§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

Nitrogen 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。
- 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



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	Hō	Η _γ	Ηβ	Hα	
波长(Å)	长 (Å) 4101.20		4860.74	6562.10	
颜色	些系	書	深绿	红	

400 nm 450 nm 500 nm 550 nm 600 nm 650 nm 700 nm Bright Line Spectrum

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 = 3645.6Å $n \to \infty, \lambda_\infty = B = 3645.6$ Å 线系限波长



• Balmer公式也可以改写为如下形式

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

Rydberg常数

$$\frac{1}{\lambda} = \widetilde{\nu}$$
 波数 $\frac{4}{B} = R_{\rm H}$

$$\tilde{v} = R_{\rm H} [\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}]$$
 Rydberg方程
 $R_{\rm H} = 1.0967758 \times 10^7 \,{
m m}^{-1}$



氢原子的其它谱线系 • Lyman系 $\tilde{v} = R_{\rm H} [\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2}], n = 2, 3, 4, \cdots$ • Balmer系 $\tilde{v} = R_{\rm H} [\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}], n = 3, 4, 5, \cdots$ • Paschen系 $\tilde{v} = R_{\rm H} [\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2}], n = 4, 5, 6, \cdots$ • Brackett $\tilde{\mathcal{N}} = R_{\rm H} [\frac{1}{\Lambda^2} - \frac{1}{n^2}], n = 5, 6, 7, \cdots$ • Pfund系 $\tilde{v} = R_{\rm H} [\frac{1}{5^2} - \frac{1}{n^2}], n = 6, 7, 8, \cdots$ • Humphreys $\tilde{\mathcal{K}} = R_{\text{H}} [\frac{1}{6^2} - \frac{1}{n^2}], n = 6, 7, 8, \cdots$ 赖曼系

п	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	0	6	3	1	9	5

巴尔末系

n	3	4	5	6	7	8	9	∞
Name	Η _α	H_{β}	Η _γ	H_{δ}	Η _ε	H_{ζ}	Η _η	
$\lambda(nm)$	656.3	486.1	434.1	410.2	397.0	388.9	383.5	364.6

帕邢系

п	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	∞
$\lambda(nm)$	1874.	1281.	1093.	1004.	954.	922.	901.	886.	874.	866.	820.
	5	4	5	6	3	6	2	0	8	2	1

EMISSION SPECTRA

CONTINU	OUS SPEC	OTRUM		S. C. Sherry S. T.		INCASIAP	SCIENT LASSE
BRIGHT I	NE SPEC	otano STRA	GCO 0.3 n - hi - scopi - sco n - Gwiger - scopi - sc	5500 	5,00) 100 1000	3m.03	ar an A Melan ini
						Logist II	
				All and a local division of the			L'EAL AT
- Iterie	Aler A				a state in the	hi ktiew	ALC: NO
							APA N
	L.C.S						
			and the second second	1.1			storest N
Carton and				Aby Bill			
							RARL M
Start's						the states	Stanues .
	1 Inc.		In section of	ALC: NOT THE OWNER, NOT	and the second se		194.01.1.1
	1 Lines	inst line	A weitige	and the second	ALINE THE		
				The other division of the local division of			Story S
Sec. 4	Si lua	aw'nger		Termine .	And the second		ite mail
		1	Concession in the local division in the loca	And a state of the		States of Females	148 I. I. M
	1000	-	The state			1388 160	

and the second second

101 (101) (201) (2010) (2010) (2010) (2010) (2010)

25 (pS)(-0.00 R. Shini Unity) (0.001 25 101 100 100 100

$$\tilde{\nu} = R_{\rm H} \left[\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right]$$
 $m = 1, 2, 3, \cdots$
 $n = m + 1, m + 2, m + 3, \cdots$

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。

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

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 $\frac{\operatorname{作用}}{4\pi\varepsilon_0 r^2} \frac{Ze^2}{r} = \frac{m_e^2 v^2}{r}$ $E = E_k + E_p = \frac{m_e^2 v^2}{2} - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r} = -\frac{1}{2} \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$ +Ze轨道运动频率 $f = \frac{v}{2\pi r} = \frac{e}{2\pi} \sqrt{\frac{Z}{4\pi \epsilon m_e r^3}}$

- 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**。 定态能量,能级 $E_n = -\frac{1}{2} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_n}$

- 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



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

$$\tilde{v} = \frac{1}{2} \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 hc} \left[\frac{1}{r_m} - \frac{1}{r_n}\right] 与两个整数有关$$

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

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。

$$P_{\phi} = m_{\rm e} \, \mathrm{v} \, r_n = n \frac{h}{2\pi} = n\hbar$$

可以由此导出诸如轨道 半径、能量(能级)、 Rydberg常数,等等



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

$$\widetilde{v} = \frac{E_n - E_{n'}}{hc} = \frac{2\pi^2 m_e e^4}{(4\pi\varepsilon_0)^2 h^2} (\frac{Z^2}{n'^2} - \frac{Z^2}{n^2}) \frac{1}{hc}$$

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

与Rydberg方程联系起来,可以得到Rydberg常数

符合得出人意料的好!



Niels Bohr Institute



常用的组合常数

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

$$\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} = 1.44 \text{ fm} \cdot \text{MeV} = 2.307 \times 10^{-28} \text{ J} \cdot \text{m}$$
$$hc = 12.4 \text{ Å} \cdot \text{keV} = 1.24 \text{ nm} \cdot \text{keV}$$
$$\hbar c = 197 \text{ fm} \cdot \text{MeV} = 3.164 \times 10^{-26} \text{ J} \cdot \text{m}$$
$$m_e c^2 = 0.511 \text{ MeV} = 8.199 \times 10^{-14} \text{ J}$$

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

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

 $=1.0973731\times10^{7}$ 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

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

• 对于氢原子,
$$m_e/M=1/1836.15$$

 $R_A = R_{\infty} \frac{1}{1+m_e/M} = 10973731 \times \frac{1}{1+1/1836.15} = 10967758 \,\mathrm{m}^{-1}$



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</u>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。

$$E = \frac{1}{2}m_{\rm e} v_0^2 = \frac{1}{2}m_{\rm e} v^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

向量子化轨道跃迁时 $hv = E - E_n = \frac{1}{2}m_e v^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r} + \frac{hcR}{n^2}$





n

§1.4 类氢离子的光谱

+Ze

- 一、类氢离子
- 只有一个核外电子的 离子
 - H He^+ Li^{++} Be^{+++}



- HI HeII LiIII BeIV
- 二、Pickering线系
- 1897年,发现来自一个星体的谱线系与 Balmer线系相似



n=6,7,8… *n*/2=3,3.5,4,4.5,… 半整数



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

• 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. They.

§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。
 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	He	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	Ο	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	37Rb	4.17713	27.285	₇₁ Lu	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	39Y	6.217	12.24	₇₃ Ta	7.89	
₆ C	11.26030	24.38332	40Zr	6.63390	13.13	$_{74}W$	7.98	
$_7$ N	14.53414	29.6013	41Nb	6.75885	14.32	₇₅ Re	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	77Ir	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,
 KG1间距小于电子的平均自由程
- G1, G2等电位
- K G1间: 加速区
- G1G2问: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