

1.3 玻尔(Bohr)氢原子模型

一、原子模型提出背景

核式模型

光谱实验

量子论

(一) 光谱的研究基础

- 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



Nitrogen Spectrum

元素的光谱

- 1852年，瑞典物理学家**埃斯特朗** (A. J. Ångström)发表了一篇论文，列出了一系列物质的特征光谱，现在常用的波长单位埃 ($1\text{\AA}=10^{-10}\text{m}$) 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**。



H



Na



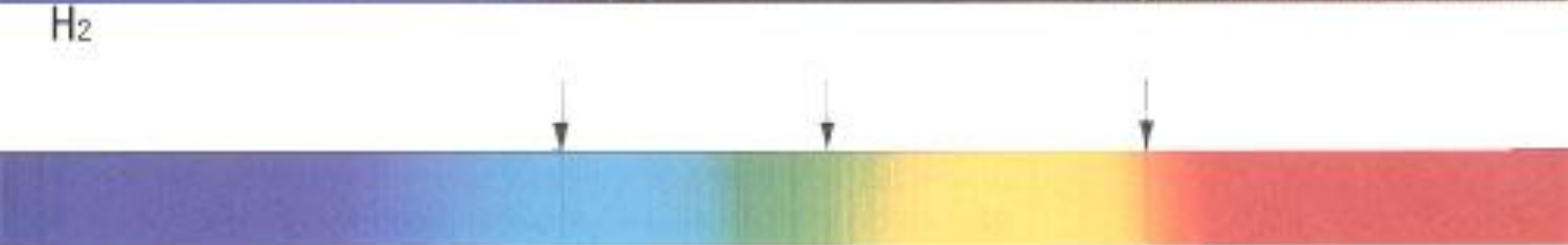
Ne



Hg



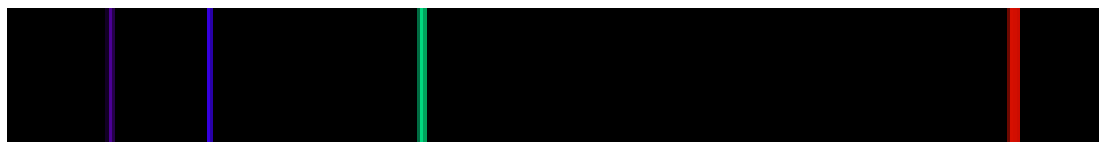
H₂



太阳光谱

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一一对应的



氢原子的发射光谱

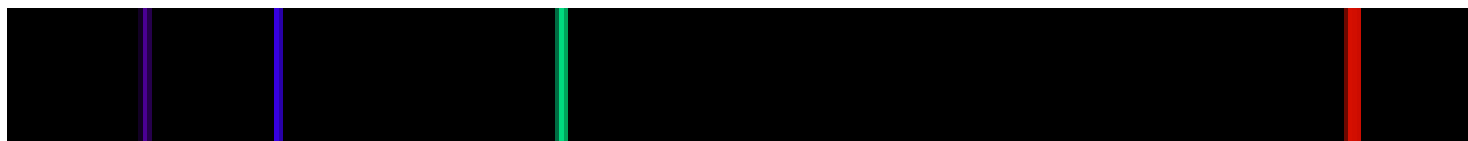


氢原子的吸收光谱

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	H_{δ}	H_{γ}	H_{β}	H_{α}
波长 (\AA)	4101.20	4340.10	4860.74	6562.10
颜色	紫	青	深绿	红



2、氢原子的Balmer线系

- 巴尔末(Balmer)发现，对于当时已知的14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）

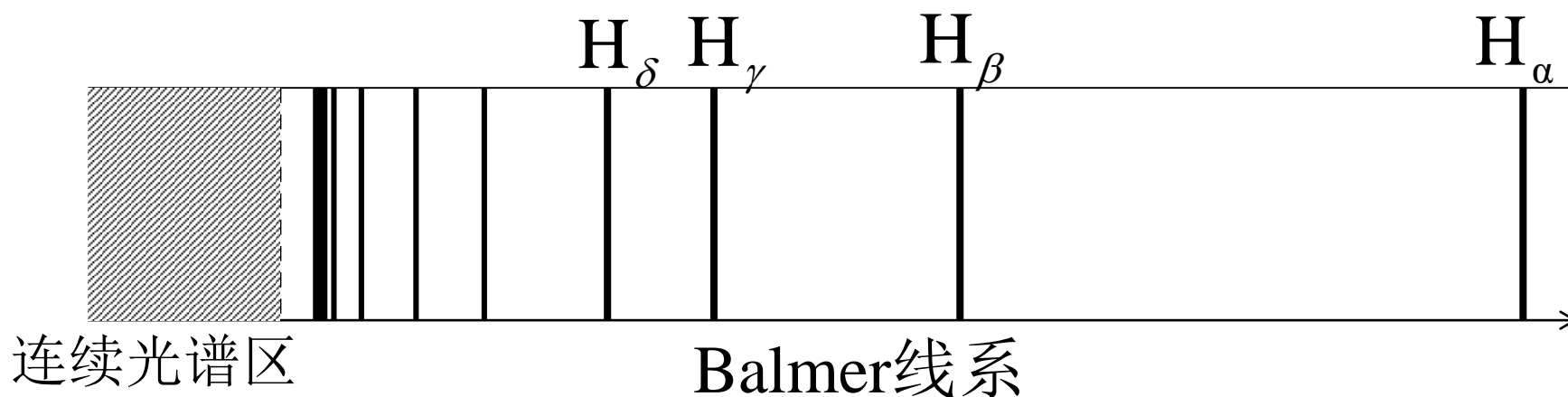
$$\lambda_n = B \frac{n^2}{n^2 - 4} \quad n = 3, 4, 5, \dots, 16 \quad \text{Balmer公式}$$

其中 $B = 3645.6 \text{ \AA}$

$$n \rightarrow \infty, \lambda_{\infty} = B = 3645.6 \text{ \AA}$$



J. J. Balmer,
Switzerland,
1825~1898



- 也可以将Balmer公式改写，得到新的形式

$$\lambda = B \frac{n^2}{n^2 - 4} \quad \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{B} \frac{n^2 - 2^2}{n^2} = \frac{4}{B} \left[\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right]$$

$$\frac{1}{\lambda} = \tilde{\nu} \quad \text{波数}$$

$$\frac{4}{B} = R_H = 1.0967758 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$$

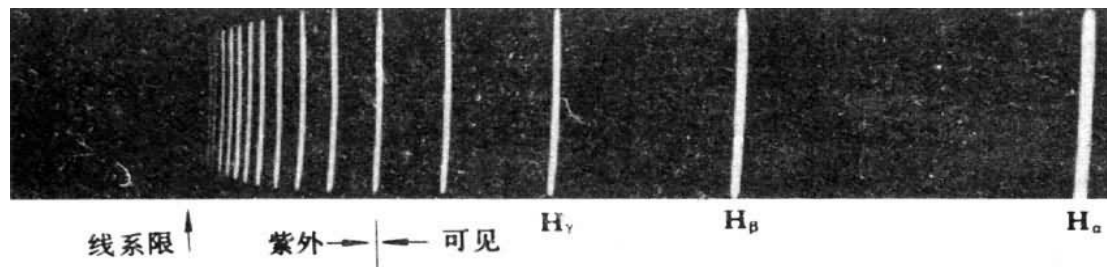
里德伯(Rydberg)常数

$$\tilde{\nu} = R_H \left[\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right]$$

——Rydberg方程



Johannes Robert Rydberg
Sweden, 1854-1919



巴耳末线系示意图

3、氢原子的其它线系

- 赖曼 (Lyman) 系 1916 $\tilde{\nu} = R_H \left[\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right], n = 2, 3, 4, \dots$
- ◆ 巴尔末 (Balmer) 系 1885 $\tilde{\nu} = R_H \left[\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right], n = 3, 4, 5, \dots$
- ◆ 帕邢 (Paschen) 系 1908 $\tilde{\nu} = R_H \left[\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2} \right], n = 4, 5, 6, \dots$
- ◆ 布喇开 (Brackett) 系 1922 $\tilde{\nu} = R_H \left[\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n^2} \right], n = 5, 6, 7, \dots$
- ◆ 普丰特 (Pfund) 系 1924 $\tilde{\nu} = R_H \left[\frac{1}{5^2} - \frac{1}{n^2} \right], n = 6, 7, 8, \dots$

氢原子的光谱线系

氢原子的赖曼系

紫外

n	2	3	4	5	6	7	8	9	10	∞
$\lambda(\text{nm})$	121.6	102.5	97.2	94.9	93.7	93.0	92.6	92.3	92.1	91.15

氢原子的巴尔末系

可见光

n	3	4	5	6	7	8	9	∞
Name	H _{α}	H _{β}	H _{γ}	H _{δ}	H _{ϵ}	H _{ζ}	H _{η}	线系限
$\lambda(\text{nm})$	656.3	486.1	434.1	410.2	397.0	388.9	383.5	364.6

氢原子的帕邢系

红外

n	4	5	6	7	8	9	10	∞
$\lambda(\text{nm})$	1874.5	1281.4	1093.5	1004.6	954.3	922.6	901.2	820.1

