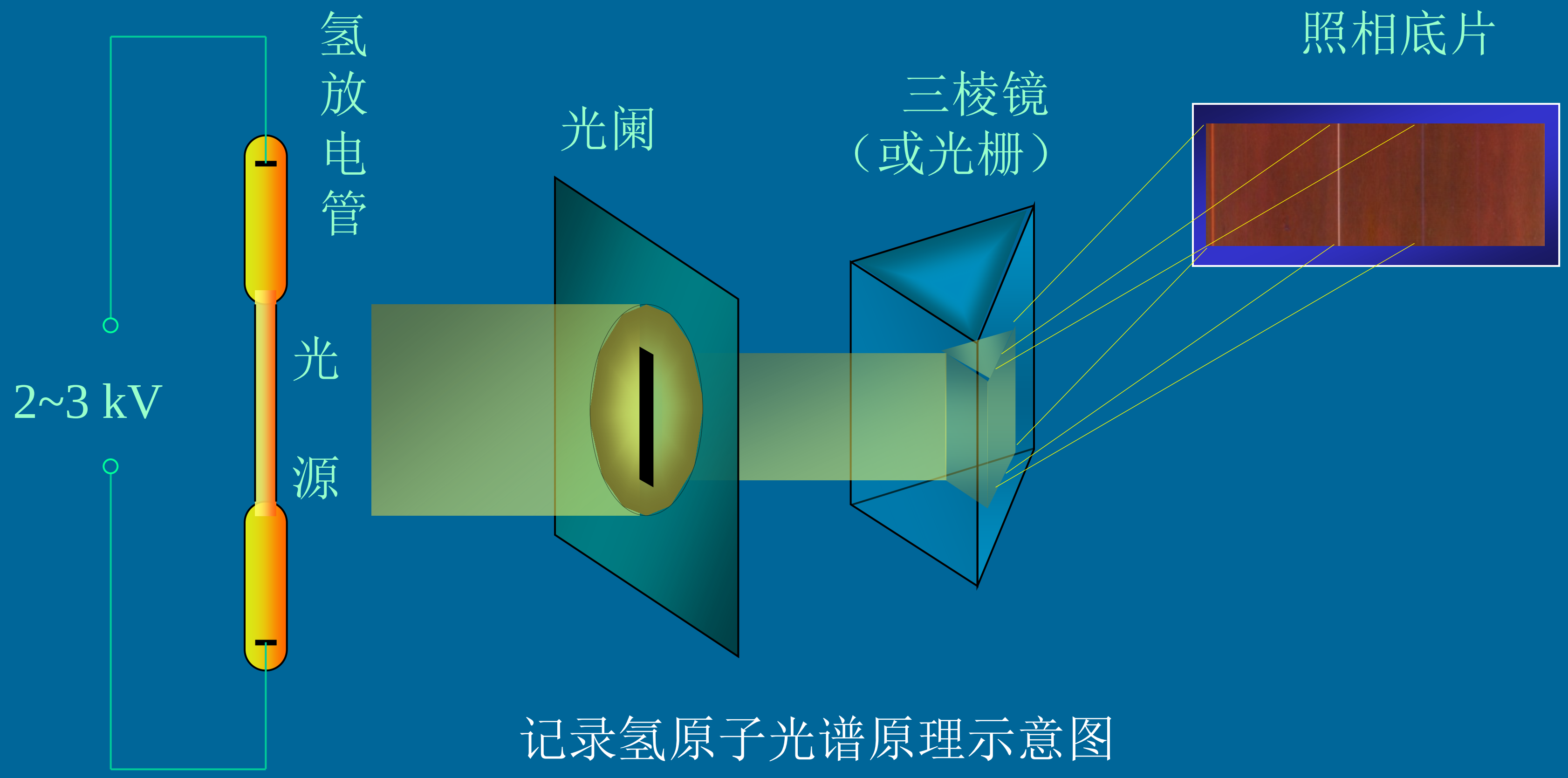
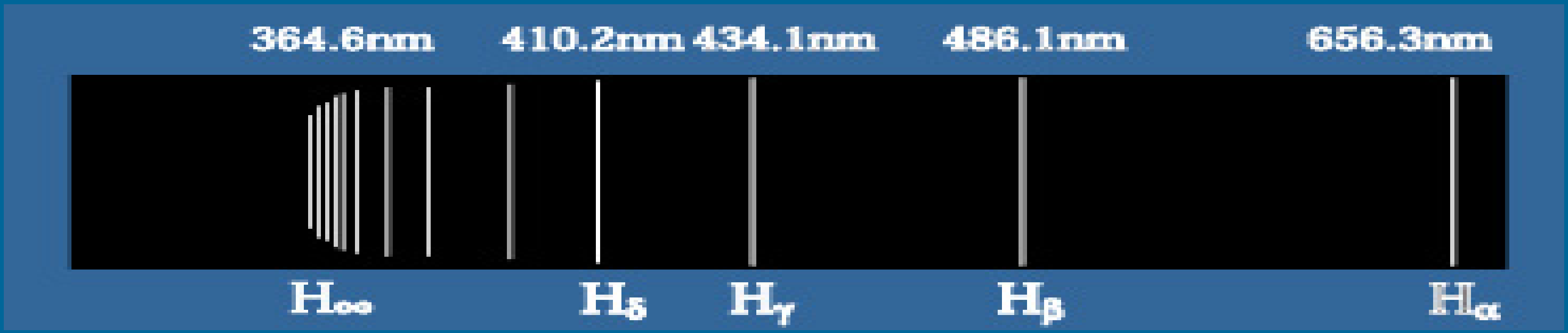
§ 15.4　氢原子光谱 玻尔的氢原子理论

