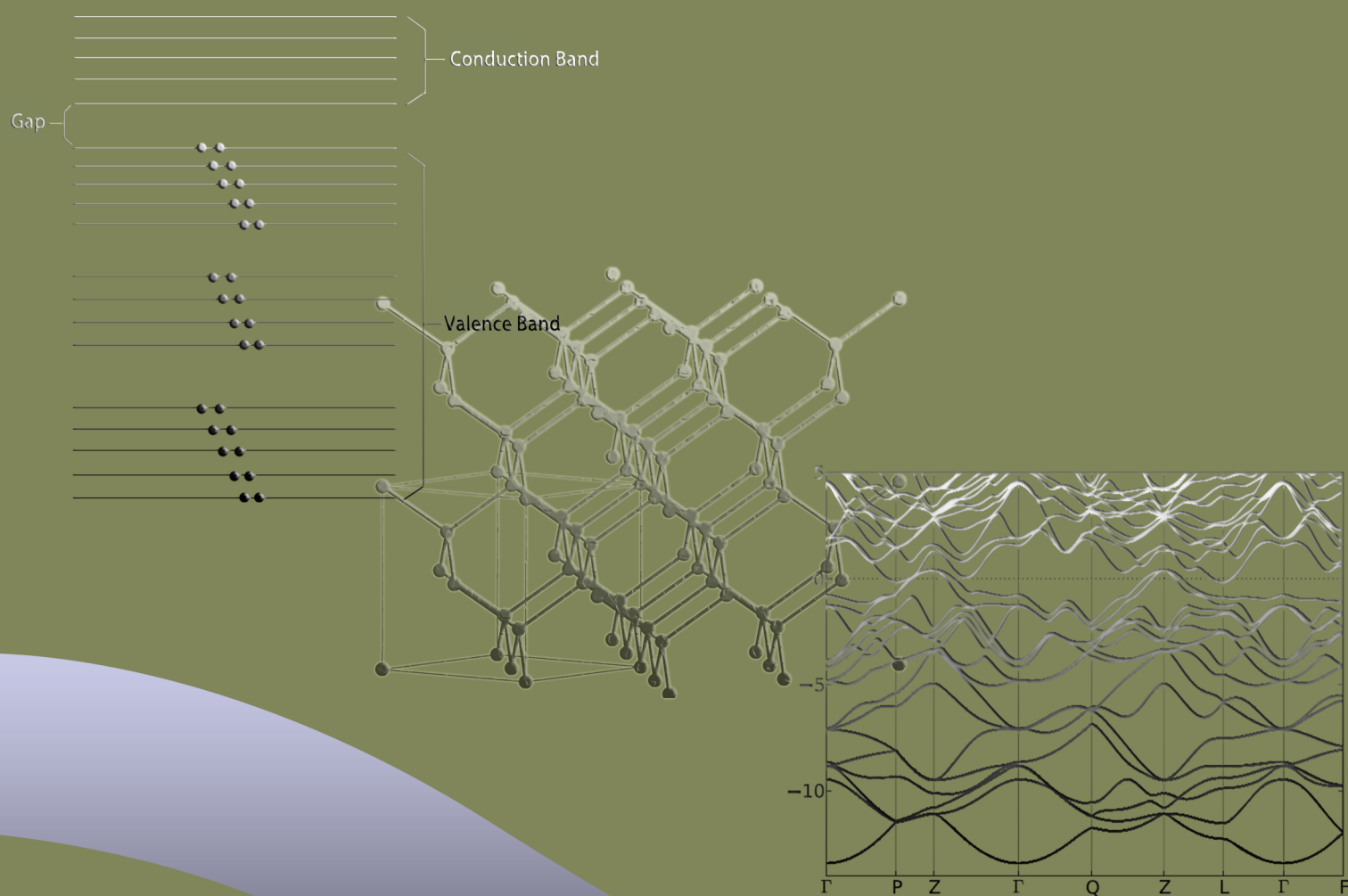


# Queen Mary, University of London

## School of Physics and Astronomy

### 现代物理学札记



## 引言

本文从元素周期表出发对现代物理的一些基本问题作了一些讨论，元素周期表，在现代物理、化学研究中有着不可替代的重要性地位，可是当我们已经熟悉使用了元素周期表之后，关于元素周期表的一些基本问题却容易被忽略，而恰恰是这些问题，对理解现代物理发展过程是十分重要的，因此了解元素周期表的发展以及逐渐完善的过程是十分重要的，但是关于元素周期表的历史不是本文的讨论重点，本文是从一些基本的问题出发讨论，从微观的角度看元素周期表与整个近现代物理发展之间的千丝万缕的联系。

首先，现代的元素周期表是很完善的按照原子序数（atomic number）给出的周期性排列，可是最初的元素周期表是按照原子序数排列的吗？现代的原子模型理论的发展已经清楚的告诉我们原子的结构，我们也知道原子序数实际上就是原子内质子的数目，可是问题是最初的元素周期表的建立是在原子结构真正清楚之前就已经在进行的，那个时候还没有原子序数的概念，那么元素周期表是按照什么排列的呢？比较熟知的在历史上影响很大的元素周期表是门捷列夫在1870年代完成的，现在广泛使用的元素周期表也是建立在门捷列夫元素周期表基础之上的，联想到整个原子模型的确立直到1930年代才真正的被广泛接受（尤其是1930年代中子发现之后），那么元素周期表和原子模型的建立两者之间有着什么样的联系呢？或者说前者对后者的发展起到了什么样的作用呢？