

玻尔氢原子论的实验依据及相应唯象规律

- 卢瑟福散射实验—原子核式模型 —1911年
- 热辐射实验—黑体辐射—普朗克量子理论 — 1900 年
- 光电效应—爱因斯坦的辐射理论 — 1905年
- 氢原子光谱线系—原子光谱规律— 1885年
- 波尔氢原子模型 —1913年

上堂课内容小结

- 斯特藩-玻耳兹曼(Stefan – Boltzmann)定律

$$E_0(T) = \sigma T^4$$

- 维恩 (Wien) 位移定律

$$T\lambda_m = b$$

- 普朗克的能量子

$$r_0(\lambda, T) = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{e^{hc/kT\lambda} - 1}$$

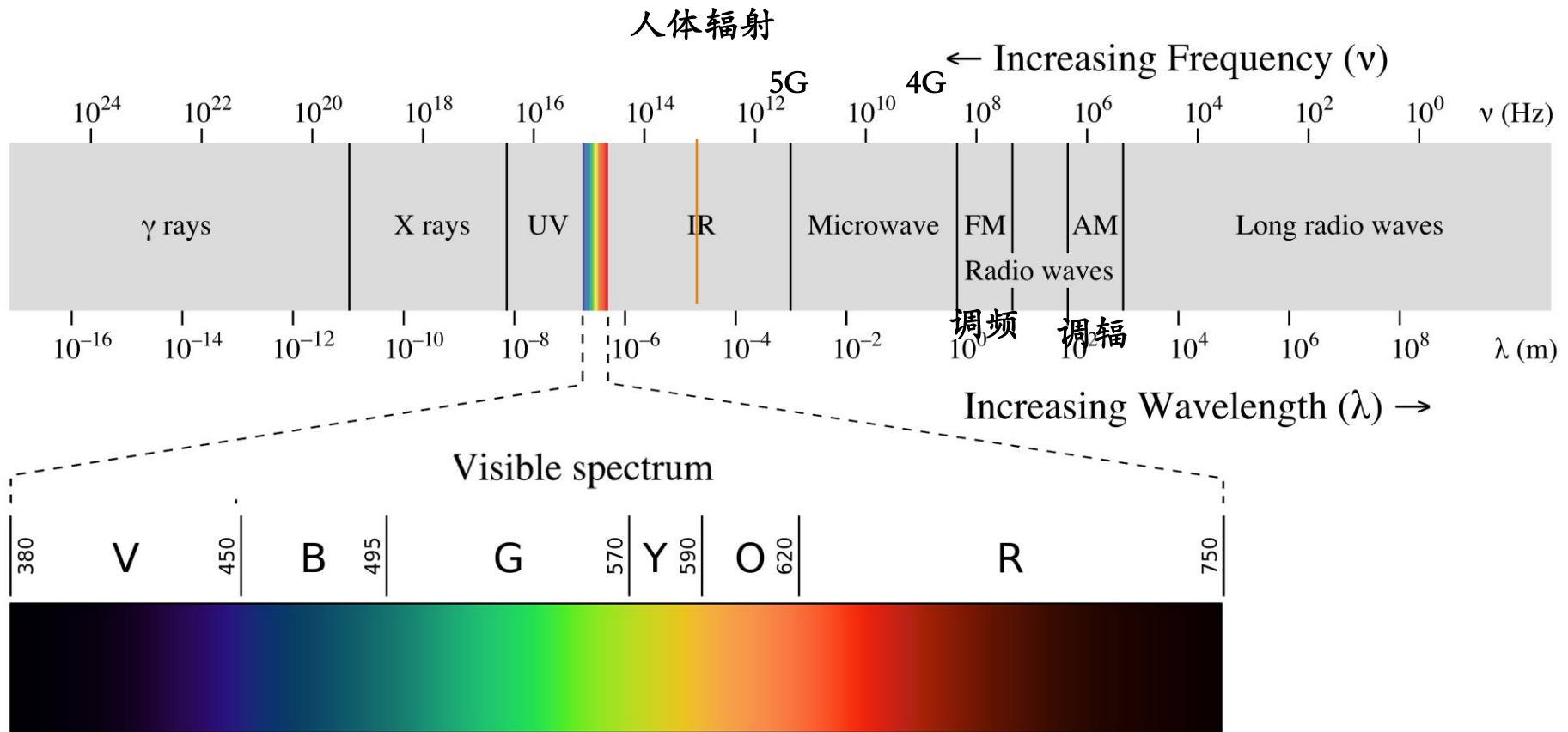
$$n_0(\nu) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3}$$

- 光电效应实验

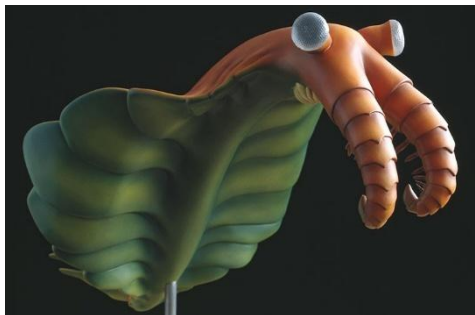
$$h\nu = \frac{1}{2}mv^2 + W$$

氢原子光谱

电磁波谱（光波和光子）



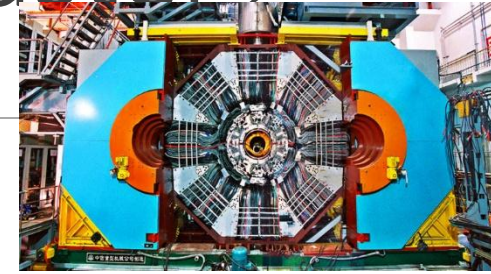
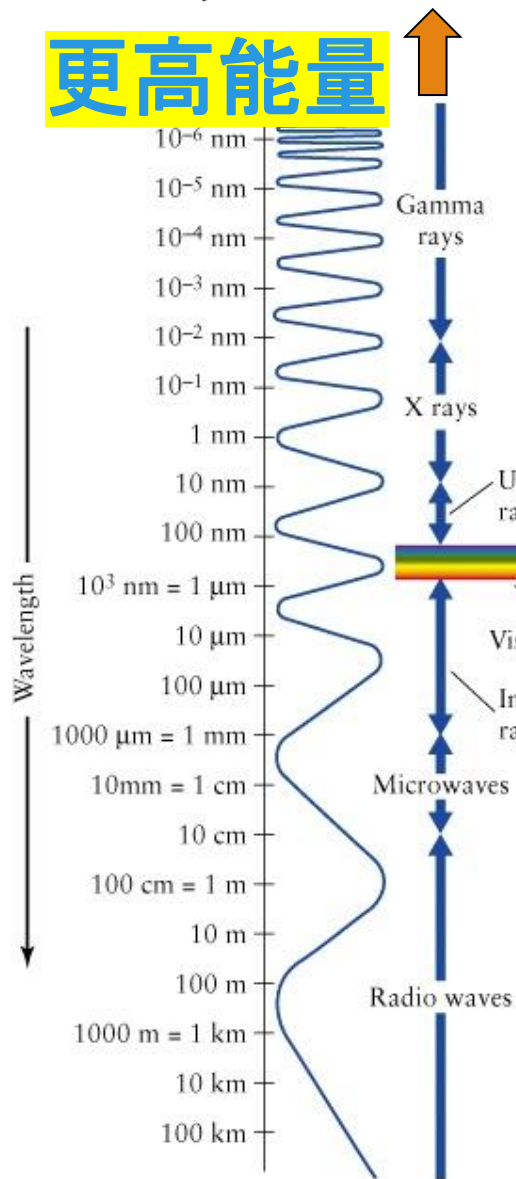
- 世界第一个眼睛