一. 实验规律



记录氢原子光谱原理示意图



氢原子的巴耳末线系照片

(1) 分立线状光谱

(2) 谱线的波数可表示为两个光谱项的差值——里兹并合原理

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

——里德伯公式

氢光谱的里德伯常量 $R_H=1.096\ 776\ 1\times10^7\,\mathrm{m}^{-1}$

(3) 谱线系：**k**为给定值，而**n** 为大于**k** 的不同数值时各谱线合称为一个谱线系，每个谱线系对应有一个线系极限（$n\to\infty$）

$k=1$ ($n=2, 3, 4, \ldots$) 谱线系——赖曼系（1914年）

$k=2$ ($n=3, 4, 5, \ldots$) 谱线系 ——巴耳末系（1880年）

二. 玻尔氢原子理论

1911年英国物理学家卢瑟福，提出原子模型，他设想在原子中央是一个很小的，很重的带正电荷的原子核，电子绕原子核运动，好象行星绕太阳运转一样。

原子的核型结构与经典理论的矛盾

根据经典电磁理论，绕核运动的电子应发射电磁波，其频率等于电子绕核转动的频率，由于辐射的缘故，原子系统的能量不断减小，所发射的光谱应是连续的，这与原子的线状光谱的实验事实不符。同时，随着能量减小电子轨道半径不断减小，电子将沿螺旋线逐渐接近原子核，最后落在核上，因此按经典理论，卢瑟福的核型结构就不可能是稳定系统。

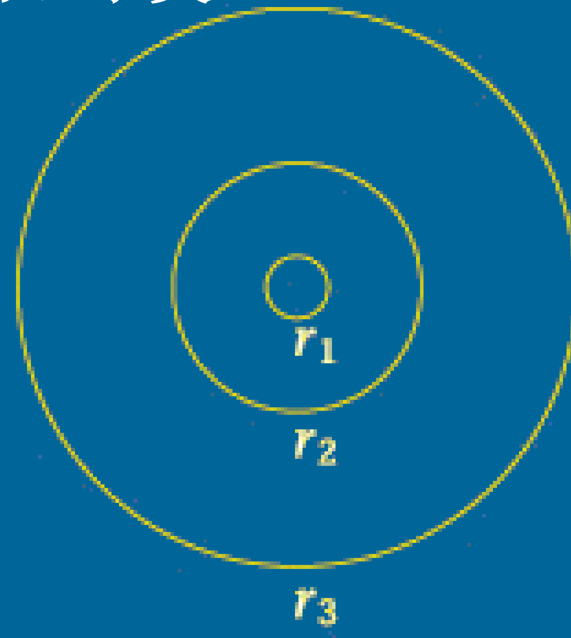
1913年玻尔在卢瑟福的核型结构的基础上，把量子概念应用于原子系统，提出三个基本假设，使氢光谱规律获得很好的解释。1922年玻尔获诺贝尔物理学奖。

