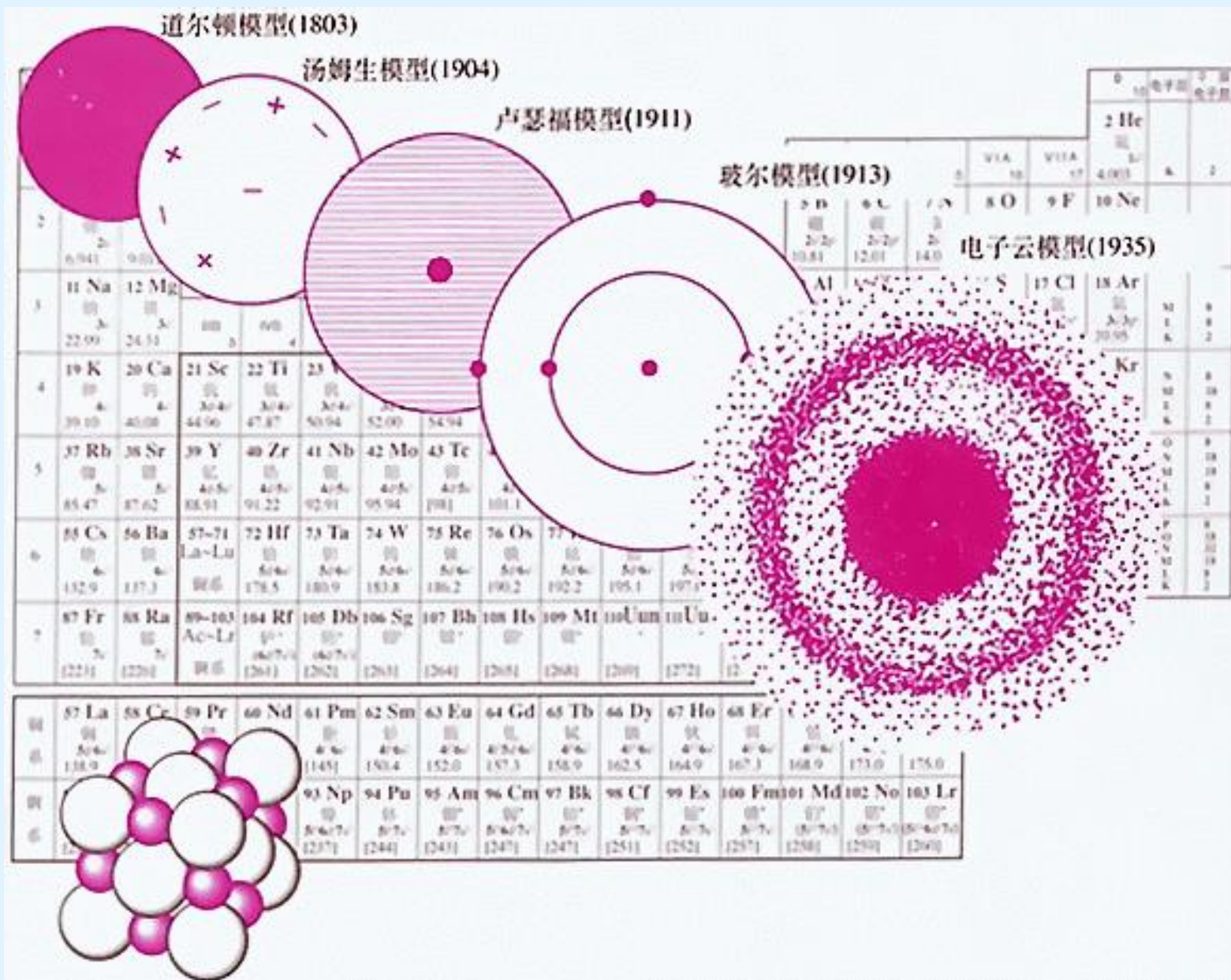
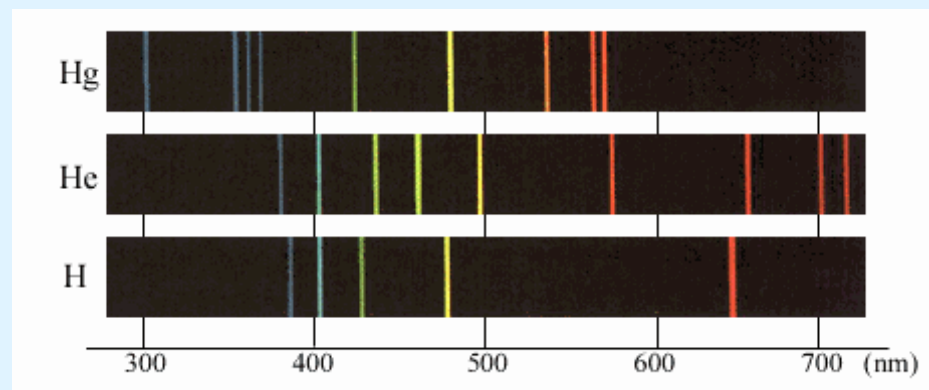
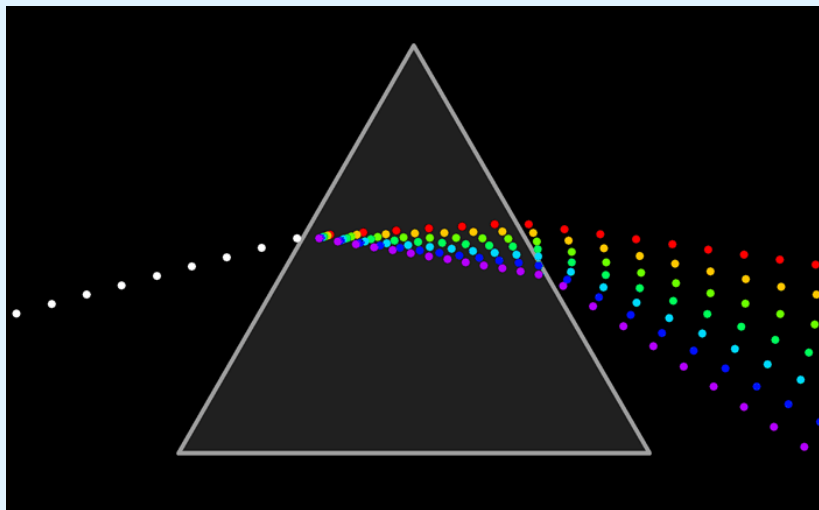


