§ 1.2 原子光谱

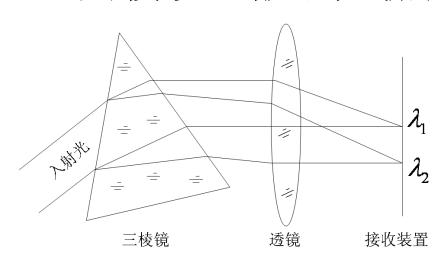
1、光谱

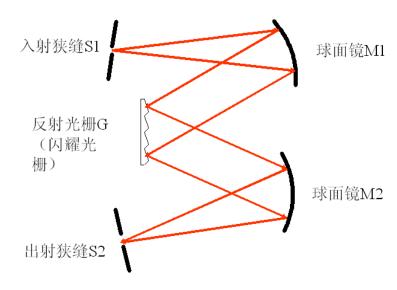
- 一、光谱
- 光谱是光强按频率或波长的分布。用函数表示为I=I(λ),或者I=I(ν)。

Solar Spectrum

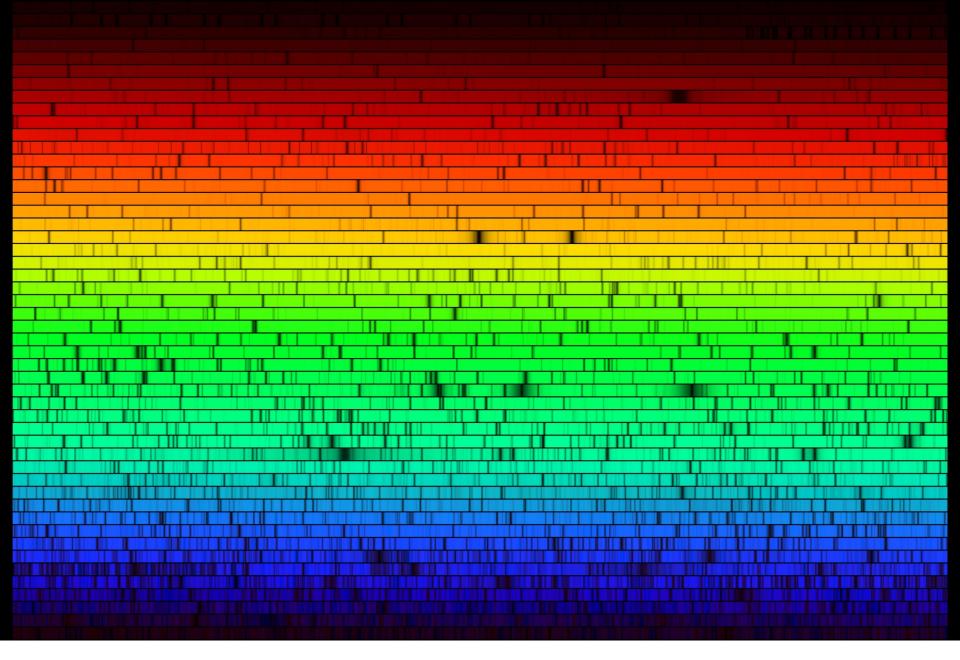
光谱的测量

• 用棱镜色散或光栅衍射





- 可以进行照相记录
- 或利用光电探测器记录



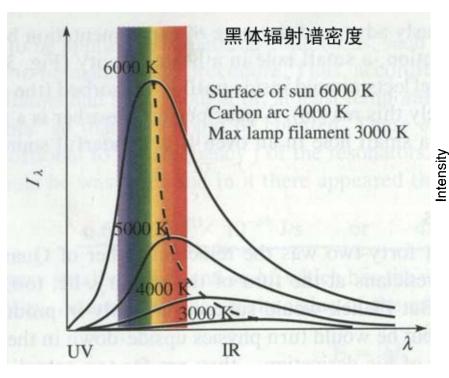