1. 定态假设

原子只能处于一系列具有不连续能量的稳定状态。

稳定状态

- 电子作圆周运动
- 不辐射电磁波
- 这些定态的能量不连续

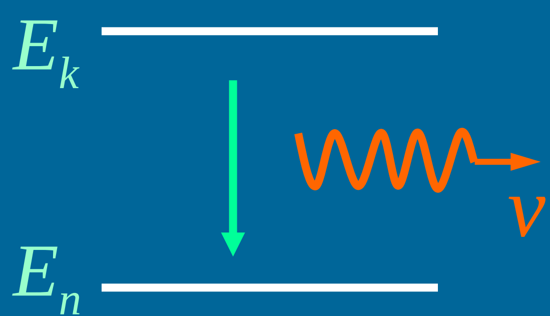


2. 跃迁假设

原子从一个定态跃迁到另一定态，

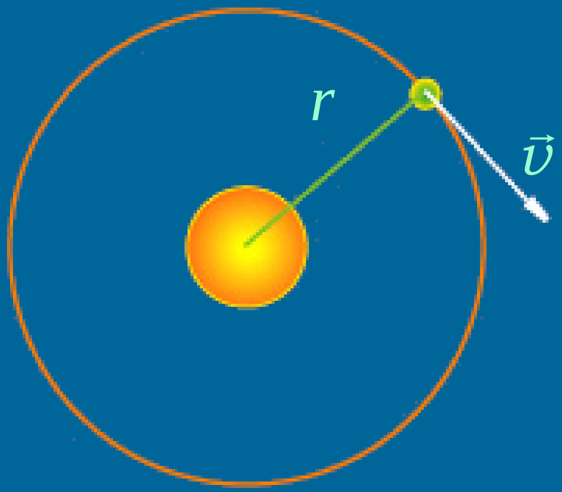
会发射或吸收一个光子，频率

$$\nu = \frac{|E_k - E_n|}{h}$$ ——辐射频率公式



3. 角动量量子化假设

轨道角动量 $L = m\upsilon r = n\dfrac{h}{2\pi} = n\hbar$

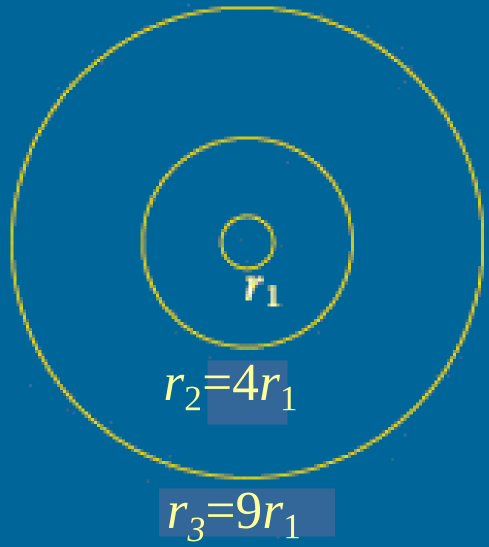


向心力是库仑力 $m\dfrac{\upsilon^2}{r} = \dfrac{1}{4\pi\varepsilon_0}\dfrac{e^2}{r^2}$

由上两式得，第 n 个定态的轨道半径为

$$r_n = n^2\left(\frac{\varepsilon_0 h^2}{\pi m e^2}\right) = n^2 r_1 \quad n = 1,2,3,\cdots$$

