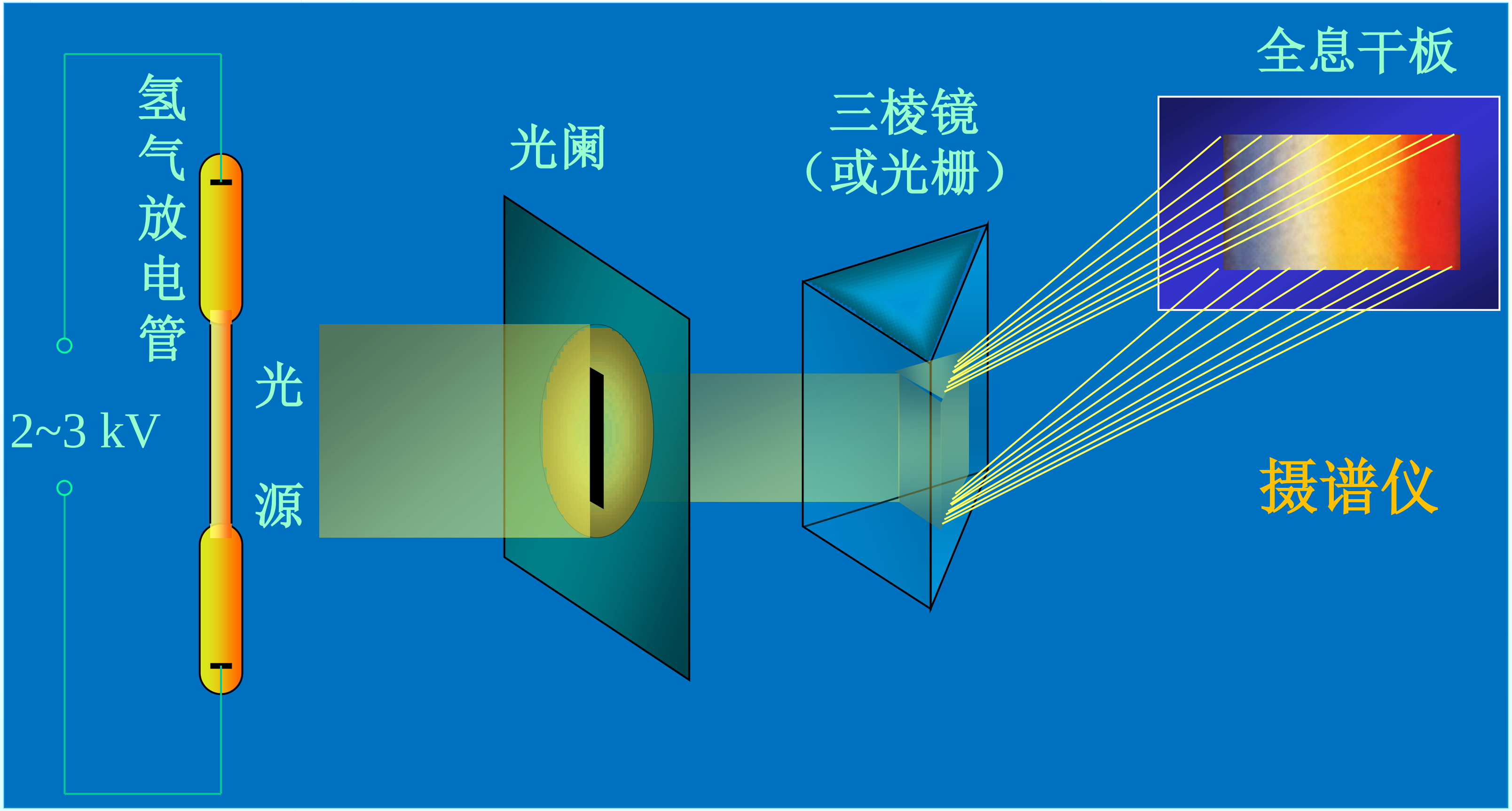
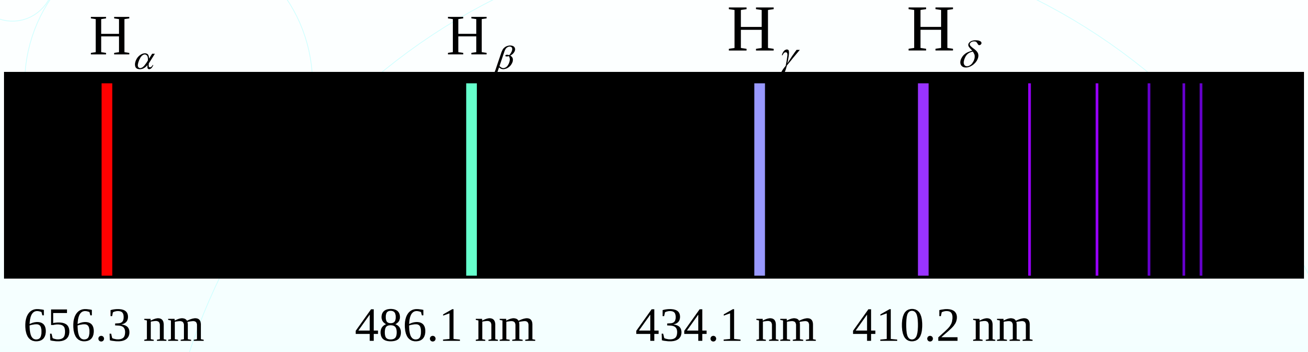
§ 13-4 氢原子光谱 玻尔的氢原子理论