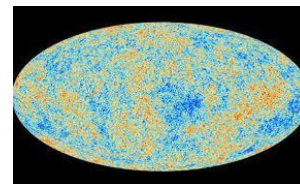
- 如今多样化的眼睛，具有各自的独门绝技

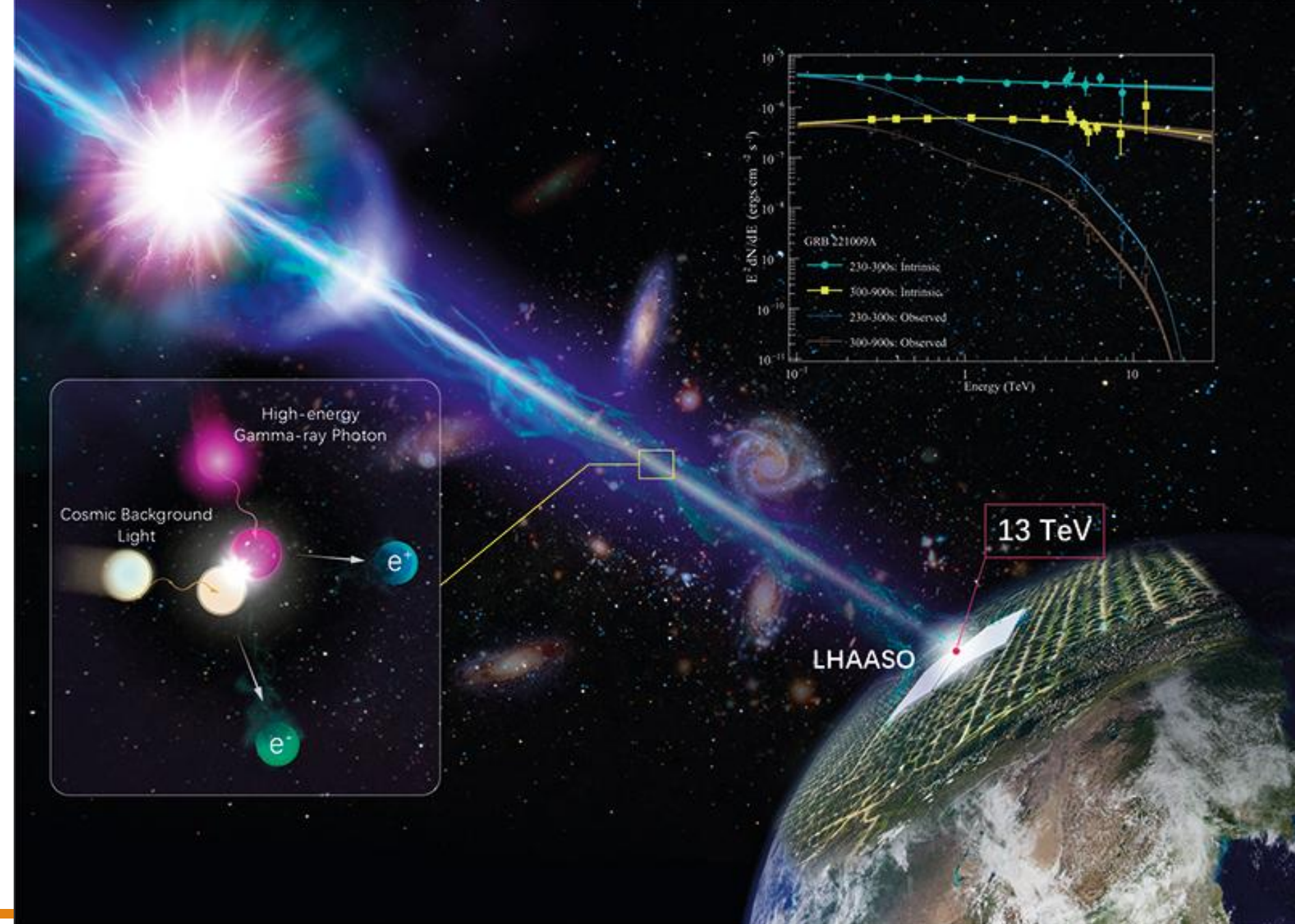


“光”的大师 (Jedi master)

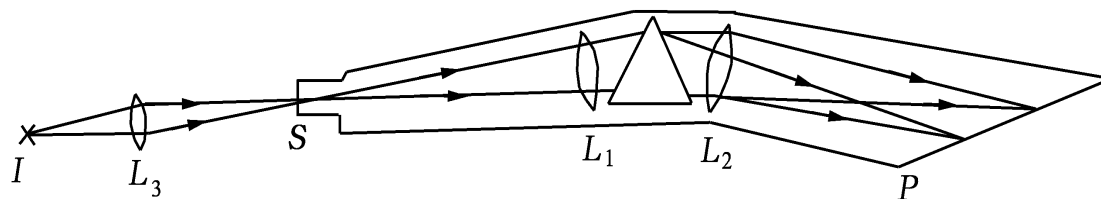


能看到单个光子的PMT





光谱



棱镜摄谱仪示意图

- 线状光谱

- 谱线明晰成细线状，这一般是原子所发出的；



(原子光谱)

- 带状光谱

- 谱线分段密集，好象是许多片连续的带组成，这一般是分子所发出的；



(分子光谱)

- 连续光谱

- 波长连续变化，如固体加热所发光谱，原子和分子某些情况下也会发出连续光谱。



(固体热辐射)