可以用通式表示为：

$$\tilde{\nu} = R_{\text{H}} \left[\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right] \quad \begin{array}{l} m = 1, 2, 3, \dots \\ n = m + 1, m + 2, m + 3, \dots \end{array} \quad \text{Rydberg方程}$$

对于其中的每一个 m , $n=m+1, m+2, \dots$
可以构成一个谱线系

$$\tilde{\nu} = T(m) - T(n) \quad T(m) = \frac{R_{\text{H}}}{m^2} \quad T(n) = \frac{R_{\text{H}}}{n^2}$$

$T(m)$ 、 $T(n)$ 称为光谱项

$n = m + 1$ 共振线

$n \rightarrow \infty$ 线系限

如此简单的物理规律之后必定隐藏着某种物理本质！

(二) “能量量子化”的基础

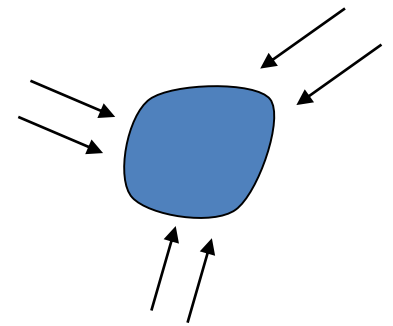
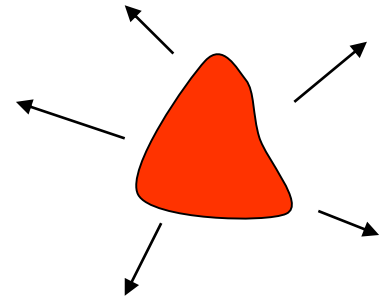
经典理论的困难

- 黑体辐射研究，普朗克提出能量量子化假设
- 光电效应研究，爱因斯坦提出“光量子”假设

1. 黑体辐射和普朗克(Plank)的量子假设

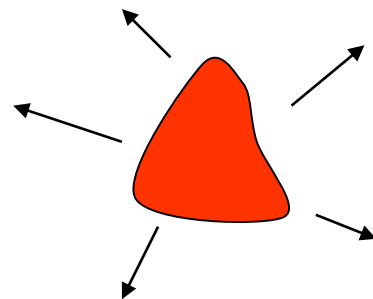
热辐射

- 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**。
- 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**。
- 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。



辐射本领（辐射谱密度）：温度为 T 时，辐射场单位面积内，频率 ν 附近单位频率间隔内的辐射能量，亦称**单色辐出度**。

$$r(\nu, T) = \frac{dE(\nu, T)}{d\nu dS}$$

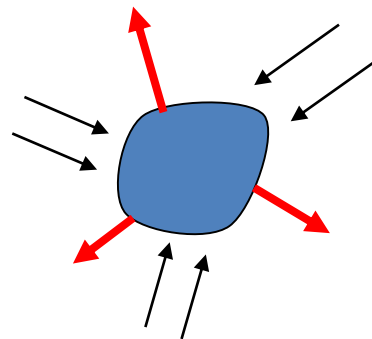


吸收本领(吸收比)：辐射到物体上的光能量 $dE(\nu, T)$

其中被物体吸收的能量 $dE'(\nu, T)$

则

$$A(\nu, T) = \frac{dE'(\nu, T)}{dE(\nu, T)}$$



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, ν 有关。

$$\frac{r(\nu, T)}{A(\nu, T)} = f(\nu, T)$$

$f(\nu, T)$ 是普适函数，与物质无关，
与空腔形状无关。

如果知道 $f(\nu, T)$ ，可对热辐射进行全面深入研究

通过实验测量 $f(\nu, T)$

必须同时测量 $r(\nu, T)$ 和 $A(\nu, T)$ ， $A(\nu, T)$ 不易测量

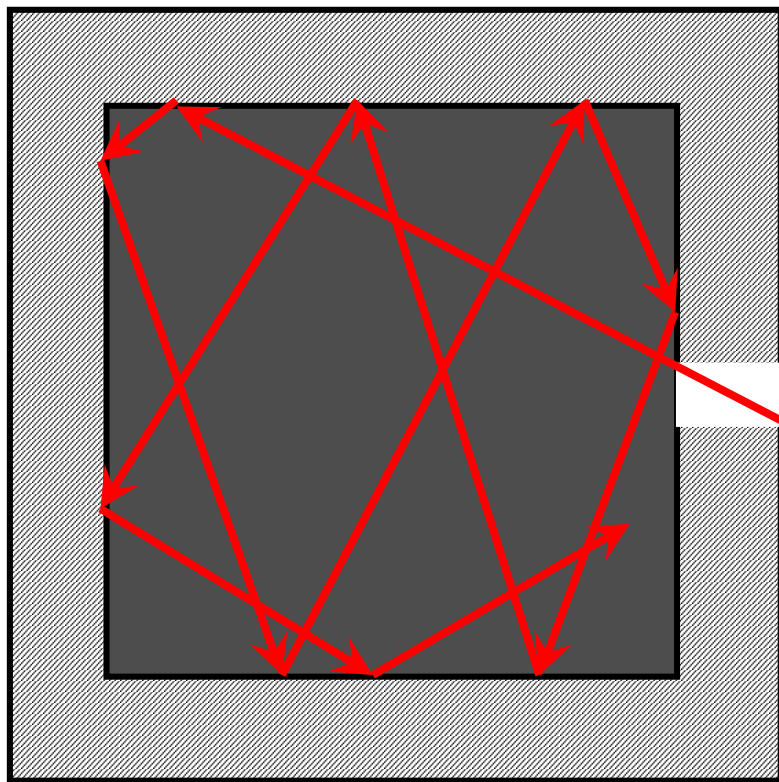
如果让 $A(\nu, T) \equiv 1$ 则 $f(\nu, T) \equiv r(\nu, T)$