1301 光的波粒二象性

玻尔的氢原子理论



01 氢原子光谱及其规律



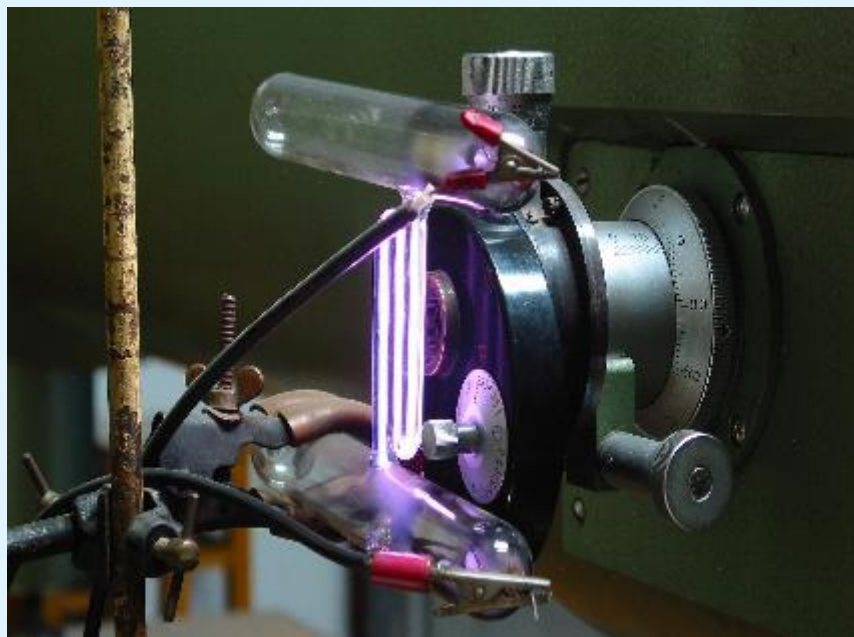
原子发光 —— 物质重要的宏观现象之一

光学分光 —— 对原子发光的谱线进行分析

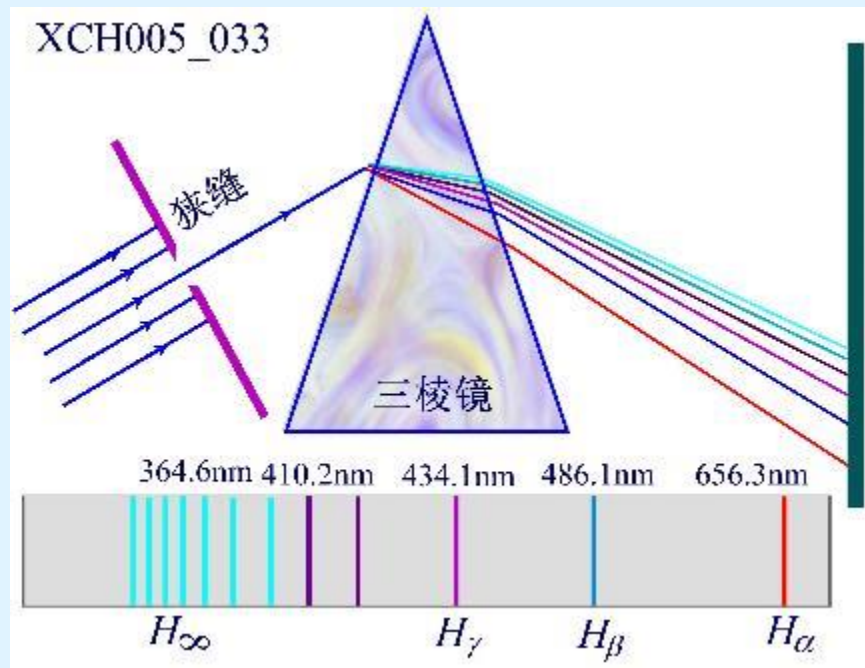
发光谱线 —— 可以获取原子结构的内部信息

—— 谱线的频率和强度反映物质结构信息

真空管中充入少量 H_2 ，通过高压放电
氢原子产生可见光、紫外光和红外光



三棱镜分光分析表明：
氢原子发出的光是一系列分立的谱线



—— 氢原子发出的光在底片出现了一系列分立的谱线

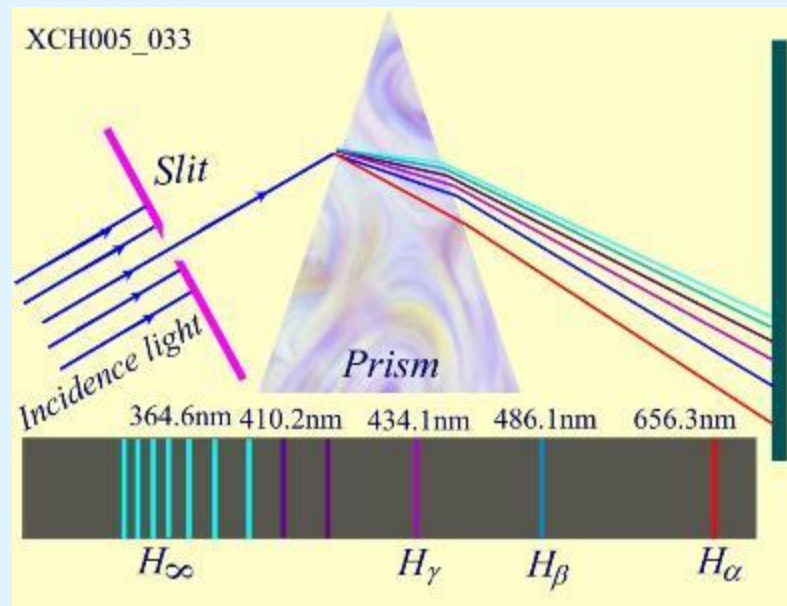
—— 1884年6月15日

瑞士中学数学教师巴尔末
总结得到氢原子光谱规律

$$\tilde{\nu} = \frac{4}{B} \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad \tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}$$
$$n = 3, 4, 5, 6, \dots$$

—— 巴尔末公式

$n > 2$ —— 得到的氢原子谱线集合称为巴尔末系



巴尔末公式 $\lambda = B \frac{n^2}{n^2 - 4}$ $\xrightarrow[\text{波数表示}]{\tilde{\nu}=1/\lambda}$ $\tilde{\nu} = \frac{4}{B} \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right)$

