第二章 玻尔原子模型

- 1.1 黑体辐射
- 1.2 光电效应
- 1.3 卢瑟福原子模型
- 1.4 原子光谱
- 1.5 波尔原子模型

1.1 黑体辐射

十九世纪末期,物理学各个分支的发展都已日臻完善,并不断取得新的成就。

首先在**牛顿力学**基础上,哈密顿和拉格朗日等人建立起来的分析力学,几乎达到无懈可击的地步,海王星的发现充分表明了牛顿力学是完美无缺的。

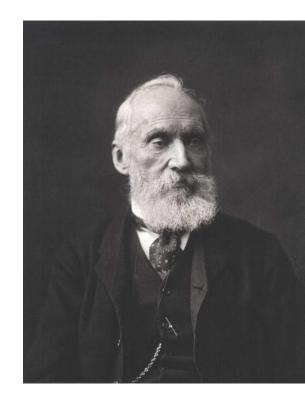
其次,通过克劳修斯、玻耳兹曼和吉布斯等人的巨大努力,建 立了体系完整而又严密的**热力学和统计力学**,并且应用越来越 广泛。

由安培、法拉第和麦克斯韦等人对电磁现象进行的深入而系统的研究,为电动力学奠定了坚实的基础,特别是由麦克斯韦的电磁场方程组预言了电磁波的存在,随即被赫兹的实验所证实。

后来又把惠更斯和菲涅耳所建立的光学也纳入了电动力学的范畴。

开尔文的演讲

- Nineteenth-Century Clouds over the Dynamical Theory of Heat and Light (1900)
- The beauty and clearness of the dynamical theory, which asserts heat and light to be modes of motion, is at present obscured by two clouds.



Lord Kelvin

物理世界上空的乌云

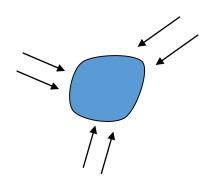




物理世界上空的两朵乌云

6.1 黑体辐射

- 物体的温度与环境温度有差异时,两者 之间将有能量交换,热辐射是能量交换 的一种方式。
- 物体以电磁波的形式向外辐射能量,或吸收辐照到其表面的能量
- 分子(含有带电粒子)的热运动使物体辐射电磁波。这种辐射**与温度有关**,称为**热辐射**。



辐射谱密度、辐射本领:温度为T时,频率 v附近单位频率间隔内的辐射能量,亦称单 色辐出度。

 $E(\nu,T)$

辐射通量:温度为*T*时,频率*v*附近d*v*频率间隔内的辐射能量。

$$d\Phi(\nu, T) = E(\nu, T) d\nu$$

• 吸收本领、吸收比: 照射到物体上的通量

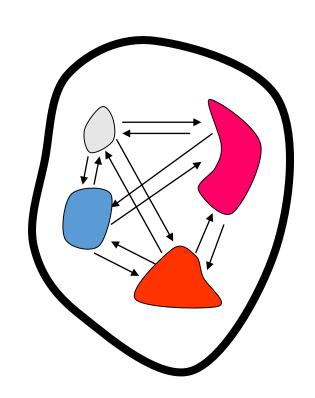
$$\mathrm{d}\Phi(\nu,T)$$

其中被物体吸收的通量 $\mathrm{d}\Phi'(\nu,T)$ //

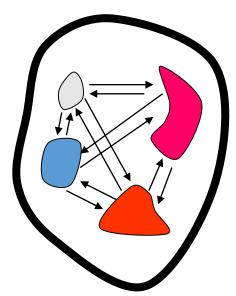
$$A(\nu,T) = \frac{\mathrm{d}\Phi'(\nu,T)}{\mathrm{d}\Phi(\nu,T)}$$
 称为吸收本领或吸收比

物体间的热交换

- 与外界隔绝的几个物体,起初温度 各不相同
- 假设相互间只能以热辐射的形式交换能量
- 每一个物体向外辐射能量,也吸收其它物体辐射到其表面的能量
- 温度低的,辐射小,吸收大;温度高的,辐射大,吸收小

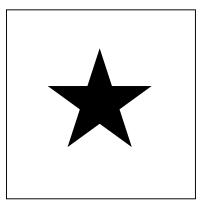


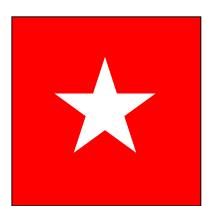
- 经过一个过程后,所有物体的温度相同,达到热平衡
- 热平衡时,每一个物体辐射的能量等于其吸收的能量
- 热平衡状态下, 吸收本领大, 辐射本领也大
- 基尔霍夫热辐射定律: 热平衡状态 下物体的辐射本领与吸收本领成正 比,比值只与*T*, v有关。





 $\frac{E(\nu,T)}{A(\nu,T)} = f(\nu,T)$ 吸收大,辐射也大。





 $f(\nu,T)$ 是普适函数,与物质无关

应当通过实验测量 f(v,T)

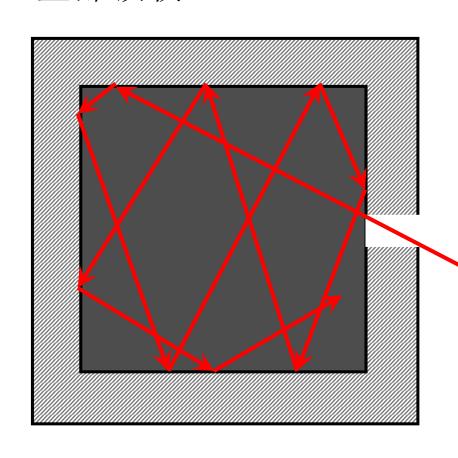
必须同时测量 E(v,T)和A(v,T)

如果让 $A(\nu,T) \equiv 1$ 则 $f(\nu,T) \equiv E(\nu,T)$

 $A(\nu,T) \equiv 1$ 的物体,称为绝对黑体

绝对黑体

• 一个开有小孔的空腔,对射入其中的光几乎可以全部吸收



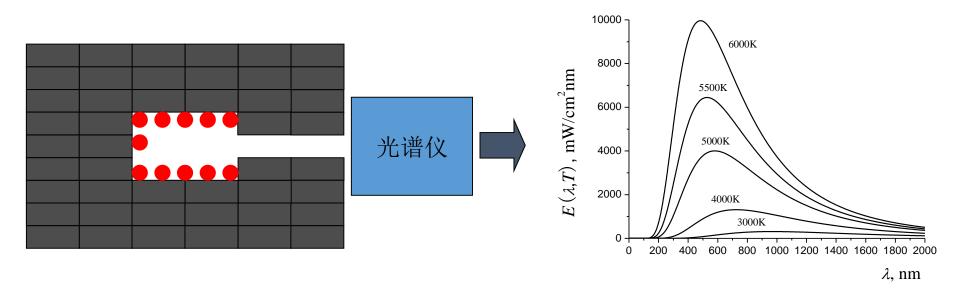
• 等效于绝对黑体

测量空腔开口处的 辐射本领 E(v,T)

• 即可以得到

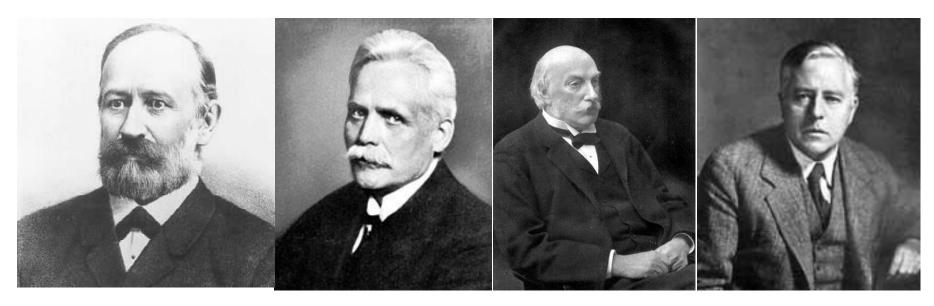
$$f(v,T) = E(v,T)$$

测量黑体辐射的实验装置



黑体辐射的定律

- 1、Stefan-Boltzmann定律(1879年、1884年)
- 2、Wien位移定律(1893年)
- 3、Rayleigh-Jeans定律(1900年,1905年)



Stefan Wien Rayleigh Jeans

1、Stefan-Boltzmann定律

辐射的总能量,即曲线下的面积与**T**⁴成正比

$$\Phi(T) = \int_{0}^{\infty} E(v, T) dv = \sigma T^{4} \int_{0}^{\infty} \frac{1}{1000} dv$$

$$\sigma = 5.67032 \times 10^{-18} \text{ W/m}^{2} \text{K}^{4}$$

8000 - 6000K 6000 - 5500K 4000 - 2000 - 4000K 0 200 400 600 800 1000 1200 1400 1600 1800 2000 λ, nm

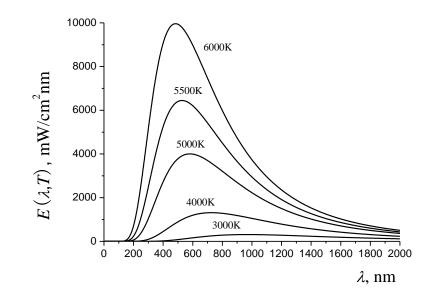
Stefan-Boltzmann常数

2、Wien位移定律

• 曲线的极大值满足

$$T\lambda_m = b$$

$$b = 2.8978 \times 10^{-3} \,\mathrm{mK}$$



$$T = b / \lambda_m$$

用于测量温度

$$r_0(\lambda, T) = \frac{c_1}{\lambda^5} \exp\left(-\frac{c_2}{\lambda T}\right)$$

3、Rayleigh-Jeans定律(1900年, 1905年)

普朗克能量子假说

- 1900年提出, 1918年获Nobel奖
- 空腔中的驻波是一系列的谐振子,只能取一些分立的能量,即 $\varepsilon = 0, \varepsilon_0, 2\varepsilon_0, 3\varepsilon_0, 4\varepsilon_0 \cdots$

$$\varepsilon_0 = h \nu$$
 $h = 6.63 \times 10^{-34} Js$

黑体的辐射本领为

$$E(v,T) = \frac{2\pi}{c^2} v^2 \frac{hv}{e^{\frac{hv}{kT}} - 1} = \frac{2\pi h}{c^2} \frac{v^3}{e^{\frac{hv}{kT}} - 1}$$

$$E(v,T) = \frac{2\pi h}{c^2} \frac{v^3}{\frac{hv}{e^{kT}} - 1}$$

长波段
$$h\nu \ll kT$$
 $\frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}}-1} \approx \frac{1}{1+\frac{h\nu}{kT}-1} = \frac{kT}{h\nu}$



$$E(v,T) = \frac{2\pi}{c^2}v^2kT$$
 与Rayleigh-Jeans定律符合

短波段
$$hv >> kT$$

$$\frac{v}{e^{\frac{hv}{kT}} - 1} \approx v \frac{1}{e^{\frac{hv}{kT}}} = ve^{-\frac{hv}{kT}}$$