$A(\nu, T) \equiv 1$ 的物体，称为绝对黑体，

辐射到物体表面的能量全部被吸收，没有反射。

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

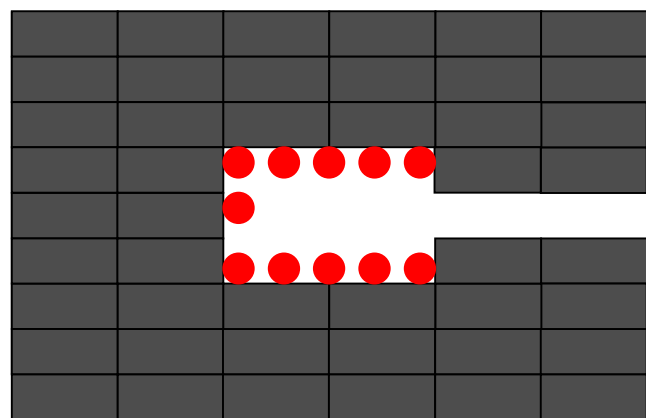
测量空腔开口处的辐射本领

- 即可可以得到 $r(\nu, T)$

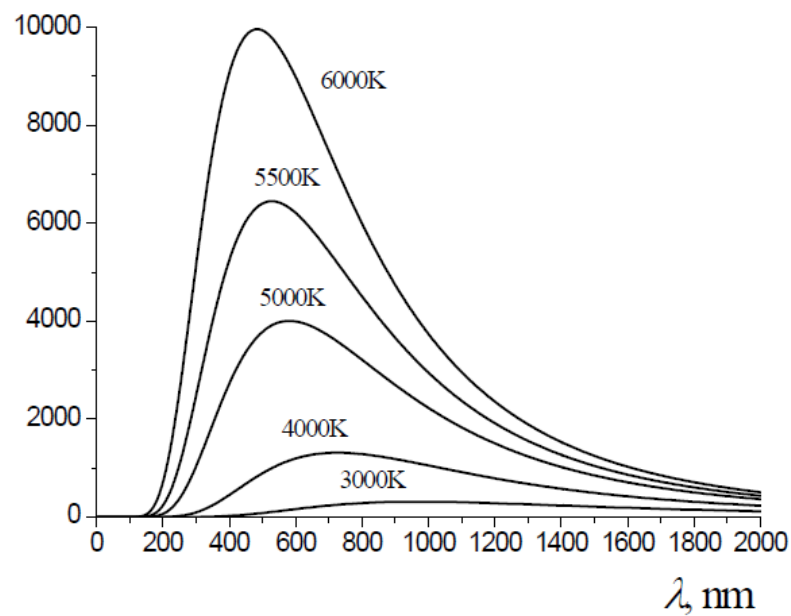
$$f(\nu, T) = r(\nu, T)$$

黑体辐射

$$r(\lambda, T)$$



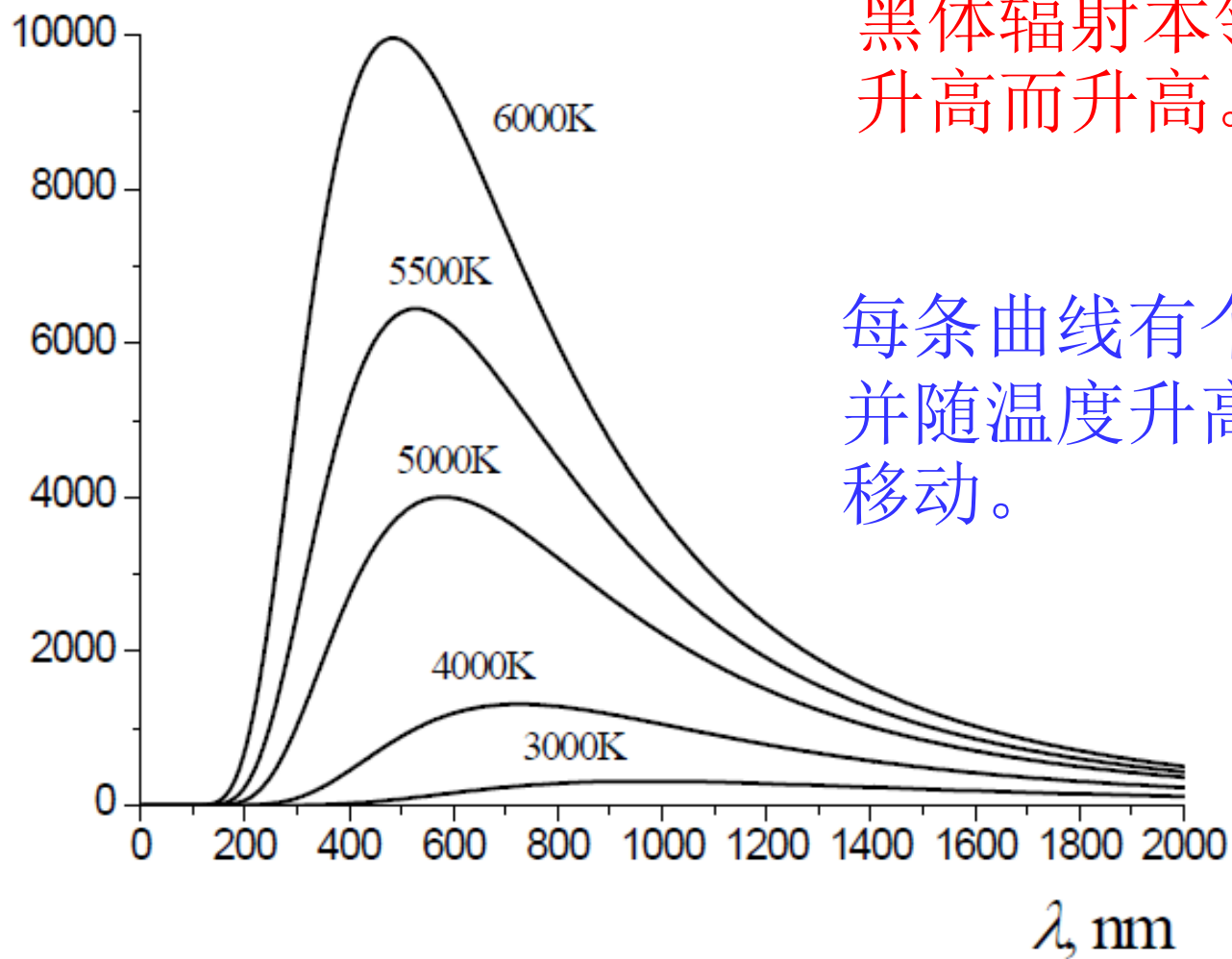
光谱仪



测量黑体辐射的实验装置

实验测量的结果

$$r(\lambda, T)$$



黑体辐射本领随温度升高而升高。

每条曲线有个最大值，并随温度升高向短波移动。

黑体辐射的实验定律和普朗克(Plank)假设

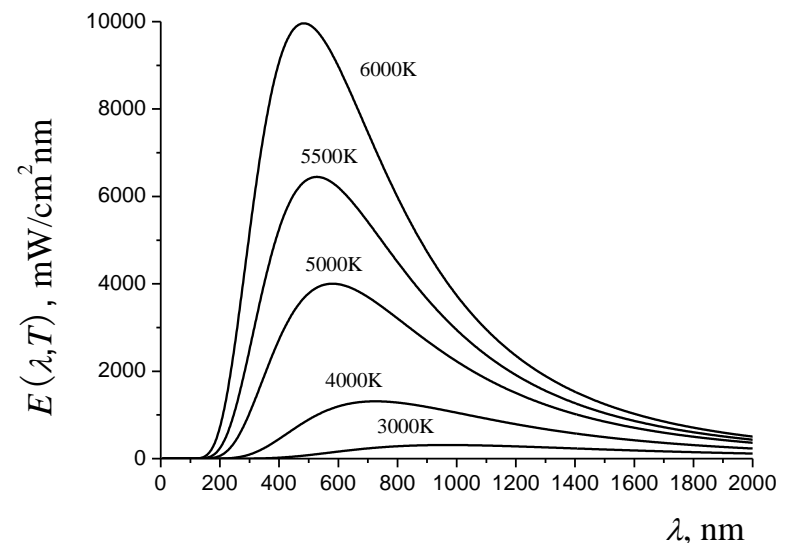
1).Wien公式 (热力学理论+特殊假设)

1893年, Wien从热力学导出了
黑体热辐射能量分布公式

$$r(\lambda, T) = c_1 \lambda^{-5} e^{-\frac{c_2}{\lambda T}}$$

c_1 和 c_2 是普适常数

半经验公式



2) 瑞利-金斯(Rayleigh-Jeans)定律 (1900, 1905)

(经典电磁理论+统计物理理论)

- 绝对黑体空腔内的光以驻波的形式存在
- 一系列驻波可看成是一种波型的电磁场

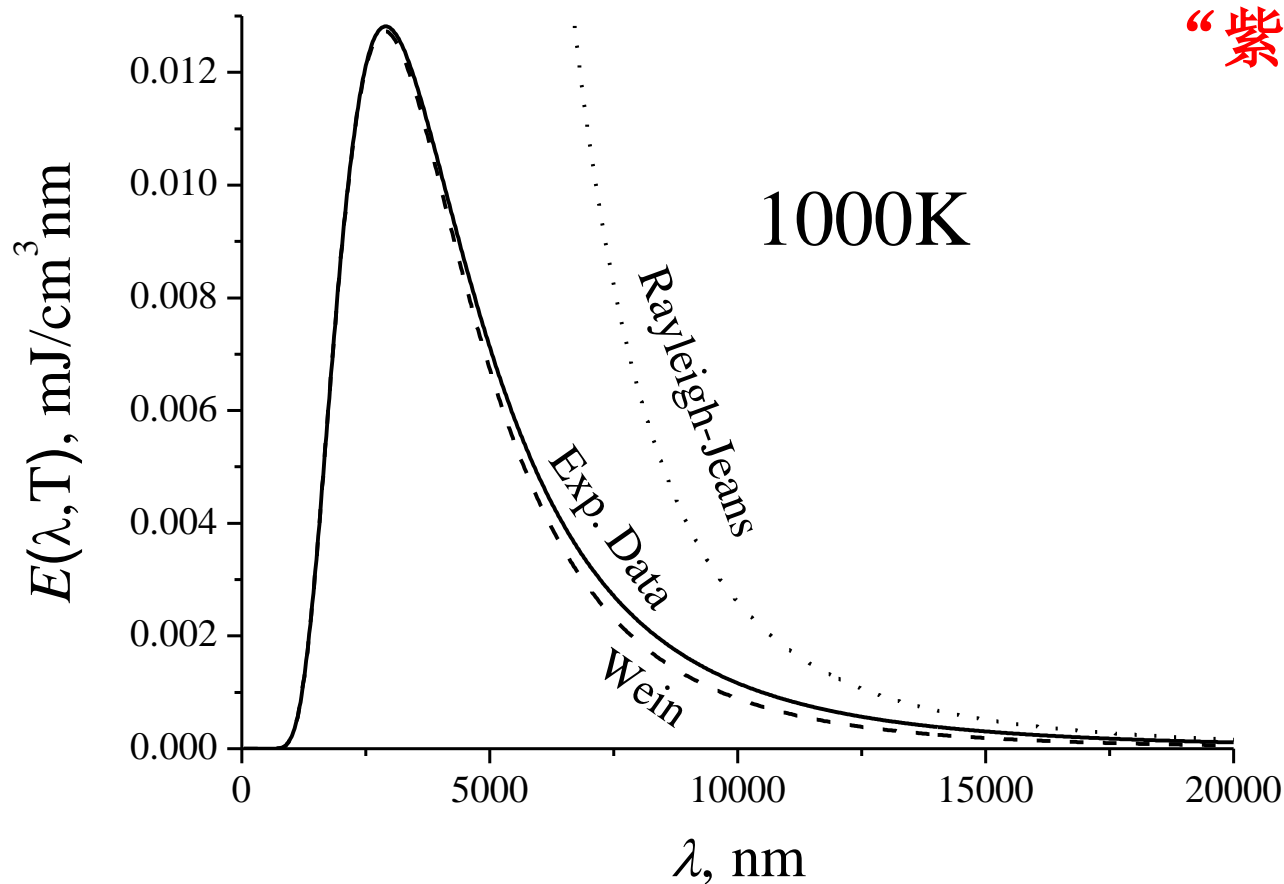
辐射本领为
$$r(\lambda, T) = \frac{2\pi}{c^2} \nu^2 kT = \frac{2\pi c}{\lambda^4} kT$$

理论与实验

Wien: 短波符合，长波偏离

Rayleigh-Jeans: 长波符合，短波发散

“紫外灾难”



3) 普朗克假说

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

- 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 $\varepsilon = 0, \varepsilon_0, 2\varepsilon_0, 3\varepsilon_0, 4\varepsilon_0 \dots$