1890年，里德伯(瑞典)提出普遍的方程

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

$R_H = 1.0973731 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ —— 里德伯常数

1908年，里兹(瑞士)提出组合原理

$$\underline{\tilde{\nu} = T(k) - T(n)} \quad \left\{ \begin{array}{l} T(k) = R_H \frac{1}{k^2} \\ T(n) = R_H \frac{1}{n^2} \end{array} \right. \quad \text{光谱项}$$

$$\tilde{\nu} = R_H \left(\frac{1}{k^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad \text{—— 氢原子光谱各谱系的名称}$$

$k = 1$ $n = 2, 3, 4 \dots$ 赖曼线系__1914年__紫外区

$k = 2$ $n = 3, 4, 5 \dots$ 巴尔末系__1885年__可见光

$k = 3$ $n = 4, 5, 6 \dots$ 帕邢线系__1908年__红外区

$k = 4$ $n = 5, 6, 7 \dots$ 布拉开系__1922年__红外区

$k = 5$ $n = 6, 7, 8 \dots$ 普丰德系__1924年__红外区

$k = 6$ $n = 7, 8, 9 \dots$ 哈弗莱系__1953年__红外区

极限波长 $n \rightarrow \infty$ 时对应的波长

02 原子结构经典理论的困难

1 汤姆孙原子模型(西瓜模型)