光谱的其他类型与表述

按光谱波长分类

红外光谱、可见光谱、紫外光谱

按光谱机制分类

发射光谱

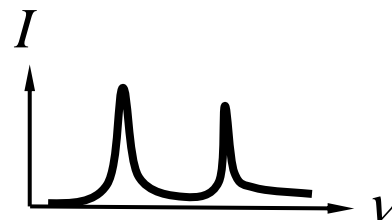
样品光源



分光器



记录仪



吸收光谱

连续光源



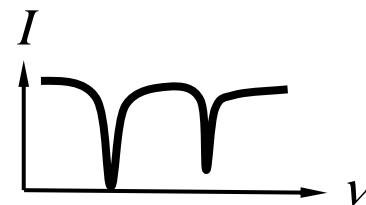
样品



分光器

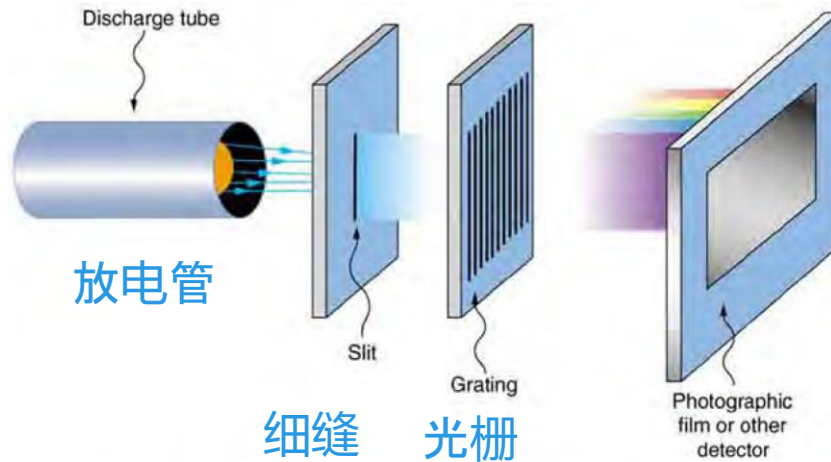


记录仪

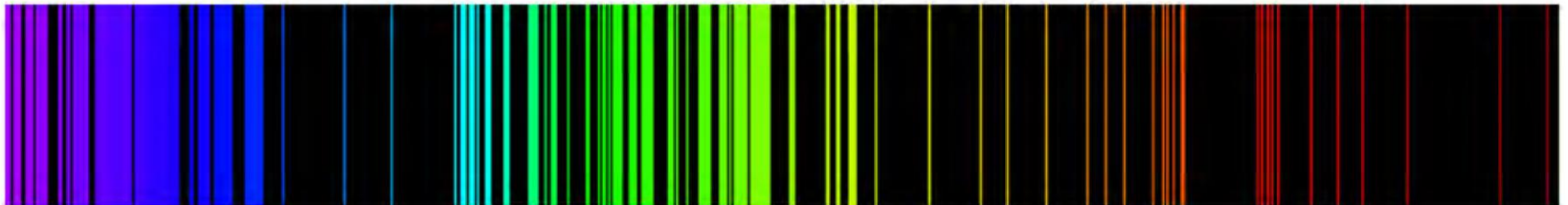


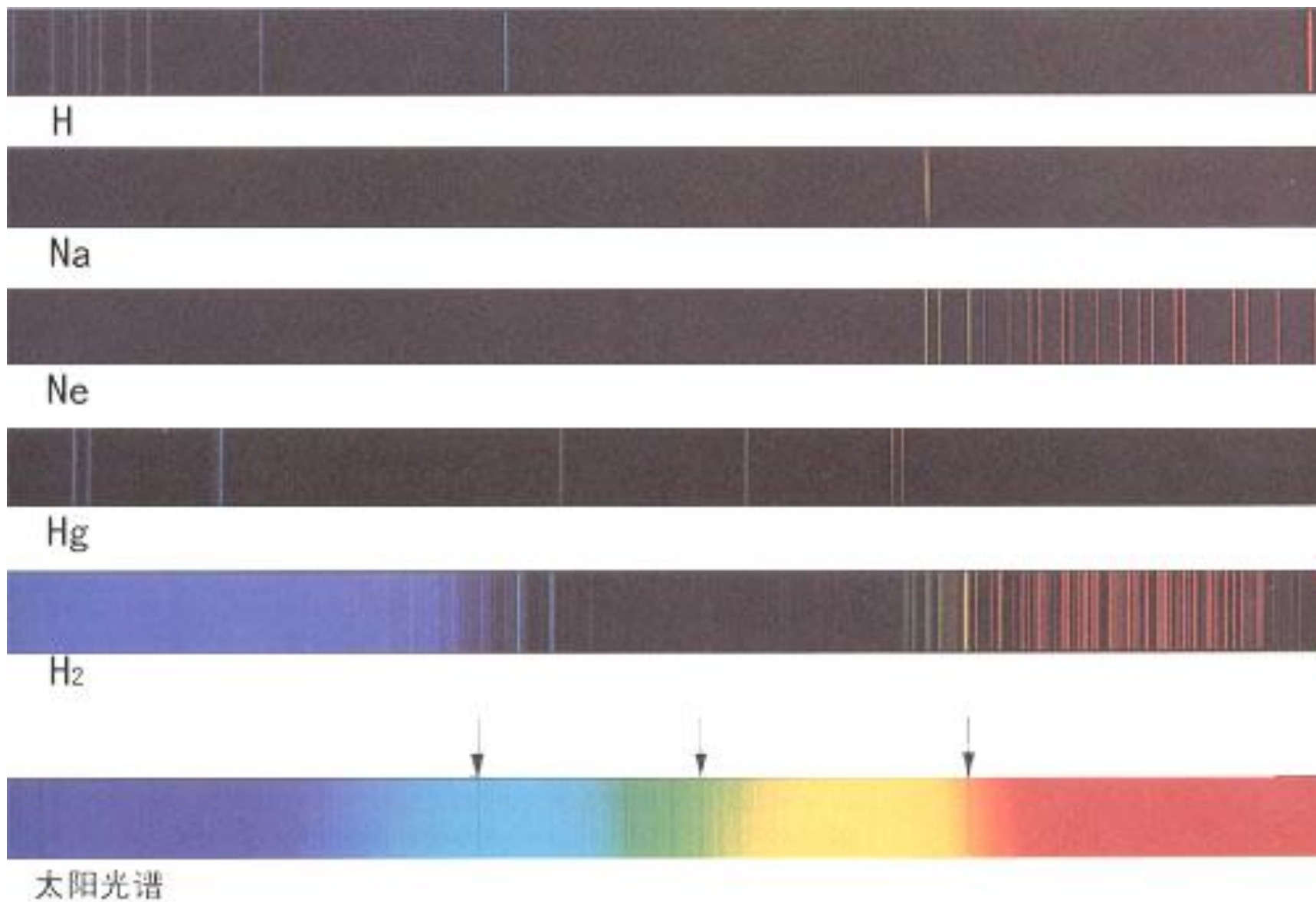
●在光谱学测量里，通常测定的是波长而不是频率。用波长的倒数来表示光谱线，称之为波数，表示单位长度包含波的个数，记为 $\tilde{\nu} = 1/\lambda$ 。波数 $\tilde{\nu}$ 和频率 ν 的关系是 $\nu = c \tilde{\nu}$ ，引入波数 $\tilde{\nu}$ 后会使光谱学中的公式变得更简洁。

原子光谱（铁）



- 由于每种原子都有自己的特征谱线，因此可根据光谱来鉴别物质和确定其化学组成，这种方法叫做光谱分析.