甚至再进一步，能否想象元素周期表与量子力学之间有什么联系吗？弄清楚这些问题对于了解近代物理的发展以及进一步理解微观世界有着重要的意义，本文就是从这些问题出发简单讨论一下元素周期表、原子结构模型的确立以及对量子力学的发展起到关键作用的Bohr量子化假设。

## 一、关于元素周期表

1870年代以前，元素周期表有多种不同的表示方式，或根据物性（1789年，拉瓦锡），或根据元素能够形成的化合物种类（1864年，迈耶尔），1864-1865年，纽兰兹发现了元素排布的周期性，即按照之前的元素周期表形式综合来看，将已知的元素按照当前确立的规则进行排列，表中元素的性质会呈现一定的周期性，直到1870年左右，门捷列夫与迈耶尔分别独立发表了元素周期表，后续的发展也正是建立在这一基础上的，但无论是门捷列夫周期表还是之前的周期表，元素排列的方式都是按照相对原子量进行排列的，现在看来，元素之间实际上是按照原子序数进行的，可是问题是那个时候的化学家显然并不知道原子序数是什么，这也就是早期的元素周期表有很多错误，表中有很多排列不满足周期性的根本原因所在，而门捷列夫元素周期表的重要性就在于，虽然门捷列夫也不知道原子序数的概念，可是他根据元素之间的性质的关联，在按照相对原子量排布元素的基础上人为地对元素之间的位置进行了调整（即不完全按照相对原子量的大小顺序排列），而且基于这种人为地调整，门捷列夫准确预测了一些元素的存在并被实验所证实，现在看来，门捷列夫元素周期表所进行的元素之间顺序调整得到的新的顺序，实际上就是按照原子序数给出的顺序，也正是由于元素之间合理的相对顺序，物理学家才做出了更为合理的假设，从而为原子模型的构建奠定了基础，这一点从后面的讨论（第4部分）中可以看出。



