r_n = \frac{\hbar^2 n^2}{me^2 / 4\pi\epsilon_o} = an^2,$$

$$a = \frac{\hbar^2}{m} \frac{4\pi\epsilon_o}{e^2} = \frac{\hbar}{m\alpha c} = 0.053nm \text{ 称玻尔半径}$$

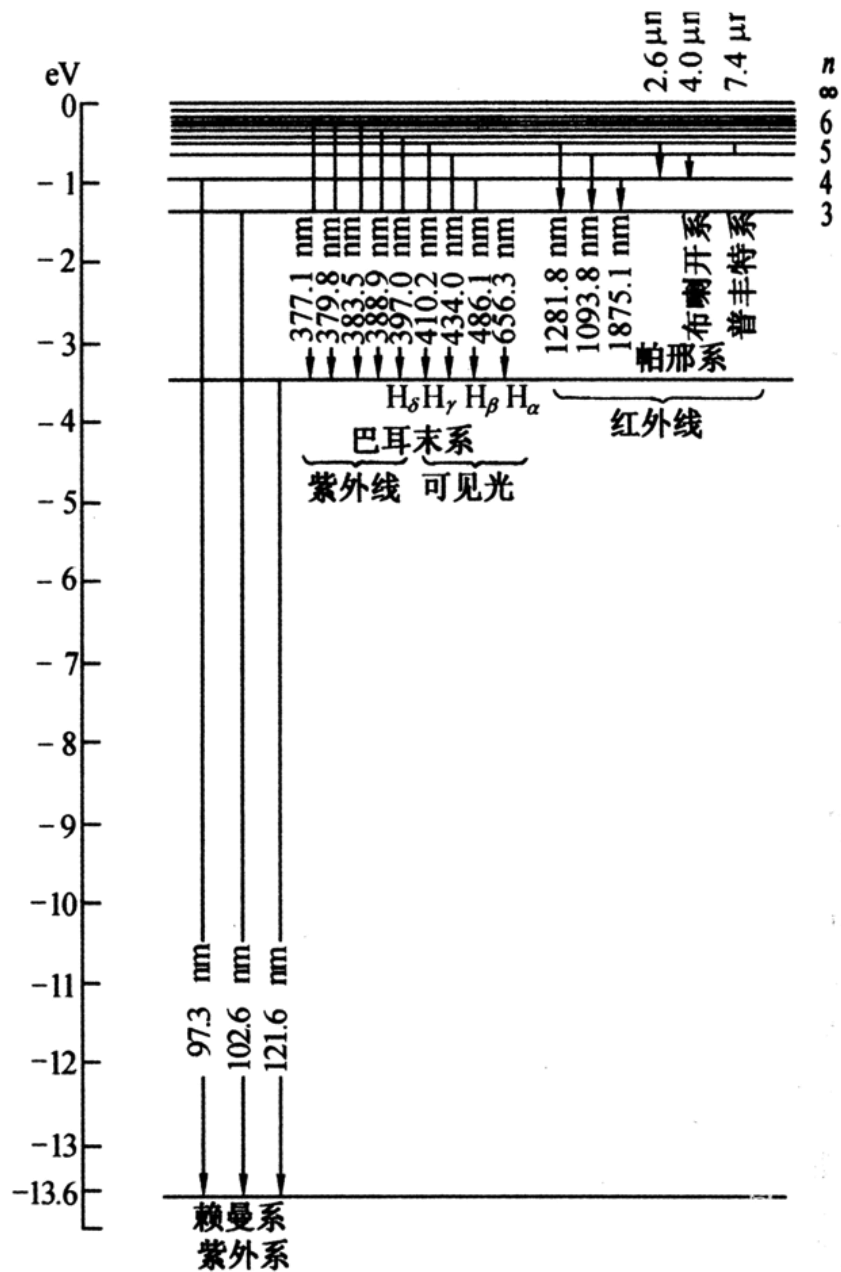
氢原子系统的能量为

$$\begin{aligned} E_n &= -\frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_o r_n} = -\frac{1}{2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_o a} \right) \frac{1}{n^2} = -\frac{1}{2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_o} \right)^2 \frac{mc^2}{\hbar^2 c^2} \frac{1}{n^2} \\ &= -\frac{1}{2} m(\alpha c)^2 \frac{1}{n^2} = -13.6eV / n^2 \end{aligned}$$

$$\text{其中 } \alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} = \frac{1}{137}$$



氢原子的电子轨道及光谱线



能级 $E_{n'} \rightarrow E_n$ 跃迁，**发射电磁波的频率**为

$$\nu = \frac{E_{n'} - E_n}{h} = \frac{\frac{1}{2}m(\alpha c)^2}{h} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right)$$

或

$$\tilde{\nu} \equiv \frac{1}{\lambda} = \frac{\frac{1}{2}m(\alpha c)^2}{hc} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right)$$