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

- ◆ 则一个谐振子处于能态 $E_n = n\varepsilon_0$ 的几率为 $e^{-\frac{n\varepsilon_0}{kT}}$

$3\varepsilon_0$ _____ ◆ 一个谐振子的平均能量为

$2\varepsilon_0$ _____

ε_0 _____

0 _____

$$\bar{\varepsilon} = \sum_n n\varepsilon_0 e^{-\frac{n\varepsilon_0}{kT}} / \sum_n e^{-\frac{n\varepsilon_0}{kT}} = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

黑体的辐射本领为

$$E(\nu, T) = \frac{2\pi h}{c^2} \frac{\nu^3}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \quad \text{或} \quad E(\lambda, T) = 2\pi h c^2 \lambda^{-5} \frac{1}{e^{\frac{hc}{\lambda kT}} - 1}$$

长波段 $h\nu \ll kT$

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

$$E(\nu, T) = \frac{2\pi}{c^2} \nu^2 kT \quad \text{Rayleigh-Jeans公式}$$

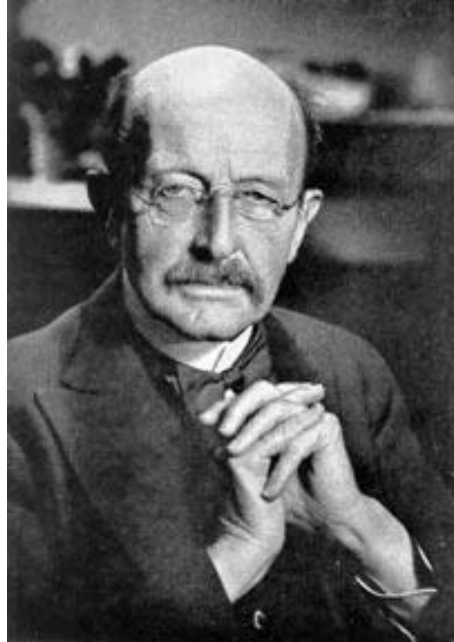
短波段 $h\nu \gg kT$

$$\frac{\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \approx \nu \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}}} = \nu e^{-\frac{h\nu}{kT}}$$

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

Wien公式

$$2\pi h c^2 = c_1$$
$$hc / k = c_2$$



马克斯·普朗克
(Max Planck,
1858~1947),
德国物理学家

重要意义： 引入了量子化概念，能量的吸收是量子化的。

2. 光电效应

光电效应的实验研究装置

实验现象

1) 无光照，无电子逸出，无电流

2) 光照金属（阴极）表面

a. 光的频率

$\nu < \nu_0$ 即使光强很大，也无电流，无电子发射

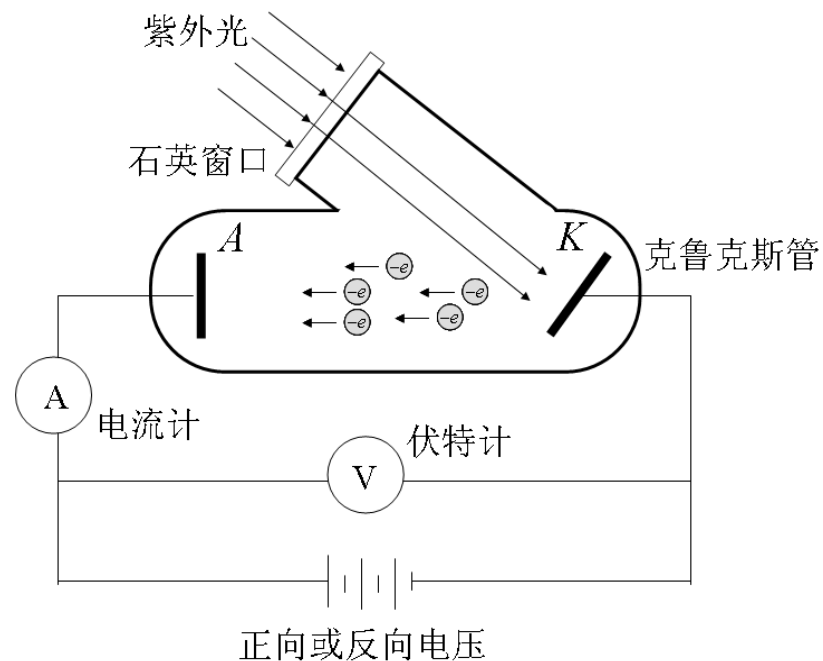
$\nu > \nu_0$ 即使光强很小，有电子发射

b. 逸出电子具有初动能，反向截止电压

$$eV_0 = mv_m^2 / 2$$

c. 出射电子的数目与光强成正比，单个电子的能量与光强无关

d. 电子的发射与光照同时发生，没有延迟。



三、经典理论解释失败

1. 电子能量与频率的关系

经典物理：决定电子能量是强度，不是光的频率。

2. 响应时间

经典物理：光照，电子吸收能量，应有一定的响应时间。

爱因斯坦光量子假设

1905年,爱因斯坦用光量子假设进行了解释

(1) 电磁波由大量光量子（光子）组成，
一个光子能量

$$\varepsilon = h\nu \quad (\text{其中} h \text{ 是普朗克常数})$$

(2) 光子具有“整体性”，一个光子
只能整个地被电子吸收或发射。

(3) 对光电效应的解释

电子逸出时动能

$$mv_m^2 / 2 = h\nu - A = h(\nu - \nu_0)$$



Albert Einstein

1879~1955

1905年用光量子假
说解释光电效应

- ◆ 两个经典实验结果：黑体辐射、光电效应
- ◆ 经典物理理论无法给出圆满的解释
- ◆ 引入新的概念：能量量子化、光子，从而完全解释了黑体辐射及光电效应的实验结果

量子化的概念已破土而出！

二、Bohr的氢原子模型（1913年）

1. Bohr的三点假设

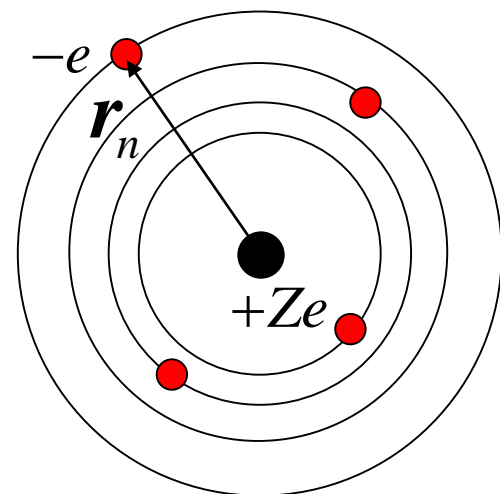
根据氢原子的光谱和量子思想，提出三个基本假设

(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。

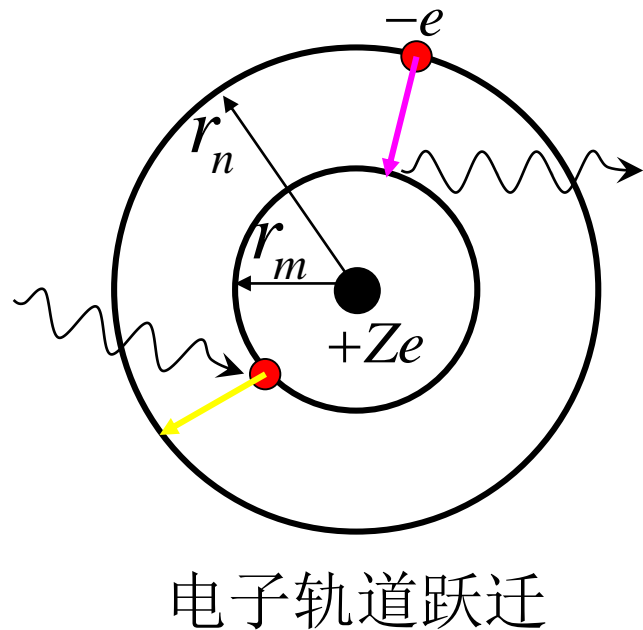
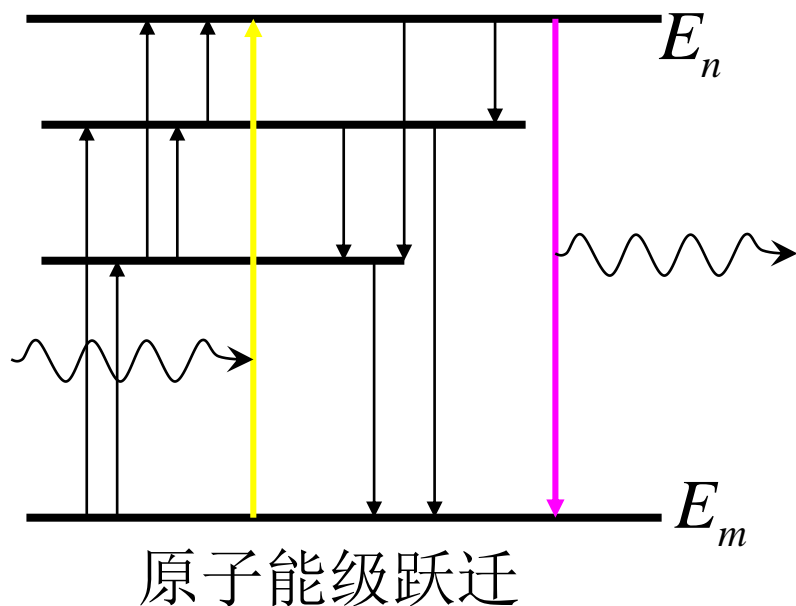