High Resolution Solar Spectrum

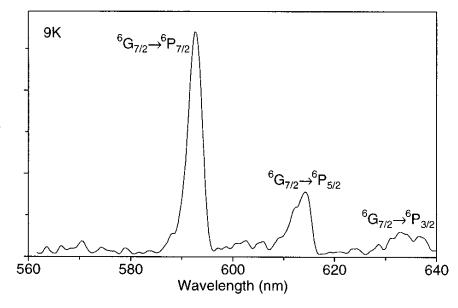
元素的光谱

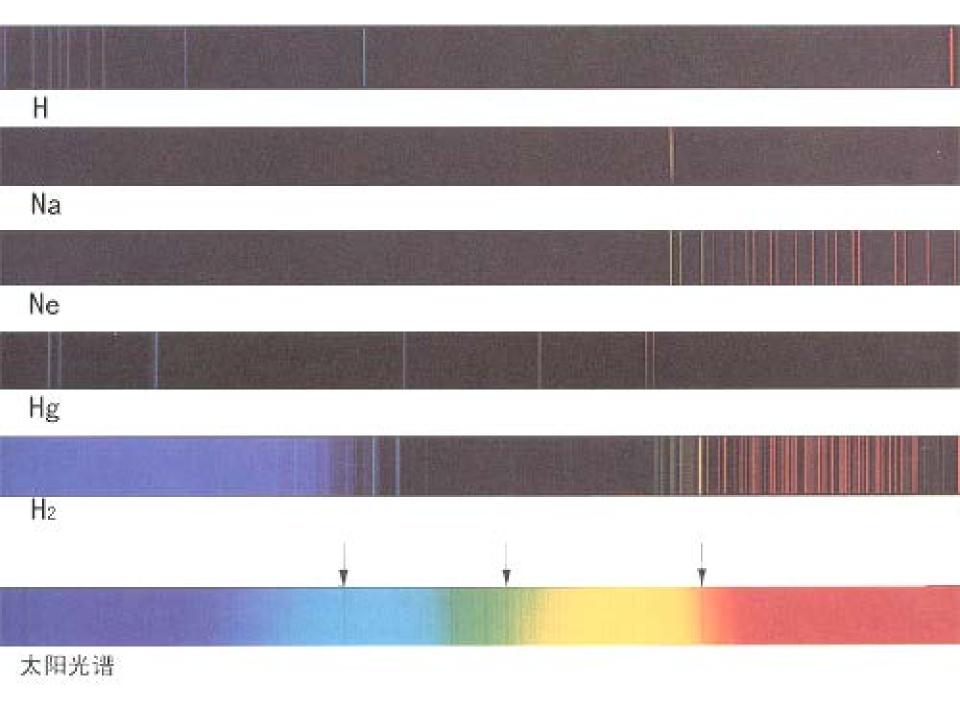
- 1859年,德国科学家基企企大和本生研究 了各种火焰和火花的光谱,注意到每种元 素都有其独特的光谱,他们发明了光谱分 析法,并用这种方法发现了新元素铯和铷。
- 1852年,瑞典物理学家**埃格斯特朗**(A. J. Ångström)发表了一篇论文,列出了一系列物质的特征光谱,现在常用的波长单位埃(1Å=10-10m)就是以其姓氏而命名。