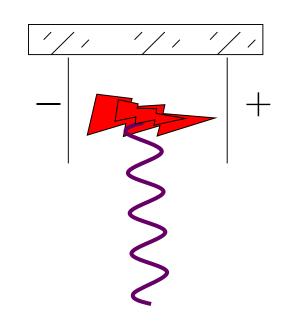
$$E(v,T) = \frac{2\pi}{c^2}hv^2\frac{v}{e^{\frac{hv}{kT}}-1} = \frac{2\pi}{c^2}hv^3e^{-\frac{hv}{kT}}$$
 与实验结果一致

1.2 光电效应

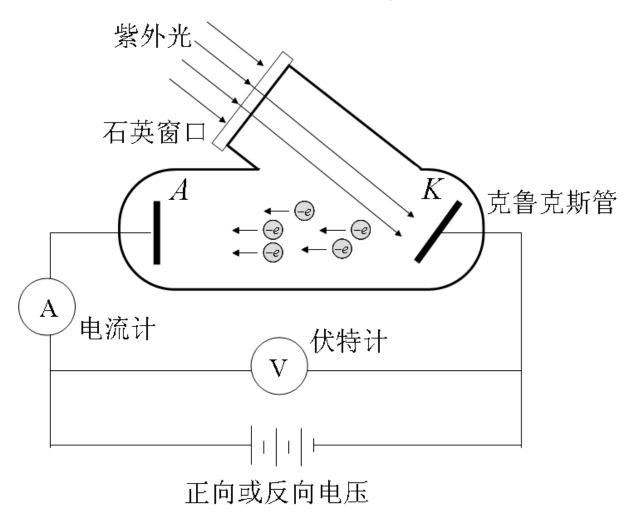
- 在光的照射下,材料的电性质发生变化
- 1839年,Alexandre Edmond Becquerel注意到了在导电液体中的电极,受到光的照射,会产生电流
- 1873年,英国的电力工程师Willoughby Smith(1828~1891)也发现硒在光照下会成为电的导体。
- 现代意义上的光电效应是赫兹在1887年进行电磁波实验过程中发现的。

赫兹对光电效应的观察

- 一对电火花隙放在一个带有玻璃观察窗的暗盒中
- 放电时,两极间火花的长度变短了, 将玻璃板移开之后,电极间的火花又 变长了。用石英代替普通玻璃板后, 火花的长度则没有缩短。
- 赫兹认为,紫外辐射会导致电荷在电火花隙间跳跃,即会导致电荷产生



光电效应的实验研究装置



光电效应的实验规律

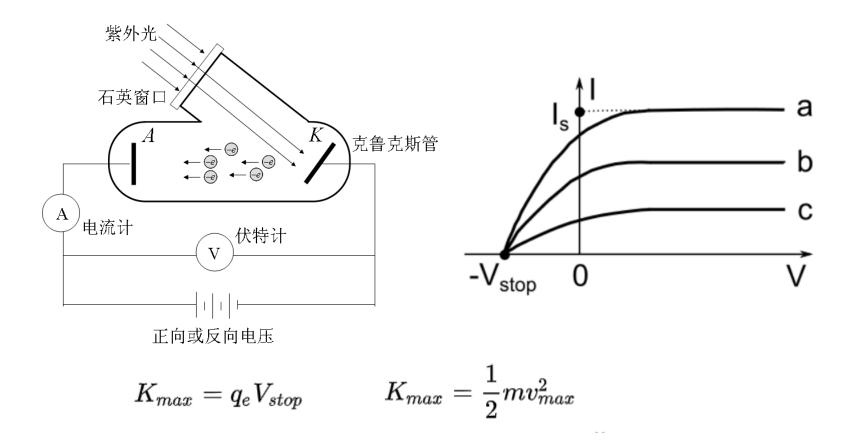
- 存在饱和电流,与光强成正比;
- 存在反向截止电压,跟光强无关;
- 存在截止频率,与材料属性有关;
- 驰豫时间极短,不超过 $10^{-9}s$ 。

爱因斯坦光量子

- 1905年,爱因斯坦用光量子假设进行了解释
- (1) 电磁辐射由以光速c 运动的局限于空间某一小范围的光量子(光子)组成,每一个光量子的能量 ε 与辐射频率 ν 的关系为 $\varepsilon = h\nu$ (其中h 是普朗克常数)。
- (2) 光量子具有"整体性", 一个光子只能整个地被电子吸收或放出。



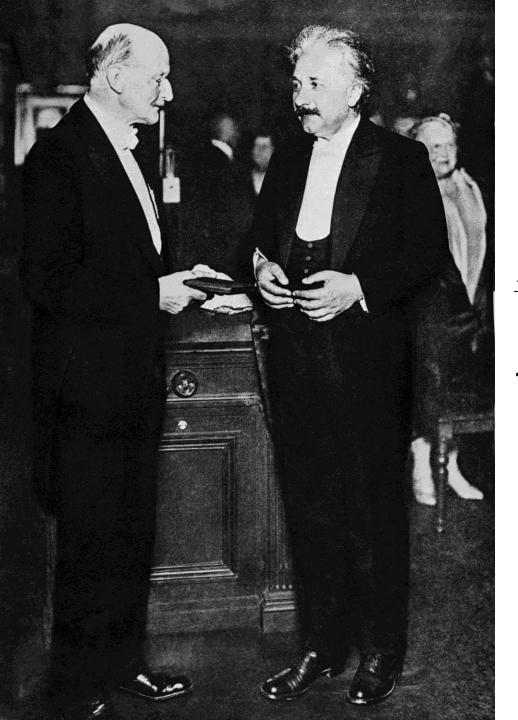
Albert Einstein 1879~1955 **1905**年用光量子假说 解释光电效应



逸出功与极限频率 ν_0 之间的关系为 $W = h\nu_0$

$$K_{max} = h\nu - W = h\left(\nu - \nu_0\right)$$

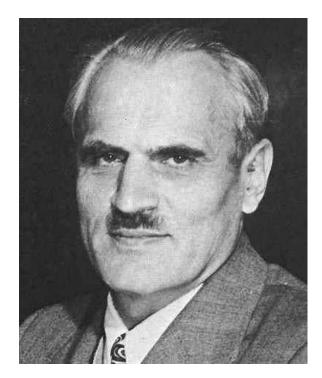
光频率必须大于或等于极限频率,光电效应才能发生。截止电压与光电子的最大动能有关,与辐照度无关。所有发射出来的光电子都被聚集于集电极时,电流会达到饱和值。给定适当光频率与适当电压,调整辐照度,则辐照度越大,电流越大,饱和电流也越大。



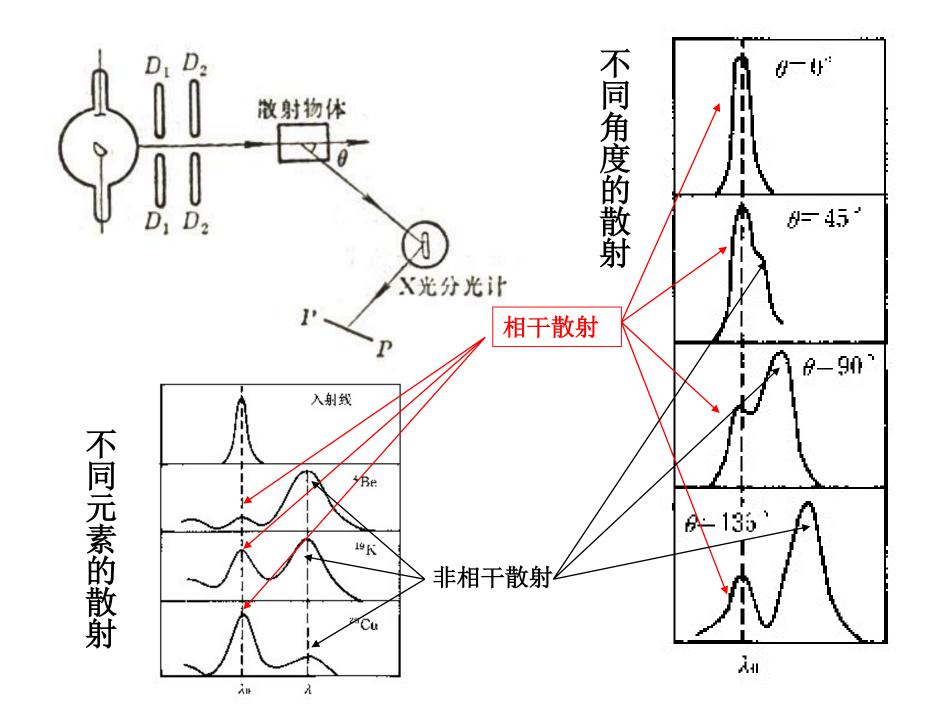
普朗克授予爱因斯坦 "马克斯-普朗克奖章", 1929年6月28日,柏林

康普顿效应

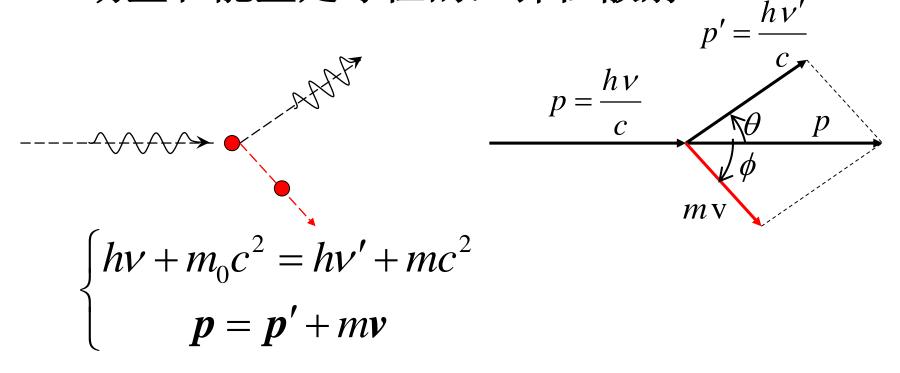
- Compton散射(1921年)
- 散射光中,一部分波长不变,是相干散射;另一部分波长变长,是非相干散射
- 在不同的角度上,非相干散射的波长改变不同
- 在同一角度上,不同的元素非相干散射所占的比例不同
- 上述实验现象称作康普顿效应