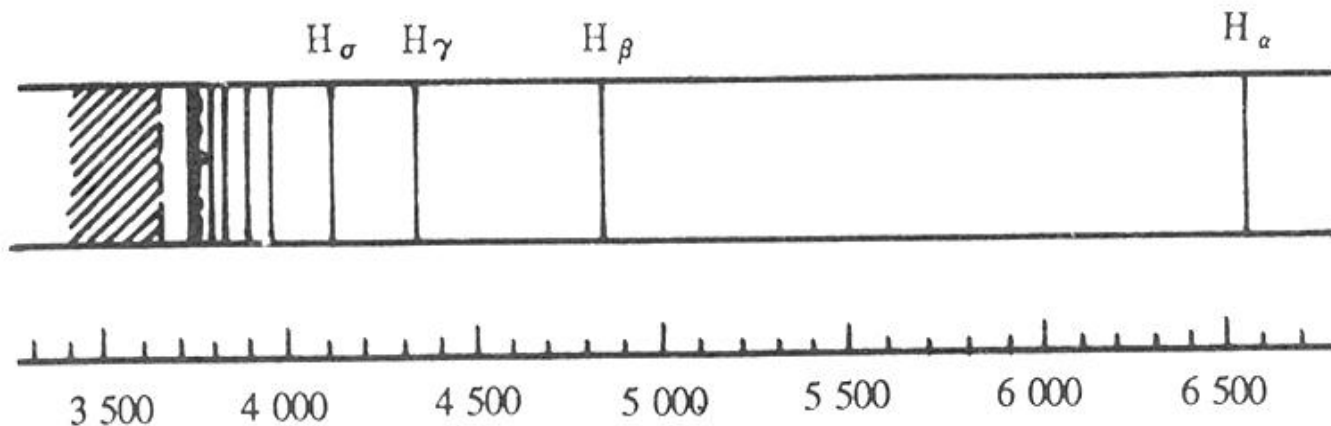
与氢光谱公式对比给出里德堡常数的理论计算值

$$R = \frac{1}{2} m(\alpha c)^2 / hc = 1.09737315 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$$

而实验测值为 $R_H = 1.0967758 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ ，差值不到万分之五，这个差值是因没考虑原子核运动引起的。

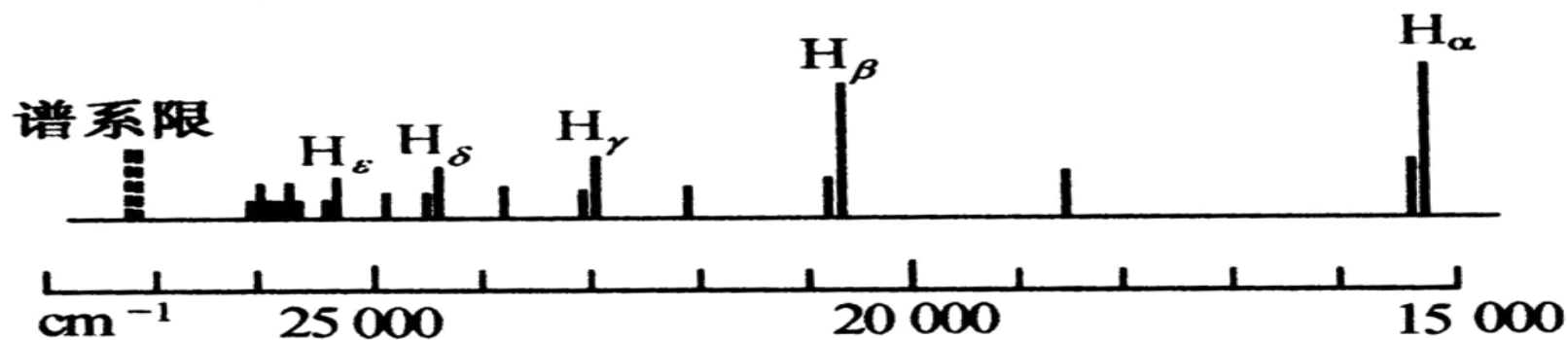
§ 2.3 玻尔理论的修正和推广

- 1.原子核运动的影响
- 2.对圆轨道的修正
- 3.相对论修正
- 4.类氢离子及其光谱
- 5.类氢原子
- 6.里德堡原子
- 7.碱金属原子



氢光谱

$$\tilde{\nu} \equiv \lambda^{-1} = R_A \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$



未知光谱

毕克林系与巴耳末系比较图

$$\tilde{\nu} \equiv \lambda^{-1} = R_A \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n'^2} \right)$$

1. 原子核运动的影响

如果考虑了原子核的运动，氢原子是在库仑力作用下的两体系。引入折合质量 $\mu = mM/(m+M)$ 可化为单体问题，但上述公式需作代替 $m \rightarrow \mu$ ，如系统的能量

$$E_n' = -\frac{1}{2} \mu (\alpha c)^2 \frac{1}{n^2} = E_n \frac{M}{m+M}$$

1. 原子核运动的影响

里德常数

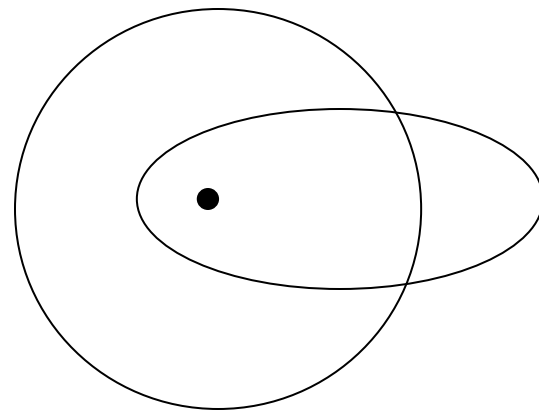
$$R_H = \frac{\frac{1}{2} \mu (\alpha c)^2}{hc} = R_\infty \frac{M}{m + M}$$