光谱的分类

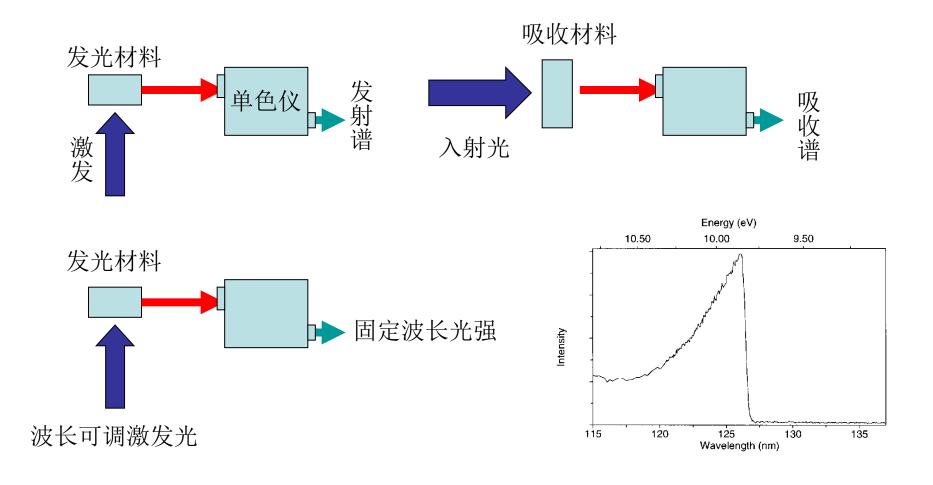
• 根据物质的发光机制,可以将光谱分为热辐射谱、荧光(发光)光谱,等等。







• 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。

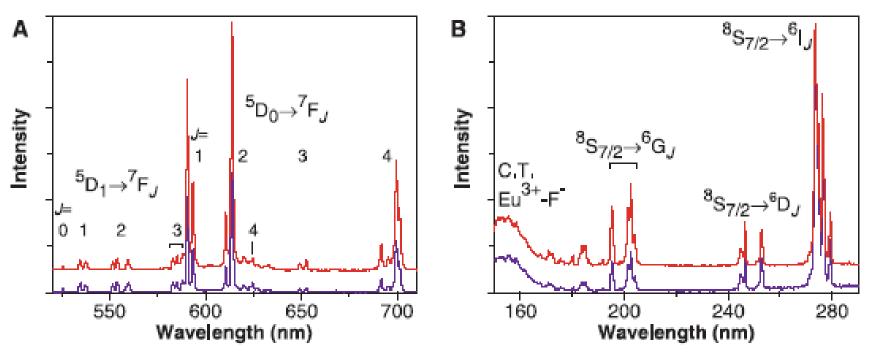
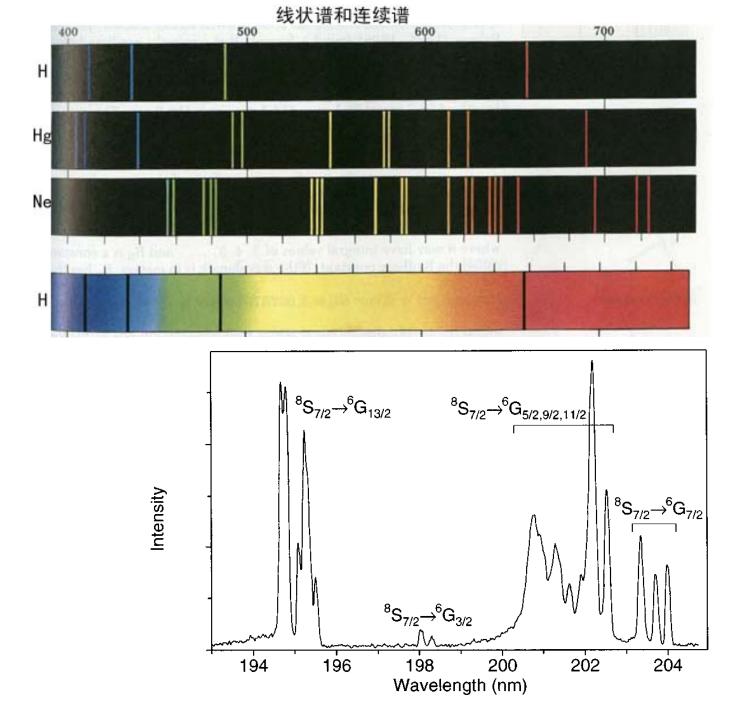


Fig. 3. (A) Emission spectra of LiGdF₄:Eu³⁺ (0.5 mol%) upon excitation in the ⁶I_j levels of Gd³⁺ at 273 nm (violet line) and upon excitation in the ⁶G_j levels of Gd³⁺ at 202 nm (red line), both at 300 K. The spectra are scaled on the ⁵D₁ \rightarrow ⁷F_j emission intensity. (B) Excitation spectra of LiGdF₄:Eu³⁺ (0.5 mol%) monitoring the ⁵D₁ \rightarrow ⁷F₂ emission of Eu³⁺ at 554 nm (violet line) and the ⁵D₀ \rightarrow ⁷F₂ emission at 614 nm (red line), both at 300 K. The spectra are scaled on the ⁸S_{7/2} \rightarrow ⁶I_j excitation intensity.