氢原子的可见光光谱（巴尔末系）



6562.8Å

红

4861.3Å

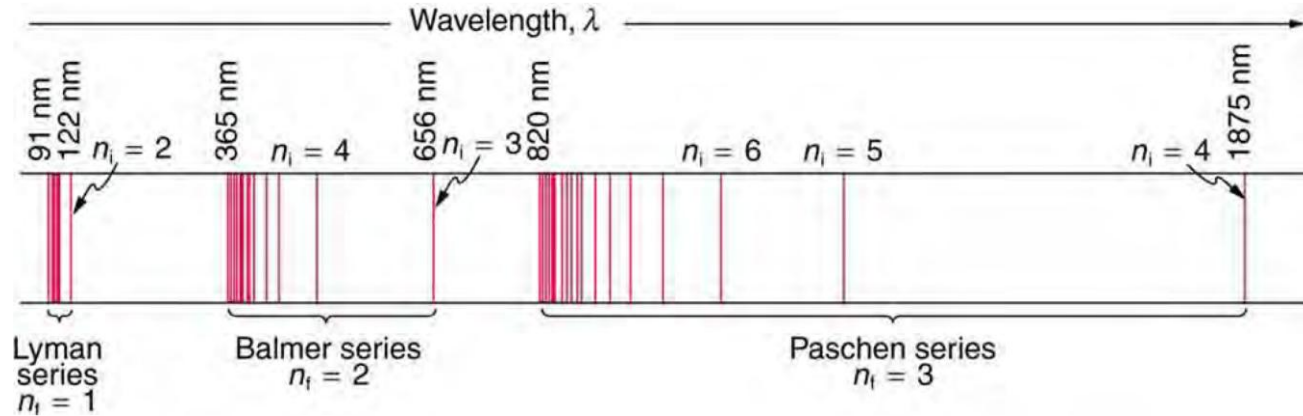
深绿

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
- 长度单位埃(Å)由此得来
- 分立光谱 \Rightarrow 量子化能级？？？

氢原子光谱



- 1885年瑞士数学家巴耳末(J. Balmer)发现氢原子光谱可见光部分的规律

$$\lambda = 365.46 \frac{n^2}{n^2 - 2^2} \text{ nm}, \quad n = 3, 4, 5, \dots$$

- 1890年瑞典物理学家里德伯(Rydberg)给出氢原子光谱公式

波数 $\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$ $R = 1.0973731534 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ 里德伯常量

$$n_f = 1, 2, 3, 4, \dots, \quad n_i = n_f + 1, n_f + 2, n_f + 3, \dots$$

氢原子光谱

紫外 莱曼系 $\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R\left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2}\right), \quad n = 2, 3, \dots$

可见光 巴耳末系 $\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right), \quad n = 3, 4, \dots$

帕邢系 $\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R\left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2}\right), \quad n = 4, 5, \dots$

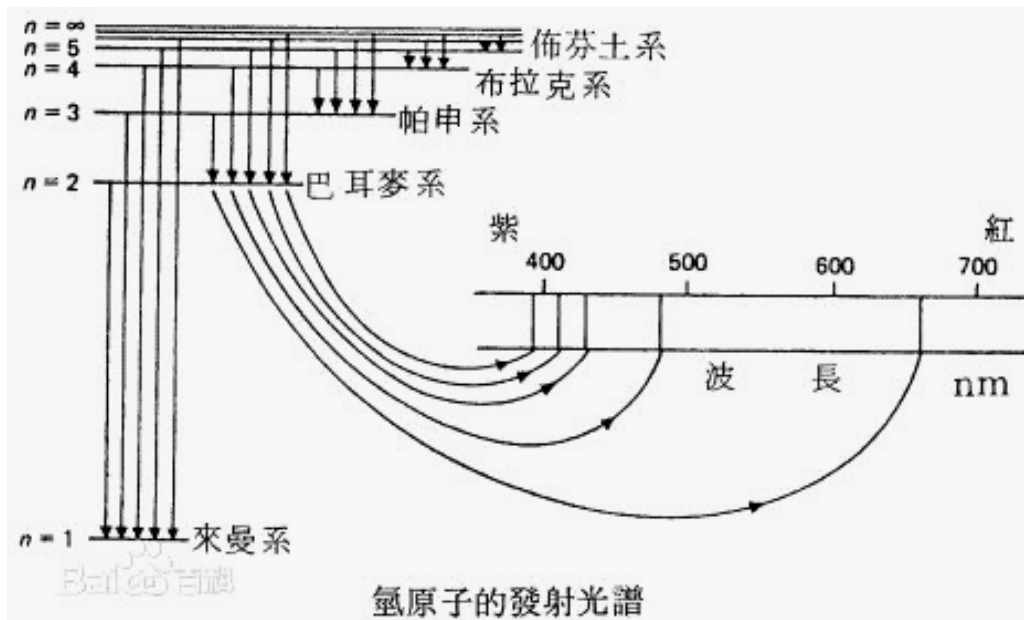
布拉开系 $\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R\left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n^2}\right), \quad n = 5, 6, \dots$

普丰德系 $\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R\left(\frac{1}{5^2} - \frac{1}{n^2}\right), \quad n = 6, 7, \dots$

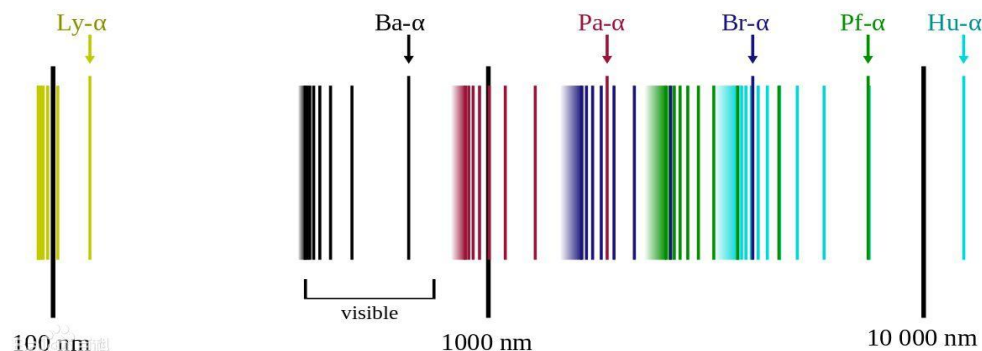
汉弗莱系 $\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R\left(\frac{1}{6^2} - \frac{1}{n^2}\right), \quad n = 7, 8, \dots$

红外

如此漂亮的实验现象，在发现后30来年内一直是个谜！



好像是原子在不同能级间的跃迁



光谱学的各种解释

- 勒纳 (1903) 光谱是原子中振子激发;
- J.J. 汤姆孙 (1906) 引起线状光谱是原子外部力场中粒子的震动;
- J. Stark(1907): 带状光谱起源于中性原子的激发, 线状光谱是电离原子的激发;
- 维恩 (1909) 中性原子产生线状光谱;
- 哈斯 (1910) 认为氢原子是单电子模型, 而采用核式模型得到基态能量, 但是没有考虑到普朗克的量子;
- 尼科尔森 (1911) 他不认为含单电子的原子存在, 但考虑了角动量量子化。

荷兰的谚语: 他们能听到钟声, 但找不到钟舌!