玻尔半径 $r_1 = 0.0529\,\mathrm{nm}$



由上可见，电子轨道半径与量子数的平方成正比，电子轨道半径不能连续变化，即轨道半径是量子化的。

基态：$n=1 \quad r=r_1$

受激态：$n = 2,3,4\ldots\ldots$

$$m\frac{\upsilon^2}{r}=\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{r^2}\Rightarrow\frac{1}{2}m\upsilon^2=\frac{1}{8\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{r}$$

氢原子能量

$$E_n=\frac{1}{2}m\upsilon^2-\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{r_n}=-\frac{1}{8\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{r_n}=-\frac{1}{n^2}\left(\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2h^2}\right)=\frac{E_1}{n^2}$$

-13.6 eV

$$n=1\qquad E_1=\frac{-me^4}{8\varepsilon_0{}^2h^2}=-13.6\text{eV}$$ —— 基态能级的能量

可见原子系统的能量是不连续的，即能量量子化，这种量子化的能量值称为**能级**。

n=1，E_1=-13.6 eV　氢原子的最低能级，即基态能级原子最稳定

n=2,3,4……$E_n>E_1$　受基态，随*n*的增大，E_n也增大，能量间隔减小

$n\to\infty$, $E_n\to 0$　能级趋于连续，原子趋于电离，电子脱离核束缚成为自由电子

$E>0$　原子处于电离状态，能量可连续变化

电离能：使原子或分子电离所需的能量称为电离能。

例：计算处于基态的氢原子的电离能

解：使氢原子电离所需要的能量，就是把氢原子中处于基态 **(*n*=1)**的电子移到无穷远处**(*n*→∞)**所需要的能量

由氢原子能级公式：

$$E_{电离} = E_{\infty} - E_1 = 0 - \left(\frac{-me^4}{8\varepsilon^2 h^2} \right)$$

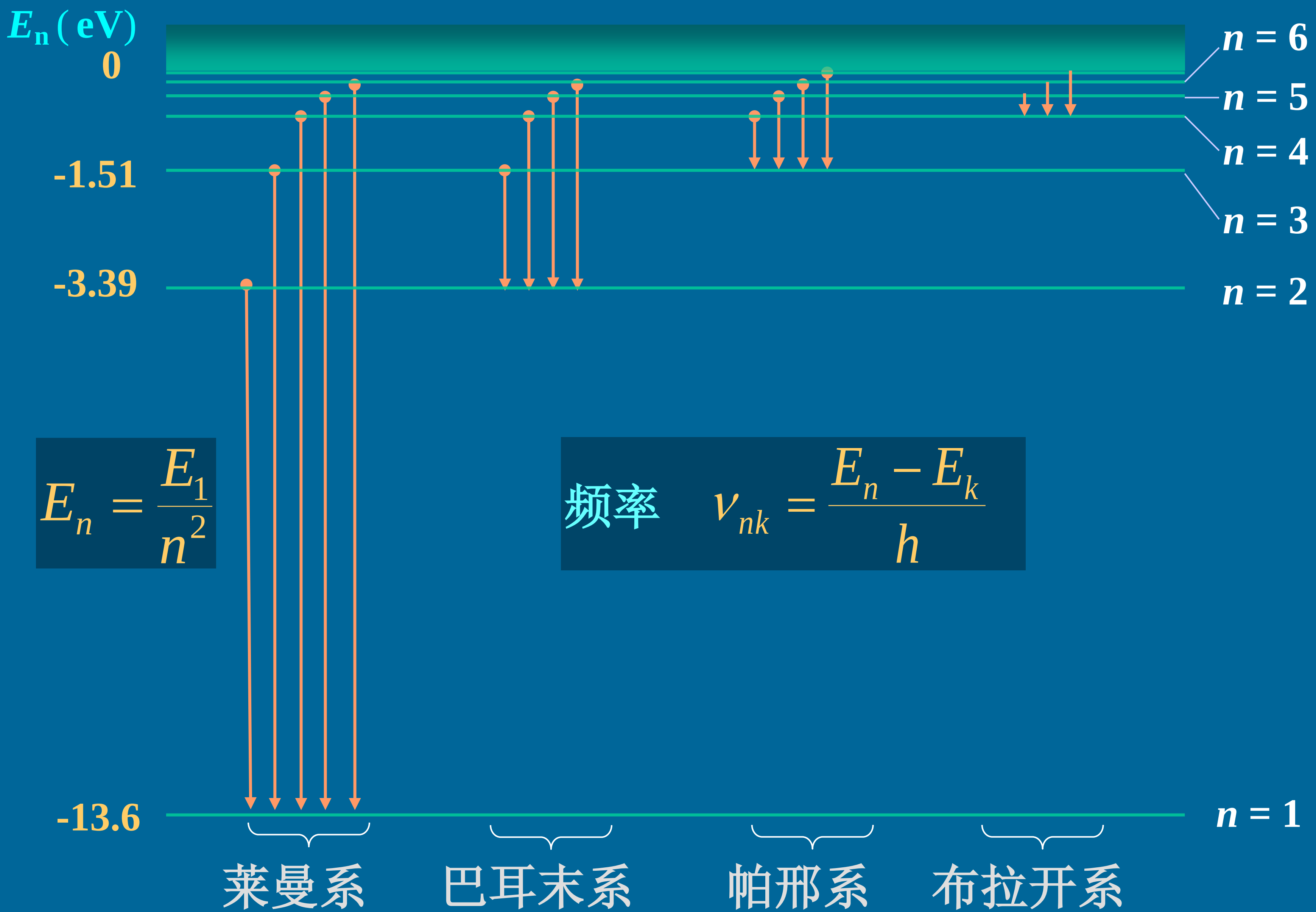
$$= 2.17 \times 10^{-18} J = \frac{2.17 \times 10^{-18}}{1.6 \times 10^{-19}} = 13.6\text{eV}$$