## 二、 关于相对原子量

既然早期的元素周期表是按照相对原子量进行排列的，那么就有一个问题，在质谱仪（1919年，Aston）这种可以测量粒子质量的仪器发明之前，科学家是怎么测量原子质量的呢？其实，这里已经说明，早期给出的元素周期表是按照“相对”原子量排列的，也就是说，那个时候人们并没有真正获得所谓原子的真实质量（原子，很早就被认为是参与化学反应的最小单元），而只是获得了原子之间的“相对”质量。早期的化学家通过化学反应过程中物质元素之间的数量关系获得了元素之间的相对质量，并以H原子（19世纪初，Prout提出任何元素的原子都是由H原子组成的）为基准建立了相对原子量的体系，并在此基础上逐步建立并完善早期的元素周期表。发展到近代，由于原子结构模型的确立（将在第4部分讨论）以及质谱仪的发明，科学家可以精确的测量原子的真实质量，但是出于表示的方便以及对历史研究的沿袭，相对原子量的概念被保留了下来，但是早期的物理学家与化学家分别采用不同的O的同位素作为标准建立相对原子量的体系，得到的相对原子量也有所差别，直到后来的 $^{12}\text{C}$ （ $^{12}\text{C}$ 原子质量的1/12相对原子量为1）正式成为了相对原子量体系的基准（1967年被CIPM——International Committee for Weights and Measures采用，1971年被14th CGPM——General Conference on Weights and Measures采用）。

这里需要注意，之所以将 $^{12}\text{C}$ 原子质量的1/12作为基准，是为了保持原来以H原子作为基准得到的相对原子量值基本不变，这样历史研究中的公式、常数等不需要考虑系数上的换算过程，避免很多不必要的麻烦，同样，单位 $\text{mol}$ 的定义也是出于沿袭历史的目的，以 $0.012\text{kg}$ 的 $^{12}\text{C}$ 所包含的原子数为 $1\text{mol}$ 的标准定义，历史上是以 $1\text{g}$  H所包含的原子数作为 $1\text{mol}$ 的定义，那么 $1\text{g}$ 的 $^{12}\text{C}$ 则是 $1/12\text{mol}$ ，显然以 $0.012\text{kg}$ 的 $^{12}\text{C}$ 所含原子数为 $1\text{mol}$ 的定义下， $1\text{g}$ 的 $^{12}\text{C}$ 也是 $1/12\text{mol}$ ，这样现代的定义与历史定义保持了一致性。

## 三、 电子

18世纪，摩擦起电现象使人们认为“电”由两种基本的“流子”（由Du Fay提出“流子”的概念）组成，他们各自带不同种类的电荷，放在一起的时候会中和，1830-1850年，有科学家（Richard Laming）提出原子周围有亚原子粒子包围，并且这种亚原子粒子带有单位电荷（这就是早期的电子模型），这说明从那个时候起，科学家已经开始想象亚原子粒子的存在（因为此前人们一直认为原子是不可分割的）。同时期也有科学家继续研究正负“流子”（“正负”的概念是由Benjamin Franklin在18世纪引进的，后来被人们采用）之间的相互作用（1864年，William Weber），1874年，爱尔兰物理学家Stoney首先提出了一种基本带电单元的存在，而后在1894年，他在文章中首先使用了“electron”这一名词，同时期1881年，Helmholtz提出了正粒子与负粒子都存在基本的带电单元。

19世纪中后期，实验物理学家通过对阴极射线的研究进一步揭示了一种带负电的基本粒子的存在（1869年，Johann Wilhelm Hittorf，1876年，Eugen Goldstein，1870s，William Crookes，1890s，Schuster等），直到1896年，J. J. Thomson，John S. Townsend以及H. A. Wilson通过进一步的实验，很好的估计了这种带负电的粒子的荷质比 $q/m$ （事实上也独立估计了电量 $q$ 与质量 $m$ ），得出了这种粒子的荷质比 $q/m$ 与阴极材料无关的结论，这也就说明，这种带负电的粒子是一种



基本粒子，与具体的材料无关，“electron”这个名词重新被Fitzgerald提出，并从此被广泛接受。Becquerel在1896年的放射性实验表明 $\beta$ 衰变过程中产生一种粒子，这种粒子后来被证实是与阴极射线中的粒子荷质比完全相同，这一发现进一步证明了电子（electron）作为一种基本粒子，是原子的组成部分。