Arthur Holly Compton 1892~1962 1921年在实验中证 明了X射线的粒子性



*X射线光子在与电子的碰撞过程中, 动量和能量是守恒的,弹性散射



$$\Delta \lambda = \lambda_C (1 - \cos \theta)$$

$$\lambda_{c} = \frac{h}{m_{0}c} = 0.0242621 \mathring{A}$$
 Compton波长,对应于静止电子的波长

de Broglie的物质波

- de Broglie将Einstein的光量子概念推 广,提出了物质波的概念(1924年)
- 所有的波都具有粒子性
- 所有的粒子都具有波动性
- $\lambda = h/p$
- $p = mv/(1-v^2/c^2)^{1/2}$
- 不能将物质的运动和波的传播分开。

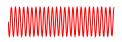


Prince Louis-victor de Broglie 1892-1987

• 宏观粒子的波动性

• 如果波长太小,用现有仪器无法分辨物理量的周期性变化









宏观微粒
$$p = mv = (1 \times 10^{-6} \text{kg})(1 \times 10^{-6} \text{m/s}) = 1 \times 10^{-12} \text{Js/m}$$

 $\lambda = h/p = 6.63 \times 10^{-34} \text{Js/}(1 \times 10^{-12} \text{Js/m}) \approx 10^{-22} \text{m}$

波粒二象性是量子力学的基础

- 波粒二象性是建立在物理实验、特别是光学实验的基础之上的
- 从波粒二象性出发,可以自然得到物质的量子态
- 不确定关系、态叠加原理、 Schrödinger方程,
- 光学是经典物理学向近代物理学(Modern Physics,包括量子论和相对论)过渡和发展的组带和桥梁

- 18. 热核爆炸中火球的温度可达10⁷K,
 - (1) 求辐射最强的波长;
 - (2) 这种波长的光子能量是多少?

1.3卢瑟福原子模型

固态,液态,气态,等离子态

 \bigcap

分子, 离子, 原子集团

 \bigcap

原子 原子是物质结构的一个层次



电子,原子核(质子、中子)



基本粒子

一、古代关于物质结构的观点

- 1、不可无限分割,存在最小的结构单元
- "端,体之无序最前者也。"——《墨子》。
- 序: 次序、大小; 最前: 最初始的。
- 端是物质的最小结构单元。
- "其小无内,谓之小一"——惠子。
- ατομα,希腊文"不可分割的"——德谟克利特。
- atom,旧译"莫破",即原子。

- 2、可以无限分割,物质是连续的
- "一尺之棰, 日取其半, 万世不竭。" ——公孙龙
- 物质是连续的,可以无限地分割——亚里士多德
- 这一观点从数学上看是正取的;
- 从哲学上看似乎也是正确的;
- 但从物理上看,缺乏实验依据,所以没有物理思想。

二、近代原子观的建立

- 起始于对物质化学性质的研究
- 1806年, Proust (法): 化合物的分子定组成定律。
- 1807年,John Dalton (1766–1844) (英): 倍比定律, 最先提出原子论。
- 1808年,Gay-Lussac(法): 化合体积定律。
- 1811年,Amedeo Avogadro (1776–1856)(意): Avogadro定律。
- 1826年,Brown(英): Brown运动。
- 1833年,Faraday (英): 电解定律。
- 1869年,Менделеев(俄): 元素周期律。
- 从化学上提出了单个原子的存在。

三、原子的质量和体积

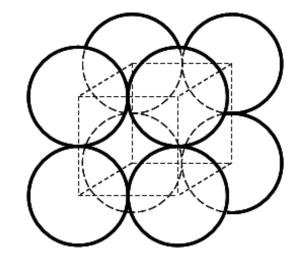
- 1、原子的质量
- 可以由原子量和由Avogadro定律计算
- Avogadro常数Na: 1mol的原子的数量
- •原子量A: 1mol的原子的质量
- 一个原子的质量

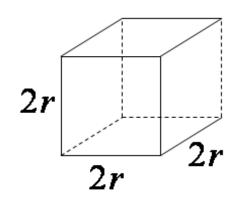
$$M = \frac{A}{N_A}$$

$$N_A = 6.022 \times 10^{23} / \text{mol}$$

- 2、原子的体积
- (1) 可以由密排晶体计算

立方密排

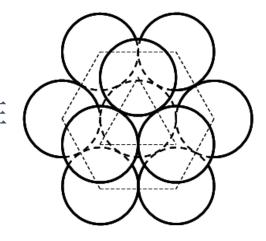




每个原子在固体中所占的体积为 $8r^3$

固体质量密度
$$\rho = \frac{M}{V} = \frac{A/N_A}{8r^3}$$
 原子半径
$$r = \sqrt[3]{\frac{A}{8N_A\rho}}$$

六角密排



$$\frac{\sqrt{6}r}{3}$$
 $2r$
 $2r$

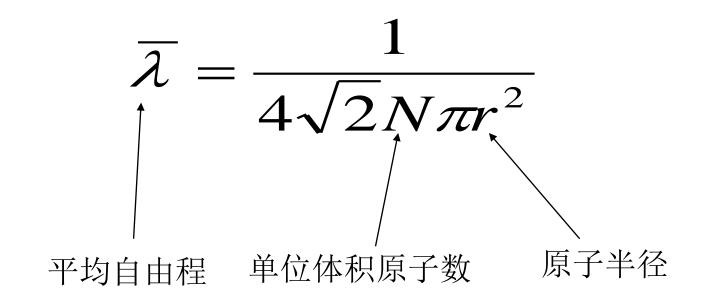
六棱柱的高
$$2\sqrt{(2r)^2 - (\frac{2}{3}\sqrt{3}r)^2} = \frac{4\sqrt{6}}{3}r$$
 底边长 $2r$

每个原子所占的体积
$$6 \times \frac{1}{2} \times 2r \times \sqrt{3}r \times \frac{4\sqrt{6}}{3}r/6 = 4\sqrt{2}r^3$$

质量密度
$$\rho = \frac{M}{V} = \frac{A/N_A}{4\sqrt{2}r^3}$$

$$r \sim \sqrt[3]{\frac{A}{4\sqrt{2}\rho N_A}} \sim 10^{-10} \,\mathrm{m} = 1\,\mathrm{\mathring{A}}$$

• (2) 可以由气体分子运动论算出



• (3) 由von de Waals定律算出

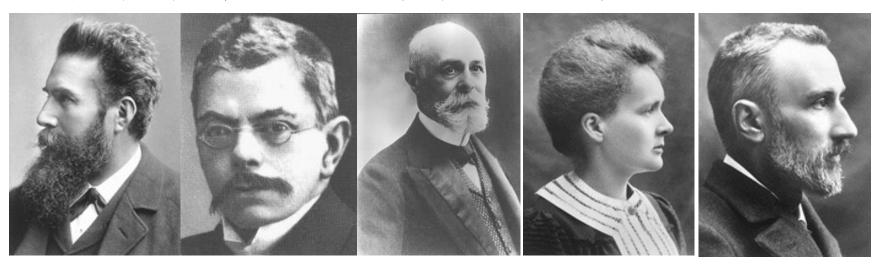
$$(p + \frac{a}{V})(V - b) = RT$$

• 其中
$$b=4V_a$$

$$V_a$$
 原子体积

原子物理时代的序曲

- X射线的发现: 1895年
- Zeeman效应、放射性的发现: 1896年
- 电子的发现: 1897年
- 放射性元素镭、钋的发现: 1898年



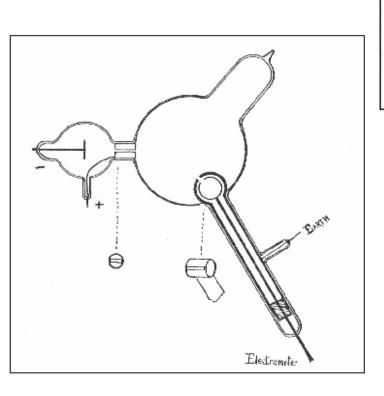
电子的发现

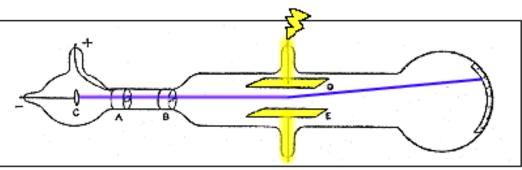
- 1897年,剑桥大学,卡文迪许实验室,J.J.Thomson
- 发现真空放电管中阴极射线在电场、磁场中的偏转
- •测出了阴极射线的荷质比: e/me
- 注意到 (e/me) >1000 (ен/mн)
- 阴极射线不是离子束,而是电子束。

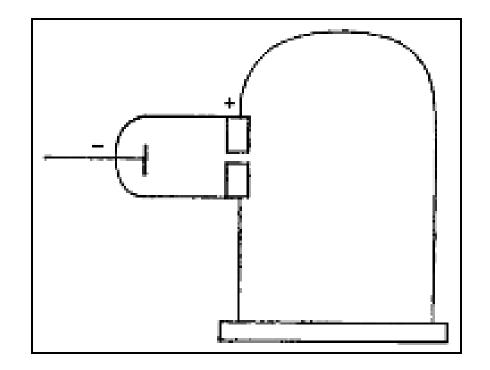


Sir Joseph Thomon 1856-1940 1897年发现电子

Thomson的实验装置







• 1910年,Millikan油滴实验测出 单个电子的电荷

$$e = 4.803242(14) \times 10^{-10}$$
esu
= 1.6021892(46)×10⁻¹⁹c

• 由此, 计算出电子的质量

$$m_{\rm p} / m_{\rm e} = 1836.15152(70)$$

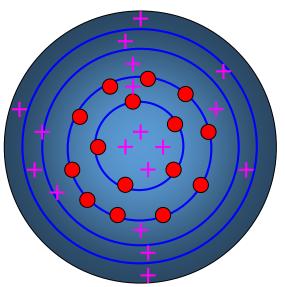
 $m_{\rm p} = 1.6726231(10) \times 10^{-24} \,\mathrm{g}$
 $m_{\rm e} = 9.109534(47) \times 10^{-28} \,\mathrm{g}$