$R_\infty = 1.09737315 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$, $R_H = 1.0967758 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$
与实验测值相符。

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

2. 对圆轨道的修正

索末非考虑了更一般的椭圆轨道运动，发现对同一个由 n 标定的能级 (n 称主量子数)，可以有 n 个不同偏心率的椭圆轨道运动，但它们是能量简并的态。



3. 相对论修正

玻尔轨道速度为 $v_n = \alpha c / n$ ($v_n / c = \alpha / n$), 玻尔第一轨道速度是最大的, 为 $v_1 = \alpha c = c / 137$, 所以应考虑相对论效应。

对于圆轨道相对论的修正是

$$\begin{aligned} E_n &= E_k - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_n} = (mc^2 - m_o c^2) - \frac{m(\alpha c)^2}{n^2} \\ &= mc^2 \left[1 - \left(\frac{\alpha}{n} \right)^2 \right] - m_o c^2 = m_o c^2 \left(\frac{1 - \beta^2}{\sqrt{1 - \beta^2}} - 1 \right) \end{aligned}$$

3. 相对论修正

$$\begin{aligned} E_n &= m_o c^2 \left(\frac{1 - \beta^2}{\sqrt{1 - \beta^2}} - 1 \right) \approx m_o c^2 \left[-\frac{1}{2} \beta^2 + \frac{\frac{1}{2}(\frac{1}{2} - 1) \beta^4}{2!} \right] \\ &= -\frac{1}{2} \frac{m_o (\alpha c)^2}{n^2} \left[1 + \frac{1}{4} \left(\frac{\alpha}{n} \right)^2 \right] \end{aligned}$$

索末非对椭圆轨道也作了相对论修正，计算结果表明系统的总能量不仅与 n 有关，而且还与椭圆的角动量有关(不同的偏心率椭圆对应有不同的角动量)。

4. 类氢离子及其光谱

类氢离子指原子被电离后核外只剩一个电子的离子。核外一个电子在 $+Ze$ 的核库仑力作用下运动。例如 He^+ 、 Li^{2+} 、 Be^{3+} 等。将氢公式中的 $e^2 \rightarrow Ze^2$, 就可给出类氢离子的相应的能量和光谱公式。

$$\tilde{\nu} \equiv \lambda^{-1} = R_A Z^2 \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right)$$

4. 类氢离子及其光谱

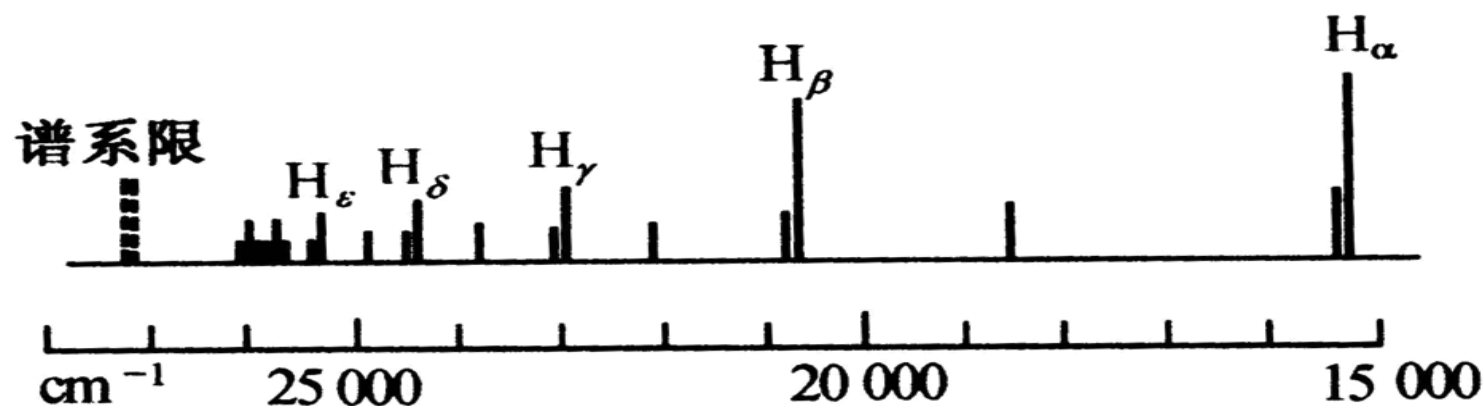
$$\tilde{\nu} = R_A \left[\frac{1}{\left(\frac{n}{Z}\right)^2} - \frac{1}{\left(\frac{n'}{Z}\right)^2} \right]$$

