

§ 3 氢原子光谱

在光的量子理论确立之后，
物理学家们试图将量子化概念
也引入物质结构的研究中。
也正是对物质结构的量子化研究，
才产生了旧量子论，
进而发展为量子物理。
也正基于此，量子物理是
研究物质微观结构的强有力的工具。



一 原子的核式结构

起初，人们一直认为原子是组成物质的最小单位

1895年，伦琴发现X射线

1896年，贝克勒耳发现了天然放射性

1898年，居里夫妇发现放射性元素钋与镭

1897年，汤姆孙从实验上确认了电子的存在

1910年，密立根精确地测定了电子的电荷

电子和放射性的发现揭示出：

原子不再是物质组成的永恒不变的最小单位



1909年，盖革(H. W. Geiger, 1882—1945)和
马斯顿(E. Marsden, 1889—1970)

进行了一系列的 α 粒子束被薄金箔散射的实验。
发现有向后散射的 α 粒子

1911年，
卢瑟福提出了原子有核模型或原子核式结构：

原子中正电部分集中在很小的区域($< 10^{-14} m$)中，
原子质量主要集中在正电部分，形成原子核，
而电子则围绕着它运动。

1913年，
盖革和马斯顿在卢瑟福的指导下作了进一步的实验，
证明了卢瑟福原子模型的正确性。



然而，按照经典电动力学，
如果电子围绕原子核作旋转运动，
则由于作曲线运动的电子都具有加速度，
电子将不断地辐射能量而减速，
其运动轨道的半径会不断缩小，
最后将掉到原子核上去，原子随之坍缩。
但是，现实世界中的大量原子却稳定地存在着。
因此，经典物理学无法解释原子的稳定性问题。

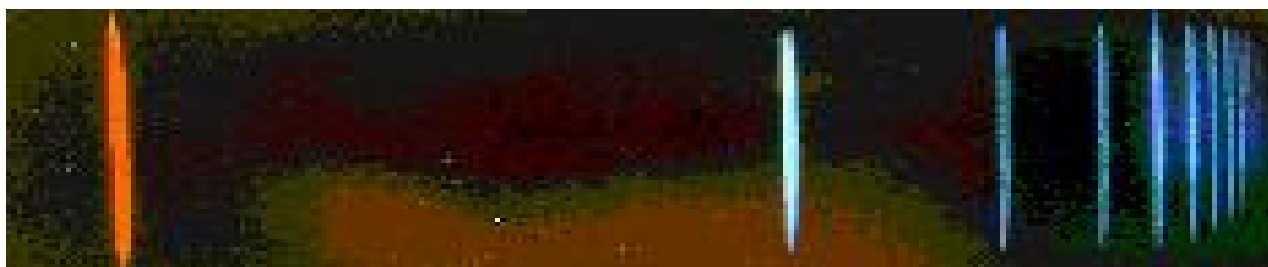


由于原子体积太小，因此不能直接观测其结构。
然而，人们发现，每种原子的辐射都具有
由一定的频率成分构成的特征光谱，
它们是一条条离散的谱线，称为线状谱。
这种光谱只决定于原子自身，
而与温度和压力等外界条件无关，
且不同的原子，辐射不同的光谱，
因此通常称它为原子光谱，
它是研究原子结构的一种重要的手段。



二 氢原子光谱的实验规律

氢原子的可见光光谱：



6562.8Å
红

4861.3Å
蓝

4340.5Å
紫

1853年瑞典人埃格斯特朗 (A.J.Ångström)

测得氢可见光光谱的红线，Å 即由此得来。

到1885年，观测到的氢原子光谱线已有14条☆。

巴耳末 (J.J.Balmer) 分析这些谱线后, 得到

经验公式: 波数 $\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{4}{B} \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right)$, $n = 3, 4, 5, \dots$

$$B = 3645.6 \text{Å} \text{ (经验常数)}$$

1889年, 里德伯 (J.R.Rydberg) 提出普遍方程:

波数 $\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$ — 里德伯方程

$$n = 1, 2, 3, \dots \quad m = n + 1, n + 2, n + 3, \dots$$

$$R = 4 / B \text{ —— 里德伯常数}$$

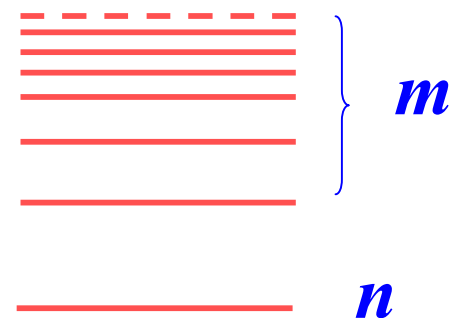
$$R = 1.0973731568549 \times 10^7 \text{m}^{-1} \text{ (现代值)}$$



后来发现在紫外和红外区还有其他谱线系。

氢光谱各谱线系与 n 的关系：

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



赖曼系（紫外区）， $n = 1$; （1914）

巴耳末系（可见光）， $n = 2$; （1885）

帕邢系（红外区）， $n = 3$; （1908）

布喇开系（红外区）， $n = 4$; （1922）

普芳德系（红外区）， $n = 5$; （1924）



三 玻尔氢原子理论



1912年，玻尔来到卢瑟福的实验室

1913年2月，玻尔从好友那里得知了氢原子光谱的经验公式，他立即获得了他理论“七巧板中的最后一块”。

正如他后来常说的：

“我一看到巴耳末公式，整个问题对我来说就全部清楚了。”



Niels Bohr

由里德伯方程 $\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2})$ ，双方乘 hc 得

$h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hcR(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2})$ ，此式右端应为能量差。

1913年，

玻尔以“原子和分子的结构”为题，

接连发表了三篇划时代的论文。

在卢瑟福原子核型结构的基础上，

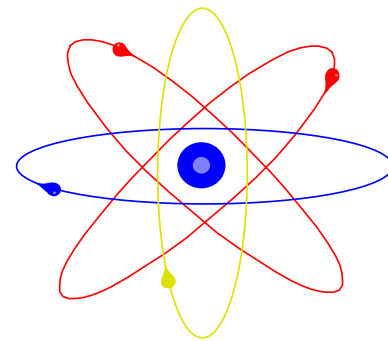
以高度的创造性和敏锐的批判精神，

把量子概念首先应用于氢原子系统，

提出了三个基本假设，

对氢原子光谱的规律性，作出了圆满的解释。

提出了他的量子论，从而开创了旧量子论。



1 玻尔氢原子理论（1913）：（1）

（1）定态假设：

原子系统中，电子只能处在一些不连续的稳定状态，其电子只能在一定的轨道上绕原子核作圆周运动，但不辐射能量。

这时，原子系统处于一定的稳定状态，称为定态。

原子的一个稳定状态，对应于一定的原子能量 E_i ，

这些能量值之间是不连续的

$$E_1, E_2, \cdots E_n, \cdots$$

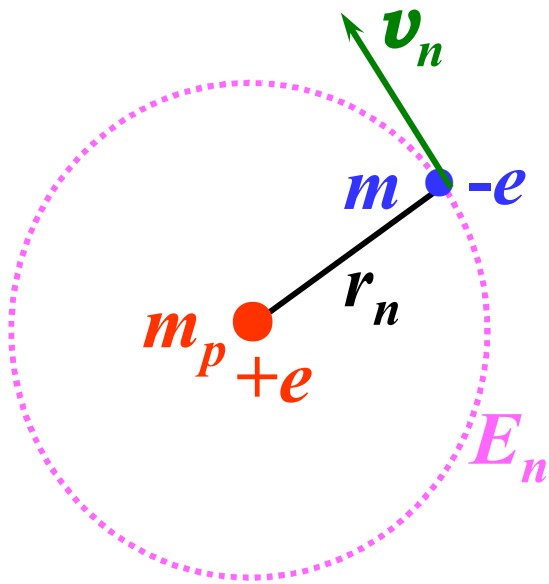
— 经典轨道+定态假设



1 玻尔氢原子理论 (1913) (2)