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

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		

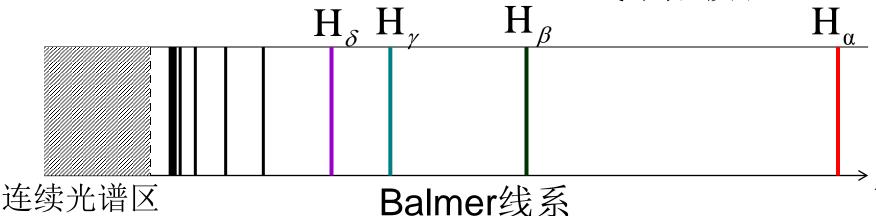
500 nm

氢的Balmer线系

• Balmer发现,对于已知的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)

$$\lambda = B \frac{n^2}{n^2 - 4}$$
 $n = 3, 4, 5, \cdots$ Balmer公式。

其中 B = 3645.6 A $n \rightarrow \infty$, $\lambda_{\infty} = B = 3645.6$ A 线系限波长



• Balmer公式也可以改写为如下形式

$$\lambda = B \frac{n^2}{n^2 - 4}$$

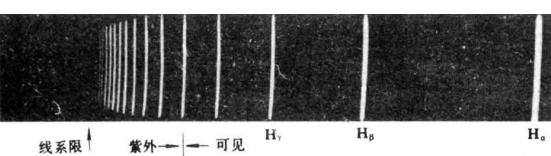
$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{B} \frac{n^2 - 2^2}{n^2} = \frac{4}{B} \left[\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right]$$

$$\frac{1}{\lambda} = \widetilde{\boldsymbol{v}} \quad \text{波数} \qquad \frac{4}{B} = R_{\text{H}} \quad \text{Rydberg常数}$$

$$\tilde{v} = R_{\rm H} \left[\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right]$$
 Rydberg方程

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





Johannes Robert Rydberg

^H Sweden ,1854-1919

氢原子的其它谱线系

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

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

• Paschen
$$\tilde{x}$$
 $\tilde{v} = R_{\rm H} [\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2}], n = 4, 5, 6, \cdots$

• Brackett
$$\tilde{R}$$
 $\tilde{v} = R_{\rm H} \left[\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n^2} \right], n = 5, 6, 7, \cdots$

• 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	∞
$\lambda(nm)$	121.	102.	97.	94.	93.	93.	92.	92.	92.	91.	91.1
	6	5	2	9	7	$\mid 0$	6	3	1	9	5

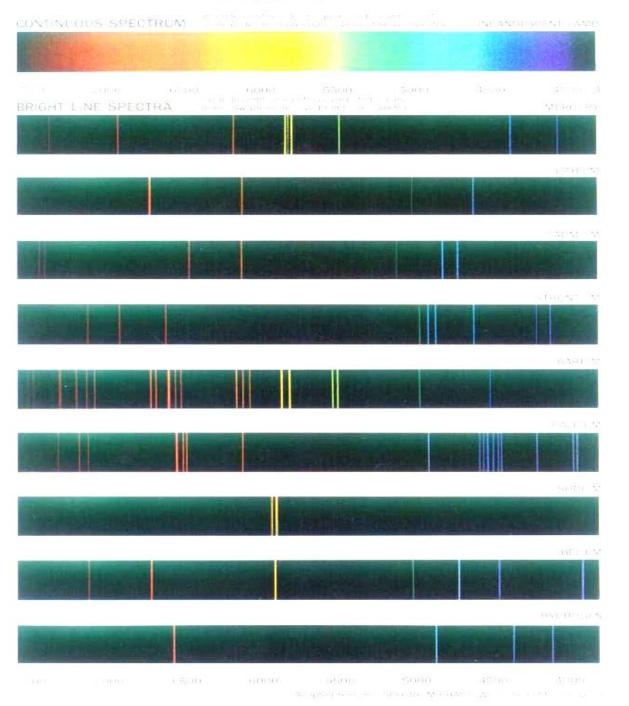
巴尔末系

n	3	4	5	6	7	8	9	∞
Name	H_{α}	${ m H}_{eta}$	$oxed{H_{\gamma}}$	H_{δ}	${ m H}_{ m \epsilon}$	${ m H}_{\zeta}$	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

EMISSION SPECTRA



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。

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

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!