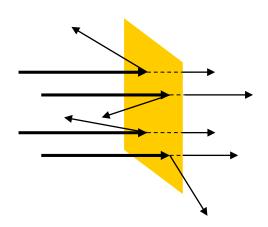
Robert Andrews Millikan 1868~1953 1910年测量了单个电子的电荷 1916年发表了光电效应实验结果

Thomson的原子模型

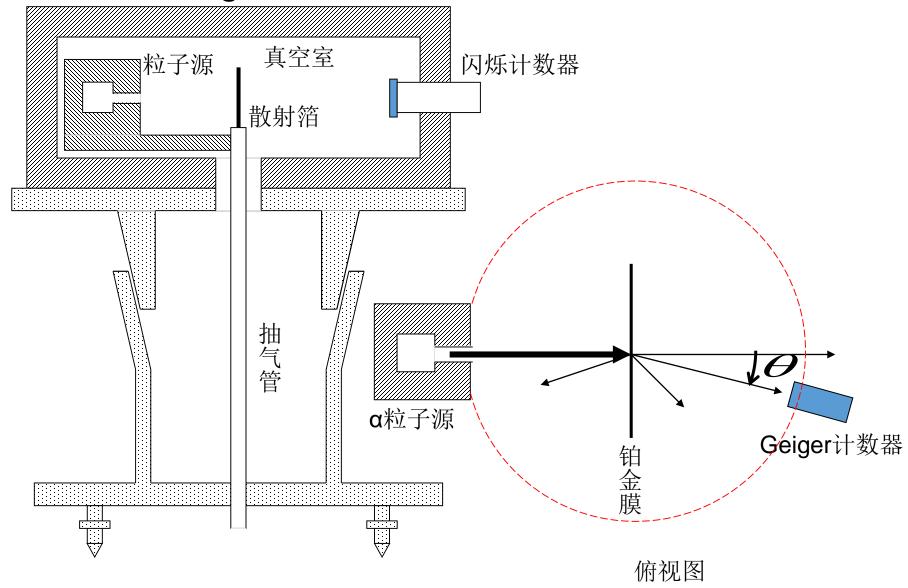
- 葡萄干布丁模型,或西瓜模型
- 原子为一胶状球体
- 正电荷均匀分布其中
- 电子分布于其中一系列环上,第一环5个,第二环10个,.....



- ·但在1903年,Lenard发现电子很容易穿透原子
- 1909年,Rutherford、Geiger和Marsden发现,用α 粒子轰击原子时,有1/8000的几率被反射,即散射角大于90度。
- "原子好像是空的"
- Thomson模型受到挑战



Geiger-Marsden实验装置



• 简单的估算证明,Thomson模型不成立

$$\boldsymbol{\Theta}^{R \sim 1 \text{ A}} = 3 \times 10^{-5} \frac{Z}{E_{\alpha}}$$

对Au,Z=79,取 $E_{\alpha}=5$ MeV

$$\theta < 10^{-3}$$

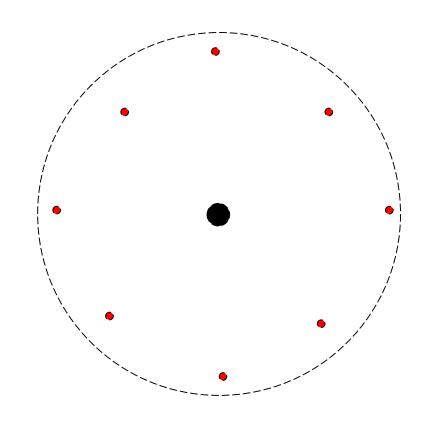
若要产生大角度散射,必须经过多次碰撞,但其几率极小。

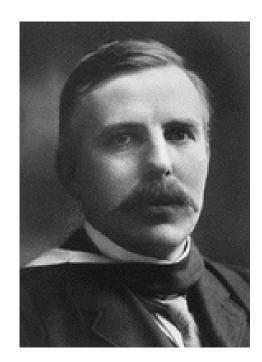
理论上,
$$\theta = \frac{\pi}{2}$$
的几率为 10^{-3500} 而实验上却不小于 $1/8000$

Thomson模型是不正确的!

Rutherford模型

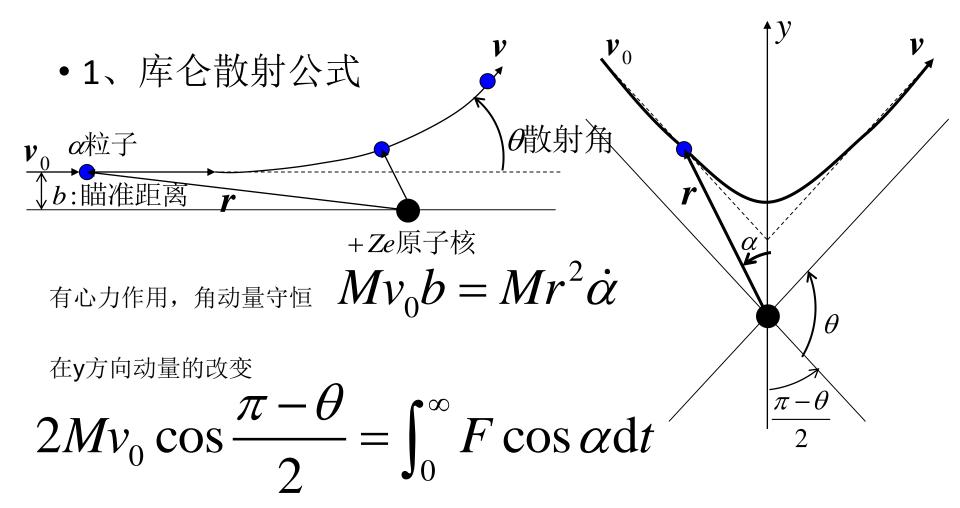
•原子为核式结构,正电荷集中于原子中心,仅仅占原子半径的1/10000,电子分布于核外。





Ernest Rutherford 1871~1937 1911年建立原子的核式模型

Rutherford散射公式**



上两式两端相乘,注意到角动量是守恒量

$$2Mv_0^2b\sin\frac{\theta}{2} = \int_0^\infty Fr^2\cos\alpha\dot{\alpha}dt$$

$$= \int_{-\frac{\pi-\theta}{2}}^{\frac{\pi-\theta}{2}} Fr^2 \cos \alpha d\alpha = \int_{-\frac{\pi-\theta}{2}}^{\frac{\pi-\theta}{2}} \frac{z_1 Ze^2}{4\pi\varepsilon_0} \cos \alpha d\alpha$$

$$=\frac{z_1 Z e^2}{4\pi\varepsilon_0} 2\cos\frac{\theta}{2}$$

$$\cot \frac{\theta}{2} = \frac{4\pi\varepsilon_0}{z_1 Z e^2} M v_0^2 b \qquad 库仑散射公式$$

$$\cot \frac{\theta}{2} = \frac{4\pi\varepsilon_0}{z_1 Z e^2} M v_0^2 b \Rightarrow b = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \frac{z_1 Z}{M v_0^2} \cot \frac{\theta}{2}$$

$$b = \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \frac{z_1 Z}{\frac{1}{2} m v_0^2} \cot \frac{\theta}{2}$$

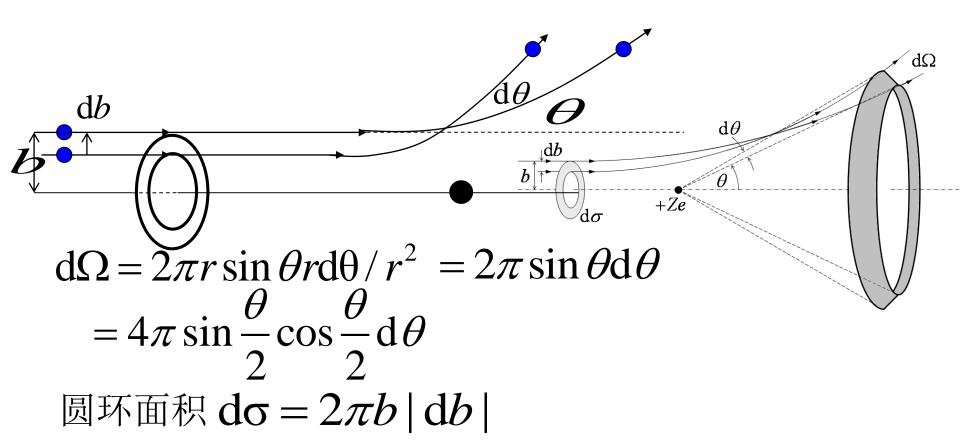
$$= \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \frac{z_1 Z}{\frac{1}{2}Mv_0^2} = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \frac{z_1 Z}{E} \quad a: 库仑因子$$

$$b = \frac{a}{2}\cot\frac{\theta}{2}$$

b:又称碰撞参数

Rutherford散射公式

• 瞄准距离在b和b-db间的入射 α 粒子,都被散射到 θ 与 θ +d θ 间的立体角内(空心圆锥立体角)