(2) 轨道量子化假设:

原子系统中的电子绕原子核圆周运动的角动量必须是 $\hbar = h/2\pi$ 的整数倍



$$L_n = m v_n r_n = n \hbar$$
$$n = 1, 2, 3, \dots$$



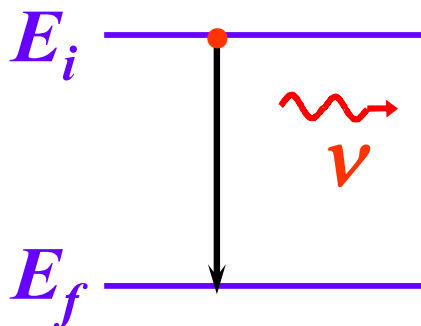
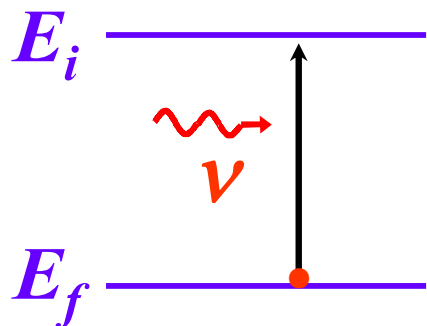
1 玻尔氢原子理论（1913）：（3）

（3）频率条件：（量子跃迁假设）

原子能量的任何变化，包括发射或吸收电磁辐射，都只能在两个定态之间以跃迁方式进行。

原子系统中在某一轨道上运动的电子，由于某种原因从一个轨道跃迁到另一个轨道上时，原子就从一个稳定状态跃迁到另一个稳定状态。同时，原子吸收或辐射一个能量为 $h\nu$ 的光子。

原子在两个定态（分别属于能级 E_i 和 E_f ）之间跃迁时，发射的电磁辐射的频率



$$\nu = \frac{E_i - E_f}{h}$$



2 玻尔氢原子量子化理论 (1)



(1) 氢原子中电子的轨道半径

核外电子绕核作圆周运动时的
向心力是由电子与原子核之间的
库仑力提供的

$$m \frac{V_n^2}{r_n} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_n^2}$$

再按玻尔轨道量子化 $L_n = m V_n r_n = n\hbar$

解得轨道半径:

$$r_n = n^2 \frac{\epsilon_0 \hbar^2}{\pi m e^2} = n^2 r_1$$

电子的轨道半径是量子化的

$$r_1 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m e^2} \\ = 5.29 \times 10^{-11} \text{ m}$$

— 玻尔半径

2 玻尔氢原子量子化理论 (2)



(2) 氢原子能量量子化

氢原子系统的总能量是带正电的原子核
与轨道电子组成的系统的
静电能和电子运动的动能的代数和。

以无限远为电子的静电能的零点，则静电能为

$$E_P = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_n}$$

$$m \frac{V_n^2}{r_n} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_n^2}$$

电子的动能为

$$E_K = \frac{1}{2} m V_n^2 = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r_n}$$

氢原子系统的总能量

$$E_n = E_K + E_P = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r_n}$$
$$= -\frac{1}{n^2} \left(\frac{me^4}{\epsilon_0^2 h^2} \right) = \frac{1}{n^2} E_1$$

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

$$r_n = n^2 \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m e^2}$$
$$= n^2 r_1$$

氢原子系统的能量是不连续的，即量子化的。
这种量子化的能量值，称为能级。



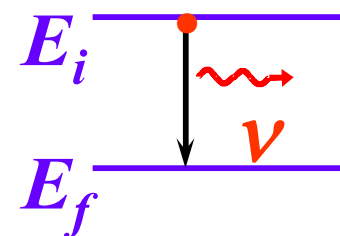
$$E_1 = -\frac{me^4}{\epsilon_0^2 h^2} = -13.6eV$$