记录氢原子光谱的实验原理图



从氢气放电管中获得氢原子线状光谱

一、氢原子光谱的规律性



氢原子巴耳末线系谱线

Johann Jakob Balmer

1825—1898

1、 分立线状光谱

1885年瑞典中学教师巴尔末发现：

$$\boxed{\lambda = B\frac{n^2}{n^2-2^2} \qquad (n=3,4,5,\cdots)}$$ —— 巴耳末公式

$$B = 364.56\ \text{nm}$$

2、谱线的波数

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}$$

氢原子各谱线的波数可表示为经验公式:

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

Janne Rydberg

1854—1919

1889年里德伯和里兹发现普遍公式:

$$\boxed{\tilde{\nu} = R_{\mathrm{H}}\left(\frac{1}{k^2} - \frac{1}{n^2}\right)}$$

里德伯方程

$$\left(\begin{array}{l} k = 1, 2, 3\cdots \\ n = k+1,\ \ k+2\cdots \end{array}\right)$$

Walter Ritz

1878-1909

里德伯常数: $R_{\mathrm{H}} = \frac{4}{B} = 1.096776 \times 10^7\,\mathrm{m}^{-1}$

$$R_{H理论} = 1.0973731 \times 10^7\ \mathrm{m}^{-1}$$

3、里兹并合原理

$$\boxed{\tilde{\nu} = R_{\mathrm{H}}\left(\frac{1}{k^2}-\frac{1}{n^2}\right) = T(k)-T(n)}$$

光谱项

$$T(k)=\frac{R_H}{k^2} \qquad T(n)=\frac{R_H}{n^2}$$

即 $\tilde{\nu}=T(k)-T(n)$ ——里兹并合原理

- 原子具有线光谱；
- K、n 取不同值，对应不同谱线系的不同谱线；
- 任一谱线的波数都可表示为两光谱项之差。

$$\boxed{T(k)=\frac{R_H}{(k+\alpha)^2}} \qquad \boxed{T(n)=\frac{R_H}{(n+\beta)^2}}$$

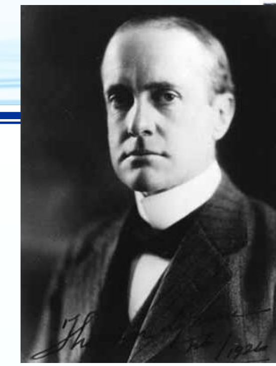
式中α、β 为修正值（均<1），不同元素α 、β 值不同。

• 氢原子光谱

$$\tilde{\nu} = R_H\left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2}\right) \quad n = 2,3,\cdots$$

莱曼系(紫外光)

T. Lyman 1914年发现



T. Lyman
1874-1954

$$\tilde{\nu} = R_H\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right) \quad n = 3,4,\cdots$$

巴尔末系(可见光)

$$\tilde{\nu} = R_H\left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2}\right) \quad n = 4,5,\cdots$$

帕邢系(红外光)

F. Paschen 1908年发现

F. Paschen
1865-1947

$$\tilde{\nu} = R_H\left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n^2}\right) \quad n = 5,6,\cdots$$

布拉开系(红外光)