例如 He^+ , $Z=2$, 对于 $n=4$ 上式为

$$\tilde{\nu}_{\text{He}^+} = \left(\frac{1}{\lambda} \right)_{\text{He}^+} = R_{\text{He}^+} \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right) \quad n_1 = 2.5, 3, 3.5 \dots$$

4. 类氢离子及其光谱

它与氢的巴耳末系公式相似，差别仅仅是 n_1 可取半整数，所以谱线比氢的多。由于 $R_{\text{He}^+} > R_{\text{H}}$ ，所以谱线相对氢紫移。



毕克林系与巴耳末系比较图

5. 类氢原子

类氢原子指带有 $-e$ 电荷的 μ^- 子和 π^- 介子，被质子或原子核俘获后形成的 μ^- 原子和 π^- 原子，以及正负电子形成的束缚系统——电子偶素。对于类氢原子需考虑两体运动，即引入折合质量代替氢公式中的 m 。

6. 里德堡原子

当多电子原子的外层一个电子被激发到: $n = 105 \sim 630$ 高激发态上时, 它看到内层电子屏蔽后的剩余电荷是 $+e$, 所以可以借助玻尔氢原子理论描述。这样的原子称里德堡原子。

6. 里德堡原子

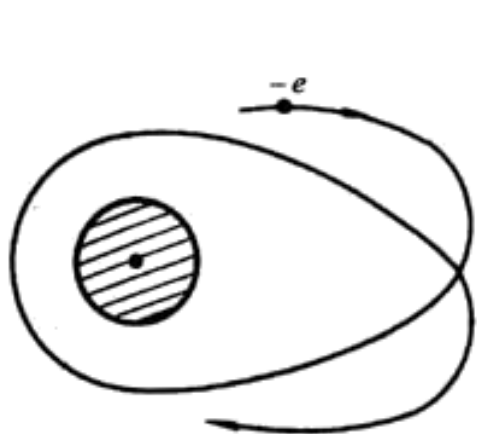
这样的原子半径很大，对 $n=250$, $r_{250} \sim 3.3 \mu\text{m}$
接近细菌大小；其寿命也很长 τ 正比于 $n^{4.5}$ ；
但能级间距十分小，如

$$\Delta E_{n=30} = 0.001 \text{ eV}$$

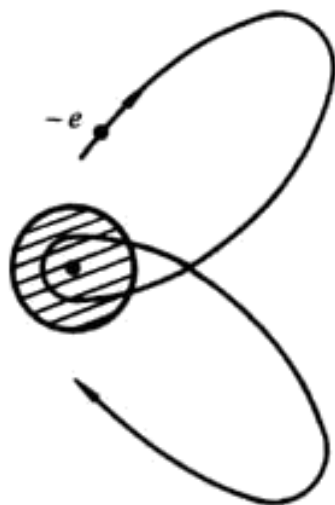
而室温对应的能量为 $kBT(300) = 0.026 \text{ eV}$ ，
所以易受外界电磁场、温度等的影响。

7. 碱金属原子

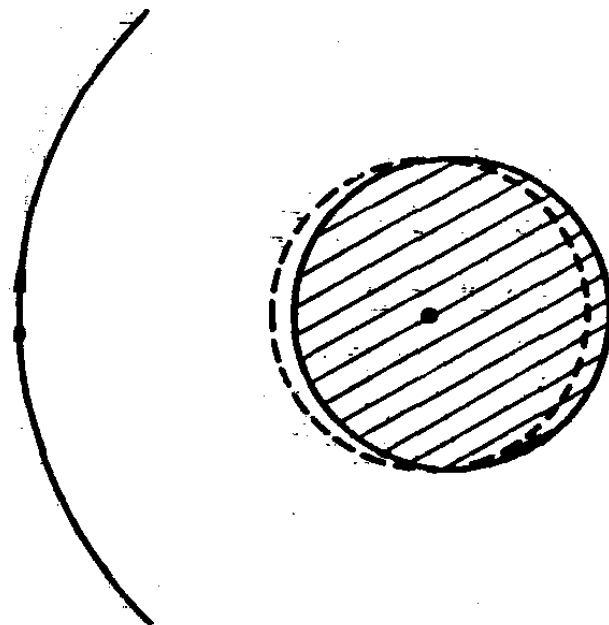
碱金属原子可以看作是一个外层价电子围绕一个个子很大的原子实在运动，它感受到 $+e$ 库仑力作用，所以也可用玻尔氢原子理论近似描述。