玻尔氢原子论的实验依据及相应唯象规律

- 卢瑟福散射实验—原子核式模型 —1911年
- 热辐射实验—黑体辐射—普朗克量子理论 — 1900 年
- 光电效应—爱因斯坦的辐射理论 — 1905年
- 氢原子光谱线系—原子光谱规律— 1885年
- 波尔氢原子模型 —1913年

玻尔的氢原子理论

卢瑟福模型困难回顾

- 经典图像中,对 r 没有限制,而原子的大小均约为 10^{-10} m 量级
- 原子的稳定性: 根据经典图像,由于电子辐射能量, r 变小, 10^{-10} 秒内原子塌陷
- 很难解释原子的线状光谱
 - 经典图像: 电子的辐射频率与圆周运动的频率相等

比如氢原子:
$$f = \frac{e}{2\pi} \sqrt{\frac{1}{4\pi\epsilon_0 m r^3}}$$

- 辐射 \Rightarrow 电子能量减小 $\Rightarrow r$ 减小 $\Rightarrow f$ 连续增加 \Rightarrow 连续光谱
- 核式模型得到了 α 粒子散射的支持, 但微观世界需进一步考虑, 因为它与经典图像冲突

尼尔斯·玻尔（1885 – 1962， 丹麦）



- 1911年，玻尔来到卡文迪什实验室J. J. 汤姆逊的指导下学习和研究
- 他又转赴卢瑟福实验组求学，并参加 α 粒子散射的实验工作
- 1913年发表了《论原子构造与分子构造》等三篇论文，正式提出了在卢瑟福原子有核模型基础上的关于原子稳定性和量子跃迁理论的三条假定，从而完满地解释了氢原子光谱的规律
- 量子理论取得重大进展，推动了量子物理学的形成，1922年诺贝尔物理学奖

丹麦理论物理学家，现代物理学的创始人之一

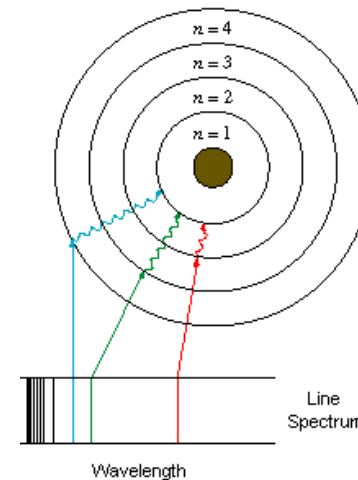
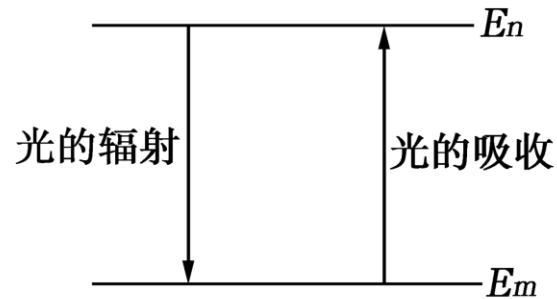
玻尔的3个基本假设

- 经典轨道+定态条件
 - 原子存在一系列确定能量的稳定状态
- 频率条件
 - 定态跃迁时，发射或吸收的电磁频率 ν 满足
 - h : 普朗克常数 $6.62 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$

$$h\nu = E_n - E_m$$

- 角动量量子化条件（由对应原理给出）

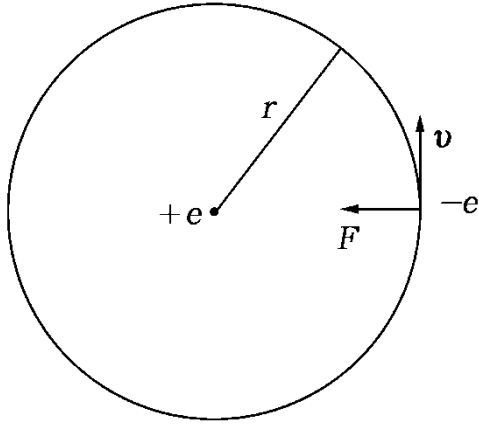
$$2\pi r \bullet m_e v = nh \quad n = 1, 2, 3, \dots$$



或

$$m_e v r = n \frac{h}{2\pi} = n\hbar$$

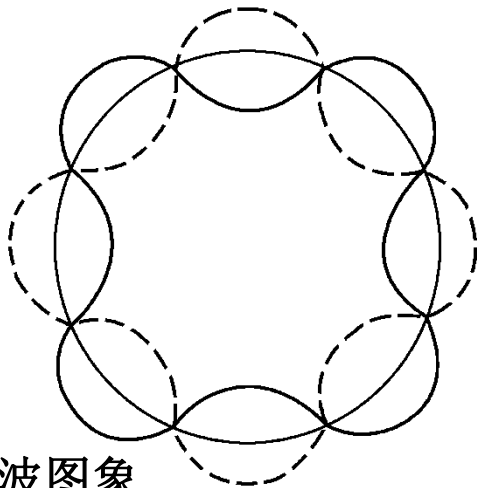
角动量量子化条件的物理图像



氢原子中电子经典轨道

角动量量子化条件可以从电子的波动性来理解：

$$2\pi r = n\lambda \quad n = 1, 2, 3 \dots$$



电子驻波图象

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad \text{代入上式}$$

得到

$$m_e v r = n \frac{h}{2\pi}$$

玻尔的氢原子图像

- 电子受库仑力

$$F = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$

$$\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = m_e \frac{v^2}{r}$$

- 角动量量子化条件

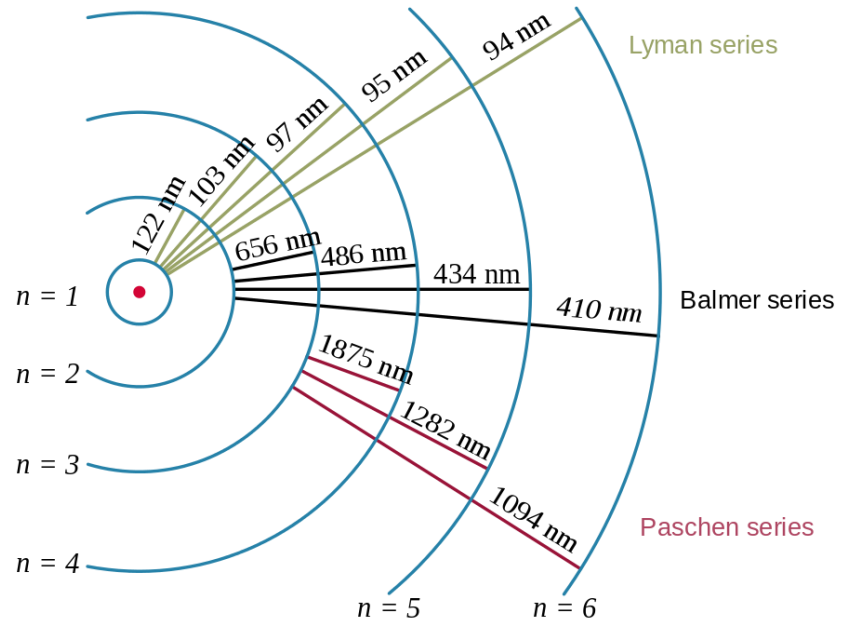
$$m_e v r = n \frac{h}{2\pi} = n\hbar$$

- 得到量子化的电子速度和半径

$$v_n = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar} \frac{Z}{n}$$

$$r_n = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} \frac{n^2}{Z}$$

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



氢原子能级公式

- 取 $r \rightarrow \infty$ 系统的势能为零，则系统势能为 $V = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r}$
- 电子的动能为 $T = \frac{1}{2} m_e v^2 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Ze^2}{2r}$
- 原子的总能量为 $E = T + V = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Ze^2}{2r}$
- 代入量子化的 r ，得到分立的能量表达式