汤姆孙(J.J.Thomson)1898年提出

原子为半径约 10^{-10}m 的球体

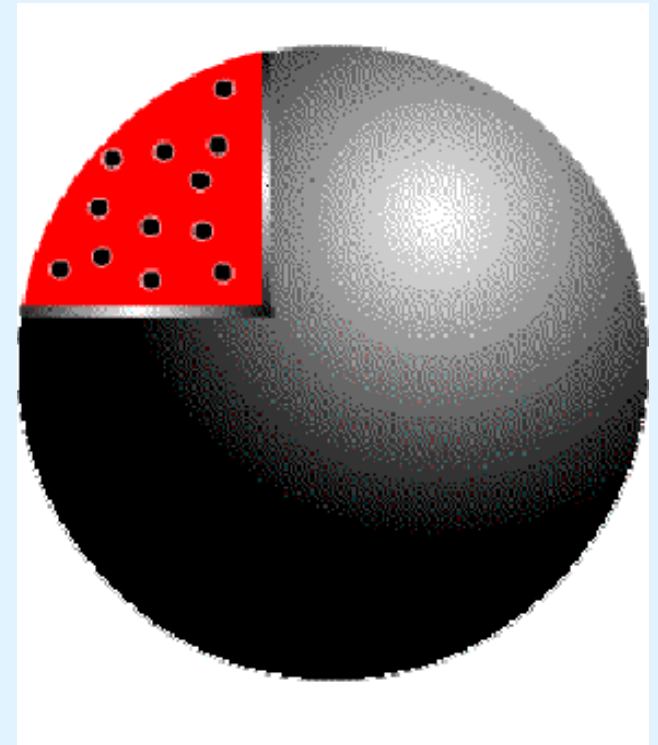
带正电的物质均匀地分布于球体内

电子镶嵌在球内一个个同心环上

电子在平衡位置上作简谐振动，并产生发射电磁辐射

定性解释了元素的周期性和光辐射

不能解释大量不同频率的氢原子光谱



2 卢瑟福原子模型

1911年卢瑟福 —— 原子行星模型

有核原子模型 —— 原子质量几乎全部集中

在很小的核心区域__原子核

电子在核外绕核作轨道运动

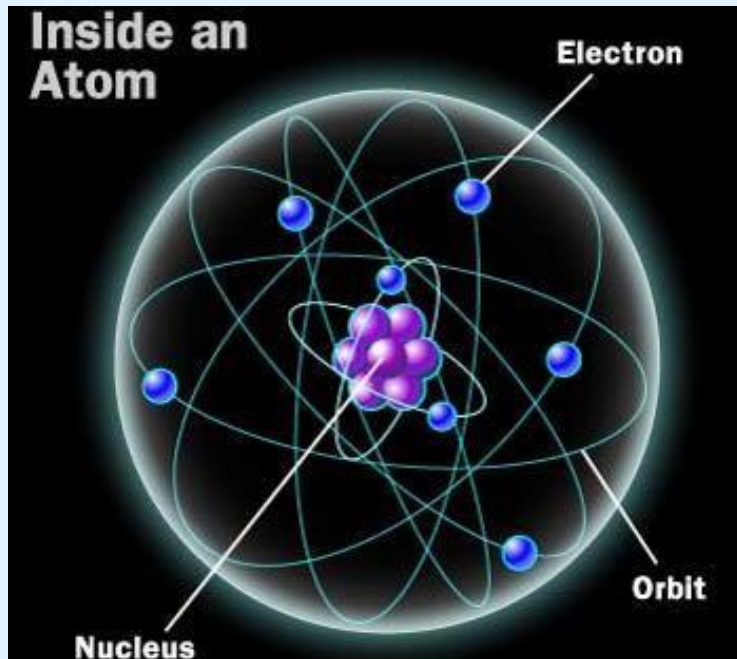
原子核带正电，电子带负电

电子加速运动向外发射电磁波

发射电磁波导致电子的能量减小

原子很稳定啊！

能量减小使电子落在原子核上！！



来自于尼尔斯·玻尔

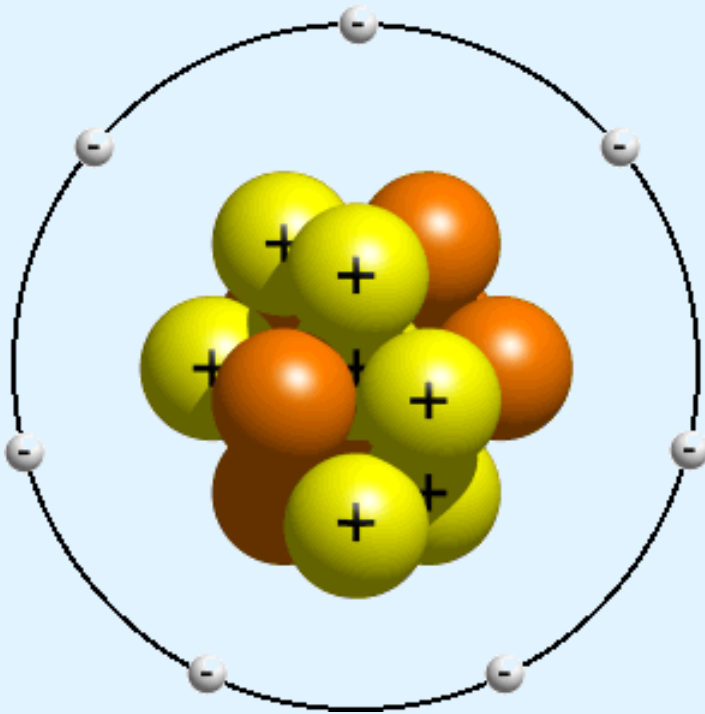
come from the mind of Niels Bohr,
一个喜欢以乒乓球为例讨论新思路的科学家
a physicist who loved to discuss
new ideas over ping-pong.