(a) 非贯穿轨道



(b) 贯穿轨道

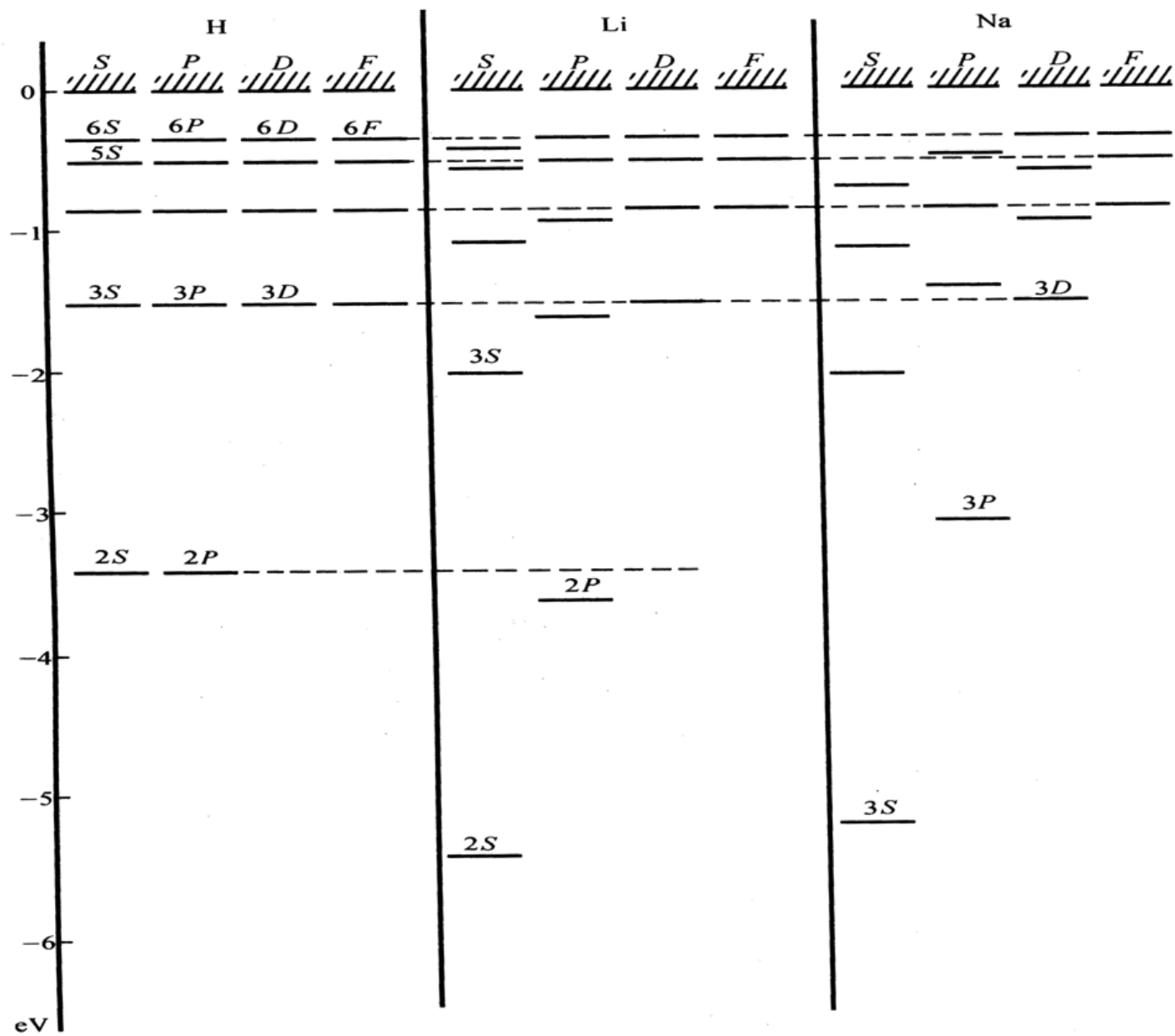


原子实极化示意图

7. 碱金属原子

不过由于原子实内有结构，很易在价电子电场作用下产生极化。由于原子实个子较大，作椭圆轨道运动的价电子还可以进入原子实内，发生较强的束缚作用。

所以同一主量子数 n 的不同椭圆轨道会有不同的能结合，氢原子能级简并度被解除了。

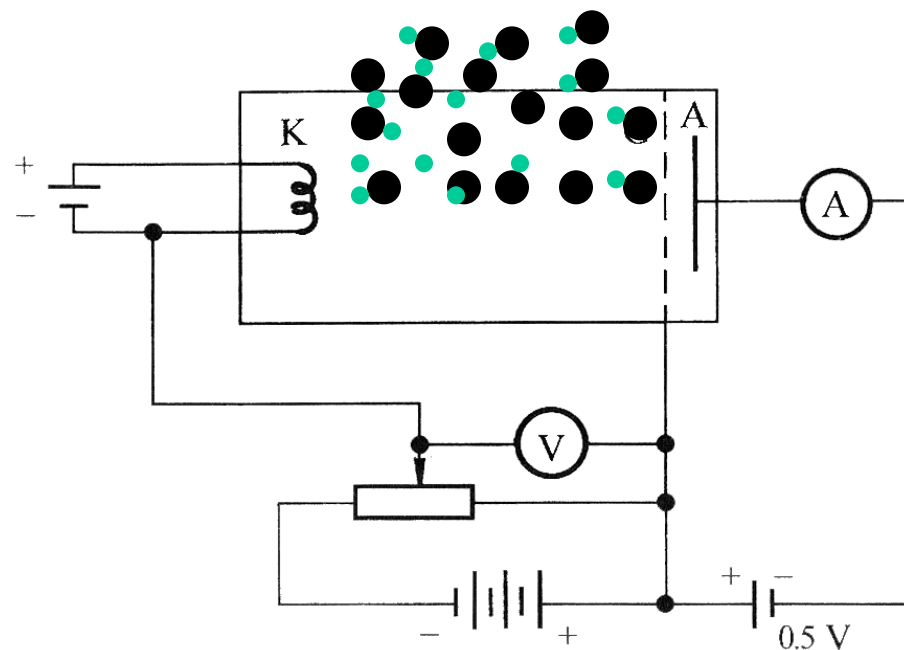


氢、锂、钠能级比较