#### 四、 质子、中子与原子模型的确立

Rutherford在 $\alpha$ 粒子轰击金箔的实验结果基础上得出了原子的大部分质量都集中于一个核心（nucleus，以下称原子核），同时这个核心带正电的结论，Rutherford还假定，这部分正电是以电子电量为单位的（即原子核所带电量是电子电量的整数倍），并且原子核所带电量（以电子电量为单位）是原子量（相对原子量，当时以H原子为基准）的一半，可是与元素在元素周期表中的位置对比，按照Rutherford假设，某些元素的位置序数与“一半”假设前提下原子核所带电量是一致的，而某些是不一致的，后来Von den Broek正是在Rutherford假设的基础上进行了修正得出了被后来的发展所证明的正确的结论，这一部分内容将在本节后面的部分讨论。尽管未能给出原子核所带电量的正确描述，Rutherford的原子结构模型仍是对原子结构认识的一大提升，但是从经典力学的角度看，如果电子围绕原子核转动从而形成Rutherford给出的原子结构模型，那么按照Larmour公式——参见第5部分——做圆周运动的带电粒子会辐射电磁波，同时整个原子的能量会随之降低，轨道半径会越来越小，在连续变化的过程中原子向外辐射的电磁波应该是连续的，且原子是不稳定的，但是事实证明，原子是稳定的，而且即便原子受激发或者自发辐射的电磁波谱是不连续的，因此如果Rutherford的原子结构模型是成立的，那么经典物理将无法解释一系列实验现象，正是由于经典物理在解释Rutherford原子结构模型上遇到的困难，物理学家在一开始并不认可Rutherford的模型。

在进一步讨论原子结构模型的确立之前，首先需要给出Von den Broek对于Rutherford假设的修正，最主要的就是，Von den Broek提出，原子核所带电量（同样以电子电量为单位）与其在元素周期表中的位置编号完全相同，同时，这也就是原子内所包含的电子数，后来的理论实验的发展证明，Von den Broek的假设是正确的，这里，元素周期表的重要性得以体现。为了解决经典力学在解释Rutherford原子结构模型上遇到的困难，Bohr在Von den Broek假设以及巴尔莫原子光谱经验公式的基础上，通过对辐射跃迁的量子化假设以及电子绕原子核圆周运动轨道量子化的假设，提出了Rutherford-Bohr原子模型（当然，由于Bohr在解释这一模型上的巨大贡献，后世通常就将这一模型称为Bohr模型），在单电子体系下（Bohr模型的提出针对的就是单电子体系——H原子或类H离子，复杂的多电子体系由于涉及电子与电子之间的相互作用等复杂因素使得最初的Bohr模型并不足以描述），Bohr模型给出了轨道半径与相应能量的量子化表达：

$$r_n = \frac{n^2 \hbar^2}{2R_e e^2 m_e} \quad (4-1)$$

$$E_n \approx \frac{-13.6 Z^2}{n^2} \text{eV} \quad (4-2)$$

其中Z就是上面提到的Von den Broek提出的原子序数（atomic number），电子正是在上述公式给出的量子化轨道上绕原子核做圆周运动，在量子化轨道上，电子的圆周运动并不向外辐射电磁波，