— 基态能量
基态能级

2 玻尔氢原子量子化理论 (3) (3) 氢原子光谱

电子从 E_i 跃迁到 E_f ($E_i > E_f$) 时发射光子，
频率：

能量守恒 $\nu = \frac{1}{h}(E_i - E_f)$



里德伯公式: $\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{me^4/hc}{\varepsilon_0^2 h^2} \left(\frac{1}{f^2} - \frac{1}{i^2} \right)$

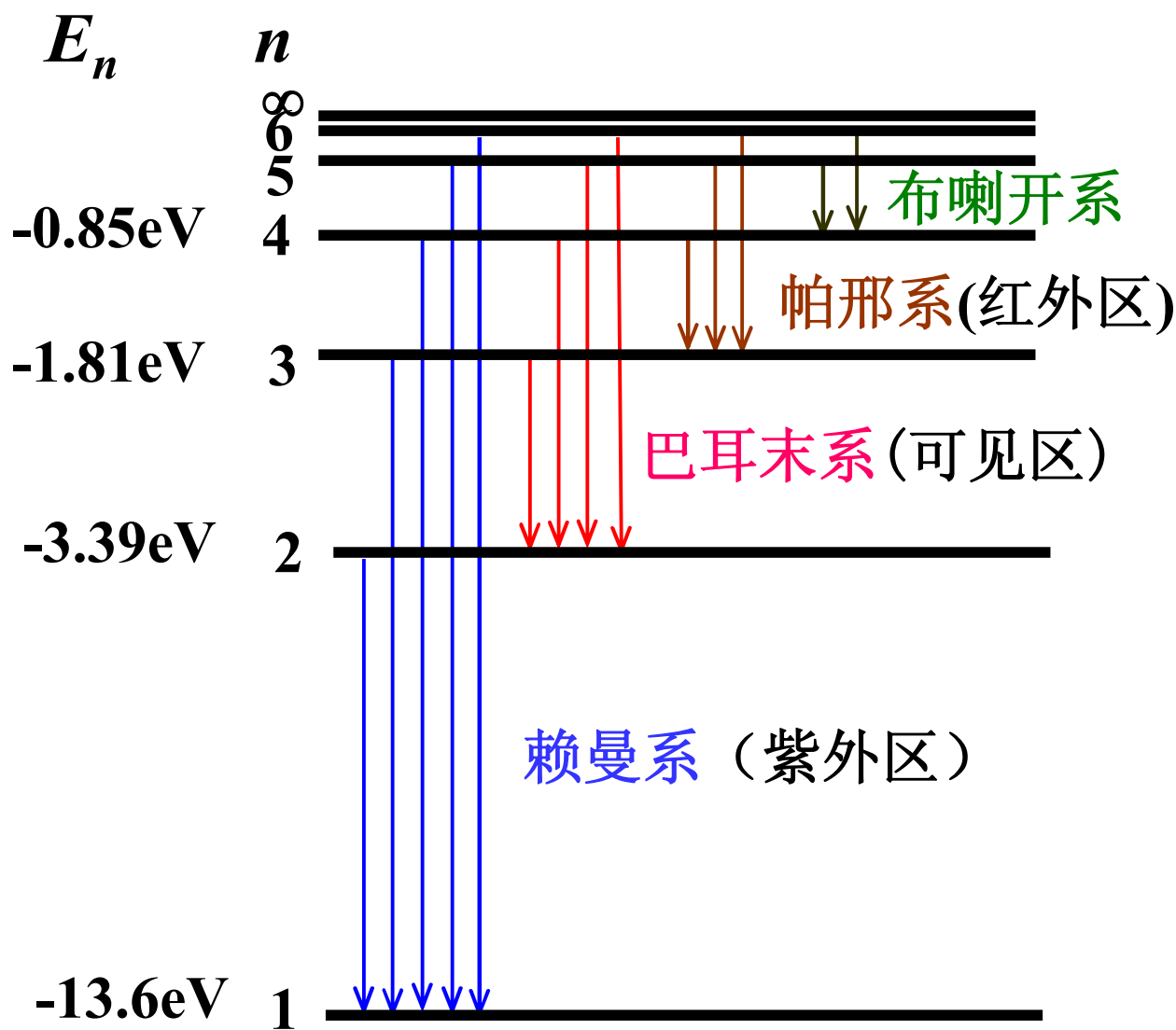
里德伯常数

$$R = \frac{me^4/hc}{8\varepsilon_0^2 h^2} = 1.09733 \times 10^{-7} m^{-1}$$

与实验值一致。



氢原子能级和能级跃迁图：



$$E_n = \frac{1}{n^2} E_1$$
$$= \frac{-13.6}{n^2} \text{eV}$$

由能级算出的光谱线频率和实验结果完全一致

原子能级分立



应该注意：

一个氢原子在瞬间只能从某一激发态
跃迁到另一低能态，并辐射某特定频率的光子。
但大量的氢原子则可能各自处于不同的激发态，
跃迁到另一个低能态，
并分别辐射不同频率的光子。
所以，在氢原子光谱中，
能够同时观察到不同波长的谱线。



在玻尔的量子论发表的第二年，
夫兰克和赫兹在电子与汞原子碰撞的实验中，
利用它们之间的非弹性碰撞，
使汞原子从低能级激发到高能级，
从而在实验上直接证实了原子具有离散能级的概念。



夫兰克(J. Franck, 1882—1964)

**1925年
诺贝尔
物理学奖**



赫兹(G. Hertz, 1887—1957)

玻尔理论发展的基础：

普朗克、爱因斯坦量子化

