

黑体辐射和普朗克量子假设

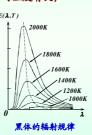
辐射本领和吸收本领

任何物体在任何温度下都向外辐射电磁波。

① 辐射能量的多少和辐射能按波长的分布与温度有关;

温度	低	高
辐射总能量	少	多
辐射的波长	长	短

能量按波长的分布随温度的变化而不同的电磁辐射称为热辐射。



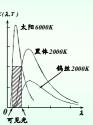
② 辐射能与物质的种类有关 (P.178图24-1);

如:熔融的玻璃主要发射红外线,而同温度下的铁块发出强烈的可见光。

③ 辐射能与物体表面状况有关。

如:表面越黑、越粗糙的物体辐射 越强。

为了描述热辐射的规律,引入<mark>辐射本领和吸收本领</mark>的概念。



设温度为T时,单位时间内从物体单位表面积辐射出来的 波长在 λ - λ + $d\lambda$ 之间的辐射能为 $dE(\lambda, T)$,则定义:

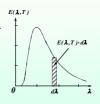
▶单色辐射本领:

$$E(\lambda,T) = \frac{dE(\lambda,T)}{d\lambda}$$
 单位: $\frac{W}{m^3}$

它反映了物体表面在不同温度下辐射能按波长分布的情况。

▶ 总辐射本领:单位时间内从物体单位 表面积辐射的各种波长的总辐射功率。

$$E(T) = \int_{0}^{\infty} E(\lambda, T) \cdot d\lambda \qquad = \Phi_{0} : \frac{W}{m^{2}}$$



物体辐射电磁波的同时也吸收照射在它上面的电磁波,辐射本领大的物体表面,其吸收本领也大。

▶单色吸收本领:

$$\frac{\alpha(\lambda, T)}{\Delta(\lambda, T)} = \frac{\text{吸收的能量}}{\Delta(\lambda, T)}$$
 (纯数)

 $\alpha pprox 1$ 的物体表面呈黑色; $\alpha pprox 0$ 的表面呈白色; 有些物体表面选择性地吸收某些色光,而反射其补色光。

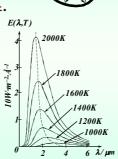
能完全吸收照射到它上面的各种波长的电磁波的物体称为 绝对黑体(简称黑体)。它的吸收本领 $\alpha_B=1$,辐射本领 也是所有物质中最大的。

黑体的辐射规律

用任何不透明材料做成带小孔的空腔,则 小孔就是一个绝对黑体。小孔黑体的辐射 规律与腔体材料和腔内壁的性质无关。

1897年陆末(O.R.Lummer)和普林斯 海姆(E.Pringsheim)测定了绝对黑体 的辐射本领随波长和温度的分布。

①曲线下的面积为总辐射本领。温 度T升高时,总辐射本领急剧增加。 👏 ②温度升高时,辐射本领极大值的 波长向短波方向移动。这些实验结



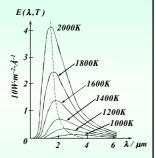
(1) 维恩位移定律: (1896年)

在任何温度下, 黑体辐射本领 的峰值波长礼,,,与热力学温度T 成反比:

 $T \lambda_m = b, \quad b = 2.898 \times 10^{-3} \, m \cdot K$

(2) 斯特藩—玻耳兹曼定律: (1879年)

黑体的总辐射本领与热力学温 度T的四次方成正比:



 $E(T) = \sigma T^4$

式中: $\sigma = 5.67 \times 10^{-8} \frac{W}{m^2 \cdot K^4}$ 称为斯特藩—玻耳兹曼常量。

经典理论的困难:

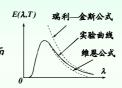
果可归结为两个定律。

由经典理论推导出的黑体单色辐射本领公式与实验不符。

(1) 维恩公式: (1896年)

$$E(\lambda,T) = C_1 \cdot \lambda^{-5} \cdot e^{-\frac{C_2}{\lambda T}}$$

维恩公式在短波处与实验相符,而 在长波处与实验曲线相差较大。



(2) 瑞利-金斯公式: (1900年)

$$E(\lambda,T) = 2\pi c \cdot \lambda^{-t} \cdot kT$$

该式在长波段与实验结果吻合,但波长变短时, $E(\lambda,T)$ 趋向无穷大(紫外灾难)。

普朗克量子假设

普朗克认为:组成黑体空腔壁的电子的运动可看作线性谐 振子,他们通过辐射和吸收电磁波而与外界交换能量。按 经典理论,谐振子的能量可以连续变化,但普朗克认为这 些线性谐振子的能量只能取某一最小能量