只有在不同轨道之间跃迁才会产生电磁波，这就同时既解决了经典物理在解释Rutherford原子结构模型上遇到的困难，又定量化的解释了巴尔莫原子光谱经验公式，值得一提的是，Bohr在轨道量子化假设的基础上得到的轨道能量量子化推导过程中（1910年代），应用了Planck（1900年）的谐振子能量量子化的假设（当时Bohr是不支持光场本身也是能量量子化的，即Bohr是并不支持存在“光子”的），更需要指出的是，正是Bohr等人关于原子结构模型的探索与解释，以及Planck等人在研究黑体辐射问题上做出的谐振子能量量子化的假设，这一系列的关于微观世界的探索与假设彼此交织在一起，最终为今天已经发展相对较为完善的量子力学奠定了基础，所以“物”“理”的解释，总不能是一步登天的，繁琐的细节与复杂的关系中，总是能够蹦出那么几个能把这些关系理清并作出合理化假设的个体，基于这些个体的突出贡献与不以数计的理论物理学家与实验物理学家的的工作，物理，才能够发展到今天的状态，今后，必然也是如此。

回到Bohr模型，在针对单电子体系提出了量子化模型之后，Bohr又将模型扩展到多电子体系，考虑到惰性元素的性质，Bohr提出了原子的核壳结构模型，即电子在原子核外由内向外在量子化的轨道上排布，每一层轨道上所能容纳的电子数是有限的，相应的轨道上排满之后（满壳层的情况对应的化学元素性质较稳定，对应于惰性元素）电子才会排布到下一个壳层，这一模型与元素周期表（又看到了元素周期表的身影）中前3个周期的元素排列吻合的非常好，可是到第四个周期则出现了无法解释的情况（下面给出具体的例子），后来Sommerfeld进一步将每一个量子化的能级进一步细分，引入了亚轨道的概念（例如在第三层的轨道上引入了“d”轨道——现在已经知道，这实际上就是轨道角量子数的概念），这些亚轨道可以排布“多余”（详见下面给出的例子）的电子，为将这一问题解释清楚，以元素周期表中的Si与Ge为例，按照Bohr核壳结构模型，Si的电子排布方式为 $1^2 2^8 3^4$ ，而根据Si与Ge在元素周期表中的相对位置（同族，化学性质相近），Ge的最外层应该也有4个电子（最外层电子决定了元素的化学性质，Si与Ge最外层同为4个电子才能使化学性质相近），而如果第3层轨道只能排布8个电子，那么Ge的核外电子排布情况应该是 $1^2 2^8 3^8 4^4$ ，总共有22个电子，这显然是与Von den Broek假设（这正是Bohr量子化假设的基础）矛盾的，因为按照Von den Broek的假设，Ge应该有32个电子，而如果按照Sommerfeld给出的模型，亚轨道（这里是“d”轨道）可以排布着“多余”的10个电子，那么问题就解决了，后面的发展过程中，将类似于第四周期元素中（总共有4层轨道）的第3层轨道（内层轨道）未排满的元素称为过渡元素。

在Bohr提出原子结构模型之后，和他在一个实验室工作的Moseley利用X-ray光谱实验得到了K-alpha X-ray的Moseley法则：

$$E = h\nu = E_2 - E_1 = R_E(Z-1)^2\left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2}\right) \quad (4-3)$$

式中 $R_E = -13.6$ 是与Bohr原子能级量子化公式-（4-2）中相同的常数。Moseley法则的重要意义在于，他利用了Bohr的原子模型理论，得到了量子数为2、1的能级之间跃迁得到的X-ray的理论频率（只不过公式-（4-3）中Moseley必须使用 $(Z-1)^2$ 而不是 $Z^2$ ，后来的研究表明，这实际上是由于第1壳层的一个电子被激发后，剩余的一个电子对原子核的正电荷有明显的屏蔽作用，因此第2壳层的电子跃迁至第1壳层时，实际上感受到的是经过屏蔽之后的 $(Z-1)$ 个正电荷而不是 $Z$ 个），然后通过实验测得K-alpha X-ray的实际频率，对比两者则可以验证Moseley法则的正确性，这也就验证了Bohr原子结构模型的正确性（因为Moseley法则完全是在Bohr模型基础上推导得到的），当然，