§ 1.3 Bohr的氢原子模型

- 1、经典理论的困难
- 核外电子在核的库仑场中运动,受有心力

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

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

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。

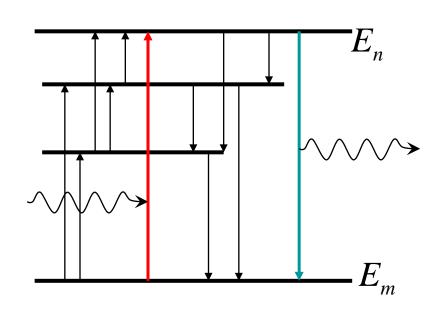
2、Bohr的氢原子模型(1913年)

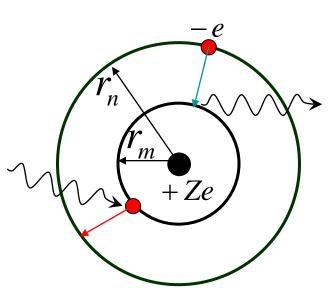
- 根据氢原子的光谱和量子思想,提出三个基本假设
- 1、定态条件(分立轨道假设)
- 核外电子只能处于一系列分立的轨道上, 绕核转动;
- 电子在固定的轨道上运动时,不辐射电磁波,即原子处于一系列的定态。

+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





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

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

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

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

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

$$P_{\phi}$$

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

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

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

$$\implies r_n = a_1 \frac{n^2}{Z}$$

$$a_1 = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{m_{\rm e}e^2}$$

$$= 0.529166 \times 10^{-10} \text{ m} = 0.53 \text{ A}$$

第一Bohr半径

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

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

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

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

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!



常用的组合常数

$$h = 6.62620 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$$
 $e = 1.602192 \times 10^{-19} \text{ C}$
 $\varepsilon_0 = 8.8542 \times 10^{-12} \text{ A} \cdot \text{s/V} \cdot \text{m}$ $m_e = 9.109534 \times 10^{-31} \text{ kg}$
 $c = 2.997925 \times 10^8 \text{ m/s}$ $= 0.51100 \text{ MeV/} c^2$

$$\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} = 1.44 \,\text{fm} \cdot \text{MeV} = 2.307 \times 10^{-28} \,\text{J} \cdot \text{m}$$

$$hc = 12.4 \,\text{Å} \cdot \text{keV} = 1.24 \,\text{nm} \cdot \text{keV}$$

$$\hbar c = 197 \,\text{fm} \cdot \text{MeV} = 3.164 \times 10^{-26} \,\text{J} \cdot \text{m}$$

$$m_e c^2 = 0.511 \,\text{MeV} = 8.199 \times 10^{-14} \,\text{J}$$

$$a_1 = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} = \left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\right)^{-1} \frac{(\hbar c)^2}{m_e c^2} = 0.529166 \times 10^{-10} \text{ m} = 0.53 \text{ Å}$$

$$R = \frac{4\pi^{3} m_{e} e^{4}}{(4\pi\varepsilon_{0})^{2} h^{3} c} = \frac{e^{4}}{(4\pi\varepsilon_{0})^{2}} \frac{2m_{e} c^{2}}{(h/2\pi)^{3} c^{3}} = 2(\frac{e^{2}}{4\pi\varepsilon_{0}})^{2} \frac{m_{e} c^{2}}{(\hbar c)^{3}}$$
$$= 1.0973731 \times 10^{7} \text{ m}^{-1}$$