F. Brackett 1922年发现

$$\tilde{\nu} = R_H\left(\frac{1}{5^2} - \frac{1}{n^2}\right) \quad n = 6,7,\cdots$$

普芳德系(红外光)

H.A. Pfund 1924年发现

A.H.
Pfund
1879-1949

原子特征光谱的规律：

（1）线状、分立（2）同一公式（3）两光谱项之差

知 识 回 顾

巴尔末公式

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

里德伯方程

$$\boxed{\tilde{\nu}=R_{\mathrm{H}}\left(\frac{1}{k^2}-\frac{1}{n^2}\right)} \qquad \begin{pmatrix} k=1,2,3\cdots \\ n=k+1,\ \ k+2\cdots \end{pmatrix}$$

里兹并合原理

$$\boxed{\tilde{\nu}=R_{\mathrm{H}}\left(\frac{1}{k^2}-\frac{1}{n^2}\right)=\underline{T(k)}-\underline{T(n)}} \qquad T(k)=\frac{R_H}{k^2} \qquad T(n)=\frac{R_H}{n^2}$$

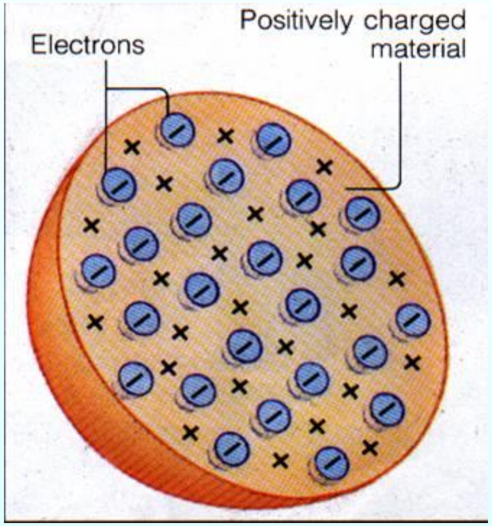
光谱项

二、经典氢原子模型 (atomic model)

1. 汤姆逊模型(1903)