new ideas over ping-pong

a physicist who loved to discuss

03 玻尔理论

电子围绕原子核做圆周运动 —— 有向心加速度



电子在稳定的轨道上运动！

应用量子化概念

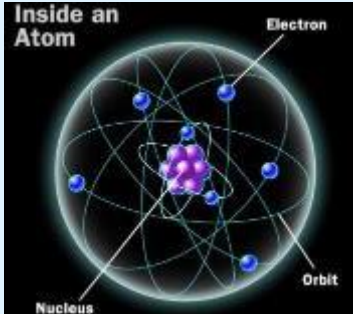
结合里德伯—里兹组合原理

玻尔提出三个基本假设

作为氢原子理论的出发点

玻尔关于氢原子的三个假设

1) 定态假设 —— 原子只能处于一系列不连续稳定能量状态



—— 原子系统中的稳定状态 —— 定态

相应能量 $E_1 < E_2 < \dots E_k \dots < E_n$

2) 跃迁假设 —— 原子从能量 E_n 定态跃迁到能量 E_k 的定态

发射或吸收频率为 ν_{nk} 的光子

$$\nu_{nk} = \frac{E_n - E_k}{h} \quad \text{—— 跃迁公式}$$

3) 量子化条件

电子绕核运动的角动量是量子化的不是连续取值

$$L = n \frac{h}{2\pi} \quad n = 1, 2, 3, 4 \dots$$

$$L = n\hbar \quad \hbar = 1.0545887 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$$

3 氢原子轨道半径和能量的计算 —— 半经典量子理论

电子绕核圆周运动 $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = m \frac{U^2}{r}$

$Ur = \sqrt{\frac{re^2}{4\pi\epsilon_0 m}}$

量子化条件 $L = mUr = n \frac{h}{2\pi}$

第n个稳定轨道半径 $r_n = n^2 \left(\frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m e^2} \right) \quad n = 1, 2, 3, 4, \dots$

玻尔半径 $r_1 = \left(\frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m e^2} \right) = 0.529 \times 10^{-10} m$

电子在 r_n 轨道的能量

$$E_n = \frac{1}{2} m U_n^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_n} = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r_n}$$

圆周运动满足的条件

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

$$r_n = n^2 \left(\frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m e^2} \right)$$

$$E_n = -\frac{1}{n^2} \left(\frac{m e^4}{8 \epsilon_0^2 h^2} \right)$$

电子基态能量

$$E_1 = -\left(\frac{m e^4}{8 \epsilon_0^2 h^2} \right) = -13.6 \text{ eV}$$

玻尔的频率假设

$$\nu_{nk} = \frac{E_n - E_k}{h} \quad \text{——} \quad E_n > E_k$$

波数

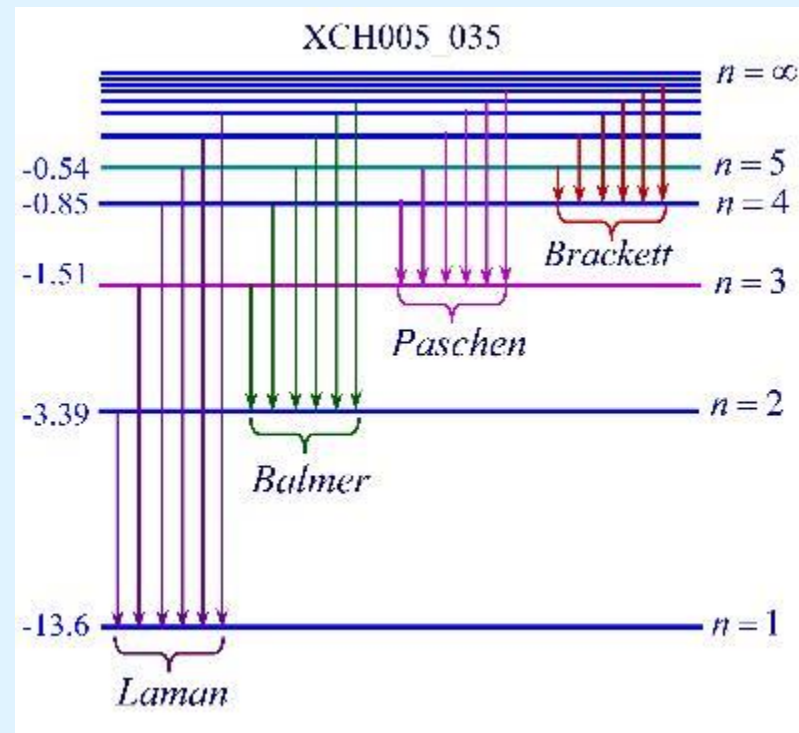
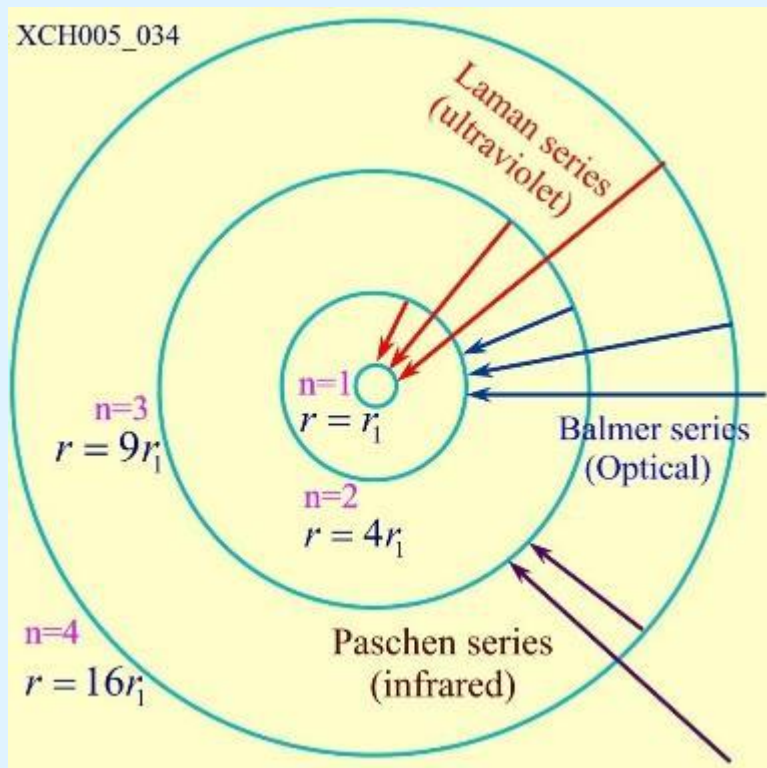
$$\tilde{\nu}_{nk} = \frac{E_n - E_k}{hc} = \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^3 c} \left(\frac{1}{k^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