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

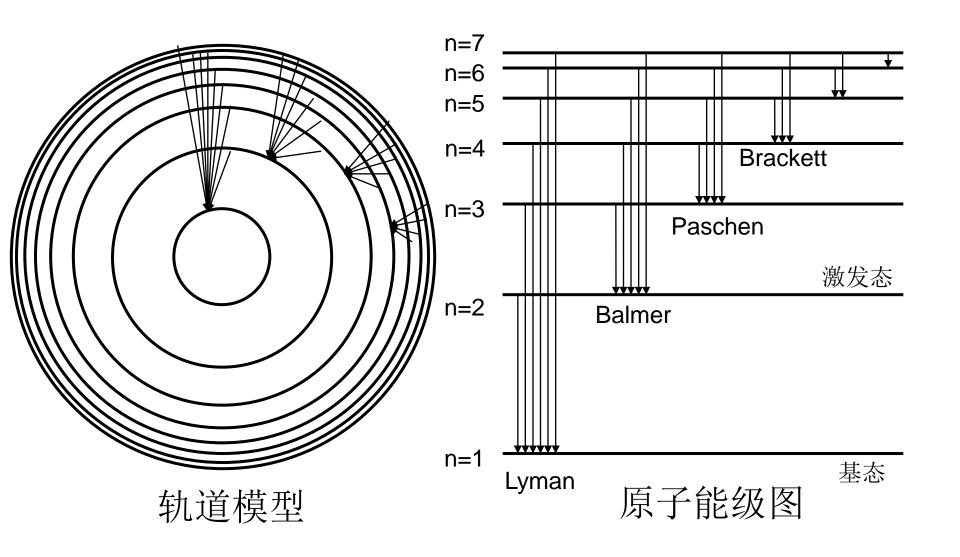
$$R = \frac{4\pi^{3}\mu e^{4}}{(4\pi\varepsilon_{0})^{2}h^{3}c} = \frac{4\pi^{3}m_{e}e^{4}}{(4\pi\varepsilon_{0})^{2}h^{3}c} \frac{M}{M + m_{e}} = \frac{4\pi^{3}m_{e}e^{4}}{(4\pi\varepsilon_{0})^{2}h^{3}c} \frac{1}{1 + m_{e}/M}$$

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

• 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

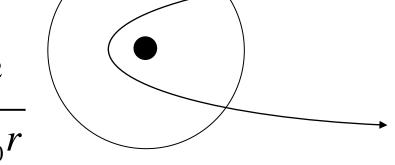
氢原子的连续谱

- 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。

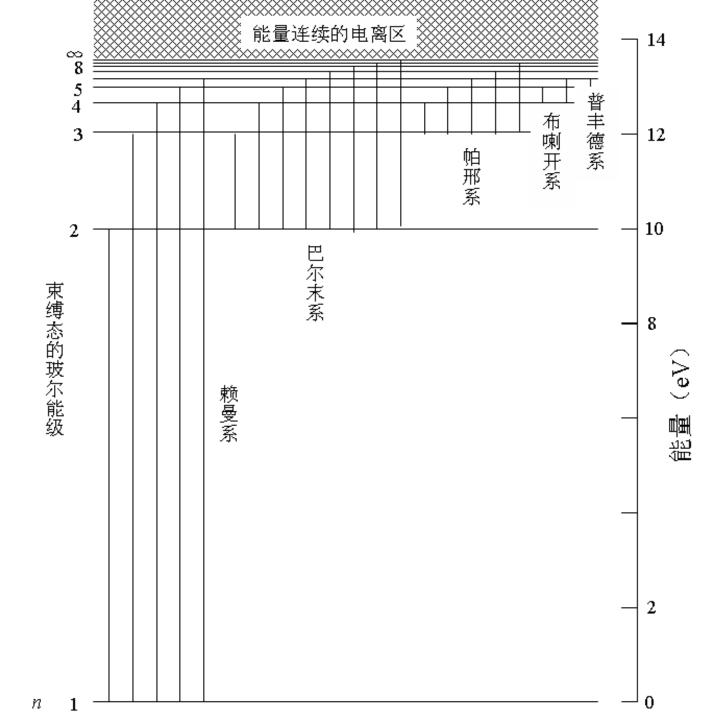
$$E = \frac{1}{2} m_{e} v_{0}^{2} = \frac{1}{2} m_{e} v^{2} - \frac{Ze^{2}}{4\pi\varepsilon_{0}r}$$