三. 氢原子光谱的解释

1 原子光谱的解释

大量原子同时进行各种各样的跃迁，从而得到整个光谱。当原子由不同的激发态(初状态)跃迁到同一能量较低的状态(末状态)时，原子所辐射的各种单色光属于同一谱系。

氢原子能级图



$$E_n = \frac{E_1}{n^2}$$

频率 $$\nu_{nk} = \frac{E_n - E_k}{h}$$

2 里德伯公式的推导

波数(波长的倒数)

$$E_1=\frac{-me^4}{8\varepsilon_0{}^2h^2}$$

$$\tilde{\nu}_{nk}=\frac{1}{\lambda_{nk}}=\frac{\nu_{nk}}{c}$$

$$=\frac{1}{hc}(E_n-E_k)=\frac{E_1}{hc}(\frac{1}{n^2}-\frac{1}{k^2})$$

$$=\frac{me^4}{8\varepsilon_0{}^2h^3c}(\frac{1}{k^2}-\frac{1}{n^2})=R_{H理论}(\frac{1}{k^2}-\frac{1}{n^2})$$

其中计算得到 $R_{H理论}=1.097\,3731\times10^7\ \mathrm{m}^{-1}$

当时实验测得 $R_{H实验}=1.096\,7758\times10^7\ \mathrm{m}^{-1}$

这个值与实验值符合得很好。

说　明

玻尔理论的优点：

- 玻尔的氢原子理论成功的把氢原子结构和光谱线结构联系起来, 第一次使光谱实验得到了理论上的说明。
- 玻一些基本概念：定态、能级、能级跃迁决定辐射频率，在现代的量子力学理论中也仍是基本概念。
- 第一次指出经典理论不能完全适用于原子内部运动过程

玻尔理论的缺陷

- 只能计算单电子原子系统，如氢原子、类氢离子光谱线，对其它稍微复杂原子就无能为力，如氦、碱金属元素。
- 没有涉及谱线强度、宽度及偏振性。
- 不能解释精细结构及塞曼效应