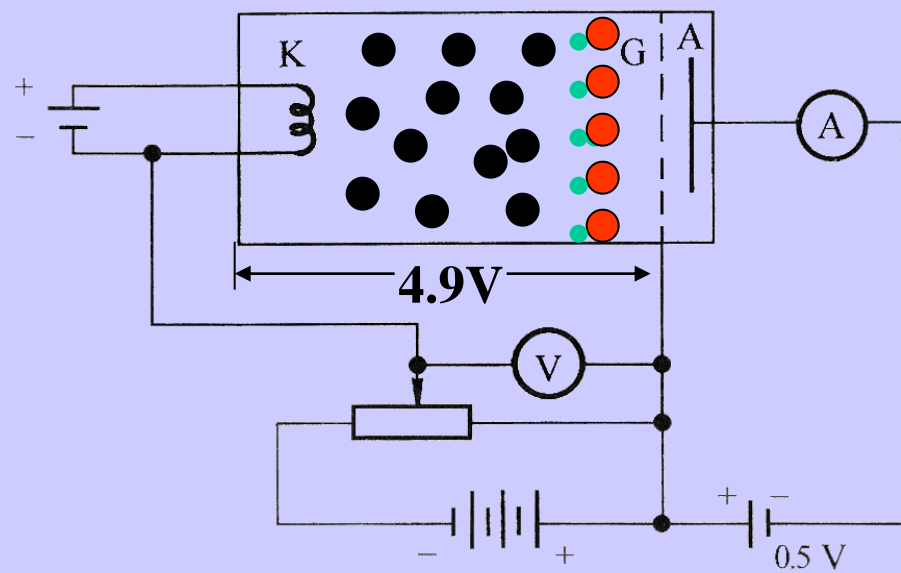
§ 2.4 夫兰克—赫兹实验

原子光谱，特别是氢原子光谱验证了玻尔的理论。独立于光谱方法的另一种验证方法是夫兰克、赫兹设计并改进的电子非弹性碰撞实验。通过测量碰撞后电子的电流，证明了原子内部的能量是量子化的。由此获 1925 年诺贝尔物理奖。

他们让加速后的**低能电子**与**汞原子碰撞**，发现当栅压**小于 4.9V 时**，**碰撞是弹性的**，电子与汞原子（质量很大）碰撞损失能量很少。板极电流随栅压 V 增加而上升；当栅压**上升到 4.9 伏时**，**电流突然下降**。



