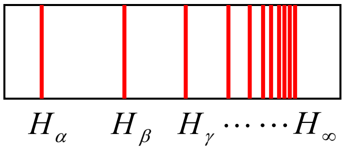
第 4 节　氢原子光谱　玻尔理论

一、氢原子光谱

$\lambda = B\dfrac{n^2}{n^2-4}$，　$n = 3,4,5,\cdots,\infty$

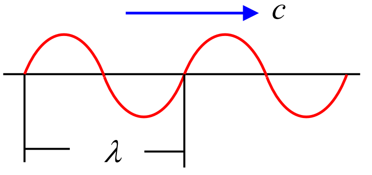


$B = 3645.7\,\mathring{A}$

$n\to\infty$，　$\lambda_\infty = B$

巴耳末系，H_∞：线系极限

$\lambda_\infty = B = 3645.7\,\mathring{A}$：线系极限波长



波数$\tilde{\nu}$：沿波线单位长度内波的个数

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$$

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{B}\frac{n^2-4}{n^2} = \frac{1}{B}(1-\frac{4}{n^2}) = \frac{4}{B}(\frac{1}{2^2}-\frac{1}{n^2}) = R(\frac{1}{2^2}-\frac{1}{n^2})$$

$n = 3,4,5,\cdots$

———里德伯公式

$R = \dfrac{4}{B} = 1.096776\times10^7\,m^{-1}$：里德伯恒量

帕邢系：$\tilde{\nu} = \dfrac{1}{\lambda} = R(\dfrac{1}{3^2}-\dfrac{1}{n^2})$，　$n = 4,5,6,\cdots$

原子光谱实验规律：

“原子光谱都是彼此分立的线状光谱，每一条光谱线的波数由两个光谱项的差值决定”——— 里兹并合原理

$$\tilde{\nu} = T(k) - T(n)，\quad n,k\in N，\quad n>k$$

$T(k)$、$T(n)$：光谱项

氢原子：$T(k) = \dfrac{R}{k^2}$，　$T(n) = \dfrac{R}{n^2}$

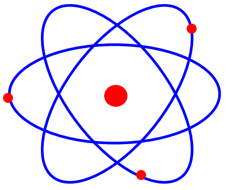
碱金属原子：$T(k) = \dfrac{R}{(k+\alpha)^2}$，　$T(n) = \dfrac{R}{(n+\beta)^2}$

k、n都给定，给出一条光谱线的波数

k一定，所有n的取值对应的谱线构成一个谱线系

k不同，给出不同的谱线系

二、玻尔理论



1、原子的有核模型

1911，卢瑟夫，α粒子散射实验

有核模型

与经典理论矛盾

按照经典理论：

原子光谱应是连续的，原子是不稳定的

2、玻尔的氢原子理论

（1）定态假设：原子只能处在一系列具有不连续能量的稳定状态：定态，不辐射电磁波

定态 1，　　定态 2，　　$\cdots,\cdots$

E_1，　　E_2，　　$\cdots,\cdots$

轨道 1，　　轨道 2，　　$\cdots,\cdots$

（2）跃迁假设：E_n 的定态 $\to E_k$ 的定态

$$\text{光子频率}\ \nu=\frac{|E_k-E_n|}{h}$$

$E_n<E_k$，吸收一个光子，$E_n>E_k$，放出一个光子

（3）角动量量子化假设：

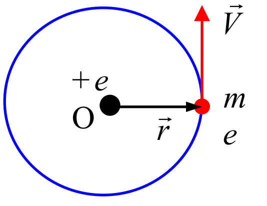
电子绕核转动的角动量：$L=n\dfrac{h}{2\pi}=n\hbar$，　$n=1,2,3,\cdots$

n：量子数

$\hbar=\dfrac{h}{2\pi}$：约化普朗克常数，SI：$\hbar=\dfrac{h}{2\pi}=1.05\times10^{-34}Js$

三、氢原子结构和氢原子光谱

1、轨道半径



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

$L=mVr=n\hbar\quad n=1,2,3,\cdots$（2），

（$\vec{L}=\vec{r}\times\vec{P}=\vec{r}\times m\vec{V}$，$L=rP\sin\theta=rmV\sin\theta$）

$$\frac{1}{mr^3}=\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2}\frac{1}{n^2\hbar^2}，\quad r=\frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{me^2}\cdot n^2，\quad n=1,2,3,\cdots$$