1897年汤姆逊发现电子

带负电的电子在中性原子中如何存在的呢？



Joseph John Thomson

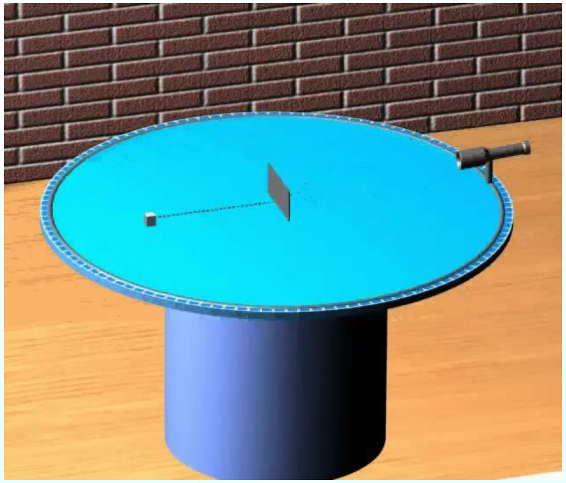
1856—1940

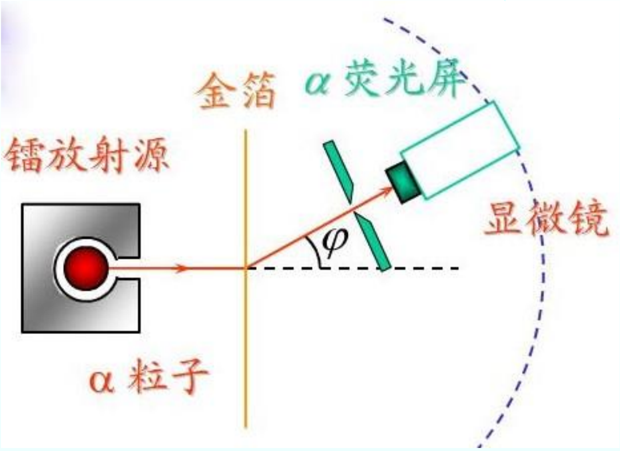
The Nobel Prize in Physics 1906

正电部分和原子质量均匀分布在半径为$10^{-10}m$ 的球体内，弹性、冻胶状的负电荷嵌在（浸于）此球内，电子在平衡位置作简谐振动而发射同频率的电磁波。

2. 卢瑟福核式结构模型（1911）

α粒子散射实验

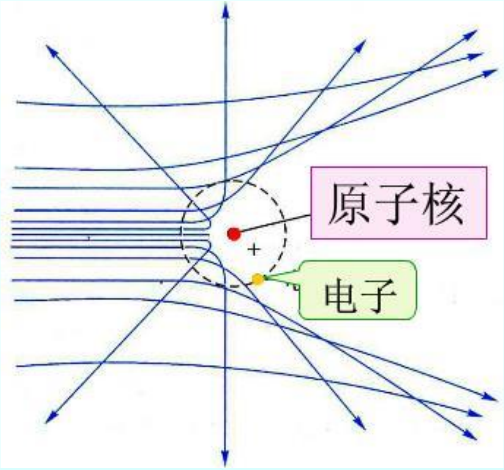


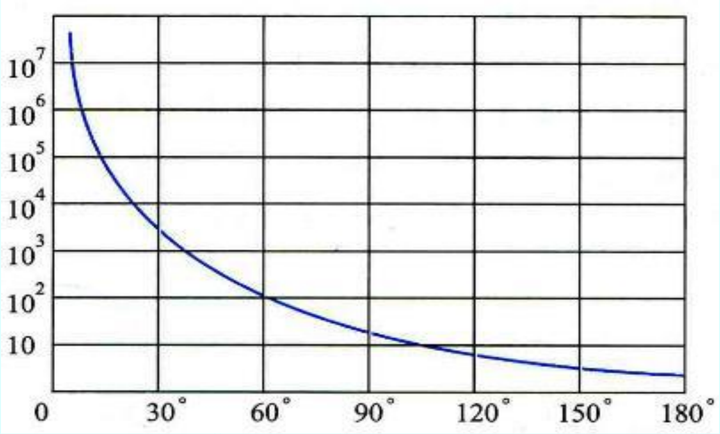


Ernest Rutherford

1871—1937

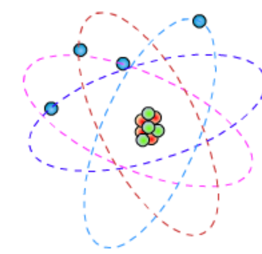
The Nobel Prize in Chemistry 1908



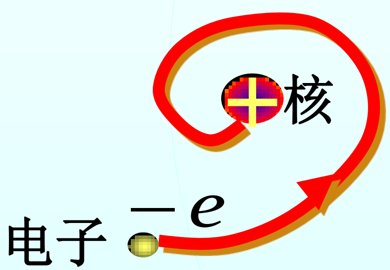


汤姆逊模型无法解释α 粒子散射实验

1911年卢瑟福提出：原子中带正电的部分集中了原子绝大部分质量，并分布在一个极小区域内（称为原子核），而电子在它的周围运动，好象行星绕太阳一样。

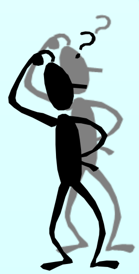


3、氢原子经典核模型的困难



电子被原子核捕获，光谱为连续光谱.