 $\varepsilon_a = h v$

的整倍数,即:

E = nhv $n=1,2,\ldots$

 $\varepsilon_0 = h v$ 称为能量子; v为谐振子的频率; n称为量子数。

而 h=6.626×10⁻³⁴ J·s 称为普朗克常量。

因此,谐振子在分立的能量状态之间变化时,也只能以 ϵ_a 的整倍数与外界交换能量。

1900年普朗克从谐振子能量量子化的假设出发,利用量子 统计的方法证明:

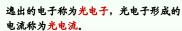
$$E(\lambda,T) = \frac{2\pi hc^2 \lambda^{-5}}{e^{\frac{hc}{AkT}} - 1}$$
 称为普朗克公式

普朗克公式与黑体辐射的实验曲线完全符合,量子假设也 成为量子力学发展的基础。

光电效应和 爱因斯坦光量子理论

光电效应的实验规律

一定频率的光照射金属时,金属中自由 。 电子吸收电磁波能量使动能增大, 从而 克服金属表面偶极层电场区而逸出金属 的现象称为光电效应。



常温下,金属内自由电子的动能~10-2eV。设电子逸出金 属表面需要4eV的能量(逸出功),则当电子速率为

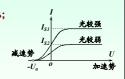
$$v = \sqrt{\frac{2eU}{m}} \approx 1200 \text{ km/s}$$

时,即可逸出金属表面。

实验结果:

(1) 饱和光电流 Is与入射光强成正比; 经典理论: 电子受入射光作用而做 受迫振动。入射光越强, 则更多电

子从入射光中获得能量,单位时间 内逸出的电子数越多。



(2) 反向遏止电压 U_a 与入射光强无关;

当减速势 $\leq -U_a$ (反向遏止电压)时,光电流为零,说明逸 出光电子的最大动能为:

$$\frac{1}{2}mv_m^2 = eU_a$$

经典波动理论: 光电子的动能随入射光强的增大而增大,不 应存在固定的遏止电压。

(3) 存在截止频率或红限频率 (或波长);

U,与入射光频率 v 的关系:

$$U_a = K\mathbf{v} - U_\theta$$

$$\mathbf{\vec{A}}: \quad \frac{1}{2}mv_m^2 = eU_a = eK\mathbf{v} - eU_\theta$$

K是与材料无关的普适常量。

2.0 v /1014Hz

光电管

K(阴极)

会屋

 $(\exists v = v_0 = U_0 / K$ 时, $U_a = 0$,电子初动能为零;

 $\left\{ \exists \nu > \nu_a \text{ 时}, U_a > 0, \text{ 电子可逸出} \right\}$

va: 红限频率

当レ<レ』时,电子不可逸出。

 $\lambda_0 = \frac{c}{v}$: 红限波长

经典波动理论: 只要光够强, 任何频率下都可以产生光电效 应,不应该存在红限频率或红限波长。

(4) 光电子逸出的驰豫时间 $< 10^{-9} s$ 。

光电子的逸出几乎与光照射到金属表面同时发生,并且 与入射光的强度无关。

实验表明: 光强为 1uW/m² 的光照射到钠金属的表面即可 产生光电子,这相当于一个500W的光源在6300m远时的

按经典波动理论估算: 在此光强下使电子获得1eV的能量 需要 10^7 s=1/3年,与实验结果完全不符。

爱因斯坦光量子理论

爱因斯坦认为: 光是以光速运动的光量子(光子)形成的 粒子流。频率为 v 的单色光的一个光子的能量为:

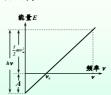
$$\varepsilon = h v$$

当单色光照射光阴极时, 一个光子的能量被一个电子吸收, 使电子动能增加 h v , 从而有可能脱离金属表面。

设4为逸出功,则逸出电子的最大 动能为:



称为爱因斯坦光电效应方程。



光量子理论对光电效应的解释:

 $\frac{1}{2}mv_m^2 = hv - A = eU_a$

- (1) 光越强 ➡ 入射光子越多 ➡ 单位时间内产生的光电子 越多 ➡ 入射光越强则饱和光电流越大;
- (2) 由爱因斯坦方程 ➡ 光电子最大初动能决定于 v、A, 与光强无关 ➡ U_a与光强无关;
- (3) 由爱因斯坦方程 ➡ hv< A时, 电子不能逸出金属表面 ➡ 存在紅限频率。
- (4) 电子一次吸收一个光子的全部能量 ➡ 无需能量积累时 间 ⇒ 光电效应的瞬时性。

光的波粒二象性

光子能量: $\varepsilon = hv$

光子质量: $m = \frac{\varepsilon}{c^2} = \frac{hv}{c^2} = \frac{h}{c\lambda}$

光子动量: $p = mc = \frac{\varepsilon}{c} = \frac{hv}{c} = \frac{h}{1}$

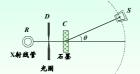
上式将描述光的粒子性的量 ε 、m、p与描述光的波动性的量 ν 、 λ 通过普朗克常量 h 联系在了一起,所以说:

光具有波粒二象性

在讨论干涉、衍射、偏振等现象时,光表现为波动;而讨论 光与物质间的相互作用时,光更象粒子。

康普顿效应

单色X射线源R发出的波长为λ₀ 的X射线经光阑D后射入散射物 质C,用X光摄谱仪在不同方向 测量散射X射线的波长。



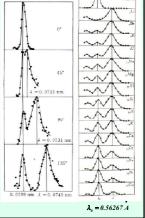
实验发现: 在透射X射线中,除有与原射线波长 (λ_0) 相同的成分外,还有波长较长 (λ) 的成分,说明X射线光子在穿过散射物质时有能量的损失,这种现象称为康普顿效应 (康普顿散射)。

实验规律

- (1) 当散射角θ增大时:
- \triangleright 波长差 Δ λ = λ − λ ₀ 变大;
- ightharpoonup 波长为 λ 的光相对光强增大,而原波长 λ_0 的光相对光强减小。

(2) 当散射角θ一定时:

- ightarrow 波长差 $\Delta \lambda = \lambda \lambda_0$ 与散射物质无关;
- 波长为λ的散射光的相对光 强随散射物质的原子序数的增大 而减小。

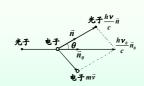


按照经典理论:

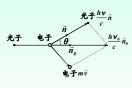
散射物质中的电子在入射电磁波的作用下做受迫振动,振动频率与入射X射线频率相同。所以,当这些电子辐射电磁波时,其频率应该与受迫振动的频率相同,即与入射X射线的频率相同。<u>电子仅起到能量传递者的作用</u>,不应该出现波长大于入射X射线波长的电磁波。

光子理论对康普顿效应的解释

固体(尤其是金属)中有许多受原子核束缚很弱的自由电子,自由电子在常温下的平均热运动<u>动能</u>($\sim 10^{-2} eV$)与X光子能量($\lambda_0 = 0.1 Å$ 时, $\varepsilon = hv = 1.2 \times 10^5 eV$)相比可忽略,因此可看作静止。



		能量	动量
碰前	电子	$m_{\theta}c^{2}$	0
	光子	hv_{o}	$\frac{h \mathbf{v}_{\theta}}{c} \vec{n}_{\theta}$
碰后	电子	mc ²	m v
	光子	hv	$\frac{h\mathbf{v}}{c}\vec{n}$



		能量	动量
碰前	电子	$m_{\theta}c^{2}$	0
	光子	$hv_{\scriptscriptstyle 0}$	$\frac{h v_0}{c} \vec{n}_0$
碰后	电子	mc ²	тv
	光子	hv	$\frac{h\mathbf{v}}{c}\vec{n}$

由能量守恒:

$$hv_{\theta} + m_{\theta}c^2 = hv + mc^2$$

得:
$$mc^2 = h(v_0 - v) + m_0 c^2$$
 ·····(1)

由动量守恒:
$$\frac{hv_{\theta}}{c}\vec{n}_{\theta} = \frac{hv}{c}\vec{n} + m\vec{v}$$