向量子化轨道跃迁时

$$h v = E - E_n = \frac{1}{2} m_e v^2 - \frac{Ze^2}{4\pi \varepsilon_0 r} + \frac{hcR}{n^2}$$

发出连续谱

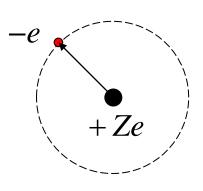


§ 1.4 类氢离子的光谱

- 一、类氢离子
- 只有一个核外电子的 离子

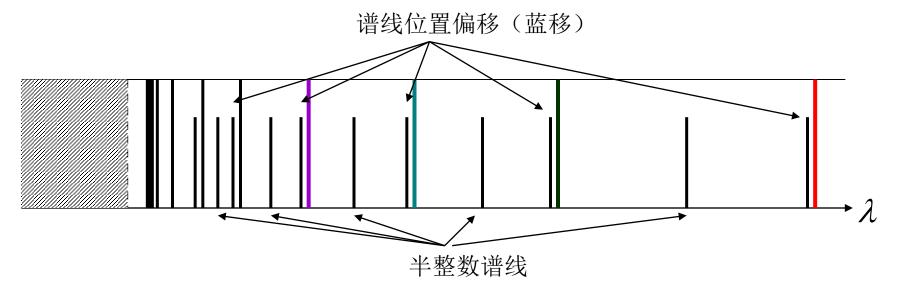
 $H ext{He}^+ ext{Li}^{++} ext{Be}^{+++}$

HI HeII LiIII BeIV



结构与氢原子类似

- 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

$$n = 6,7,8\cdots$$

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

• 对于LiIII、BeIV,类似地有

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

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

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

$$H_{\alpha}$$
包含两条很接近的谱线 $\begin{cases} 6562.79 \text{ Å}, \Delta \lambda = 1.79 \text{ Å} \\ 6561.00 \text{ Å} \end{cases}$

• 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.