N. Bohr



(2) 频率条件

- 电子可以在不同的轨道之间跃迁，或者说电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



$$h\nu = \Delta E = |E_n - E_m|$$

(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。

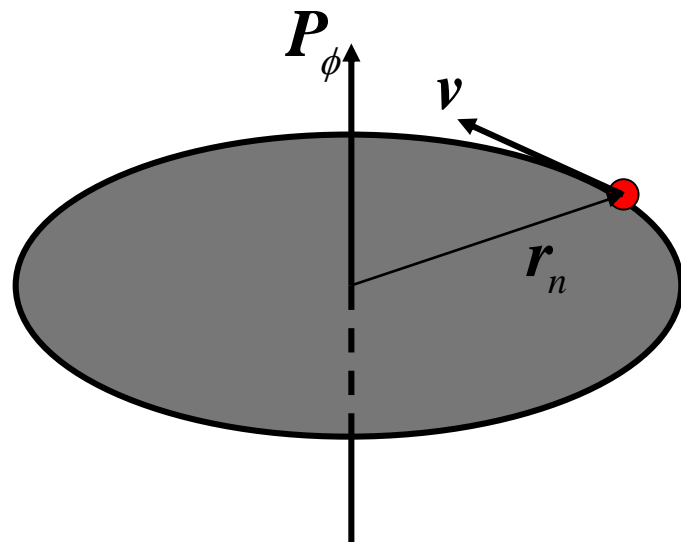
$$P_{\phi} = m_e v r_n = n \frac{h}{2\pi} = n\hbar$$

$$n = 1, 2, 3, 4 \dots$$

h 普朗克常数

$$\hbar = \frac{h}{2\pi}$$

约化普朗克常数



Bohr氢原子模型可解释：

- 氢原子的大小
- 氢原子的能量（能级）
- 氢原子的光谱规律

很好地解释氢原子问题！

2. 氢原子模型

(1) 氢原子大小(经典+量子: 旧量子论)

分立定态轨道 $\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_n^2} = \frac{m_e v^2}{r_n}$ $m_e v^2 r_n = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0}$

角动量量子化 $m_e v r_n = n\hbar$ $m_e v^2 r_n^2 = \frac{(n\hbar)^2}{m_e}$

$$\Rightarrow \begin{cases} r_n = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} \frac{n^2}{Z} \\ v_n = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar} \frac{Z}{n} \end{cases} \Rightarrow r_n = a_0 \frac{n^2}{Z}$$
$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} \quad \text{玻尔半径}$$
$$= 0.529166 \times 10^{-10} \text{ m} = 0.53 \text{ \AA}$$

$Z=1$ 氢原子 氢原子第一轨道半径

$$v_n = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar} \frac{1}{n} = \frac{\alpha c}{n}, \quad \alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c} \approx \frac{1}{137}$$

精细结构常数

速度小于光速，
不考虑相对论效应

(2) 氢原子能级

$$E_n = T + V = \frac{1}{2} m_e v_n^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_n} \quad E_n = -\frac{1}{2} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_n}$$

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

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

$$Z=1 \quad E_1 = -\frac{1}{2} m_e \alpha^2 c^2 = -13.6 \text{ eV} \quad \text{基态}$$

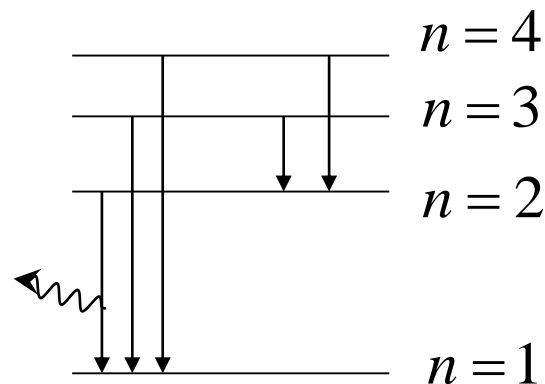
$$E_2 = \frac{1}{4} E_1 \text{ eV}$$

第一激发态

$$E_3 = \frac{1}{9} E_1 \text{ eV}$$

第二激发态

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



讨论:

$$(a) \quad r_n = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} \frac{n^2}{Z} \quad E_n = -\frac{1}{2} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_n} \quad \text{量子化的取值}$$

分立的轨道和量子化的能级！

(b) 能级间隔

$$\Delta E = E_{n+1} - E_n = \frac{1}{2} m_e \alpha^2 c^2 \frac{2n+1}{n^2 (n+1)^2}$$

$$n \rightarrow \infty, \Delta E \rightarrow 0 \quad \text{趋于连续谱}$$

(c) 电离能

$$\text{电离能} = E_\infty - E_1 = 13.6 \text{ eV}$$

(3) 氢原子光谱

电子 $n \rightarrow m$ 的跃迁

$$E_n = -\frac{1}{2} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_n}$$

$$h\nu = \Delta E = E_n - E_m \quad h\nu = \frac{1}{2} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{1}{r_m} - \frac{1}{r_n} \right]$$

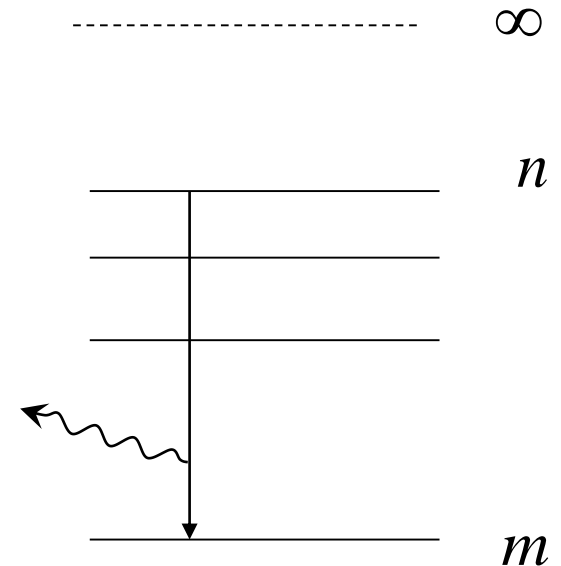
$$h\nu = h \frac{c}{\lambda} = hc\tilde{\nu} = \frac{1}{2} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{1}{r_m} - \frac{1}{r_n} \right]$$

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 hc} \left[\frac{1}{r_m} - \frac{1}{r_n} \right]$$

与两个整数有关

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

两者有相同的形式



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

$$E_n = -\frac{2\pi^2 m_e e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 h^2} \frac{Z^2}{n^2} \quad E_m = -\frac{2\pi^2 m_e e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 h^2} \frac{Z^2}{m^2}$$

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

$$= \frac{2\pi^2 m_e e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 h^3 c} \left[\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right] Z^2$$

与Rydberg方程联系起来，可以得到Rydberg常数

$$Z = 1 \quad R = \frac{2\pi^2 m_e e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 h^3 c}$$

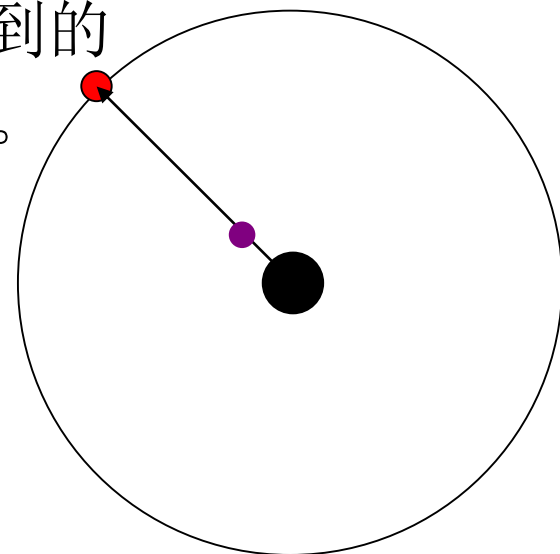
理论值 $R = 1.0973731 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$

实验值 $R_H = 1.0967758 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$

符合得出人意料的好！误差约万分之五

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。



$$\mu = \frac{Mm_e}{M + m_e} \quad \begin{array}{l} M: \text{核质量;} \\ m_e: \text{电子质量} \end{array}$$