这也同时验证了Von den Broek假设的正确性。

后来，随着1919年前后Rutherford在实验上发现了质子，整个Rutherford-Bohr原子结构模型体系就更加稳固了，因为Bohr对于Rutherford原子结构模型的解释与扩展是基于Von den Broek的假设的，而质子的发现则证实了Von den Broek假设中的与电子带相同电量的正电单元是存在的！不过这个时候还有一个难题，就是Rutherford发现的质子的荷质比要比整个原子核的荷质比大（近似认为原子核质量就是整个原子质量，因为电子质量与发现的质子质量相差很大），这说明，要么原子核内的质子所带电荷被一部分负电荷屏蔽了（最初假设原子核内含有电子），要么原子核内含有不带电的粒子，后者的假设由于1932年Chadwick发现了中子而被证实。

整个原子结构体系也因为Chawick发现中子而更为完善，对整个原子而言，由3个重要的单元——电子、质子与中子，质子与电子电量相等，符号相反，都带有一个基本单位的电量（这一数值在1913年Millikan的油滴实验中首先给出了精确值），中子不带电，并且与质子具有相同的质量，二者都具有一个单位的原子量（H核质量），质子与中子构成尺寸很小（相对于整个原子的尺寸）的原子核，而电子在核外按照Bohr核壳结构模型给出的方式有规则的排布。

这就是整个原子结构模型建立的过程，值得指出的是，Bohr量子化假设的提出是基于元素周期表中元素的排列方式的，而Bohr的量子化模型对后世量子力学的发展又起到了关键的作用（Bohr和Einstein还曾经就量子力学体系的正确性有过非常激烈的辩论，Bohr本人虽然开始并不支持存在光子这一假说，但是对量子力学确是深信不疑的，而Einstein虽然通过光电效应给出了光子的概念，但是却对量子力学本身提出过很深的质疑，What interesting physics!），所以不得不说，元素周期律的发现与元素周期表的确立，在现代物理学的发展过程中起到了不可替代的作用！

## 五、几个公式与定律

### 5.1 Larmour Formula

在非相对论条件下（低速运动），点电荷在加速过程中辐射电磁波的功率表达式：

$$P = \frac{q^2 a^2}{6\pi\epsilon_0 c^3} \quad (5-1)$$

其中 $a$ 为点电荷加速度， $q$ 为点电荷质量， $c$ 为光速。

### 5.2 Faraday's Laws of electrolysis

1. 物质在电解过程中，参与电子反应的物质质量正比于通过电极的电量；
2. 对不同物质，在通过电极电量一定的情况下，参与电解的物质质量正比于该物质的化学当量（equivalent weight），化学当量是指摩尔质量（molar mass）除以化合价（valence）。

将以上两条定律表示成数学形式就是：

$$m = \left(\frac{Q}{F}\right)\left(\frac{M}{n}\right) \quad (5-2)$$

其中 $Q$ 为通过电极的电量， $M$ 为物质的摩尔质量， $n$ 为化合价， $F$ 为法拉第常数，从现代物理的角度看，如果存在一种带电的基本单元（现在知道，这就是电子），那么Faraday 电解法则公式



中 $\frac{Q}{F}$ 给出的就是总的参与反应的这种基本粒子的摩尔数，而 $n$ 是一个离子能够提供的电子数（或能够接收的电子数），所以 $\frac{Q}{F} \cdot \frac{1}{n}$ 给出的就是参与反应的离子摩尔数，再考虑离子的摩尔质量，因此 $\frac{Q}{F} \cdot \frac{M}{n}$ 给出的就是参与反应的离子质量，从历史的角度看，Faraday电解法则的存在在某种程度上预示了某种基本粒子的存在的可能性，而电子的发现也揭示了Faraday电解法则的物理含义，将Faraday常数 $F$ 写成：

$$F = N_A e \quad (5-3)$$

其中 $N_A$ 是Avogadro常数， $e$ 为电子电量，则很显然 $\frac{Q}{F}$ 为参与反应的电子的摩尔数，也就是上面提到的“基本粒子的摩尔数”！