得:
$$m\vec{v}c = hv_0\vec{n}_0 - hv\vec{n}$$
 ·····(2)

$$mc^2 = h(v_0 - v) + m_0 c^2 \quad \cdots (1) \quad m\vec{v}c = hv_0 \vec{n}_0 - hv\vec{n} \quad \cdots (2)$$

$$m^{2}c^{4} = h^{2}v_{0}^{2} - 2h^{2}v_{0}v + h^{2}v^{2} + 2hm_{0}c^{2}(v_{0} - v) + m_{0}^{2}c^{4} \cdots (3)$$

(2) 式平方:
$$m^2 v^2 c^2 = h^2 v_0^2 - 2h^2 v_0 v \cos \theta + h^2 v^2$$
(4)

(3)-(4) 得:

$$m^2 c^4 (1 - \frac{v^2}{c^2}) = m_\theta^2 c^4 - 2h^2 v_\theta v (1 - \cos \theta) + 2h m_\theta c^2 (v_\theta - v)$$

$$\mathbb{F}^{p}: \quad m_{\theta}c^{2}(v_{\theta}-v)=hv_{\theta}v(1-\cos\theta)$$

$$\mathfrak{R}: \qquad c \frac{\mathbf{v}_0 - \mathbf{v}}{\mathbf{v}_0 \mathbf{v}} = \frac{c}{\mathbf{v}} - \frac{c}{\mathbf{v}_0} = \lambda - \lambda_0$$

得:
$$\Delta \lambda = \lambda - \lambda_{\theta} = \frac{h}{m_{\theta}c} (1 - \cos \theta)$$

$$\Delta \lambda = \lambda - \lambda_{\theta} = \frac{h}{m_{\theta} c} (1 - \cos \theta) = \lambda_{c} (1 - \cos \theta)$$

康普顿散射公式

式中:
$$\lambda_c = \frac{h}{m_0 c} = 0.024263 \stackrel{\circ}{A} = 2.426 \times 10^{-12} m$$

康普顿波长

结论: 波长偏移量与散射物质及入射X射线波长λ。均无 关,而只与散射角0有关。

$$\Delta \lambda = \lambda - \lambda_0 = \frac{h}{m_0 c} (1 - \cos \theta)$$
 光子 电子 $\frac{h v_0}{\tilde{n}_0}$ 光子理论解释:

光子与自由电子碰撞时将部分能量传给电子,因而光子能 量减少,频率降低,波长变长。使散射光中存在波长长于 入射光波长的成分。

若光子与被束缚很紧的电子碰撞,则可看作与整个原子碰 撞。因原子质量>>光子质量,所以碰撞前后光子能量几乎 不变。这部分光子的能量仍为 hv_0 ,其波长仍为 λ_0 。

当散射物质的原子序数增大时,原子内层电子数增加,光 子与整个原子碰撞的机会增大。所以,波长为心的相对光强 增加。

讨论:

- (1) 康普顿散射理论与实验结果完全相符,说明在光子与微 观粒子的相互作用过程中也严格遵守能量守恒定律和动量 守恒定律。
- (2) 康普顿散射效应仅当入射光的波长与康普顿波长相近时 才显著。

$$\lambda_0 = 400 nm$$
, $\theta = \pi$ 时, $\Delta \lambda = 0.0048 nm$, $\frac{\Delta \lambda}{\lambda_0} = 10^{-5}$ $\lambda_0 = 0.05 nm$, $\theta = \pi$ 时, $\Delta \lambda = 0.0048 nm$, $\frac{\Delta \lambda}{\lambda_0} = 10\%$

在光电效应中,入射光为可见光或紫外光,康普顿效应不 显著。

氢原子光谱 玻尔的量子假设和玻尔模型

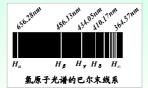
量子理论是在研究氢原子光谱的结构中进一步发展起来 的。原子光谱提供了关于原子结构的丰富信息。

气体的光谱大多是由离散的线状谱线组成的。同一元素 的光谱包含完全确定的波长成分,而不同元素的光谱结 构各不相同。

氢原子的光谱结构最为简单。

氢原子光谱

巴尔末在1885年发现氢原子光 谱在可见光部分的谱线波长可 H_a 归纳为:



$$\lambda = 364.57 \frac{n^2}{n^2 - 2^2}$$
 (nm) $n = 3,4,5,...$

称为巴尔末公式。由此式计算出的 λ_{α} , λ_{β} ,, λ_{∞} 与实验结果相当吻合。

里德伯在1896年用波长的倒数(波数)表示巴尔末公式:

$$\widetilde{v} = \frac{1}{\lambda} = R_H (\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2})$$
 $n = 3,4,5,...$