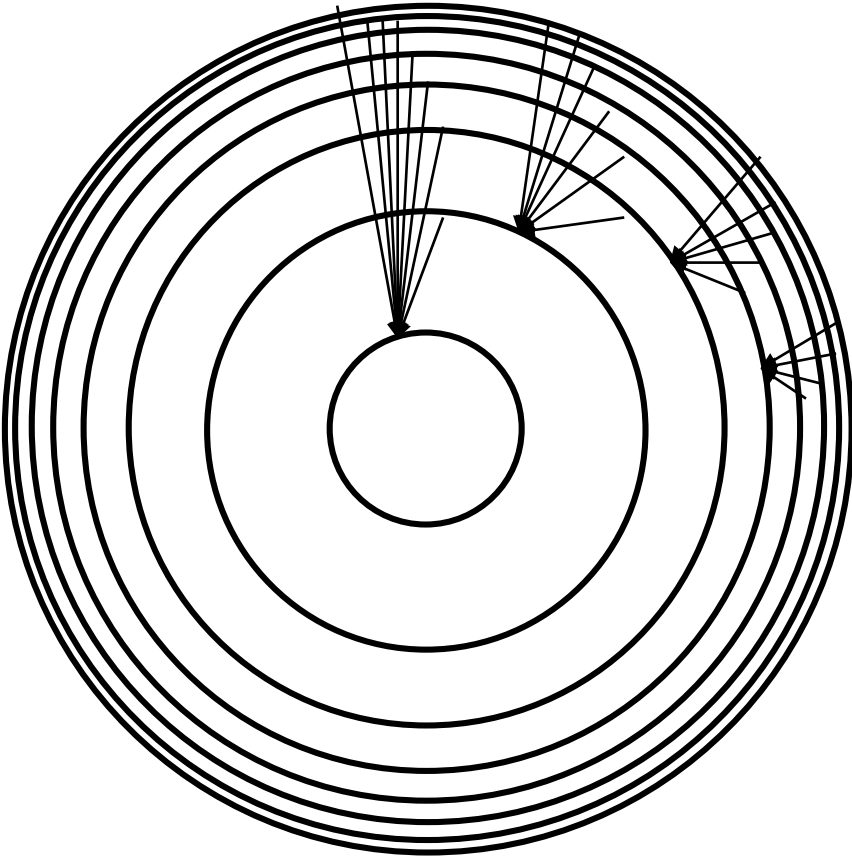
$$R = \frac{2\pi^2 \mu e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 h^3 c} = \frac{2\pi^2 m_e e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 h^3 c} \frac{M}{M + m_e} = \frac{2\pi^2 m_e e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 h^3 c} \frac{1}{1 + m_e / M}$$

$$M \gg m_e \quad R_\infty = \frac{2\pi^2 m_e e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 h^3 c} \quad R_A = R_\infty \frac{1}{1 + m_e / M}$$

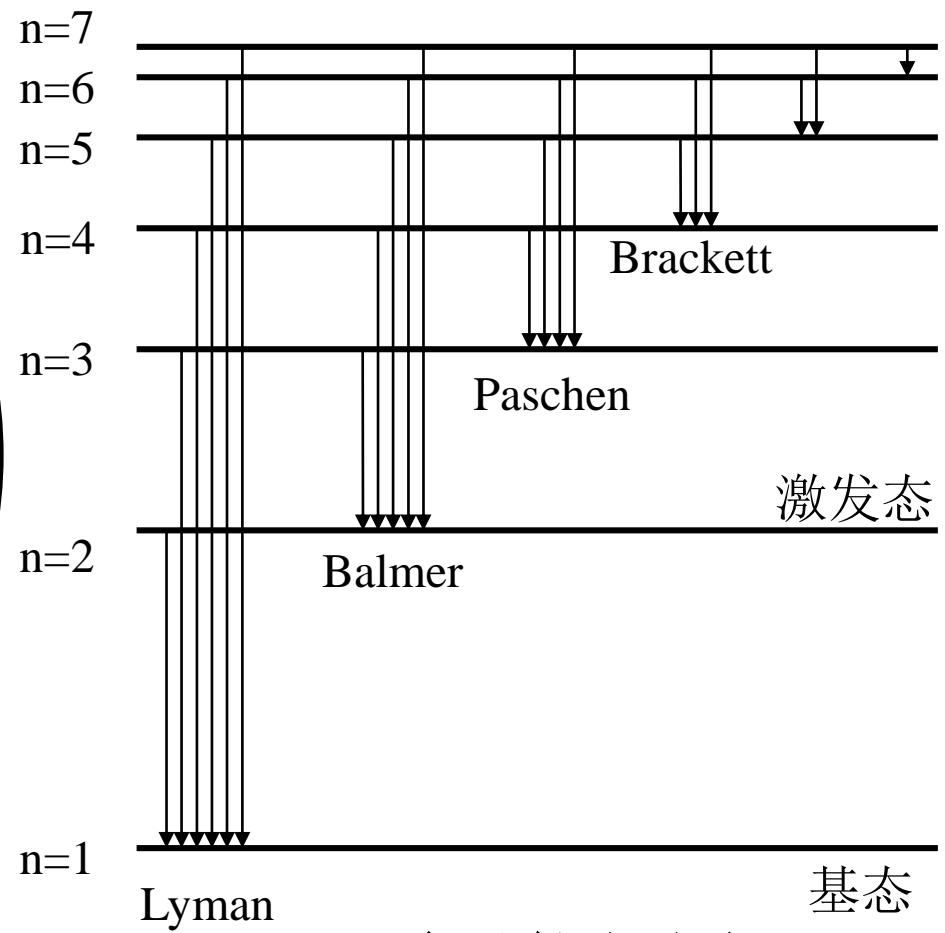
- 对于氢原子, $m_e/M=1/1836.15$

$$\begin{aligned} R_A &= R_\infty \frac{1}{1 + m_e / M} \\ &= 10973731 \times \frac{1}{1 + 1/1836.15} \\ &= 10967758 \text{ m}^{-1} \end{aligned}$$

与实验值完全吻合！



轨道模型



原子能级图

电子在轨道间跃迁时，原子处在不同的能态。

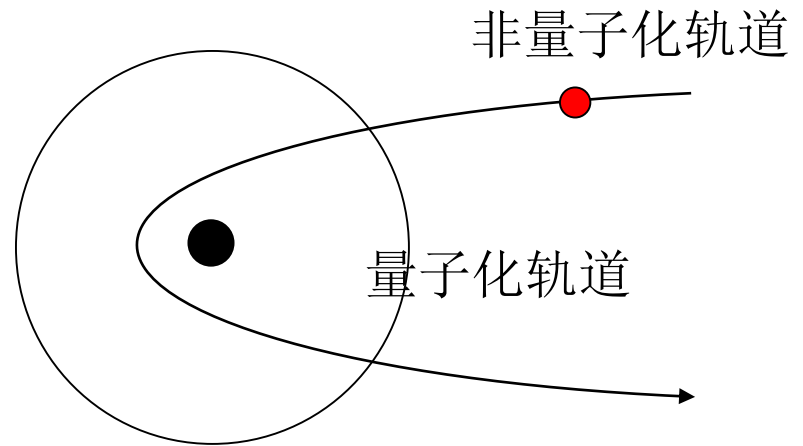
(4)氢原子连续光谱

- Balmer线系之外还有一个连续光谱区。
- 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。

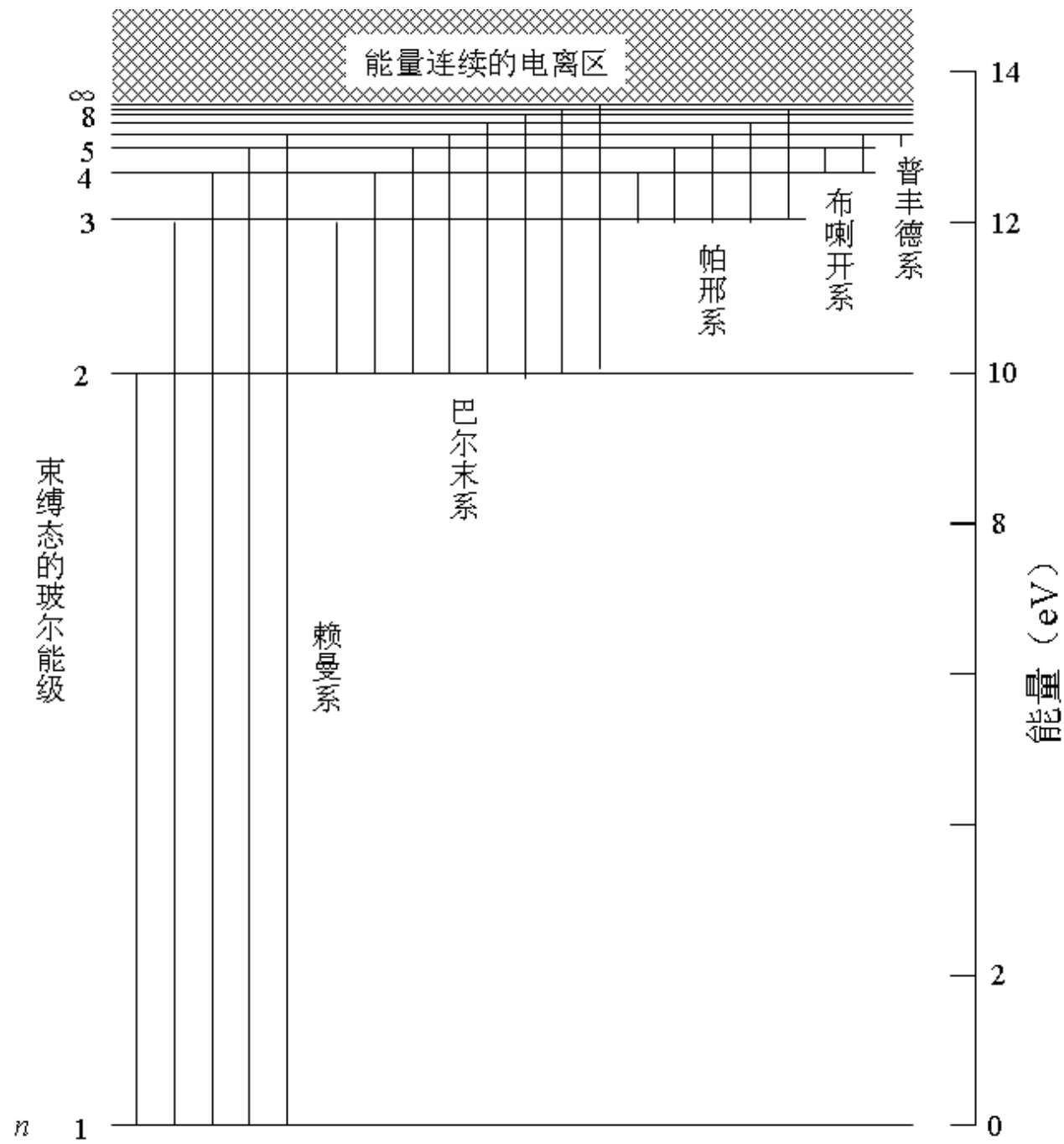
$$E = \frac{1}{2} m_e v_0^2 = \frac{1}{2} m_e v^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$