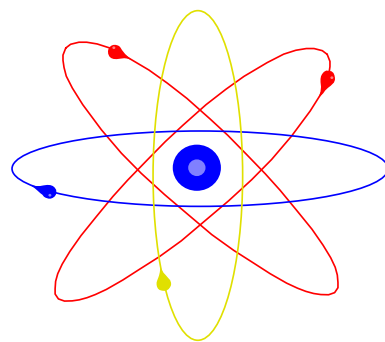
卢瑟福的原子的核式模型

光谱实验给出的光谱公式



玻尔理论

(假设、直觉)



玻尔理论很好地解释了氢原子光谱的波长。

但是，不能说明氢原子光谱线的强度和复杂原子的光谱结构（即使是类H离子和He）。



对玻尔理论的评价：

1. 提出了原子能量量子化。这是创造性地把量子概念用到了原子结构模型。
2. 定态假设和角动量量子化条件都是对的，但是是硬加上去的。
3. 频率条件完全正确，一直沿用至今。
4. 是半经典理论，仍保留了“轨道”概念。

一场物理学革命的风暴正在酝酿



玻尔理论在人们认识原子结构的进程中有很大的贡献——1922年玻尔获诺贝尔物理奖。



玻尔正在讲解
他的互补原理



玻尔（左）和
海森伯（中）及
泡利（右）在一起



例19—4 根据玻尔氢原子理论，巴尔末系中，谱线最小波长与最大波长之比是多少？

解：

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = Rc \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad n = 3, 4, 5, \dots$$

$$n \rightarrow \infty$$

最大频率 $\nu_{\max} = \frac{Rc}{4}$

最小波长 $\lambda_{\min} = \frac{c}{\nu_{\max}} = \frac{4}{R}$

$$n = 3$$

最小频率 $\nu_{\min} = \frac{5Rc}{36}$

最大波长 $\lambda_{\max} = \frac{c}{\nu_{\min}} = \frac{36}{5R}$

$$\lambda_{\min} / \lambda_{\max} = 5/9$$