里德伯常数

$$R_{H\text{Theo}} = \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^3 c} = 1.0973731 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$$

——与实验值符合得非常好！

—— 电子从不同高能量轨道跃迁到不同低能级轨道
发出不同频率光子 — 形成不同的谱线系



电子能量 $E_n = -\frac{13.6}{n^2} eV$

谱线系的形成 $h\nu_{nk} = E_n - E_k$

3 玻尔理论的意义和缺陷

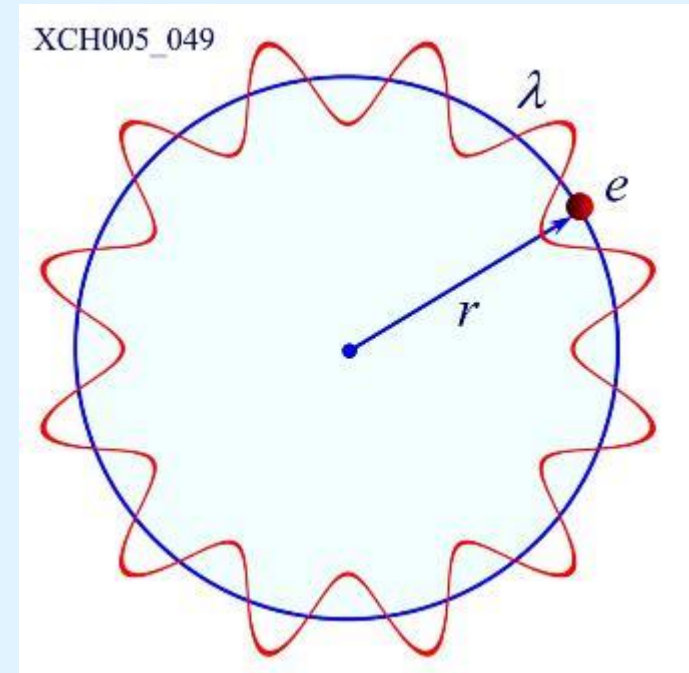
1) 玻尔量子化条件的物理基础

轨道半径与德布罗意波长满足

$$\begin{cases} 2\pi r = n\lambda \\ n = 1, 2, 3, 4, \dots \end{cases} \quad \text{—— 驻波条件}$$

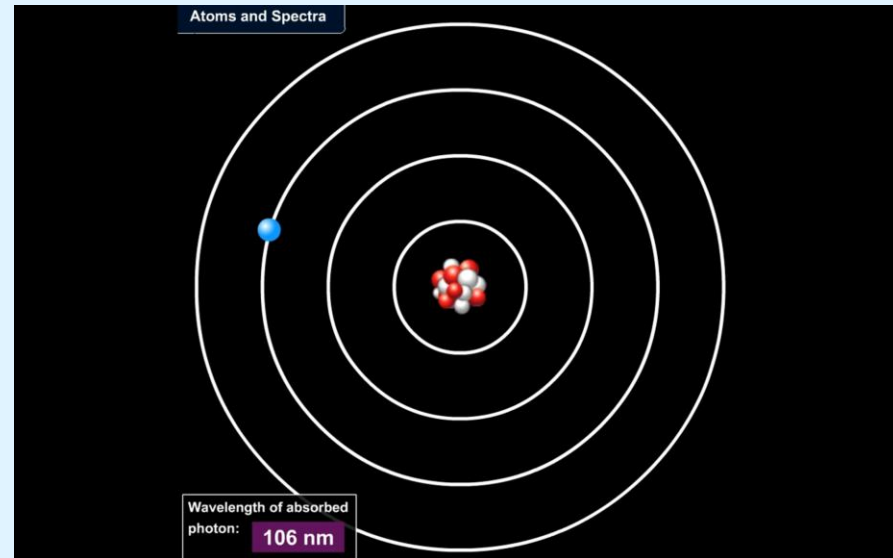
动量 $p = \frac{h}{\lambda} = h \cdot \frac{n}{2\pi r}$