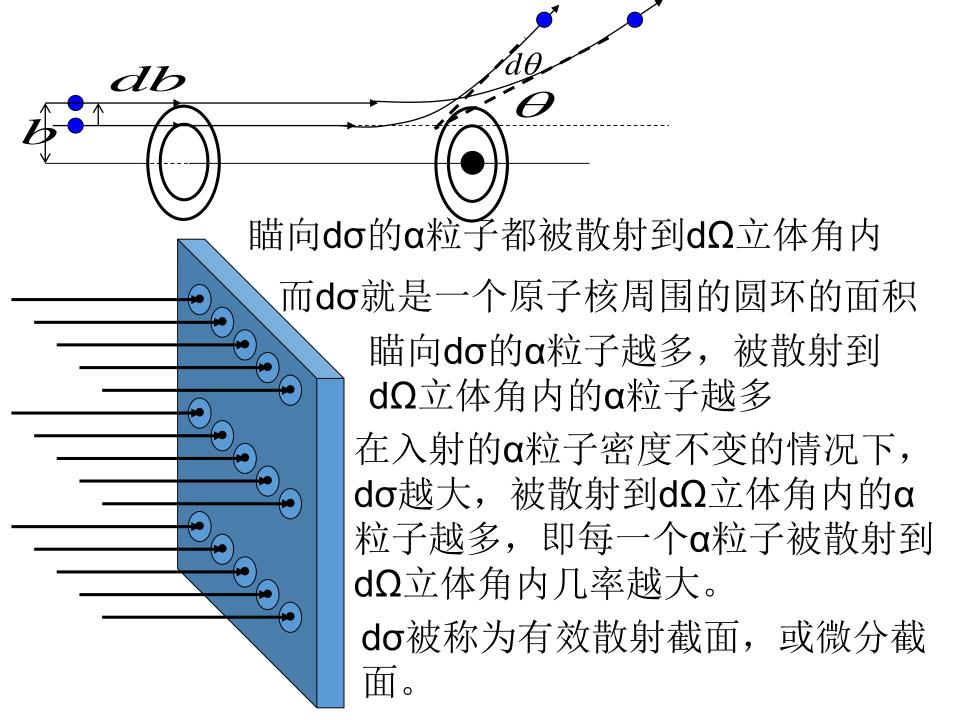
$$d\Omega = 4\pi \sin \frac{\theta}{2} \cos \frac{\theta}{2} d\theta \qquad b = \frac{a}{2} \cot \frac{\theta}{2}$$

$$d\sigma = 2\pi b |db| = \frac{\pi}{4} \left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\right)^2 \left(\frac{z_1 Z}{E}\right)^2 \frac{\cos\frac{\theta}{2}}{\sin^3\frac{\theta}{2}} d\theta$$

$$d\sigma = \frac{1}{16} \left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\right)^2 \left(\frac{z_1 Z}{E}\right)^2 \frac{d\Omega}{\sin^4 \frac{\theta}{2}}$$

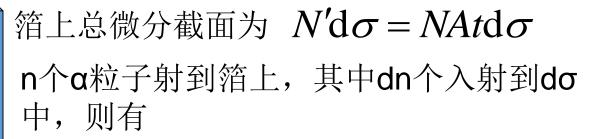
Rutherford散射公式

但是,公式中圆环的面积 $d\sigma$ 是无法测量的





箔上总原子数为 N' = NAt



$$\frac{\mathrm{d}n}{n} = \frac{N'\mathrm{d}\sigma}{A} = Nt\mathrm{d}\sigma$$

被散射到dΩ立体角内的α粒子数为

$$dn = nNtd\sigma$$

代入Rutherford散射公式

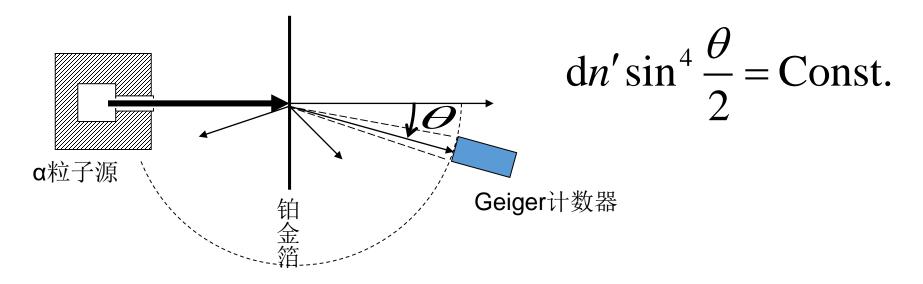
$$d\sigma = \frac{1}{16} \left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \right)^2 \left(\frac{z_1 Z}{E} \right)^2 \frac{d\Omega}{\sin^4 \frac{\theta}{2}}$$

可得到散射的粒子数dn

$$dn = nNt d\sigma \qquad d\sigma = \frac{1}{16} \left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\right)^2 \left(\frac{z_1 Z}{E}\right)^2 \frac{d\Omega}{\sin^4 \frac{\theta}{2}}$$

$$\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}\Omega}\sin^4\frac{\theta}{2} = \frac{Nnt}{16} \left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\right)^2 \left(\frac{z_1Z}{E}\right)^2 = \text{const.}$$

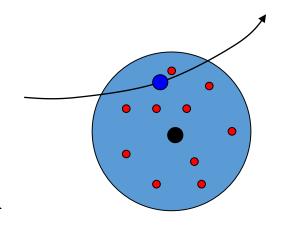
实验中,探测器对散射粒子所张的立体角是常数



θ (deg)	$\mathrm{d}n'$	$1/\sin^4(\theta/2)$	$dn'\sin^4(\theta/2)$
150	33.1	1.15	28.8
135	43.0	1.38	31.2
120	51.9	1.79	29.0
105	69.5	2.53	27.5
75	211	7.25	29.1
60	477	16.0	29.8
45	1435	46.6	30.8
34.5	3300	93.7	35.3
30	7800	223	35.0
22.5	27300	690	39.6
15	132000	3445	38.4

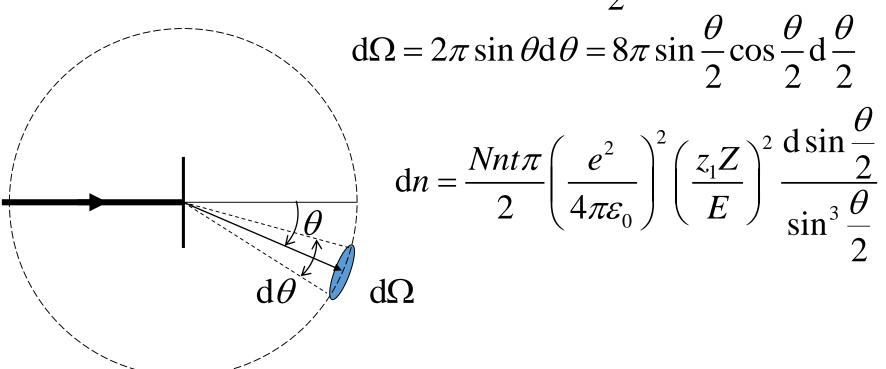
关于小角散射的问题

- 表中小角处的散射数值有较大的偏离
- 原因: 小角散射对应于较大的瞄准距离b; 此时入射的粒子距核较远, 在粒子与核之间有电子, 而电子所带的电荷对核的电场有屏蔽作用, 即粒子所感受到的有效电场要小。
- Rutherford散射公式中的核电荷数Z应当以有效核电荷数代替。



关于散射粒子数的计算

$$dn = \frac{Nnt}{16} \left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\right)^2 \left(\frac{z_1 Z}{E}\right)^2 \frac{d\Omega}{\sin^4 \frac{\theta}{2}}$$

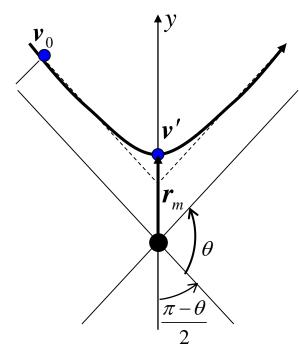


原子核大小的估算

- · 如果α粒子可以到达的与核的最小距离为rm
- 由能量守恒及角动量守恒

$$\begin{cases} \frac{1}{2}Mv_0^2 = \frac{1}{2}Mv'^2 + \frac{z_1Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_m} \\ Mv_0b = Mv'r_m \end{cases}$$

$$\frac{1}{2}Mv_0^2 = \frac{1}{2}Mv_0^2 \frac{b^2}{r_m^2} + \frac{z_1 Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_m}$$



$$b = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \frac{z_1 Z}{M v_0^2} \cot \frac{\theta}{2}$$

$$r_{m}^{2} - \frac{2z_{1}Ze^{2}}{4\pi\varepsilon_{0}Mv_{0}^{2}}r_{m} - (\frac{z_{1}Ze^{2}}{4\pi\varepsilon_{0}Mv_{0}^{2}})^{2}\cot^{2}\frac{\theta}{2} = 0$$

$$r_{m}^{2} - \frac{2z_{1}Ze^{2}}{4\pi\varepsilon_{0}Mv_{0}^{2}}r_{m} + (\frac{z_{1}Ze^{2}}{4\pi\varepsilon_{0}Mv_{0}^{2}})^{2} = (\frac{z_{1}Ze^{2}}{4\pi\varepsilon_{0}Mv_{0}^{2}})^{2} \frac{1}{\sin^{2}\frac{\theta}{2}}$$

$$r_{m} = \frac{z_{1}Ze^{2}}{4\pi\varepsilon_{0}Mv_{0}^{2}}(1 \pm \frac{1}{\sin\frac{\theta}{2}}) = \frac{1}{2}\frac{z_{1}Ze^{2}}{4\pi\varepsilon_{0}E}(1 \pm \frac{1}{\sin\frac{\theta}{2}}) = \frac{a}{2}(1 \pm \frac{1}{\sin\frac{\theta}{2}})$$

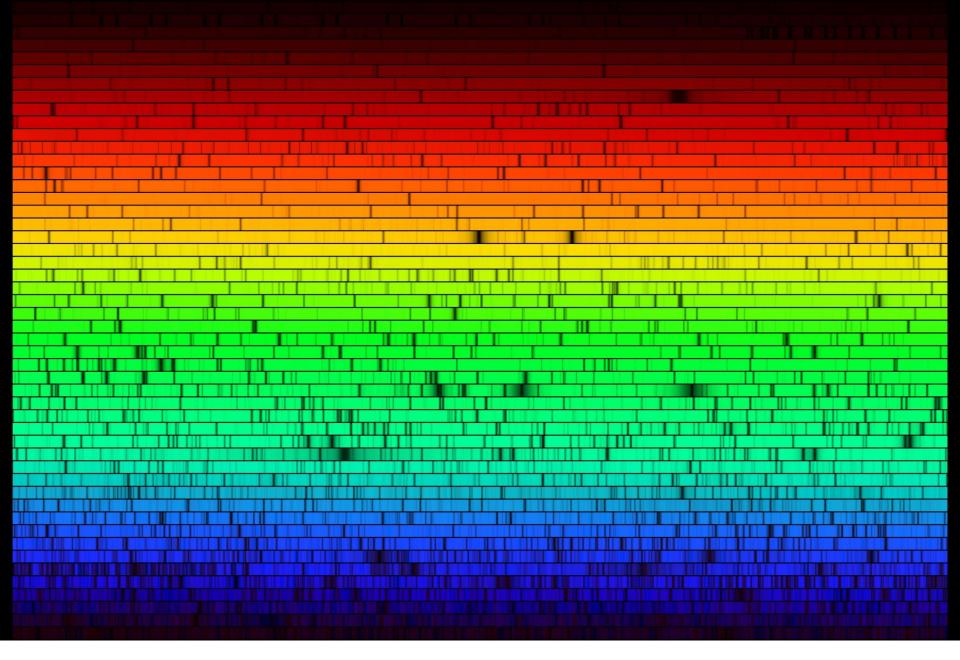
$$r_{m} = \frac{z_{1}Ze^{2}}{4\pi\varepsilon_{0}} \frac{1}{Mv_{0}^{2}} (1 + \frac{1}{\sin\frac{\theta}{2}})$$