式中: $R_{u}=1.0967758 \times 10^{7} m^{-1}$ 称为里德伯常数。

除了可见光部分的巴尔末线系外,氢原子光谱还有紫外和 红外部分的谱线系:

紫外: (菜曼系
$$\frac{1}{\lambda} = R_H (\frac{1}{I^2} - \frac{1}{n^2})$$
 $n = 2,3,4,...$

红外: 帕那系
$$\frac{1}{\lambda} = R_H (\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2})$$
 $n = 4.5.6,...$

这些线系可以概括为一个公式—广义巴尔末公式:

$$\tilde{v} = \frac{1}{\lambda} = R_H (\frac{1}{j^2} - \frac{1}{n^2})$$
 $j = 1, 2, 3, ..., n = j + 1, j + 2, ...$

$$\tilde{v} = \frac{1}{\lambda} = R_H (\frac{1}{j^2} - \frac{1}{n^2})$$
 $j = 1, 2, 3, ..., n = j + 1, j + 2, ...$

可见: 氢原子光谱中任一谱线的波数都可以简单地用两个 光谱项:

$$\frac{R_H}{j^2}$$
, $\frac{R_H}{n^2}$ 之差来表示。

氢原子光谱能够用这些简单公式精确表示,一方面说明氢原子光谱有很强的规律性;另一方面,通过氢原子光谱的研究能够揭示原子结构的内在规律性。但经典理论无法对氢原子光谱的实验结果做出合理的解释。

原子的核式模型

要正确解释原子光谱的规律性,必须从原子的结构入手。

1903年, J.J汤姆孙提出的原子结构模型: 原子中正电荷和质量均匀分布在半径~10⁻¹⁰m的球体内, 而电子则"嵌"于此球体中, 电子在平衡位置附近作微小振动而辐射电磁波。该模型存在的问题:



- ① 不能解释 α粒子散射实验中存在大散射角的 α粒子;
- ② 不能解释氢原子光谱的线系结构。

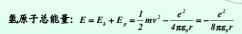
1909年,卢瑟福提出了原子的核式结构模型: 氢原子中心有一带正电的原子核,它几乎集中了原子的全部质量,而电子则围绕原子核作圆周运动。原子核质量=1837电子质量; 原子核的半径10-15m~10-14m, 而原子的半径~10-10m。

氢原子由一个原子核 (质子)和一个核外电子组成。

电子受原子核的库仑力:

万後的件で力:
$$\vec{F}_e = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_\theta r^2} \vec{r}_\theta = -m\frac{v^2}{r} \vec{r}_\theta$$

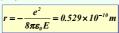
电子速率: $v = \frac{e}{\sqrt{4\pi\varepsilon_0 mr}}$



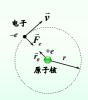
$$E = E_k + E_p = -\frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0 r}$$

氢原子的总能量为负, 说明电子被原子核所束缚而不能离 开原子自由运动。

实验指出: 要将一个氢原子电离成一个自由电子和一个质子,所需要的能量(氢原 电子子的电离能)为13.6eV,即氢原子的最低 电影为-13.6eV。由此估算出电子绕核运动的轨道半径为:



该结果与其他实验方法得到的结果一致。



卢瑟福的原子核式结构模型虽可圆满解释α粒子的散射问 题,但仍未能解释原子的稳定性和氢原子光谱的规律性。

①由经典电磁理论:加速运动的电子会向外辐射电磁波, 电磁波的频率=电子绕核转动的频率。所以电子能量逐渐 减小,频率逐渐降低。

即:原子光谱应该是连续光谱。

②原子不断向外辐射能量,使电子轨道半径逐渐减小而最 终落到原子核上。以氢原子为例: 电子从半径为10-10m的 轨道落到原子核上只需10-10s。

即:原子应该是一个不稳定的系统。

玻尔的氢原子理论

玻尔理论是经典理论和普朗克量子化概念的混合体,因此被 称作半经典理论。它以三条假设为基础:

假设1(定态假设): 电子可在一些特定轨道上运动而不辐射 电磁波,此时原子处于稳定状态(定态),并具有一定能量。

此假设是经验性的,解决了原子的稳定性问题。

假设2(量子化条件): 只有电子轨道角动量等于h/2π的整倍 数时,轨道才是稳定的。即:

$$L = mvr = n\frac{h}{2\pi} = n\hbar$$

h或 ħ 为普朗克常量, n=1,2,3,... 称为主量子数。

角动量量子化是人为加入的,但后经德布罗意假设证实。

假设3 (频率条件): 当电子从高能量轨道 (E_i) 跃迁到低 能量轨道 (E_f) 时,发射出一个能量为hv 的光子。即:

$$E_i - E_f = hv$$

频率条件由普朗克假设引申而来,解释了原子线状 光谱的由来。

下面以玻尔的三个假设为基础,解释氢原子光谱的规律。

(1) 氢原子中电子的轨道半径是量子化的:

由假设1: 设电子在半径为1,的稳定轨道上以速率1,作圆 周运动。

电子和原子核之间的作用力为库仑力:

$$\begin{cases} \frac{mv_n^2}{r_n} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_n^2} \end{cases}$$
以及2:
$$v = \frac{nh}{r_n}$$

由假设2:

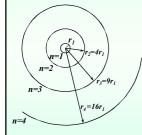
$$v_n = \frac{nh}{2\pi \, m \, r_n}$$

消去
$$v_n$$
得: $r_n = \frac{\varepsilon_0 h^2}{\pi m e^2} n^2 = r_1 n^2 \qquad n = 1,2,3,...$

式中: $r_i = \frac{\varepsilon_0 h^2}{\pi m e^2} = 0.529 \times 10^{-10} m$ 称为第一玻尔半径。

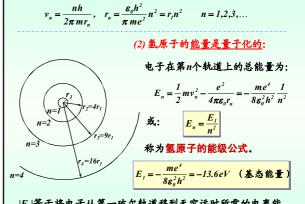
$$r_n = \frac{\varepsilon_0 h^2}{\pi m e^2} n^2 = r_1 n^2$$
 $n = 1, 2, 3, ...$

结论: 氢原子中电子绕核运动的轨道半径是量子化的。



电子轨道半径的可能值为:

$$r_1$$
, $4r_1$, $9r_1$, $16r_1$,



 $|E_I|$ 等于将电子从第一玻尔轨道移到无穷远时所需的电离能。

氢原子可取能量值为: E_1 , $E_2 = \frac{E_1}{4}$, $E_3 = \frac{E_1}{9}$, 或: $E_n = -\frac{13.6}{n^2} eV$ 这些不连续的能 量值称为能级。 氢原子中的电子通 2 激发态 常处于第一玻尔轨 道(基态)。 氢原子能级与光谱系图 电子因被激发而跃 迁到较高能级 E_2 , I-巴尔末系 帕那系 $E_3, ...$ 时,与这些 能级相应的状态称 300 500 1000 2000 nm 1000 500 200 v/10¹²Hz 130 为激发态。 1700

(3) 氢原子光谱的线系结构:

接玻尔假设3: 当氢原子由高能态跃迁到低能态时,辐射的单 色光光子的能量为:

$$E_i - E_f = h v = \frac{m e^4}{8 \varepsilon_\theta^2 h^2} \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

$$m e^4 \cdot 1 \cdot 1$$

即:

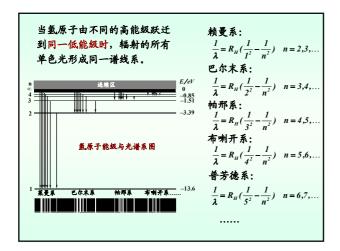
$$v = \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^3} \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

式中: n_i 对应高能级, n_f 对应低能级。

而波数:
$$\tilde{\mathbf{v}} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\mathbf{v}}{c} = \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^3 c} (\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2}) = R_H (\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2})$$

$$R_H = \frac{me^4}{8s_o^2h^2c} = 1.097 \times 10^7 \frac{1}{m}$$
 即为里德伯常量。

与实验结果符合得很好。



由本节讨论可见:

玻尔的氢原子理论能够满意地解释氢原子光谱的规律。它 指出了经典理论不能完全适用于氢原子内部的运动,同时 指出了量子规律在微观粒子领域的重要性。

但对比氢原子结构更为复杂的原子的光谱结构(如氦和碱 土元素等的光谱结构),该理论的结果与实验结果有明显 的偏差。此时,要用量子力学的理论来讨论。