问题：



- ✓ 原子的稳定性问题？
- ✓ 原子光谱是线状光谱？

三、玻尔的氢原子理论

1913年发表了《论原子构造与分子构造》等三篇文章，正式提出了关于原子稳定性和量子跃迁理论的假设，解释了氢原子光谱的规律。

Niels Bohr

1885-1962

The Nobel Prize in Physics 1922

玻尔的创新点：

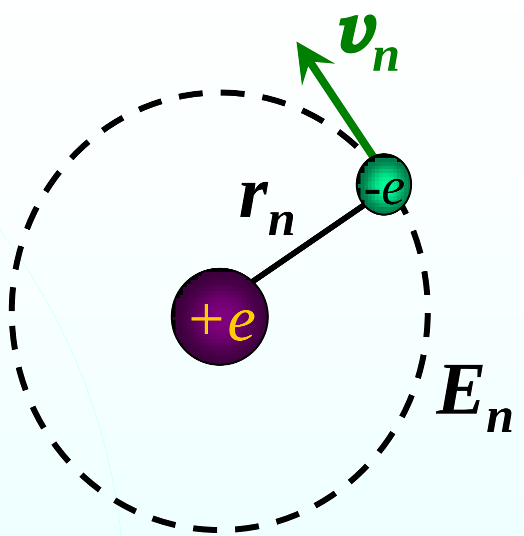
1、将量子化概念用于原子结构上，
成功的计算氢原子光谱，并预言了新光谱线；

2、将原子光谱和原子中电子跃迁联系起来，
统一了卢瑟福核式模型、量子化概念和光谱。

“这简直是思维上最和谐的乐章”——爱因斯坦

1 、玻尔氢原子模型

（1）定态假设



原子系统只能处在一系列不连续的能量状态，在这些状态中，电子只能在一定的轨道上绕核作圆周运动，但不辐射能量。

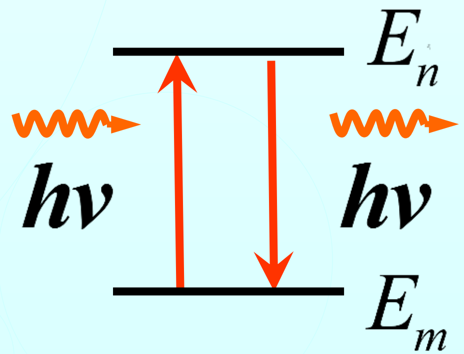
这些状态称为原子系统的稳定状态（简称定态），相应的能量分别为E_1、E_2、E_3 ……