$$\theta = \pi$$
 $r_m \sim a \sim 10^{-14} \text{m} = 10 \text{fm}$

1.4 原子光谱

- 一、光谱
- 光谱是光强按频率或波长的分布。用函数表示为 $I=I(\lambda)$,或者 $I=I(\nu)$ 。

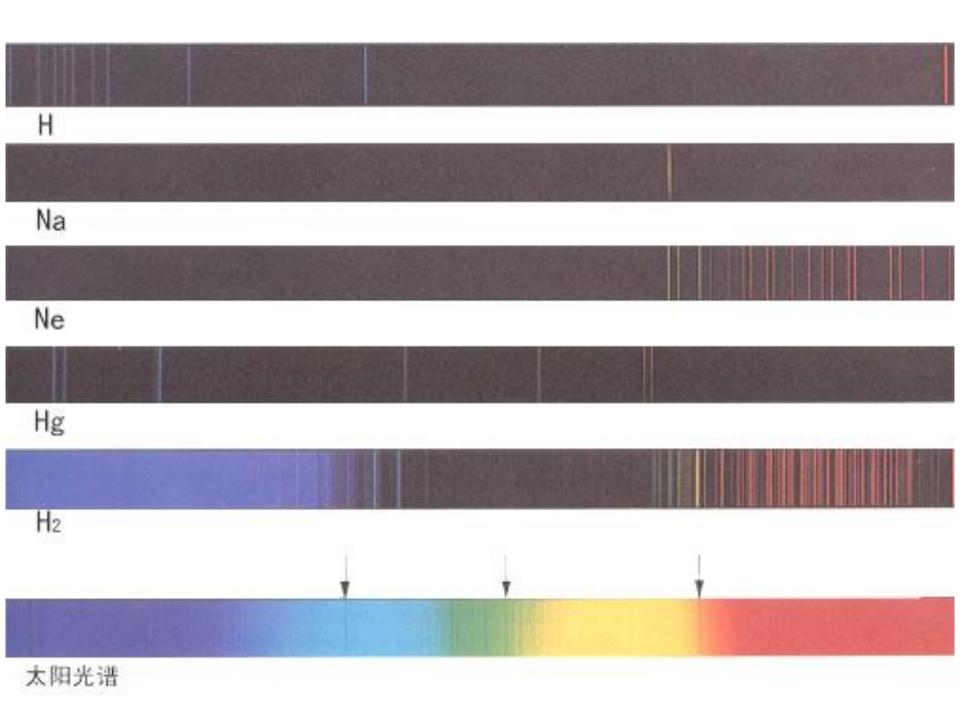
Solar Spectrum



High Resolution Solar Spectrum

元素的光谱

- 1853年,瑞典物理学家埃格斯特朗(A. J. Ångström)最先从气体放电的光谱中确定了氢的Hα谱线,证明它就是夫琅和费在太阳光谱中发现的C线。除此之外,他还找到了氢原子光谱。另外三根在可见光波段内的谱线,即Hβ、Hγ、Hδ谱线,并精确测量了它们的波长。1868年,发表了标准太阳谱图表,记录了太阳光谱中上千条谱线的波长,以10²-10米为单位,精确到六位有效数字。现在常用的波长单位埃(1Å=10²-10m)就是以其姓氏而命名。
- 1859年,德国科学家**基尔霍夫**和**本生**研究了各种火焰和 火花的光谱,注意到每种元素都有其独特的光谱,他们 发明了**光谱分析法**,并用这种方法发现了新元素铯和铷。



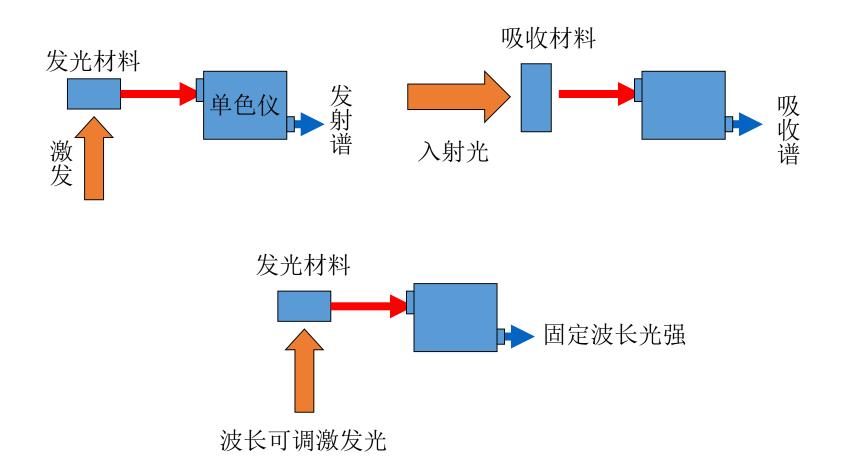
吸收光谱与发射光谱

- 原子受到激发后,会发光,光谱由其特性决定
- •原子也会吸收光,从而在透射光谱中出现一系列的暗线
- 吸收光谱与发射光谱是对应的

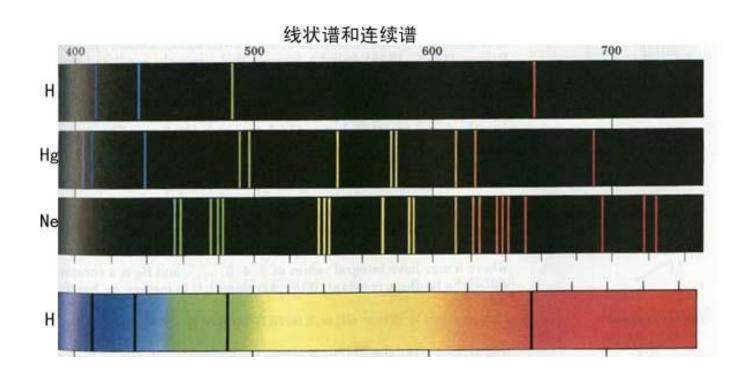
氢原子的发射光谱

氢原子的吸收光谱

• 根据实验方法,可以分为发射光谱、吸收光谱、激发光谱,等等。



• 根据光谱的分布特征,可以分为线状光谱、带状光谱、连续光谱。



2、氢原子的光谱

- 1、氢原子受到激发后,可以发出线状光谱。
- 其中最著名的光谱线有以下四条

名称	Hδ	Нү	Нβ	Ηα
波长(Å)	4101.20	4340.10	4860.74	6562.10
颜色	紫	青	深绿	红

500 nm

氢的Balmer线系

连续光谱区

• Balmer发现,对于已知的4条氢的光谱线,可以用一个简单的公式表示其波长分布(1885年)

$$\lambda = B \frac{n^2}{n^2 - 4}$$
 $n = 3,4,5,\cdots$ Balmer公式
其中 $B = 3645.6$ A $n \to \infty, \lambda_\infty = B = 3645.6$ A 线系限波长
 $H_\delta H_\gamma$ H_β H_α

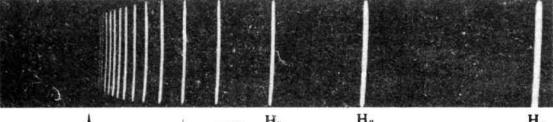
Balmer线系

· Balmer公式也可以改写为如下形式(1896)

 $R_{\rm H} = 1.0967758 \times 10^7 \,\mathrm{m}^{-1}$



Johannes Robert Rydberg



线系限 紫外—— 可见

Ha

^н Sweden ,1854-1919

氢原子的其它谱线系 • Lyman系 $\tilde{v} = R_{\rm H} [\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2}], n = 2, 3, 4, \cdots$

$$\tilde{v} = R_{\rm H} \left[\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right], n = 2, 3, 4, \dots$$

• Balmer
$$\tilde{x}$$
 $\tilde{v} = R_{\rm H} \left[\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right], n = 3, 4, 5, \cdots$

• Paschen
$$\tilde{\mathcal{V}} = R_{\mathrm{H}} \left[\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2} \right], n = 4, 5, 6, \dots$$

• Brackett
$$\tilde{x}$$
 $\tilde{v} = R_{\rm H} \left[\frac{1}{\Delta^2} - \frac{1}{n^2} \right], n = 5, 6, 7, \cdots$

• Pfund
$$\tilde{x}$$
 $\tilde{v} = R_{\rm H} \left[\frac{1}{5^2} - \frac{1}{n^2} \right], n = 6, 7, 8, \cdots$

• Humphreys \tilde{R} $\tilde{v} = R_{\rm H} \left[\frac{1}{6^2} - \frac{1}{n^2} \right], n = 6, 7, 8, \cdots$

赖曼系

n	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	8
$\lambda(nm)$	121.	102.	97.	94.	93.	93.	92.	92.	92.	91.	91.1
	6	5	2	9	7	0	6	3	1	9	5

巴尔末系

n	3	4	5	6	7	8	9	∞
Name	H_{α}	H_{eta}	H_{γ}	H_{δ}	H_{ϵ}	${ m H}_{\zeta}$	H_{η}	
$\lambda(nm)$	656.3	486.1	434.1	410.2	397.0	388.9	383.5	364.6

帕邢系

n	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	∞
$\lambda(nm)$	1874. 5	1281. 4	1093. 5	1004. 6	954. 3	922. 6	901.	886. 0	874. 8	866. 2	820. 1

可以用通式表示为

$$\tilde{v} = R_{\rm H} \left[\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right]$$
 $m = 1, 2, 3, \dots$
 $n = m + 1, m + 2, m + 3, \dots$

对于其中的每一个m, n=m+1, m+2, 可以构成一个谱线系

上述方法称为"**组合法则**",即每一条光谱线的波数可以 表示为两个与整数有关的函数项的差。

$$\widetilde{v} = T(m) - T(n)$$
 $T(m) = \frac{R_{\text{H}}}{m^2}$ $T(n) = \frac{R_{\text{H}}}{n^2}$

T(m)、T(n)称为光谱项

如此简单的物理规律之后必定隐藏着简单的物理本质!