角动量 $L = rp = n \frac{h}{2\pi}$ —— 角动量量子化条件



2) 玻尔理论的成功

- 解释了氢原子光谱
- 提出了定态__能级
- 能级跃迁决定光谱线频率
- 量子力学的基本概念



3) 玻尔理论的缺陷

- 没有一个完整的体系
- 用坐标和轨道概念和牛顿力学计算电子轨道及能量
- 同时加以量子条件来限制稳定运动状态的轨道

04 氢原子光谱问题讨论

氢原子光谱的巴尔末线系中有一条光谱的波长为434 nm，
计算

- 1) 与这一谱线相应的光子能量为多少电子伏特？
- 2) 该谱线是氢原子由能级 E_n 跃迁到能级 E_k 产生的，
 n 和 k 各为多少？
- 3) 最高能级为 E_5 的大量氢原子，最多可以发射几个谱系？
共几条谱线？请在氢原子的能级图中表示出来
并说明波长最短的是哪一条谱线

☞ 1) 光子的能量 $h\nu = h \frac{c}{\lambda}$ $\lambda = 434 \text{ nm}$

$$\underline{\underline{h\nu = 2.86 \text{ eV}}}$$

2) 里德伯—里兹组合原理 $\tilde{\nu} = R_H \left(\frac{1}{k^2} - \frac{1}{n^2} \right)$

巴尔末线系 $k = 2$ $\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right)$

$$n = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{\lambda R_H} \right)}} \quad \underline{\underline{n = 5}}$$

3) 最高能级为 E_5 的大量氢原子 —— 最多发射4个谱系

$k=1, n=2, 3, 4, 5$ 共4条谱线 —— 赖曼系__紫外

$k=2, n=3, 4, 5$ 共3条谱线 —— 巴尔末系__可见光

$k=3, n=4, 5$ 共2条谱线 —— 帕邢系__红外

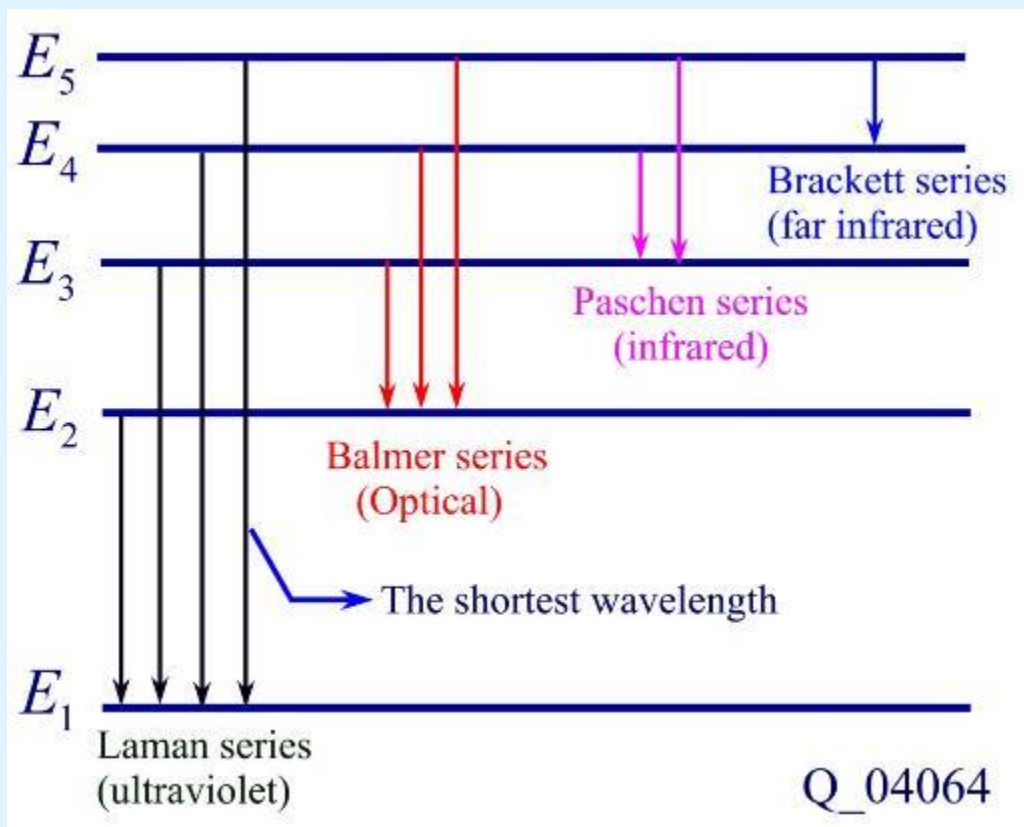
$k=4, n=5$ 共1条谱线 —— 布拉开系__红外

—— 共10条谱线

波长最短的谱线 $\frac{1}{\lambda_{\min}} = R_H \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{5^2} \right)$