（2） 频率条件

原子从一个定态跃迁到另一定态时，会发射或吸收一个光子

$$h\nu = E_n - E_m$$

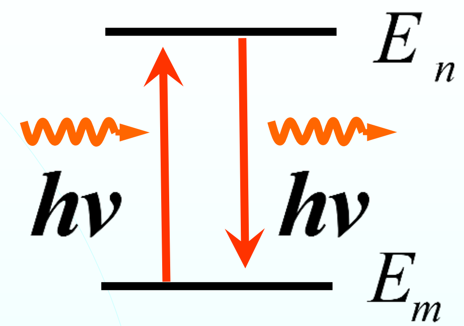
$$\boxed{\nu = \frac{E_n - E_m}{h}}$$



若$E_n > E_m$，则$m \to n$，吸收光子

$n \to m$，发射光子

$$\boxed{\nu = \frac{E_n - E_m}{h}}$$

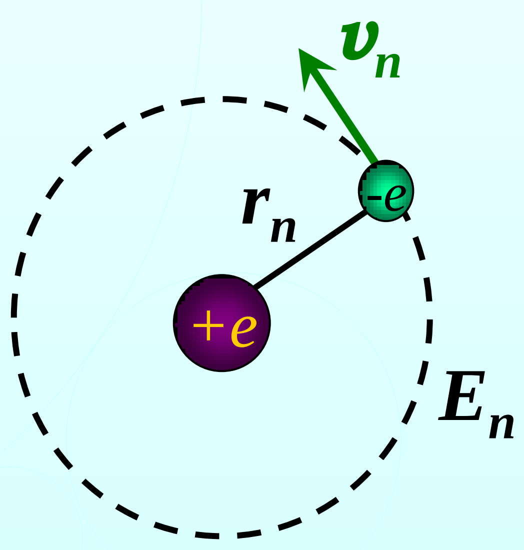


ν 是光子频率而不是电子振动频率

E_n、E_m为分立值，所以ν 为分立线光谱。

（3）角动量量子化条件

$$L = m\upsilon r = n\frac{h}{2\pi} = n\hbar \quad (n = 1, 2, 3\cdots)$$

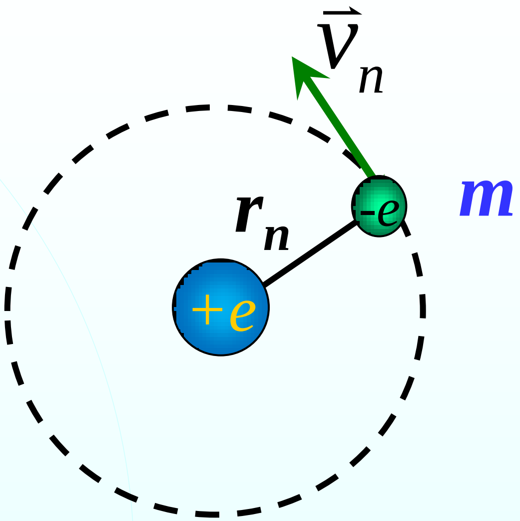


约化普朗克常数：$\boxed{\hbar = \frac{h}{2\pi}}$

2、氢原子轨道半径和能量的计算

（1） 半径

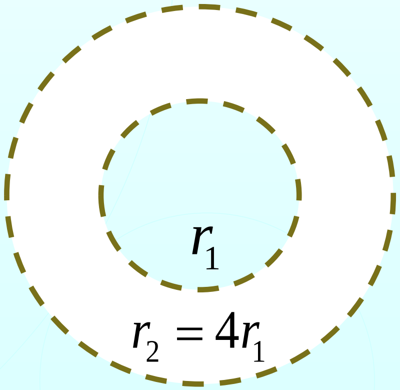
经典理论结合玻尔理论



$$\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2} = m\frac{v^2}{r} \rightarrow r = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 m v^2}$$

$$L = mvr = n\frac{h}{2\pi} \rightarrow v = \frac{nh}{2\pi mr}$$

- 氢原子的半径和玻尔半径



$$r_n = n^2 \frac{\varepsilon_0 h^2}{\pi m e^2} \qquad n = 1, 2, \cdots$$

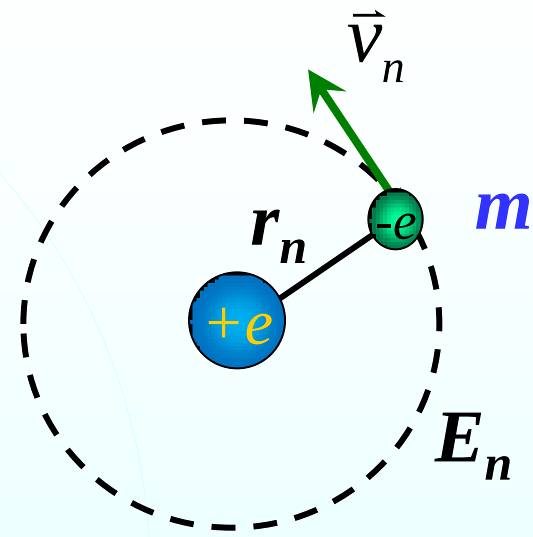
$$r_1 = \frac{\varepsilon_0 h^2}{\pi m e^2} = a_0 = 0.0529\text{nm}$$

玻尔第一轨道半径

$$\boxed{r_n = n^2 r_1}$$

（2）轨道能量

$$E_n = \frac{1}{2} m v_n^2 - \frac{e^2}{4\pi \varepsilon_o r_n}$$



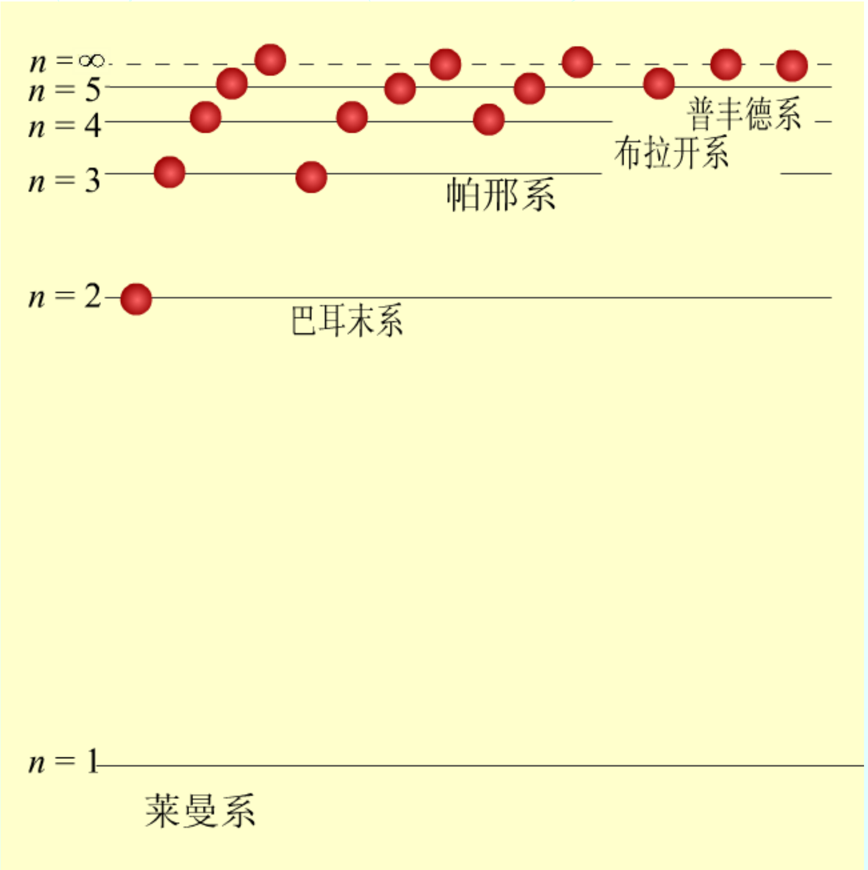
$$r_n = \frac{\varepsilon_o h^2 n^2}{\pi m e^2} \qquad v_n = \frac{nh}{2\pi m r_n}$$