精细结构：每一条谱线实际上由相靠很近的若干条谱线所组成

塞曼效应：光源处在磁场中时谱线会发生分裂的现象

原因:以经典理论为基础，但又生硬地加上与经典理论不相容的若干重要假设，如定态不辐射和量子化条件等，不是一个完善的理论。

例 根据玻尔理论

(1) 计算氢原子中电子在量子数为n的轨道上作圆周运动的频率；

(2) 计算当该电子跃迁到(n-1)的轨道上时所发出的光子的频率；

(3) 证明当n很大时，上述(1)和(2)结果近似相等。

解 (1)

$$\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2} = m\frac{\upsilon^2}{r} \qquad (1)$$

$$m\upsilon r = n \cdot \frac{h}{2\pi} \qquad (2)$$

$$\omega_n = \frac{\upsilon}{r} \qquad (3)$$

(1) (2) (3)联立解出：$\omega_n = \frac{\pi\, me^4}{2\varepsilon_0{}^2 h^3} \cdot \frac{1}{n^3}$

$$\nu_n = \frac{\omega_n}{2\pi} = \frac{me^4}{4\varepsilon_0{}^2 h^3} \cdot \frac{1}{n^3}$$

(2) 电子从n态跃迁到$(n-1)$态所发出光子的频率为

$$\nu_{n,n-1}=\frac{c}{\lambda_{n,n-1}}=cR\left[\frac{1}{(n-1)^2}-\frac{1}{n^2}\right]=cR\frac{2n-1}{n^2(n-1)^2}=\frac{me^4}{8\varepsilon_0{}^2h^3}\cdot\frac{2n-1}{n^2(n-1)^2}$$

(3) 当n很大时，上式变为：

$$(n>>1)\quad\Rightarrow\nu_{n,n-1}\approx\frac{me^4}{4\varepsilon_0{}^2h^2}\cdot\frac{1}{n^3}=\nu_n$$

n很大时，上述两值相等，表明量子数很大的情况下，量子理论的结果与经典理论的结果一致。

例 当一个质子俘获一个动能E_k=13.6 eV的自由电子组成一个基态氢原子时，所发出的单色光频率是多少?(基态氢原子的能量为-13.6 eV，普朗克恒量$h=6.63\times10^{-34}$J.s)

解 从+13.6eV到-13.6eV共释放能量13.6×2(eV)

$$\therefore h\nu=2\times13.6\text{ eV}$$

$$\therefore\nu=\frac{2\times13.6\times1.6\times10^{-19}}{h}=6.56\times10^{15}\text{ Hz}$$

例 气体放电管中，用能量为12.5eV的电子通过碰撞使氢原子激发。

求 受激发的原子向低能级跃迁时，发射光谱线的波长？

解 设氢原子全部吸收电子的能量后，最高能激发到第n个能级。

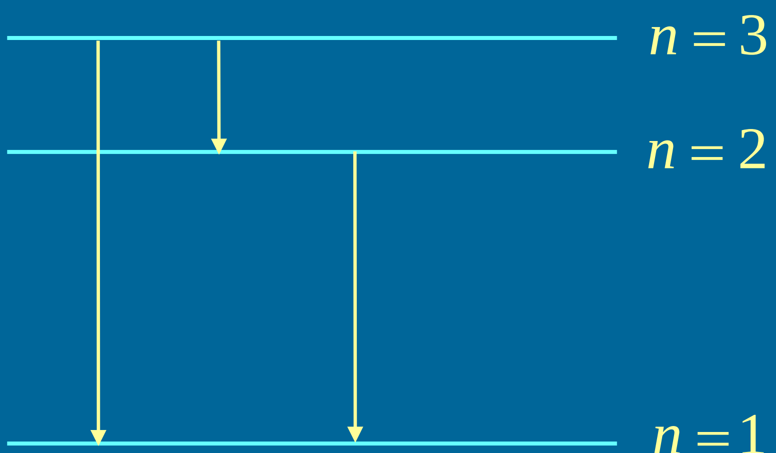
$$E_n = -\frac{13.6}{n^2} \quad \text{eV}$$