向量子化轨道跃迁时

$$h\nu = E - E_n = \frac{1}{2} m_e v^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{hcR}{n^2}$$

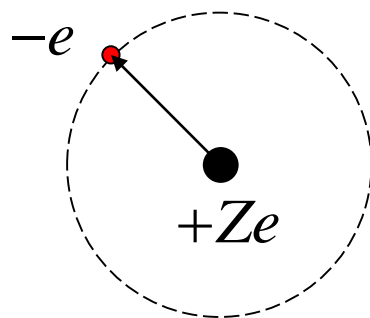
发出连续谱



三 类氢离子的光谱

- 类氢离子

只有一个核外电子的离子



结构与氢原子类似

H	He ⁺	Li ⁺⁺	Be ⁺⁺⁺
HI	HeII	LiIII	BeIV

理论上，可得到类似前述的公式

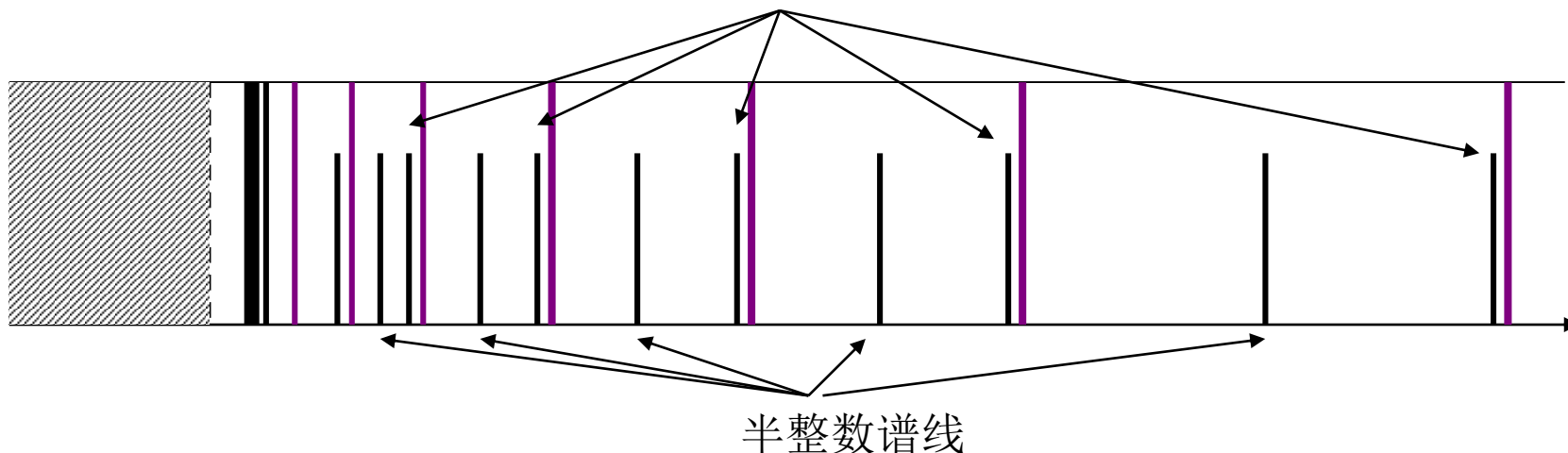
$$\begin{aligned} e^2 &\rightarrow Ze^2 & R_H &\rightarrow Z^2 R_M \\ E_n &\rightarrow Z^2 E_n^H & r_n &\rightarrow \frac{r_n^H}{Z} \end{aligned}$$

$$\tilde{\nu} = Z^2 R_M \left[\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right]$$

- ◆ 毕克林(Pickering, 美)线系

- 1897年，发现来自一个星体的谱线系与 Balmer线系相似

谱线位置偏移（蓝移）



后来被证实是一价氦离子的谱线

• 解释

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

$$\begin{aligned} \tilde{\nu} &= \frac{E_n - E_m}{hc} = Z^2 R_{He} \left[\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right] = R_{He} \left[\frac{1}{(m/Z)^2} - \frac{1}{(n/Z)^2} \right] \\ &= R_{He} \left[\frac{1}{2^2} - \frac{1}{(n/2)^2} \right] \end{aligned} \quad Z = 2, m = 4$$

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

半整数

- 对于Li^{III}、Be^{IV}，类似地有

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

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

谱线位置蓝移

由Rydberg常数的变化产生

$$R_A = R_{\infty} \frac{1}{1 + m_e / M_A}$$

由于核质量增大， Rydberg常数增大， 光谱线蓝移。

里德伯原子 原子中的一个电子被激发到高量子态（n很大）的高激发原子态（半径大，寿命较长），类似高激发态的氢原子。

四、氘的发现 ([Urey](#), 1932年)

◆ 在氢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

$$\begin{cases} 6562.79 \text{ \AA} \\ 6561.00 \text{ \AA} \end{cases}, \Delta\lambda = 1.79 \text{ \AA}$$

• 假定存在同位素 $M_H / M_D = 1/2$

$$\tilde{\nu}_D = R_D \left[\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right]$$

$$\tilde{\nu}_H = R_H \left[\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right]$$

$$\begin{cases} R_D = R_\infty \frac{1}{1 + m_e / M_D} \\ R_H = R_\infty \frac{1}{1 + m_e / M_H} \end{cases}$$



Harold Clayton Urey
1893~ 1981 (美国)

$$\frac{\lambda_D}{\lambda_H} = \frac{R_H}{R_D} \qquad \frac{R_H}{R_D} = \frac{1 + m_e / M_D}{1 + m_e / M_H} = 1 - \frac{m_e}{2M_H + m_e}$$

$$\lambda_H - \lambda_D = \lambda_H \left(1 - \frac{R_H}{R_D}\right) = \lambda_H \frac{m_e}{2M_H + m_e}$$

	H_α	H_β	H_γ	H_δ	
λ_H	656.279	486.132	434.049	410.173	nm
$\Delta\lambda$	0.179	0.132	0.118	0.112	nm

与实验结果一致

肯定了氘（D）的存在

1.4 弗兰克-赫兹(Franck-Hertz)实验 (1914年)

任何重要的物理规律都必须得到至少两种独立的实验方法的验证！

- 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。

一、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，该能量等于原子所吸收的能量。

如果原子只处于某些分立的量子态，则只有某种能量的电子才能引起原子的激发。

加速电子 \rightarrow 原子 $\left\{ \begin{array}{l} \text{吸收能量, 产生跃迁, 非弹性碰撞} \\ \text{不能激发, 不吸收能量, 弹性碰撞} \end{array} \right.$

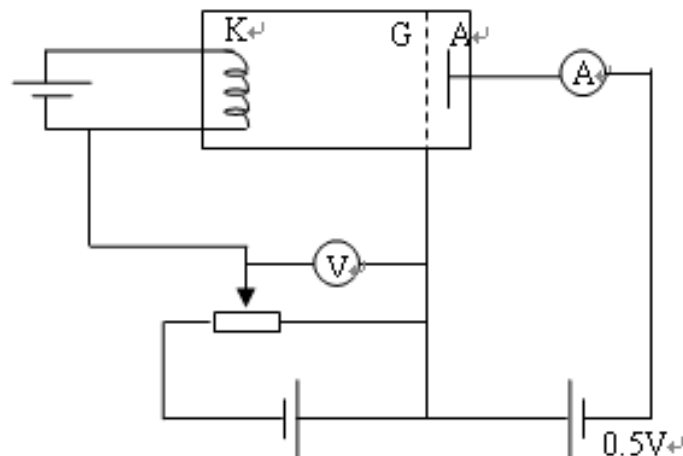
- 加速电子与原子碰撞。当电子能量较低时，原子内部不吸收电子的能量。
- 电子能量较高时，原子全部或部分吸收电子能量。电子的动能被吸收，不足以克服反向电压，回路中电流降低。
- 如果和原子碰撞吸收后电子的动能仍很大，则电流随电压继续增大。



James Franck ,
1882~1964 (德)