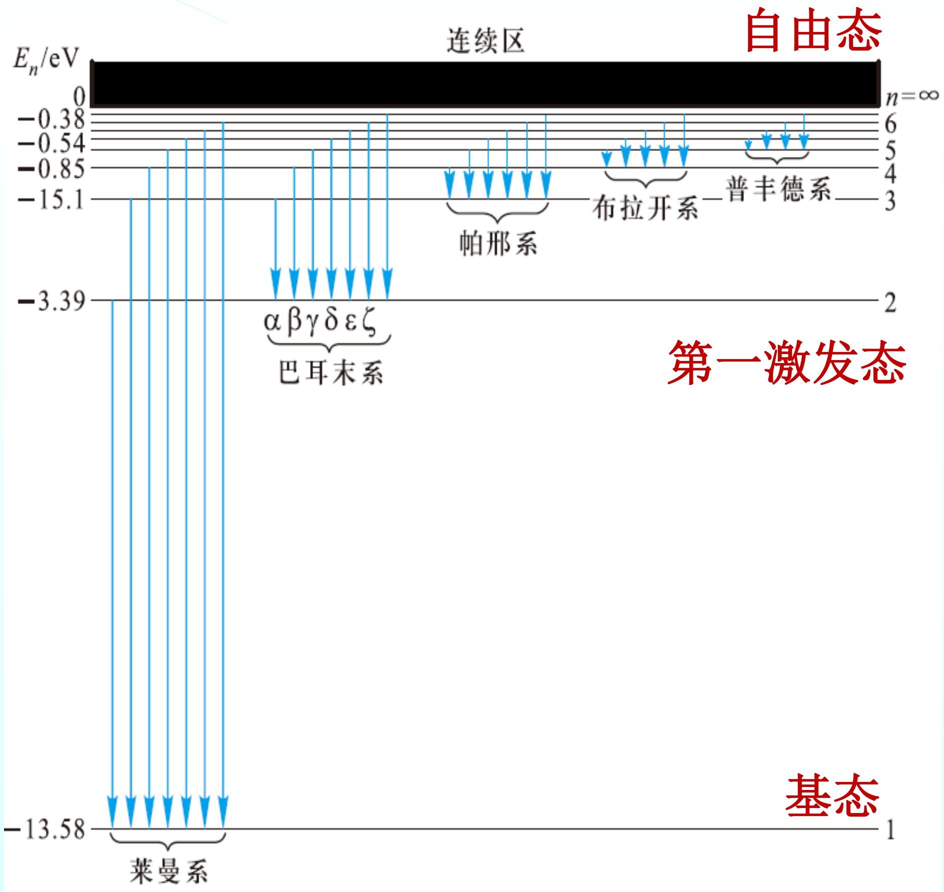
$$E_n = -\frac{m e^4}{8 \varepsilon_o^2 h^2 n^2}$$

氢原子的基态能量： $E_1 = -\dfrac{m e^4}{8 \varepsilon_o^2 h^2} \approx -13.6\ eV$

氢原子能级： $\boxed{E_n = \dfrac{E_1}{n^2}}$ $\quad E_1, E_1/4, E_1/9 \cdots$

氢原子能级图





电离能：电子从基态到脱离原子核的束缚所需的能量

激发能：电子从基态跃迁到激发态所需的能量

富兰克—赫兹实验

1914年，富兰克和赫兹在研究电子碰撞原子的实验中验证了能级的存在.