$$\Rightarrow E_n - E_1 = 13.6 - \frac{13.6}{n^2} = 12.5$$

$$\Rightarrow n = 3.5$$

n只能取整数，即n=3

氢原子最高能激发到n=3级

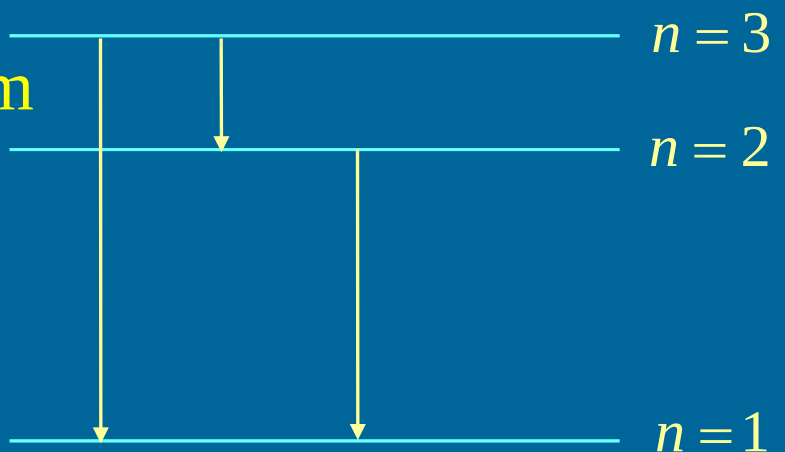


$$n:3\rightarrow 1 \qquad \tilde{\nu}_{31} = R_H\left(\frac{1}{1^2}-\frac{1}{3^2}\right) = \frac{8}{9}R_H$$

$$\lambda_{31} = \frac{1}{\tilde{\nu}_{31}} = \frac{9}{8R_H} = \frac{9}{8\times 1.096776\times 10^7}\ \mathrm{m} = 102.6\mathrm{nm}$$

$$n:3\rightarrow 2 \qquad \tilde{\nu}_{32} = R_H\left(\frac{1}{2^2}-\frac{1}{3^2}\right) = \frac{5}{36}R_H$$

$$\lambda_{32} = \frac{1}{\tilde{\nu}_{32}} = \frac{36}{5R_H} = 656.5\mathrm{nm}$$



$$n:2\rightarrow 1 \qquad \tilde{\nu}_{21} = R_H\left(\frac{1}{1^2}-\frac{1}{2^2}\right) = \frac{3}{4}R_H$$

$$\lambda_{21} = \frac{1}{\tilde{\nu}_{21}} = \frac{4}{3R_H} = 121.6\mathrm{nm}$$

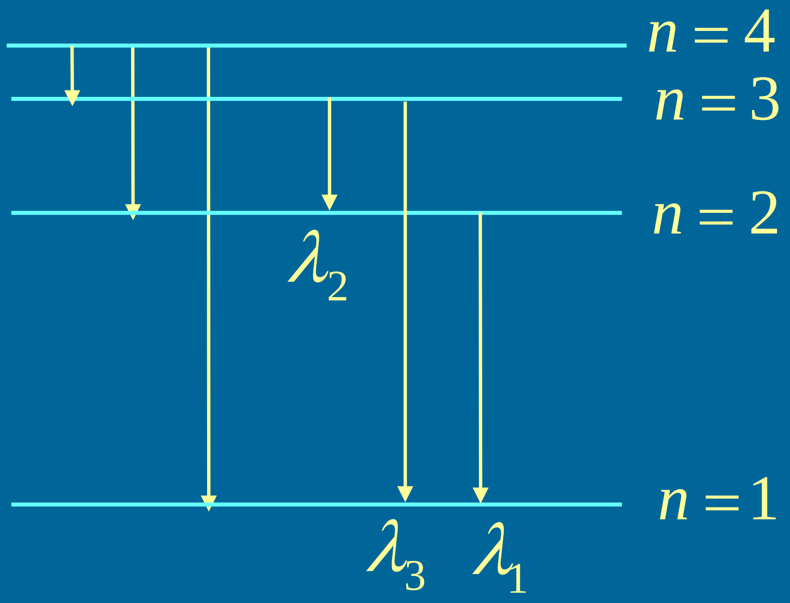
➢ 如图：$\lambda_1\ \lambda_2\ \lambda_3$ 的关系是：<u>　　(C)　　</u>