$$\lambda_{\min} = 94.96 \text{ nm}$$

氢原子能级图

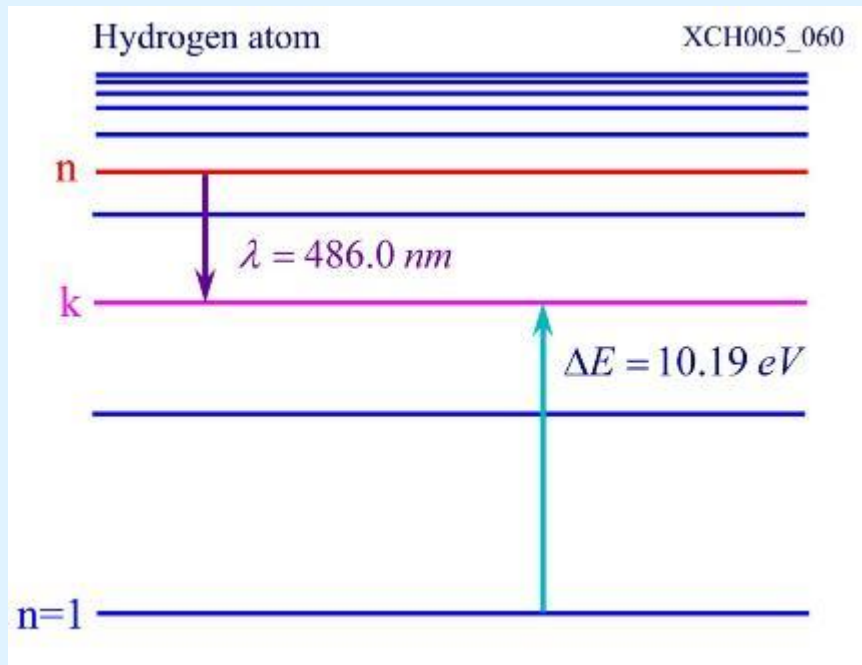


$$\frac{1}{\lambda_{\min}} = R_H \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{5^2} \right)$$

$$\lambda_{\min} = 94.96 \text{ nm}$$

作业：W12 氢光谱 玻尔氢原子理论

- 当氢原子从某初始状态跃迁到激发能为 $\Delta E = 10.19 \text{ eV}$ 的状态时发射出光子的波长是 $\lambda = 486.0 \text{ nm}$
- 求初始状态的能量和主量子数
- (激发能是将原子从基态激发到某一激发态所需的能量)



设 E_n —— 初始能级

E_k —— $\Delta E = 10.19 \text{ eV}$
的激发能级

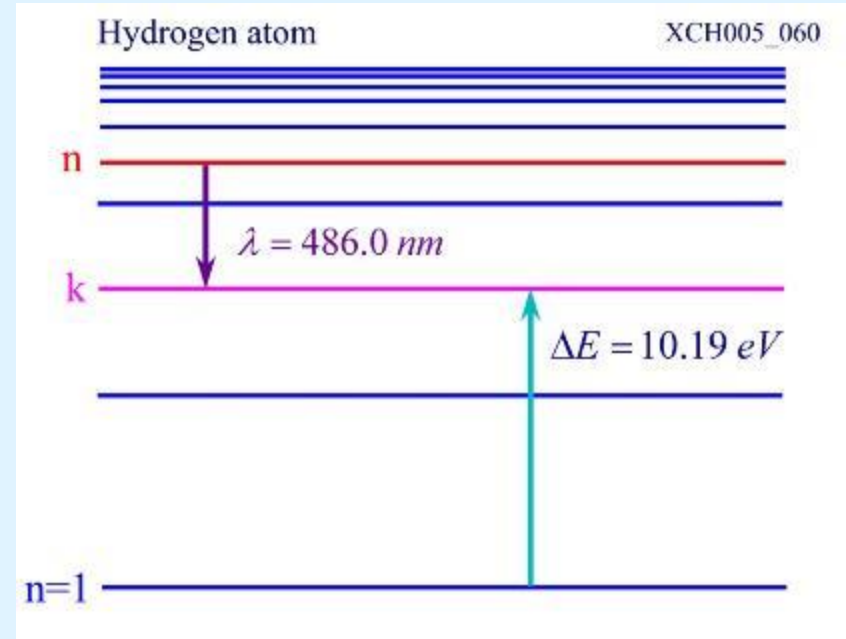
根据题意 $E_n - E_k = h\nu_{nk} = \frac{hc}{\lambda} \longleftarrow \begin{cases} E_n = -\frac{13.6}{n^2} eV \\ E_k = -\frac{13.6}{k^2} eV \end{cases}$

$$13.6\left(\frac{1}{k^2} - \frac{1}{n^2}\right) = \frac{hc}{\lambda}$$

消去 k

$$13.6\left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{k^2}\right) = \Delta E$$

初始状态主量子数 $n = 4$



初始状态的能量 $E_4 = -\frac{13.6}{4^2} eV = \underline{\underline{-0.85 eV}}$

✎ 假设一个波长 $\lambda=300\text{ nm}$ 的光子

被处于第一激发态的氢原子吸收，求发射电子的动能。

✎ 处于第一激发态的氢原子的电离能

$$\Delta E = E_{\infty} - E_2 \xrightarrow{E_n = -\frac{13.6}{n^2} \text{ eV}} = -E_2 \quad \Delta E = 3.4 \text{ eV}$$

波长 $\lambda=300\text{ nm}$ 的光子的能量 $h\nu = 4.13 \text{ eV}$

氢原子电离后发射电子的动能 $E_k = h\nu - \Delta E$

$$\underline{\underline{E_k = 0.73 \text{ eV}}}$$