$$E_n = -\frac{m_e e^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} \frac{Z^2}{n^2} \quad n = 1, 2, \dots$$

$$E_n = -hcR \frac{Z^2}{n^2}$$

$$R_H = \frac{2\pi^2 m_e e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 h^3 c}$$

波数

里德伯常量

玻尔半径、精细结构常数

- 精细结构常数：原子物理学中最主要的基本常数

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} = 7.29735 \times 10^{-3} \approx \frac{1}{137}$$

$$v_n = \alpha c \frac{Z}{n} \quad n = 1, 2, \dots$$

对 r_n 当 $n = 1$ 时有

$$r_1 = a_1 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} = 0.529177 \times 10^{-10} \text{ m} \approx 0.53 \text{ \AA}$$

a_1 称为第一玻尔半径

$$r_n = a_1 \frac{n^2}{Z} \quad n = 1, 2, \dots$$

- $v_1 = c/137$, 为第一玻尔速度, 因此相对论效应可以忽略

氢原子能级

$$E_n = -\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} \cdot \frac{1}{n^2} = \frac{E_1}{n^2}$$

基态能量 ($n=1$)

$$E_1 = -\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} = -13.6\text{eV}$$

(电离能)

激发态能量 ($n > 1$)

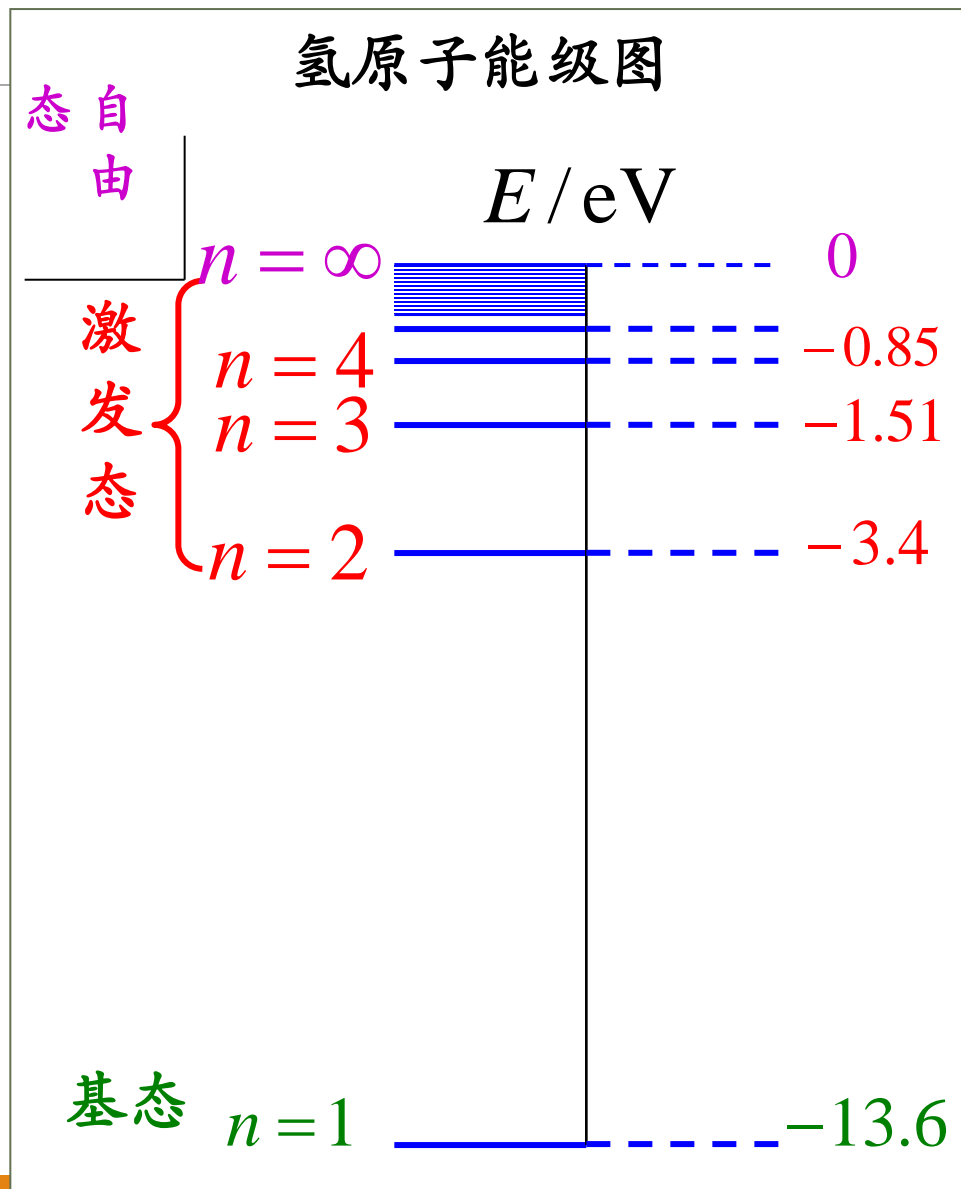
$$E_n = E_1 / n^2$$

$n=1$: 基态, $n>1$: 激发态;