$n=1$，$r_1=\dfrac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{me^2}=0.529\,\mathring{A}$

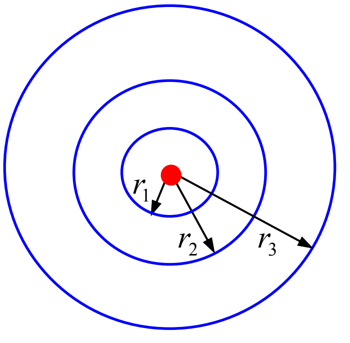
$n=2$，$r_2=r_1\cdot 2^2$

$n=3$，$r_3=r_1\cdot 3^2$

$\vdots$　　$\vdots$

$r_n=r_1\cdot n^2$

$\vdots$



$r_1<r_2<r_3<\cdots$

$r_1=0.529\,\mathring{A}$：玻尔半径

结论：电子的轨道半径是量子化的

2、定态能量

$$E=\frac{1}{2}mV^2-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}，\quad m\frac{V^2}{r}=\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2}，\quad \frac{1}{2}mV^2=\frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0 r}$$

$$E=-\frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0 r}=-\frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0 r_1}\cdot\frac{1}{n^2}，\quad n=1,2,3,\cdots$$

$n=1$，$E_1=-\dfrac{e^2}{8\pi\varepsilon_0 r_1}=-13.6eV$，$n=2$，$E_2=E_1/2^2=-3.4eV$

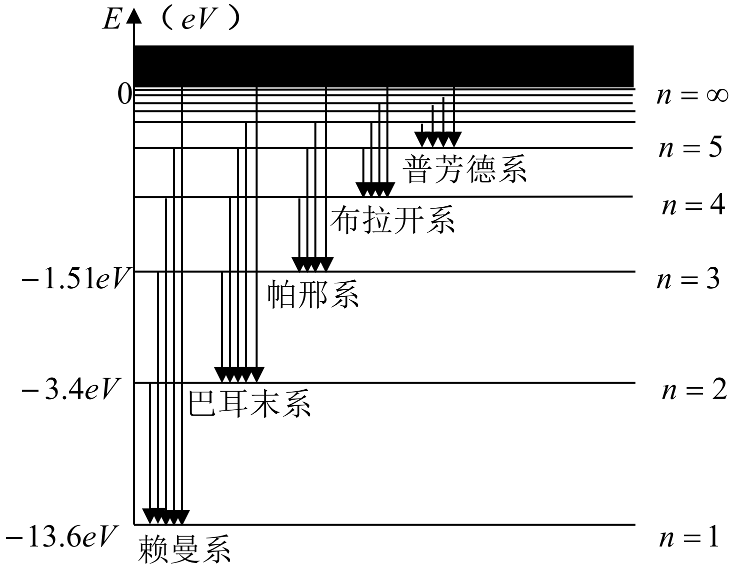
$n=3$，$E_3=E_1/3^2=-1.51eV,\cdots$，$E_n=E_1/n^2\cdots$

$E_1<E_2<E_3<\cdots$

$n=1$的定态：基态，$n>1$的定态，激发态

结论：氢原子的定态能量是量子化的

每一个定态能量称为一个能级



3、氢原子光谱

氢原子 $E_n\to E_k$，$n>k$

辐射光子频率 $\nu=\dfrac{E_n-E_k}{h}=\dfrac{1}{h}(\dfrac{E_1}{n^2}-\dfrac{E_1}{k^2})=-\dfrac{E_1}{h}(\dfrac{1}{k^2}-\dfrac{1}{n^2})$

波数 $\tilde{\nu}=\dfrac{\nu}{c}=-\dfrac{E_1}{hc}(\dfrac{1}{k^2}-\dfrac{1}{n^2})$，$n>k$

令 $R=-\dfrac{E_1}{hc}$，$\boxed{\tilde{\nu}=\dfrac{1}{\lambda}=R(\dfrac{1}{k^2}-\dfrac{1}{n^2})，\quad n>k}$