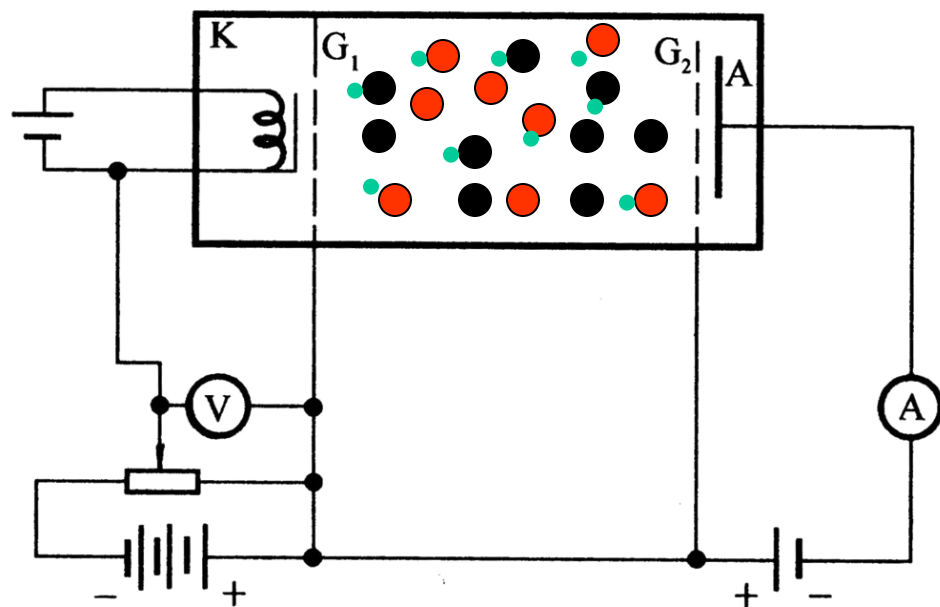
夫兰克 - 赫兹实验示意图

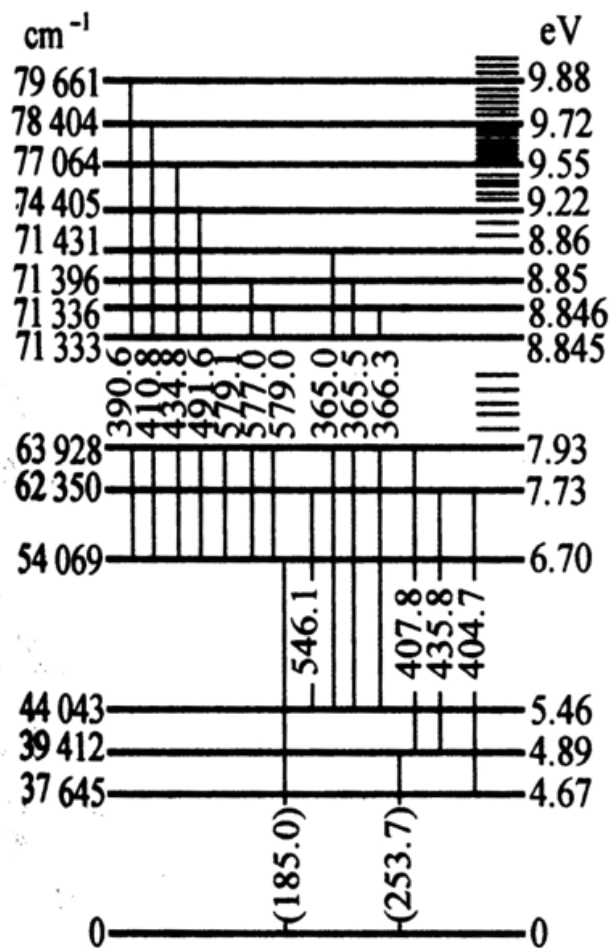


夫兰克 - 赫兹实验示意图

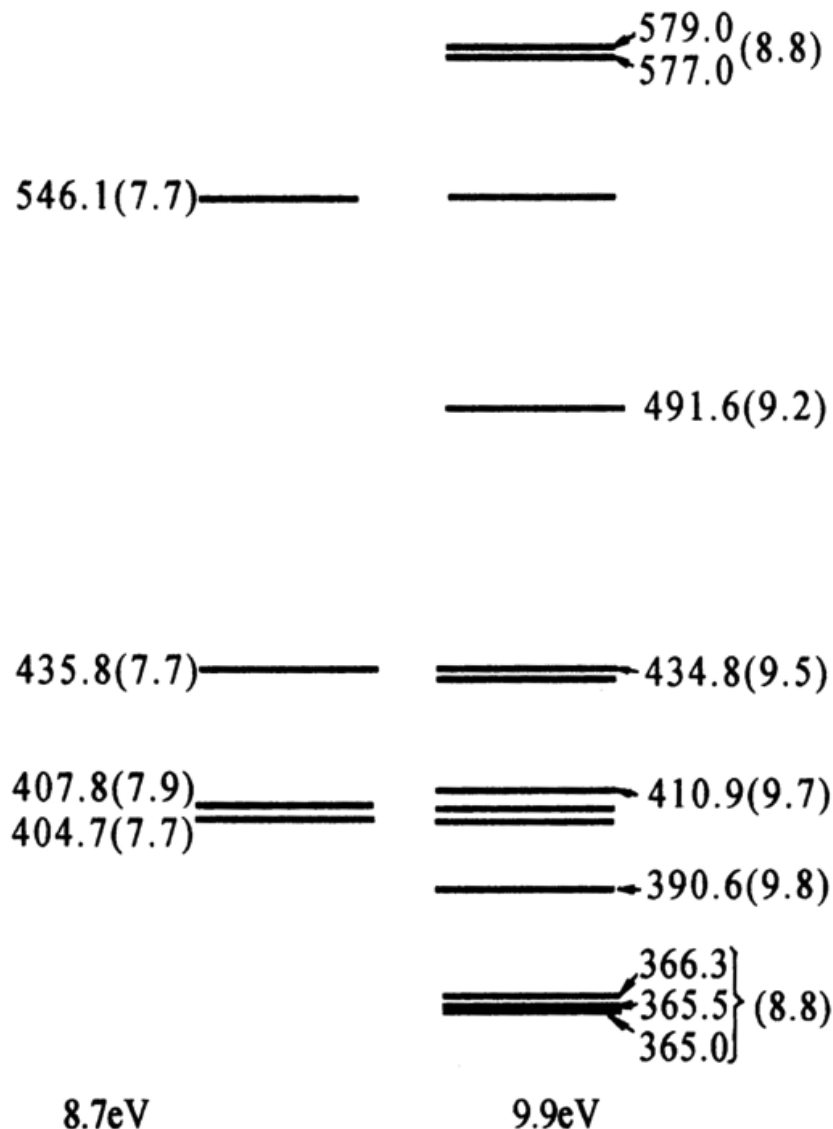
这个现象说明发生了**非弹性碰撞**，电子的 **4.9 eV 能量** 被汞原子全部吸收了。这个能量正是汞原子从**基态**跃迁至**低激发态**所需的能量，它正对应着**两个能级之差**。当汞原子从该激发态向下跃迁时，还会出现相应的 **253.7nm** 的**紫外光谱线**。