理论值: $R=\dfrac{me^4}{8\varepsilon_0^2h^3c}=1.097373\times10^7\left(m^{-1}\right)$

实验值: $R_H=1.096776\times10^7\left(m^{-1}\right)$

修正: $m\rightarrow\dfrac{Mm}{M+m}$ 折合质量　　考虑核的运动$M\approx2000\ m$

索末菲椭圆轨道理论（1916）： $\oint Pdq=nh$

推广量子化条件，用于解释类氢原子光谱

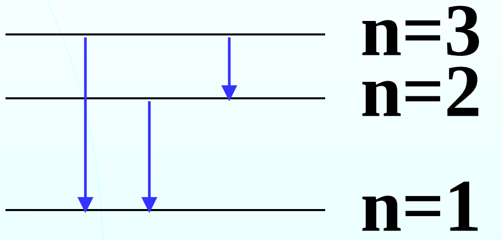
玻尔氢原子理论	成功： • 解释氢光谱规律; • 提出了能量量子化和角动量量子化的概念; • 提出了定态和能级跃迁假设; • 能计算光谱频率.
	局限： • 对光谱强度、宽度、偏振问题无法解决; • 无法解释比氢原子更复杂的原子; • 对复杂原子系统不能计算; • 对氢原子精细结构及塞曼效应也不能解释; • 缺乏内在逻辑性.

例：用能量12.09eV的电子轰击氢原子，将产生那些谱线？

解： $$\boxed{E_n - E_k = E_1\left(\frac{1}{n^2}-\frac{1}{k^2}\right)} = 13.6\left(\frac{1}{1}-\frac{1}{n^2}\right)$$

$$12.09 = 13.6\left(1-\frac{1}{n^2}\right) \Rightarrow n = \sqrt{\frac{13.6}{13.6-12.09}} = 3$$

取 n = 3



可能的轨道跃迁： **3→1 ， 2→1 ， 3→2**

$$\boxed{\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H\left(\frac{1}{k^2}-\frac{1}{n^2}\right)}$$

$$\frac{1}{\lambda_1} = 1.097\times10^7\left(\frac{1}{1^2}-\frac{1}{3^2}\right) = 0.975\times10^7$$

$$\boldsymbol{\lambda_1 = 1.025\times10^{-7}\,m}$$

$$\frac{1}{\lambda_2} = 1.097\times10^7\left(\frac{1}{1^2}-\frac{1}{2^2}\right) = 0.975\times10^7$$

$$\boldsymbol{\lambda_2 = 1.216\times10^{-7}\,m}$$

$$\frac{1}{\lambda_3} = 1.097\times10^7\left(\frac{1}{2^2}-\frac{1}{3^2}\right) = 0.152\times10^7$$

$$\boldsymbol{\lambda_3 = 6.579\times10^{-7}\,m}$$

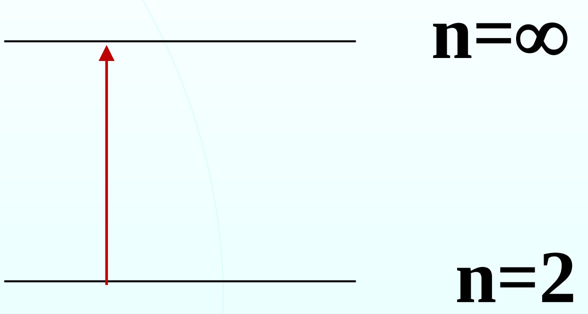
例： 氢原子中把 **n = 2** 状态下的电子移离原子需要多少能量？

解： $n = 2 \quad , \quad k \to \infty$

$$\Delta E = E_\infty - E_2 = \frac{E_1}{\infty} - \frac{E_1}{2^2}$$

$$= -\frac{E_1}{4} = \frac{13.6}{4}$$

$$= \mathbf{3.4}\, \boldsymbol{eV}$$



小 结

玻尔氢原子理论

- **1 实验规律**
  - 分立线状光谱
  - 波数 $\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H\left(\frac{1}{k^2} - \frac{1}{n^2}\right)$
  - 线系
    - k=1:赖曼线系
    - k=2:巴尔末线系
    - k=3:帕邢线系
    - k=4:布拉开线系
- **2 玻尔假设**
  - 定态假设
  - 跃迁假设
  - 角动量量子化假设
- **3 氢原子理论**
  - 轨道半径：$r_n = n^2 r_1$
  - 轨道能量：$E_n = \frac{1}{n^2} E_1$
  - 辐射频率：$\nu_{kn} = \frac{E_n - E_k}{h}$

课后思考：

请查阅资料，了解光谱分析的相关应用及其发展前景