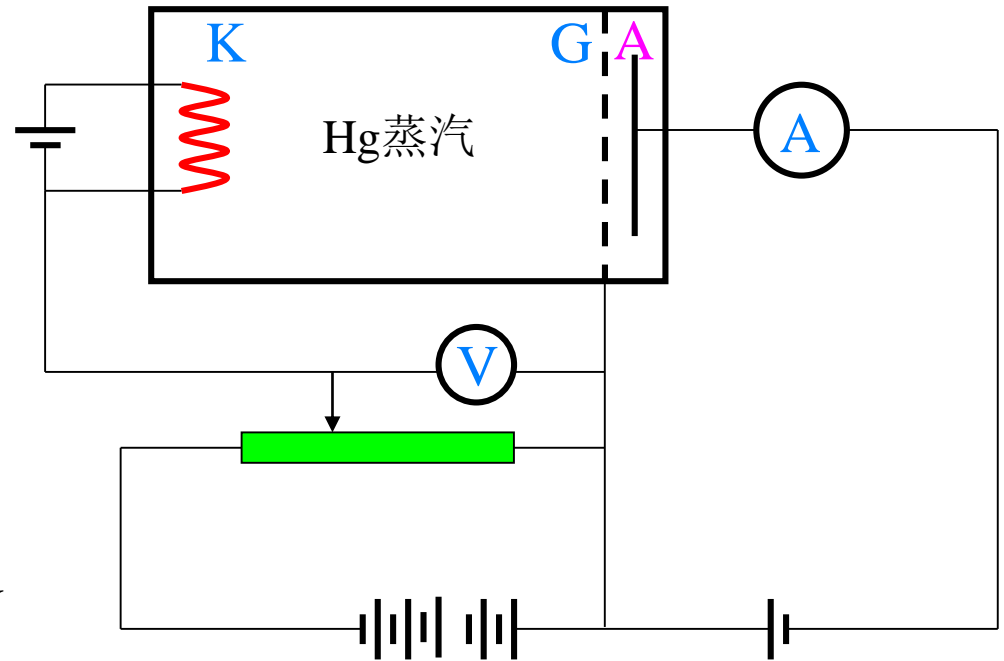
Gustav Hertz ,
1887~1975 (德)



二、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: 反向电压, 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



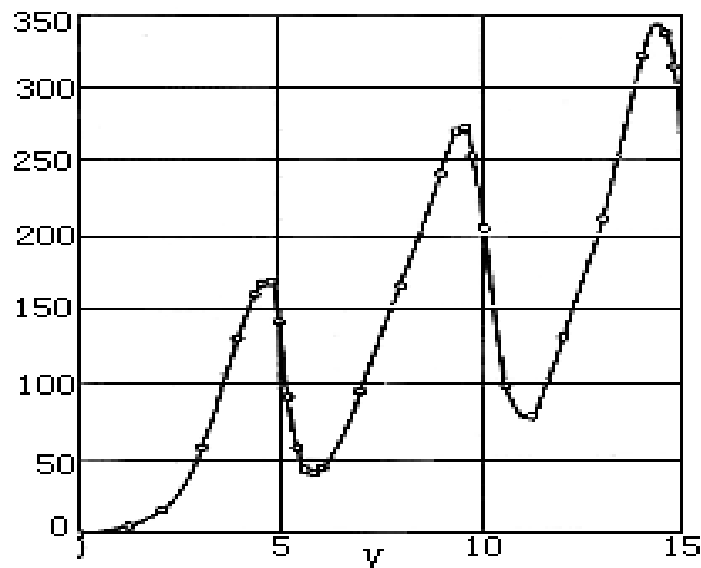
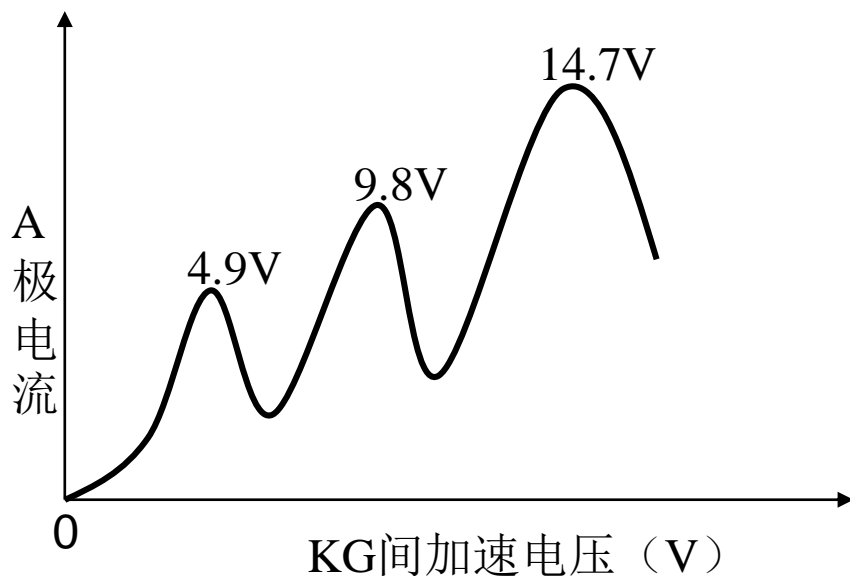


图 25-1 每隔4.9V电势差，板极电流都要突降一次

实验现象：

当电子的加速电压增加，电流增加，电压为4.9V时，出现一个峰，随后周期变化。电流峰值的间隔为4.9eV。

结果分析：电压加速使电子动能达到可以使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**

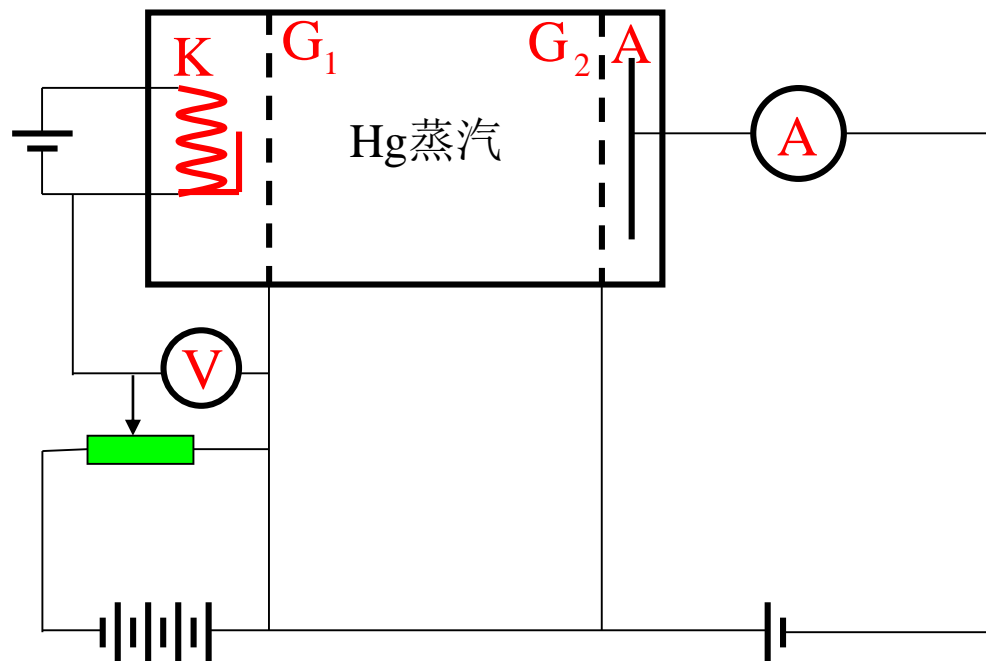
三、改进的Frank-Hertz实验装置

作如下改进：

1、K极边上加旁热式极板

2、增加栅极 G_1 ，并使Hg蒸汽更稀薄，K G_1 间距小于电子的平均自由程

- G_1 ， G_2 等电位
- K G_1 间：加速区
- G_1G_2 间：碰撞区



Frank-Hertz实验有力地证实了
原子体系的内部能量是量子化的！

1925年诺贝尔物理学奖！

电离电势

- 改进后的实验装置可以使电子获得更大的动能。
- 当电子的动能足够大时，原子由于吸收能量，可以使其中的电子被电离掉。
- 相应的加速电压被称作**电离电势**。
- 使中性原子电离为1价正离子的加速电压（电离电势），称为**第一电离电势**。

本章小结

一、原子模型

（汤姆逊模型，卢瑟福模型）

1. 模型要点
2. 意义及不足

二、重要的实验

1. α 粒子散射实验
2. 光谱实验
3. 弗兰克-赫兹实验
4. 证明光量子的实验
（黑体辐射、光电效应、康普顿散射）

三、Bohr模型的理论 with 成功之处

1. Bohr假设

{	经典轨道+定态条件	
	频率条件	$h\nu = \Delta E = E_n - E_m $
	角动量量子化	$mvr = n\hbar, n = 1, 2, 3, \dots$

2. Bohr处理氢原子结构的方法

(1) 电子的绕核运动——用经典理论描述

(2) 电子的轨道半径——用量子化条件处理

3. Bohr将卢瑟福模型、量子化概念和不相干的光谱结合起来，解释了

原子的稳定性（原子的大小，原子能级）

里德伯公式

H的光谱

氦离子光谱

预言氘的存在

4 . Bohr模型的实验验证

1. 光谱实验
2. 独立于光谱实验的弗兰克-赫兹实验

四、解题注意事项

1. 里德伯常数的核修正（约化质量）；
2. 能级跃迁；
3. 散射公式会推导。