(A) $\lambda_1+\lambda_2=\lambda_3$

(B) $2\lambda_1+2\lambda_2=\lambda_3$

(C) $\dfrac{1}{\lambda_1}+\dfrac{1}{\lambda_2}=\dfrac{1}{\lambda_3}$

(D) $\dfrac{1}{2\lambda_1}+\dfrac{1}{2\lambda_2}=\dfrac{1}{\lambda_3}$



$$\frac{hc}{\lambda_1}=E_2-E_1 \qquad \frac{hc}{\lambda_2}=E_3-E_2 \qquad \frac{hc}{\lambda_3}=E_3-E_1$$

例 氢原子某谱线系的极限波长为 $3647\,\mathring{A}$ ，其中一条谱线波长为 $6565\,\mathring{A}$

求 该谱线对应的氢原子初态和末态的能级能量

$$(R = 1.097\times 10^{7}\,\mathrm{m}^{-1})$$

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

$$n \to \infty \Rightarrow \frac{1}{\lambda_\infty} = \frac{R}{k^2} \qquad \Rightarrow k = \sqrt{R\lambda_\infty} = 2$$

$$\frac{1}{\lambda} = R\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right) \qquad \Rightarrow n = \sqrt{\frac{4\lambda R}{\lambda R - 4}} = 3$$

初态 $n = 3$ $\qquad E_3 = E_1/3^2 = -1.51\mathrm{eV}$

末态 $n = 2$ $\qquad E_2 = E_1/2^2 = -3.4\mathrm{eV}$

总结

1. 实验规律

$$\tilde{\nu}=\frac{1}{\lambda}=R_H\left(\frac{1}{k^2}-\frac{1}{n^2}\right)\quad(n>k)$$ ——里德伯公式

2. 三个基本假设

1） 定态假设 $r_n=n^2 r_1\quad n=1,2,3,\cdots\quad E_n=\dfrac{E_1}{n^2}=\dfrac{-13.6}{n^2}$

2） 跃迁假设 $\nu=\dfrac{|E_k-E_n|}{h}$ ——辐射频率公式

3） 角动量量子化假设 $L=m\upsilon r=n\dfrac{h}{2\pi}=n\hbar$

3. 氢原子光谱的解释

- 氢原子巴尔末系最短波长λ_{min}=365nm，则氢原子电离能 $E_{电离}$= ______

$$E_{电离} = E_{\infty} - E_1 = -E_1$$

(要由$\lambda_{min} \Rightarrow E_1$)

$$E_n = \frac{E_1}{n^2} \qquad E_2 = \frac{E_1}{2^2}$$

$$巴尔末系 h\nu_{n2} = \frac{hc}{\lambda_{n2}} = E_n - E_2 = -E_1(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2})$$

$$n \to \infty 时对应 \lambda_{min} \Rightarrow \frac{hc}{\lambda_{min}} = \frac{-E_1}{4}$$

$$-E_1 = \frac{4hc}{\lambda_{min}} = \frac{4 \times 6.63 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8}{365 \times 10^{-9} \times 1.6 \times 10^{-19}} = 13.6\text{eV}$$

$$E_{离} = -E_1 = 13.6\text{eV}$$

例 按照玻尔理论，移去处于基态的He^+中的电子所需能量为多少?

解 He^+ 原子核带电+2e，核外为-e(因为是离子，一个电子已激发掉)

由玻尔理论：
$$\begin{cases} m\dfrac{\upsilon^2}{r} = \dfrac{1}{4\pi\varepsilon_0}\cdot\dfrac{2e\cdot e}{r^2} \\ m\upsilon r = n\hbar \end{cases}$$

$$r_n = n^2\frac{1}{2}\left(\frac{\varepsilon_0 h^2}{\pi m e^2}\right) = \frac{1}{2}n^2 r_{1H}$$

$$E = E_k + E_p = \frac{1}{2}m\upsilon^2 - \frac{2e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_n} = -\frac{1e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_n}$$

$$\therefore E_n = -\frac{1}{n^2}\times 4\left(\frac{me^4}{8\varepsilon_0{}^2 h^2}\right) = \frac{4E_{1H}}{n^2}$$

基态能为：$4\times(-13.6ev) = -54.4\text{eV}$