经典核式模型 (行星模型)的困难

• 核外电子在核的库仑场中运动, 受有心力作用

$$\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2} = \frac{m_e v^2}{r}$$

$$E = E_k + E_p = \frac{m_e v^2}{2} - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r} = -\frac{1}{2} \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

轨道运动频率
$$f = \frac{\mathrm{V}}{2\pi r} = \frac{e}{2\pi} \sqrt{\frac{Z}{4\pi \varepsilon m_{\mathrm{e}} r^3}}$$

- 按经典电磁学理论,带电粒子做加速运动,将向外辐射电磁波,其电磁辐射频率等于带电粒子运动频率。
- 则原子的光谱应当为连续谱。
- 由于向外辐射能量,原子的能量将不断减少,电子的轨道半径将不断缩小,最终将会落到核上,即所有原子将"崩塌"。
- 这与事实是矛盾的。
- 无法用经典的理论解释原子中核外电子的运动。

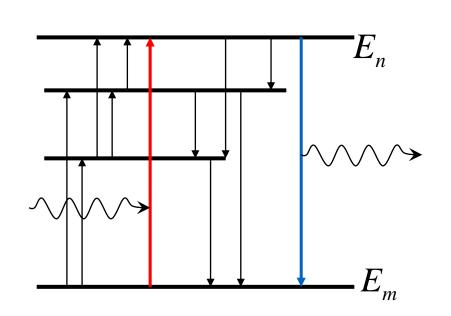
1.5 Bohr的氢原子模型(1913年)

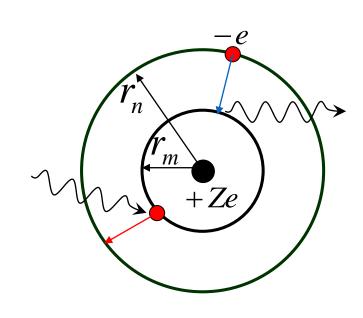
- •根据氢原子的光谱和量子思想,提出三个基本假设
- 1、定态条件+分立轨道假设
- 核外电子只能处于一系列分立的轨道上,绕核转动;
- 电子在固定的轨道上运动时,不辐射电磁波,即原子处于一系列的定态。

+Ze

定态能量,能级
$$E_n = -\frac{1}{2} \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_n}$$

- 2、频率条件
- 电子可以在不同的轨道之间跃迁,或者说原子可以 在不同的能级之间跃迁,并以电磁波的形式辐射或 吸收能量





$$h \nu = \Delta E = E_n - E_m = \frac{1}{2} \frac{Ze^2}{4\pi \varepsilon_0} \left[\frac{1}{r_m} - \frac{1}{r_n} \right]$$

$$h\nu = \frac{1}{2} \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0} \left[\frac{1}{r_m} - \frac{1}{r_n} \right]$$

$$h v = h \frac{c}{\lambda} = hc \tilde{v} = \frac{1}{2} \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0} \left[\frac{1}{r_m} - \frac{1}{r_n} \right]$$

$$\tilde{v} = \frac{1}{2} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 hc} \left[\frac{1}{r_m} - \frac{1}{r_n} \right] 与两个整数有关$$

而Rydberg方程为
$$\tilde{v} = R\left[\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2}\right]$$

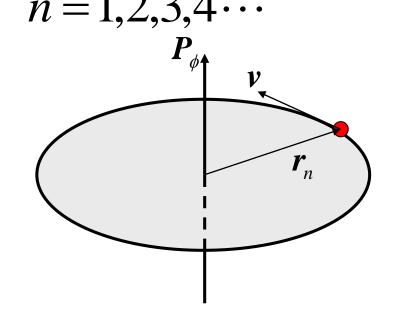
两者有相同的形式

- 至此,Bohr的假设已经能够解释氢原子的光谱规律。
- •但其中的一些数值,如轨道半径、能量(能级)、 Rydberg常数等还无法确定,说明该理论还不完备
- 还需要有进一步的假设

- 3、角动量量子化假设
- 电子轨道运动的角动量是**量子化**的,只能取一些特定的数值。

$$P_{\phi} = m_{\rm e} \ v \ r_{n} = n \frac{h}{2\pi} = n\hbar \qquad n = 1, 2, 3, 4 \cdots$$

可以由此导出诸如轨道 半径、能量(能级)、 Rydberg常数,等等





乳存マナル n=1,2,3, n=1,2,3 .me 为电子的商品还是量 me c2~0.5/1X/106eV 7 - 456h 12 = aon2, ao 20,531,000 m 多个种选择是人们。Qo,400,900 Vn = Greate in = din d = 7,29736308 × 10-3 2/37 中子运动建度约为是建的方式更小

多百种态品 En不同音的的公方 En=- 5m2 mex2c2 n=1 海态 E,=- - - - - - 1364V 多原子系属 hOV = For- Em V= 2 mec (m2-n2) Ro = 2 mec = 1,09737 × 10m2 V= Rn (m2-n2) RSEVENTE Ro = 1,09677 × 10 m-1

角动量量子化
$$m_{\rm e}$$
 v $r_{n} = n\hbar$ $\Rightarrow m_{\rm e}$ v² $r_{n}^{2} = \frac{(n\hbar)^{2}}{m}$

分立定态轨道
$$\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_n^2} = \frac{m_e v^2}{r_n} \Rightarrow m_e v^2 r_n = \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0}$$

$$\Rightarrow r_n = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} \frac{n^2}{Z} \qquad a_1 = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{m_e e^2}$$

$$= 0.529166 \times 10^{-10} \text{ m} = 0.53 \text{ A}$$
 $\Rightarrow r_n = a_1 \frac{n^2}{Z}$
 $\Rightarrow r_n = a_1 \frac{n^2}{Z}$

$$E_n = -\frac{1}{2} \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_n} = -\frac{2\pi^2 m_e e^4}{(4\pi\varepsilon_0)^2 h^2} \frac{Z^2}{n^2} = -13.6 \left(\frac{Z}{n}\right)^2 \text{ eV}$$

$$E_{n} = -\frac{2\pi^{2}m_{e}e^{4}}{(4\pi\varepsilon_{0})^{2}h^{2}}\frac{Z^{2}}{n^{2}} \qquad E_{n'} = -\frac{2\pi^{2}m_{e}e^{4}}{(4\pi\varepsilon_{0})^{2}h^{2}}\frac{Z^{2}}{n'^{2}}$$

$$\tilde{v} = \frac{E_n - E_{n'}}{hc} = \frac{2\pi^2 m_e e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 h^2} \left(\frac{Z^2}{n'^2} - \frac{Z^2}{n^2}\right) \frac{1}{hc}$$

$$= \frac{2\pi^2 m_{\rm e} e^4}{(4\pi\varepsilon_0)^2 h^3 c} \left[\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right] Z^2$$

与Rydberg方程联系起来,可以得到Rydberg常数

$$R = \frac{2\pi^2 m_{\rm e} e^4}{(4\pi\varepsilon_0)^2 h^3 c}$$
 理论值 $R = 1.0973731 \times 10^7 \,\mathrm{m}^{-1}$ 实验值 $R_{\rm H} = 1.0967758 \times 10^7 \,\mathrm{m}^{-1}$

符合得出人意料的好!

Rydberg常数理论值与实验值的偏差

前面的推导是在假设核静止不动的前提下得到的 但核并非静止的, 所以应当采用质心坐标系 在有心力场的两体问题中,只需要用折合质 量代替电子的质量,则上述结论就对应于质 心系

$$\mu = \frac{Mm_{\rm e}}{M + m_{\rm e}}$$
 M : 核质量; $m_{\rm e}$: 电子质量

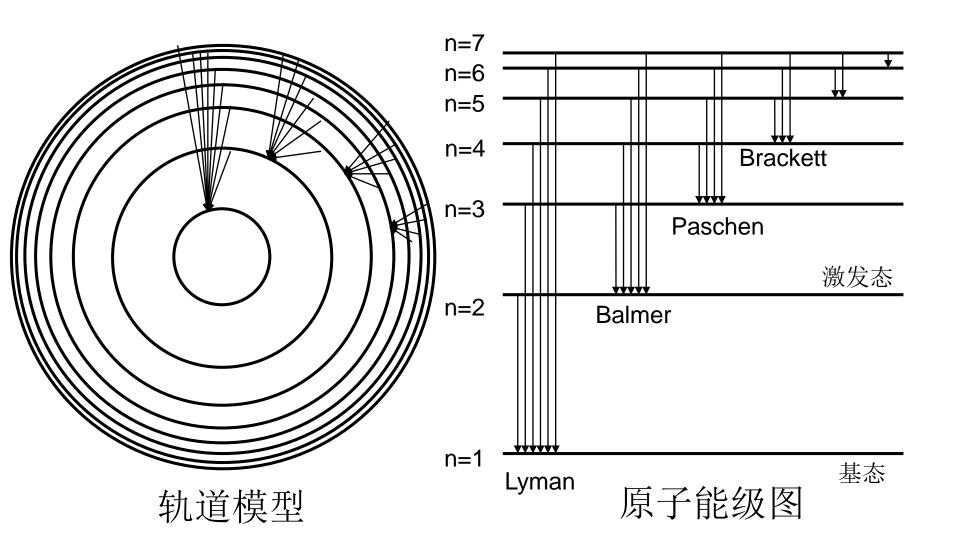
$$R = \frac{4\pi^{3}\mu e^{4}}{(4\pi\varepsilon_{0})^{2}h^{3}c} = \frac{4\pi^{3}m_{e}e^{4}}{(4\pi\varepsilon_{0})^{2}h^{3}c}\frac{M}{M+m_{e}} = \frac{4\pi^{3}m_{e}e^{4}}{(4\pi\varepsilon_{0})^{2}h^{3}c}\frac{1}{1+m_{e}/M}$$

$$M >> m_{\rm e} \quad R_{\infty} = \frac{4\pi^3 m_{\rm e} e^4}{(4\pi\varepsilon_0)^2 h^3 c} \qquad R_A = R_{\infty} \frac{1}{1 + m_{\rm e}/M}$$

• 对于氢原子,*m_e/M*=1/1836.15

$$R_A = R_\infty \frac{1}{1 + m_e / M} = 10973731 \times \frac{1}{1 + 1/1836.15} = 10967758 \,\mathrm{m}^{-1}$$