§ 1.5 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。

里。 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

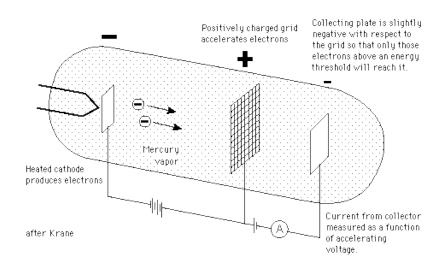
电压继续增大



James Franck, 1882~1964

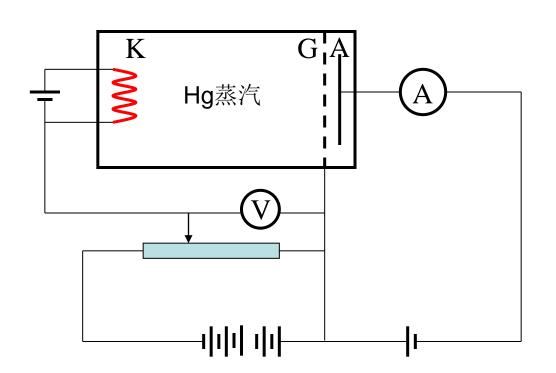


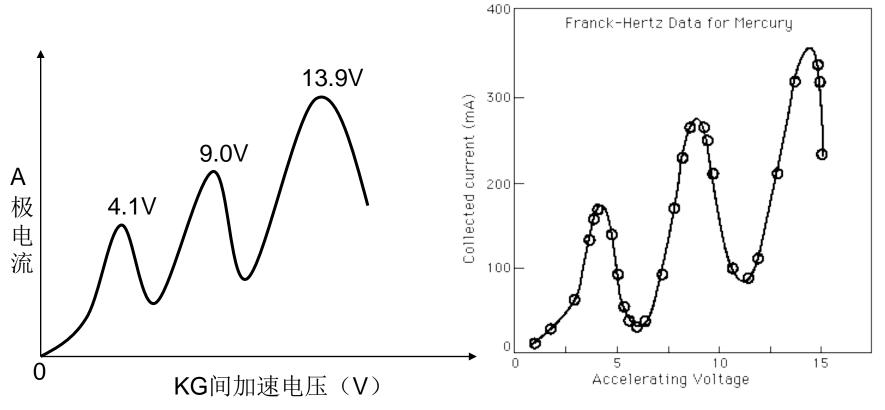
Gustav Hertz ,1887~1975



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

表2.4.1 某些元素的第一电离电势

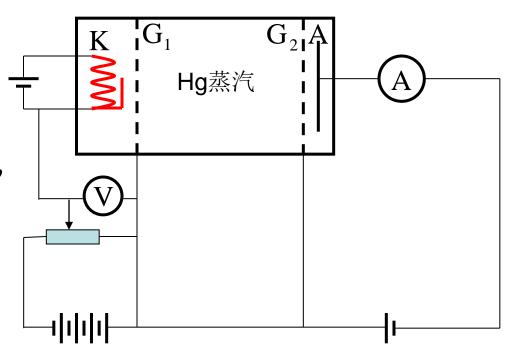
原子 序数	元素	第一电离 电势(V)	原子 序数	元素	第一电离 电势(V)	
1	Н	13.599	12	Mg	7.646	
2	Не	24.588	13	Al	5.986	
3	Li	5.392	16	S	10.360	
4	Be	9.323	18	Ar	15.760	
5	В	8.298	19	K	4.341	
8	О	13.618	20	Ca	6.1103	
10	Ne	21.565	26	Fe	7.876	
11	Na	5.139				

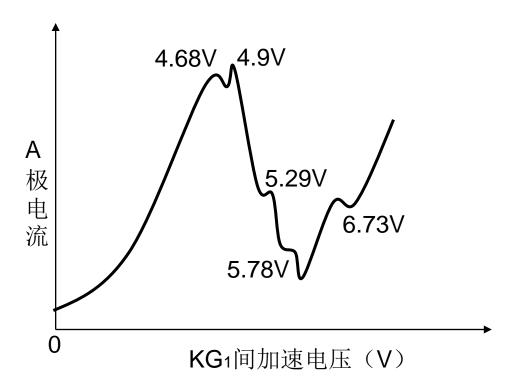
其他元素的第一和第二电离电势

元素	E_1	E_2	元素	E_1	E_2	元素	E_1	E_2
₁ H	13.59844		₃₅ Br	11.81381	21.8	₆₉ Tm	6.18431	12.05
₂ He	24.58741	54.41778	₃₆ Kr	13.99961	24.35985	₇₀ Yb	6.25416	12.1761
₃ Li	5.39172	75.64018	₃₇ Rb	4.17713	27.285	71Lu	5.42585	13.9
₄ Be	9.32263	18.21116	₃₈ Sr	5.69484	11.03013	₇₂ Hf	6.82507	14.9
₅ B	8.29803	25.15484	₃₉ Y	6.217	12.24	₇₃ Ta	7.89	
₆ C	11.26030	24.38332	$_{40}$ Zr	6.63390	13.13	₇₄ W	7.98	
₇ N	14.53414	29.6013	₄₁ Nb	6.75885	14.32	75Re	7.88	
O_8	13.61806	35.11730	₄₂ Mo	7.09243	16.16	₇₆ Os	8.7	
₉ F	17.42282	34.97082	43Tc	7.28	15.26	₇₇ Ir	9.1	

3、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G₁, 并使Hg蒸汽更稀薄, K G₁间距小于电子 的平均自由程
- G₁, G₂等电位
- K G₁间:加速区
- G1G2间: 碰撞区
- 提高了测量精度





亚稳态: 不能够自发跃迁产生辐射

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