在这个实验装置中，加速电子只要达到 4.9eV ，就被汞原子全部吸收了；因此不可能出现大于 4.9eV 能量以上的非弹性碰撞，故不能观察汞原子的更高激发态。为此他们作了进一步改进。



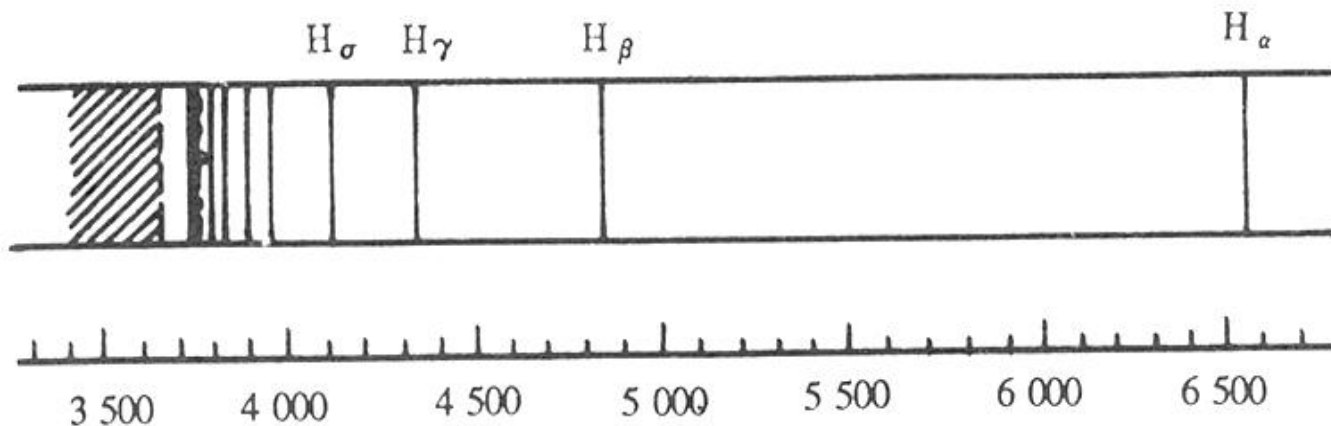


(a) 汞原子的能级图



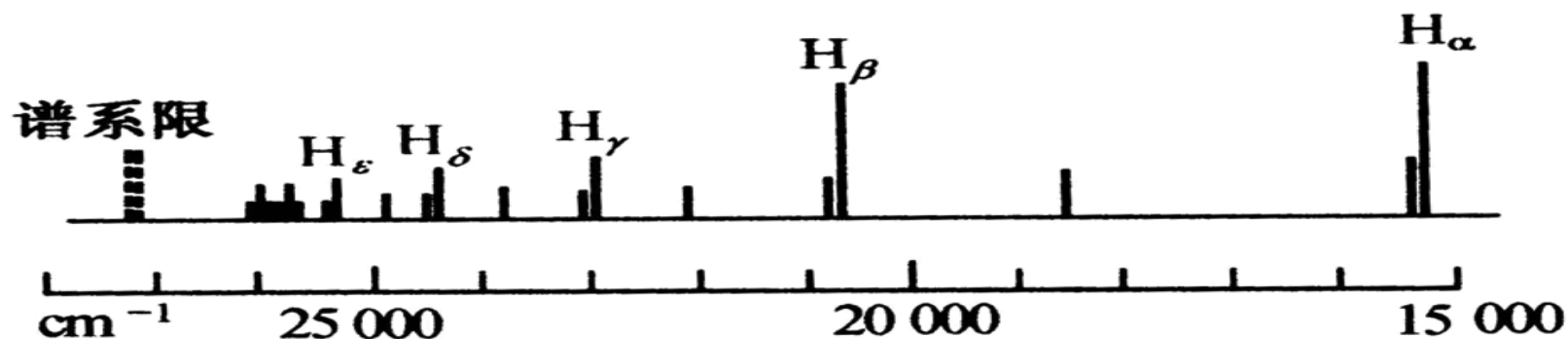
(b) 发射光谱

改进的实验装置主要是把加速电子（不碰撞）与电子和汞原子的碰撞（不加速）分别在两个区域进行。在加速区电子被加速，获得较高的能量。在宽阔的碰撞区较高能量的电子与汞原子进行充分有效的碰撞。凡发生非弹性碰撞,电流突然下降，这时的加速电压都对应汞原子向较高能级的跃迁，包括向亚稳态的跃迁。当加速电压升至 $8V$ ，可以出现六个低的激发态；当加速电压升至 $10V$ 时，可以出现十四个激发态，对应的汞原子发射光谱相应出现 13 条谱线。



氢光谱

$$\tilde{\nu} \equiv \lambda^{-1} = R_A \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$



未知光谱

毕克林系与巴耳末系比较图

$$\tilde{\nu} \equiv \lambda^{-1} = R_A Z^2 \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right) = R_A \left[\frac{1}{\left(\frac{n}{Z} \right)^2} - \frac{1}{\left(\frac{n'}{Z} \right)^2} \right]$$