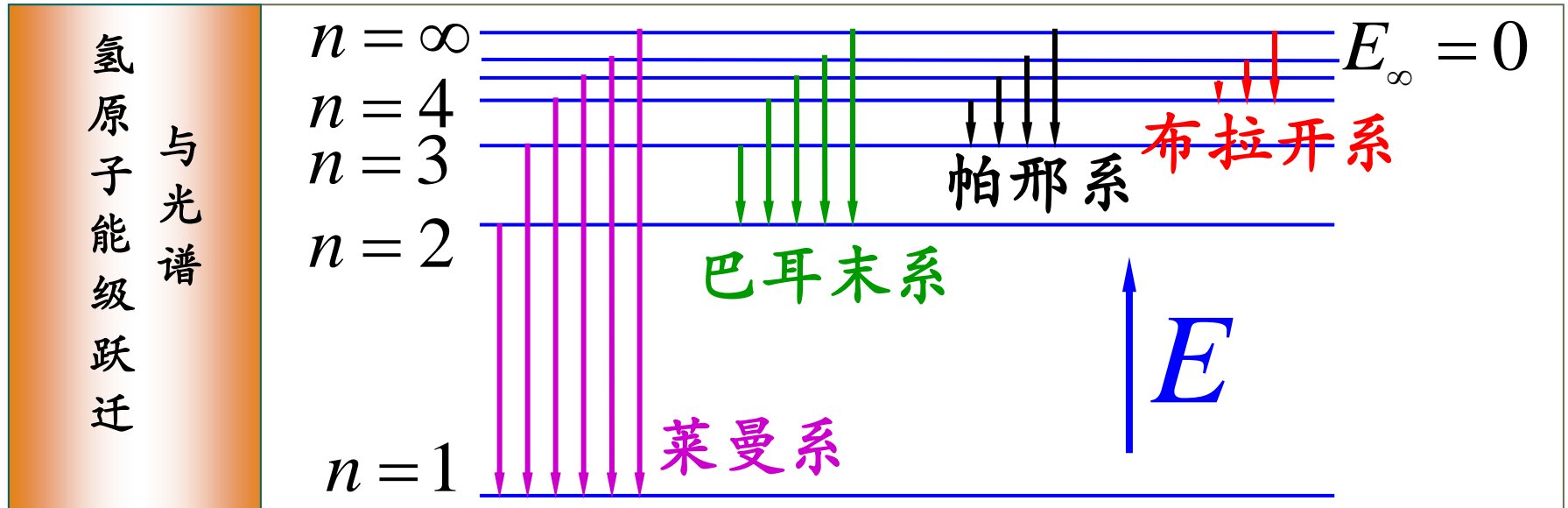
$n=2$: 第一激发态, 其余类推,

$n \rightarrow \infty$: 电离态。

氢原子的角动量, 轨道半径, 能量和速度都是量子化的。



氢原子光谱



定态能量和跃迁光谱

- 随着 n 的增大，能级越来越高，当 $n \rightarrow \infty$ 时， $E_n \rightarrow 0$
- 相邻能级间隔也随 n 的增加而减小。当 $n \rightarrow \infty$ 时， $\Delta E \rightarrow 0$
- 电子在能级间跃迁时 \Rightarrow 单色光 \Rightarrow 间距越大，波长就越短

验证实验： 弗兰克-赫兹实验

- 原子内部能量是量子化的，可由光谱实验证实。
1914年德国物理学家弗兰克(J. Franck)和赫兹(G. Hertz)另辟途径，用电子碰撞原子的方法使原子激发，由低能态跃迁到高能态，从而进一步证实了原子能级量子化的理论。 — 电子-原子弹性和非弹性碰撞



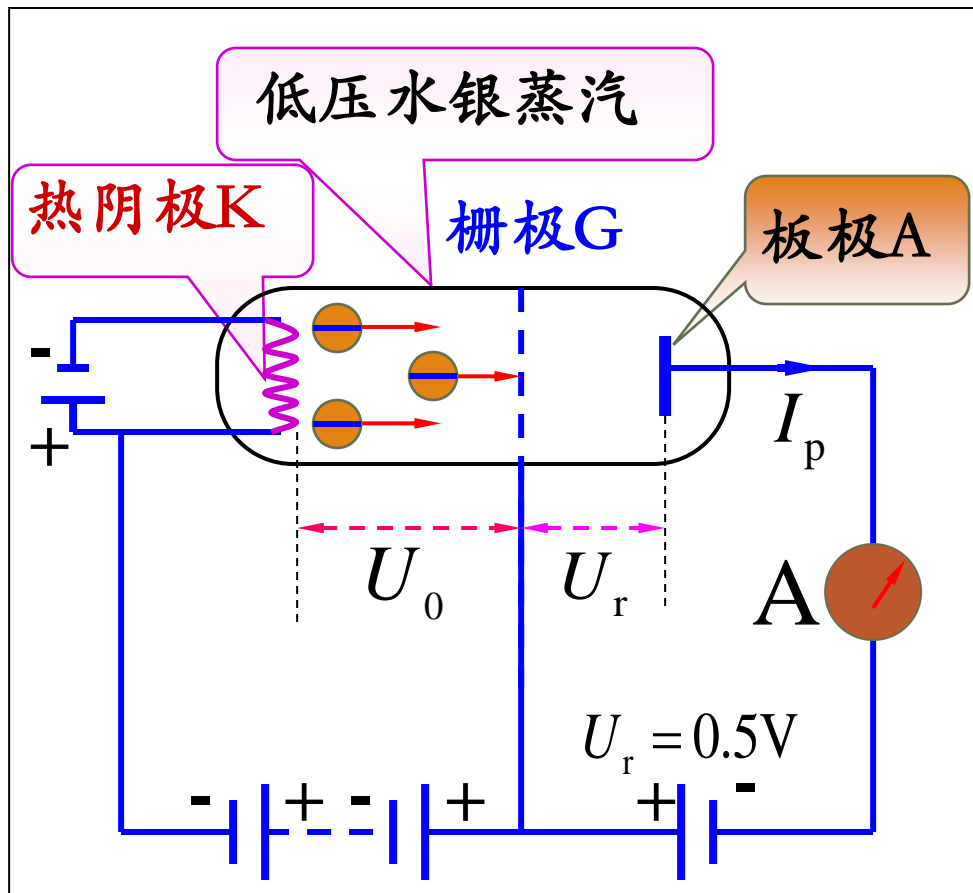
弗兰克
(James Franck, 1882-1964)



G.赫兹
(Gustav Hertz, 1887-1975)

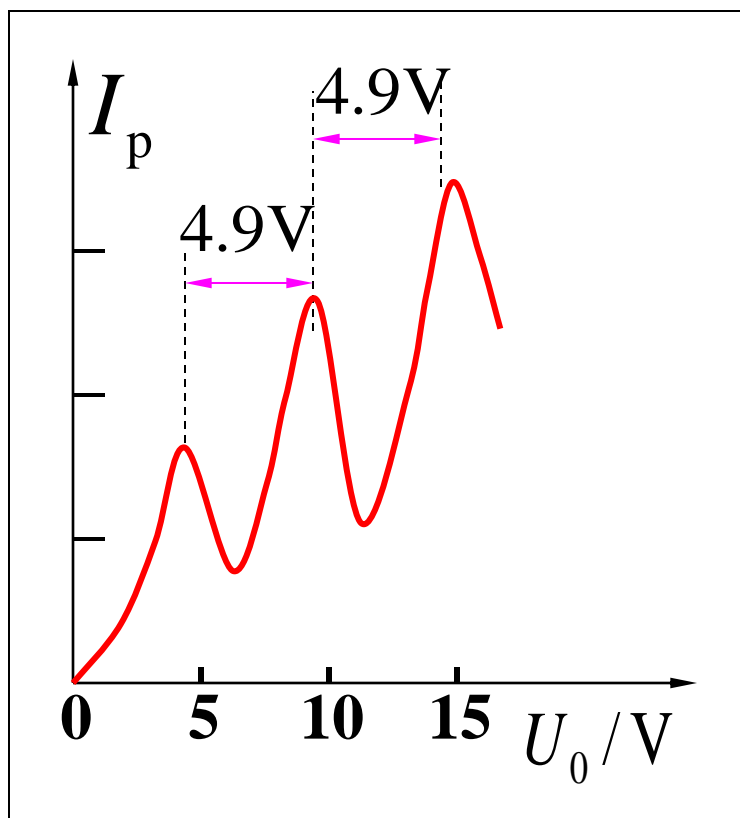
德国物理学家，汉堡

弗兰克-赫兹实验设置 (1914)