与实验值完全吻合



电子在轨道间跃迁时,原子在不同的能级间跃迁

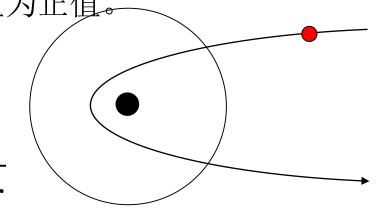
氢原子的连续谱

- Balmer线系之外还有一个<u>连续光谱区</u>。
- 这是由非量子化轨道的电子跃迁而产生的。

当原子的能量较高时,体系的能量为正值。

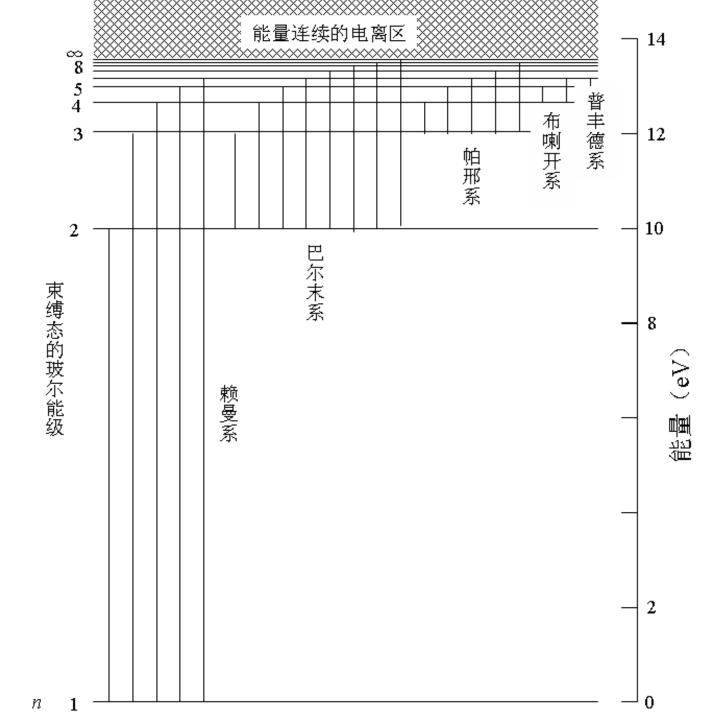
电子距核较远时,只有动能;靠近时,同时有动能和势能。

$$E = \frac{1}{2} m_{e} v_{0}^{2} = \frac{1}{2} m_{e} v^{2} - \frac{Ze^{2}}{4\pi\varepsilon_{0}r}$$



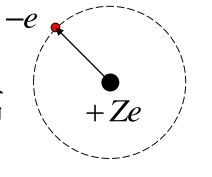
向量子化轨道跃迁时

$$hv = E - E_n = \frac{1}{2}m_e v^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r} + \frac{hcR}{n^2}$$
 发出连续谱



类氢离子的光谱

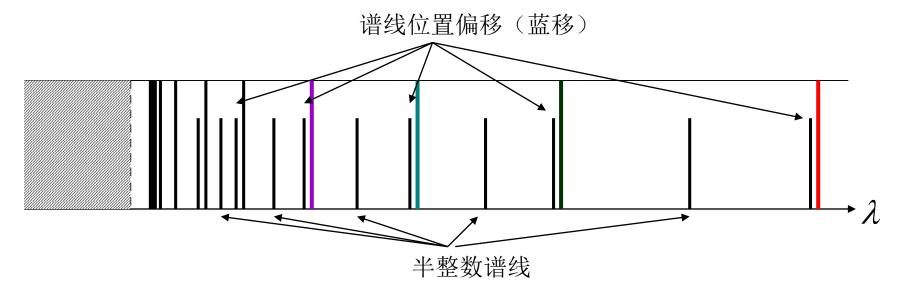
- •一、类氢离子
- 只有一个核外电子的离子



 $H \qquad He^{+} \qquad Li^{++} \qquad Be^{+++}$

结构与氢原子类似

- HI HeII LiIII BeIV
- 二、Pickering线系
- 1897年,发现来自一个星体的谱线系与 Balmer线系相似



后来被证实是一价氦离子的谱线

•
$$\Xi$$
, $\not R \not R = -\frac{hcR_A}{n^2}Z^2$

$$\tilde{v} = \frac{E_n - E_m}{hc} = Z^2 R_A (\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2}) = R_A [\frac{1}{(m/Z)^2} - \frac{1}{(n/Z)^2}]$$

$$= R_A [\frac{1}{2^2} - \frac{1}{(n/2)^2}]$$

$$Z = 2, m = 4$$

$$n = 6,7,8\cdots$$
 $n/2 = 3,3.5,4,4.5,\cdots$ 半整数

$$\tilde{v}_{\text{Li}^{++}} = 3^2 R_{\text{Li}} \left[\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right] = R_{\text{Li}} \left[\frac{1}{(n_2/3)^2} - \frac{1}{(n_1/3)^2} \right]$$

$$\tilde{v}_{\text{Be}^{+++}} = 4^2 R_{\text{Be}} \left[\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right] = R_{\text{Be}} \left[\frac{1}{(n_2/4)^2} - \frac{1}{(n_1/4)^2} \right]$$

谱线位置蓝移

由Rydberg常数的变化产生

$$R_{\rm A} = R_{\infty} \frac{1}{1 + m_{\rm e}/M_{\rm A}}$$

由于核质量增大,Rydberg常数增大,光谱线蓝移

- •四、氘的发现(Urey, 1932年)
- 将4升液态氢在14K、53mmHg下蒸发,得到1毫升液态氢
- 在其中光谱中发现了极其相似的光谱线 H_{α} 包含两条很接近的谱线 $\{6562.79\text{ Å}, \Delta\lambda = 1.79\text{ Å}\}$ $\{6561.00\text{ Å}\}$
- 假定存在同位素 $M_H/M_D=1/2$

$$\frac{\lambda_{\rm H}}{\lambda_{\rm D}} = \frac{\tilde{v}_{\rm D}}{\tilde{v}_{\rm H}} = \frac{R_{\rm D}}{R_{\rm H}} = \frac{1 + m_{\rm e} / M_{\rm H}}{1 + m_{\rm e} / M_{\rm D}} = \frac{1 + 1 / 1836}{1 + 1 / (2 \times 1836)} = 1.000273$$

$$\frac{6562.79}{6561.00} = 1.000273$$

与实验结果一致 肯定了氘(D)的存在



Harold Clayton Urey 1893~ 1981 **1932**年发现了氘





Harold C. Whey.

Franck-Hertz实验

- •除了光谱学方法之外,可以用其它方法证明原子中分立能级的存在(**1914**年)
- 1、基本思想
- 利用加速电子碰撞原子,使之激发。测量电子所损失的能量,即是原子所吸收的能量。

加速电子→原子 { →吸收能量,产生跃迁 →不能激发,不吸收能量

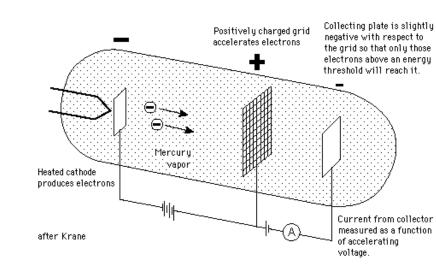
- 加速电子与原子碰撞。当电子能量较低时,原子内部不吸收电子的能量,两者之间是弹性碰撞
- 电子能量较高时,原子吸收电子能量
- 电子的动能被吸收,回路中电流降低
- 如果吸收后电子的动能仍很大,则电流随电压继续增大



James Franck, 1882~1964

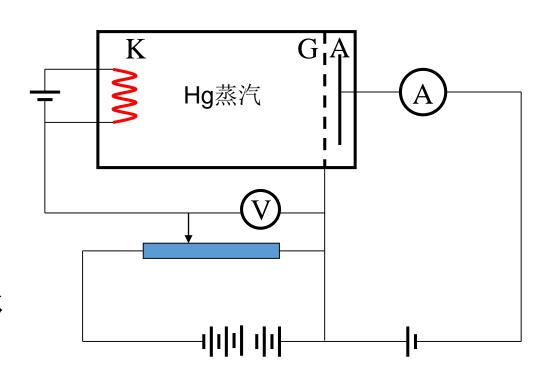


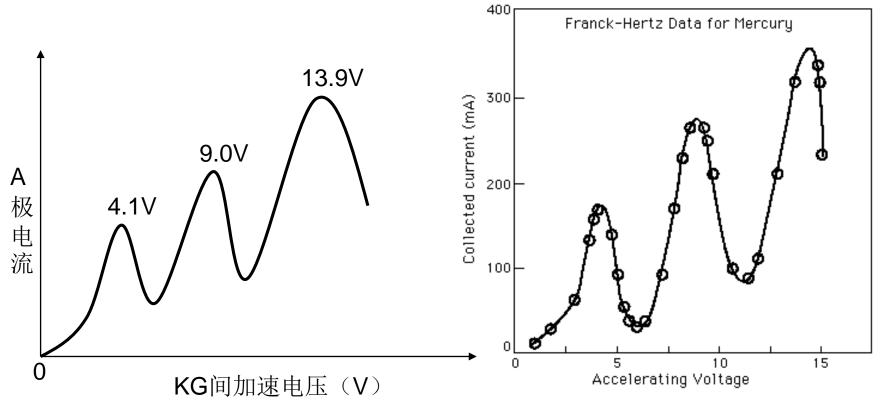
Gustav Hertz ,1887~1975



2、Frank-Hertz实验

- 实验装置
- K:热阴极
- G:栅极
- A: 接收极
- KG空间:加速、碰 撞
- GA空间:动能足够 大的电子通过,到 达A极
- 测量接收极电流与加速电压间的关系





当电子的加速电压为4.9V时,即电子的动能达到4.9eV时,可以使Hg原子由于吸收电子的能量而从基态跃迁到最近的激发态,电子由于动能损失而无法到达阳极,回路中电流迅速降低。

4.9V为Hg的第一激发电势

波尔原子模型的问题

- 1.经典和量子并存
- 2.预言了发射和吸收光子的频率,但是 光谱线的强度、极化、选择定则不能 解释
- 3.无法解释更复杂的光谱现象

- 1. 已知氢原子的电离能为 13.6eV,求 B^{4+} 离子从n=2能级跃迁到基态的辐射能量、波长。
- 2. 某种类氢离子的光谱中,已知属于同一线系得三条谱线波长为99.2nm、108.5nm和121.5nm。可以预言还有那些光谱线?
- 4. 要使处于基态的氢原子受激发后,能发射莱曼系最长波长的谱线,则至少需向氢原子提供多少能量?
- 6. 设氢原子原来是静止的。当氢原子从n = 4的态跃迁到基态时,给出原子的反冲速度、发射光子的波长,并与不考虑反冲时的光子波长对比。