$R=-\dfrac{E_1}{hc}=1.097373\times10^7 m^{-1}$

例：赖曼系中波长最短的谱线光子能量是多少？

答：$13.6eV$

例：巴耳末系中波长最短的谱线光子能量是多少？

答：$3.4eV$

例：写出氢原子光谱各谱线系的极限波数表达式

解：$\tilde{\nu}=\dfrac{1}{\lambda}=R(\dfrac{1}{k^2}-\dfrac{1}{n^2})$，$n\to\infty$，$\tilde{\nu}(\infty)=\dfrac{R}{k^2}$

赖曼系 （$k=1$），$\tilde{\nu}_{赖}(\infty)=R=1.097\times10^7 m^{-1}$

巴耳末系（$k=2$），$\tilde{\nu}_{巴}(\infty)=\dfrac{R}{4}=0.274\times10^7 m^{-1}$

四、玻尔理论的缺陷

氢原子及 类氢离子光谱

H， He^{+}， Li^{2+}， Be^{3+}

Z= 1， 2， 3， 4

碱金属元素的原子光谱，光谱的精细结构

塞曼效应，谱线宽度、强度、偏振

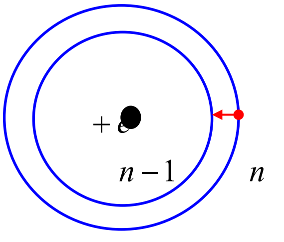
逻辑上，玻尔理论自相矛盾

认识原子结构的里程碑

“定态”、“能级”、“跃迁”

例：氢原子由

量子数为 n 的定态 → （$n-1$）的定态



求：（1）辐射光子频率 $\nu_{n\to n-1}$

（2）n 很大时，$\nu_{n\to n-1}\approx\nu_n$

ν_n：电子在第 n 轨道上的转动频率

解：（1）$$\nu_{n\to n-1}=\frac{E_n-E_{n-1}}{h}=\frac{1}{h}\left[\frac{E_1}{n^2}-\frac{E_1}{(n-1)^2}\right]=-\frac{E_1}{h}\cdot\frac{2n-1}{(n-1)^2n^2}$$

$$=\frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0 r_1 h}\cdot\frac{2n-1}{(n-1)^2n^2}\qquad\left(E_1=-\frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0 r_1}\right)$$

（2）$$\nu_n=\frac{V_n}{2\pi r_n}=\frac{mV_n^2}{2\pi mV_n r_n}\qquad\left(m\frac{V_n^2}{r_n}=\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_n^2}\right)$$

$$=\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_n}\cdot\frac{1}{2\pi n\hbar}=\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_1 h}\cdot\frac{1}{n^3}\qquad(mV_n r_n=n\hbar，\ r_n=r_1\cdot n^2)$$

n 很大时，$$\nu_{n\to n-1}=\frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0 r_1 h}\cdot\frac{2n-1}{(n-1)^2n^2}\approx\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_1 h}\cdot\frac{1}{n^3}=\nu_n$$

对应原理：当量子数 n 很大时，量子方程应过渡到经典方程

经典理论是量子理论在 n 很大时的极限

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

（$R=1.097\times10^7 m^{-1}$）

解：$$\tilde{\nu}=\frac{1}{\lambda}=R\left(\frac{1}{k^2}-\frac{1}{n^2}\right)，\quad n\to\infty，\quad\frac{1}{\lambda_\infty}=\frac{R}{k^2}，\quad k=\sqrt{R\lambda_\infty}=2$$

$$\frac{1}{\lambda}=R\left(\frac{1}{2^2}-\frac{1}{n^2}\right)，\quad\frac{1}{\lambda R}=\frac{1}{2^2}-\frac{1}{n^2}，\quad\frac{1}{n^2}=\frac{1}{4}-\frac{1}{\lambda R}=\frac{\lambda R-4}{4\lambda R}$$

$$n=\sqrt{\frac{4\lambda R}{\lambda R-4}}=3$$

初态 $n=3$，$E_3=E_1/3^2=-1.51eV$

末态 $n=2$，$E_2=E_1/2^2=-3.4eV$