- 玻璃容器，电子从热阴极K发出，经K-G间的电场加速。
- G-接收极A之间加-0.5V的反电压，当电子进入GA空间时，若有较大能量，则可以克服反电场而到达A，成为通过电流计的电流。
- 若电子在KG区域与原子碰撞，把自己的能量给了原子，那么，电子剩下的能量就可能很小，以至于不足以克服反电压而到达A，则电流计的读数将明显减小。

板极电流和加速电压之间的关系



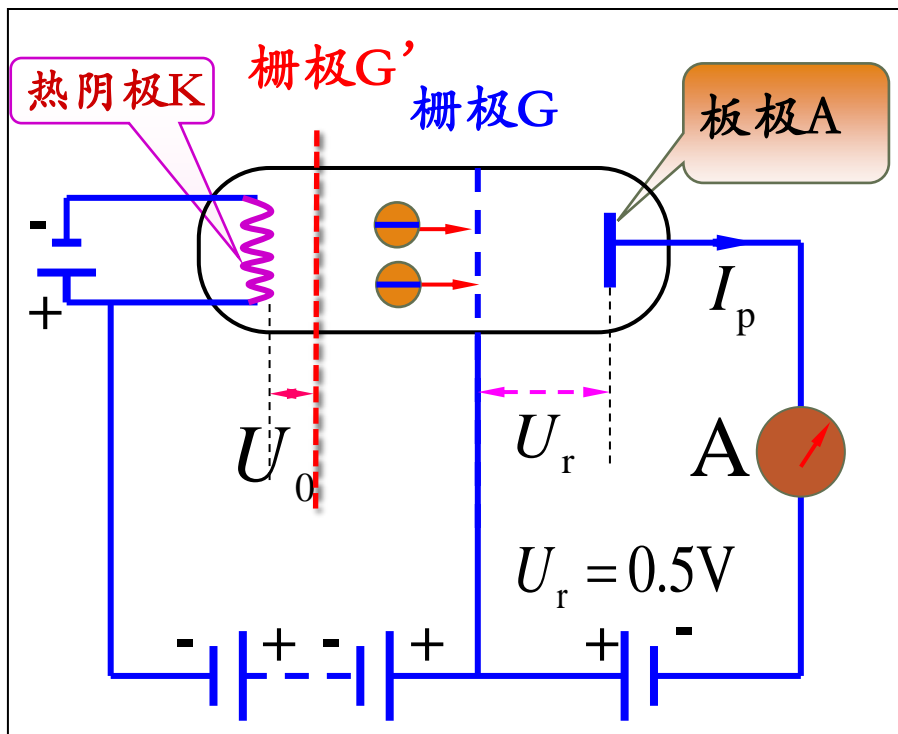
- 电流 \propto 阳极收集到电子的数目
- 当GK间电压在4.9V的倍数时，电流突然下降。现象怎样解释？
- Hg原子只吸收4.9 eV的能量 \Rightarrow 能级能量量子化？
- 碰撞 \Rightarrow Hg原子激发态 \Rightarrow 跃迁到最低能级
- 4.9 eV对应的波长2500Å（如何计算？）
- 实验上确实观测到了波长为2537Å的光谱
- 1925年的诺贝尔物理学奖
 - "for their discovery of the laws governing the impact of an electron upon an atom."
- 开创了用带电粒子和原子的碰撞实验来研究物理化学问题

更高的激发态呢？

弗兰克-赫兹实验局限：

电子的动能难以超过 4.9eV ；一旦加速达到了 4.9eV ，就将与汞原子碰撞而失去能量。无法使汞原子受激到更高的能量，只能证实汞原子的 4.9eV 这一个量子态。

改进的弗兰克-赫兹实验设置(1920)

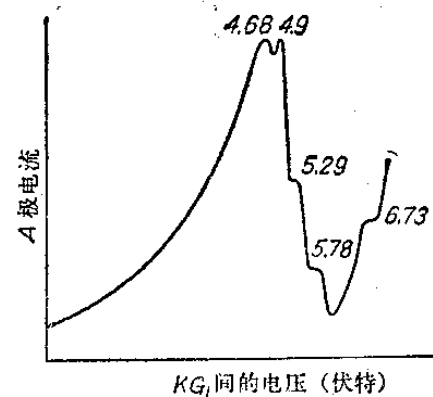


- KG'之间: 电子只加速不碰撞经K-G间的电场加速。
- G'和G两个栅极处于同电位, 即建立一个等势区来作为碰撞区, 电子在该区只碰撞不加速。
- 特点: 加速区和碰撞区分开, 可使电子在加速区获得相当高的能量。

当 $U_{KG'} = 4.68, 4.9, 5.29, 5.78, 6.73\text{V}$ 时, I_A 下降。

实验结果显示出求原子内存在一系列的量子态。

汞: 原子序数80, 原子量200



对应原理导出角动量量子化假设

- 玻尔于1923年提出**对应原理**：即在量子数很大而改变很小的情况下，量子理论所得的结果应趋近于经典物理学的结果，反之亦然。经典物理学可以认为是量子物理学的一个近似。
- 利用里德伯给出氢原子光谱公式 \Rightarrow 辐射光子频率：

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = R c \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) = R c \frac{(n_f + n_i)(n_f - n_i)}{n_f^2 n_i^2}$$

- 当 n 足够大时，应和宏观频率的经典关系式一致

$$f = \frac{e}{2\pi} \sqrt{\frac{1}{4\pi\epsilon_0 m r^3}}$$

$$r_n = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2 n^2}{m_e e^2 Z}$$

- 令 $\nu = f$ ，再结合电子经典角动量的定义 \Rightarrow 里德伯常数关系式，角动量量子化条件（波尔原始的推理路径）

$$R_H = \frac{2\pi^2 m_e e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^3 c}$$

对应原理

- 在原子范畴内的现象与宏观范围内的现象可以各自遵循本范围内的规律，但当把微观范围内的规律延伸到经典范围时，则它所得到的数值结果应该与经典规律所得到的相一致。
- 是丹麦物理学家N.H.D.玻尔提出的一条从原子的经典理论过渡到量子理论的原则。是旧量子论的第二个基础性原理
- 对应原理可以用极限概念加以描述，这对于透彻理解其物理思想是至关重要性的。对应原理一般可有两种表述方式：
 - （1）在大量子数极限情况下，量子体系的行为将渐近地趋于经典力学体系。
 - （2）在普朗克常数 h 趋于零的极限情况下，量子力学可以形式地过渡为经典力学。