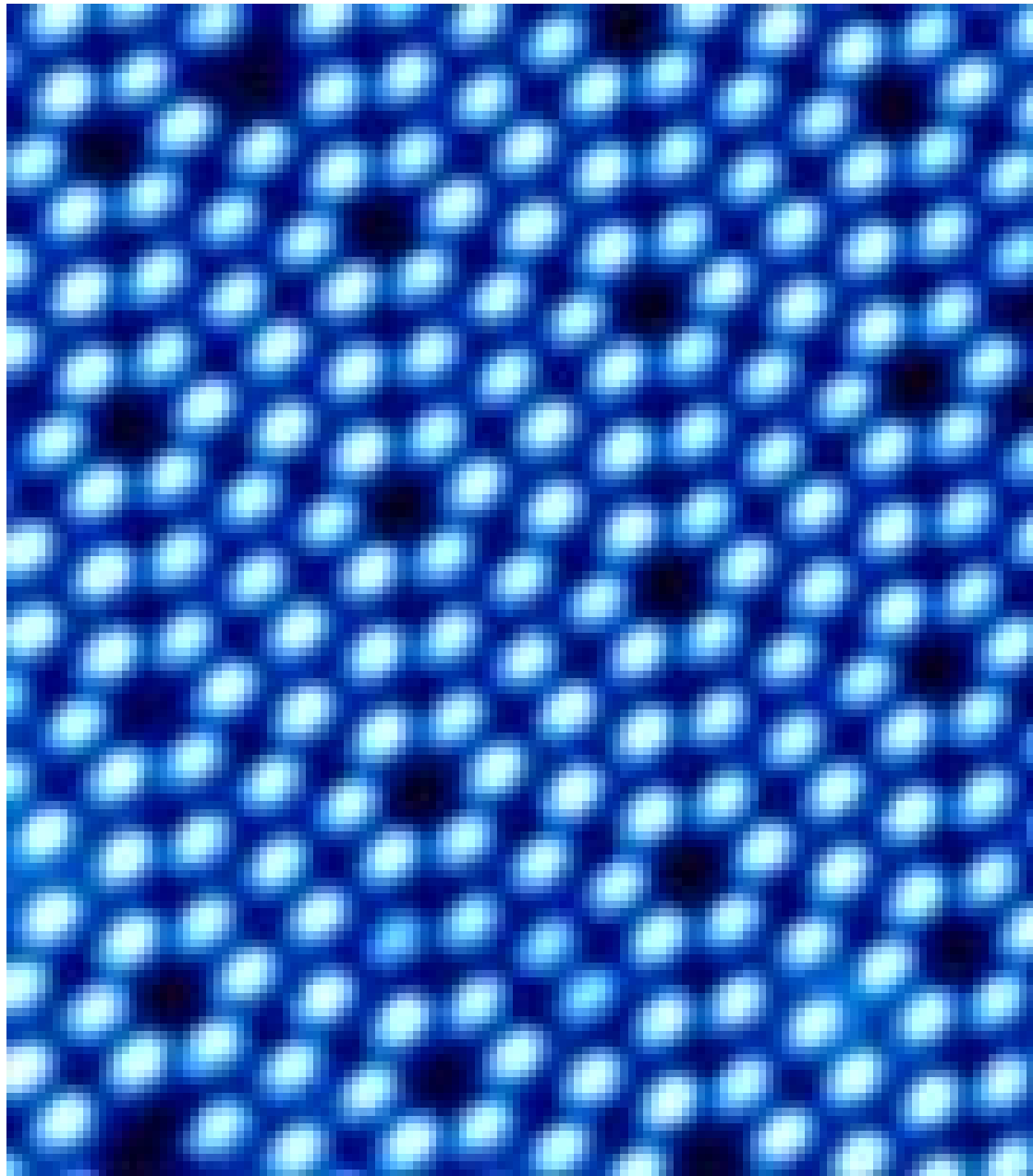


# 第六章

## 原子结构和元素周期系

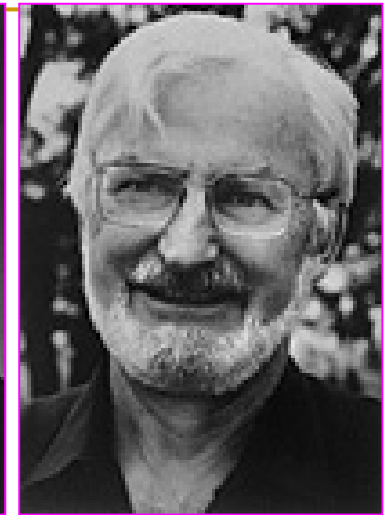
**Atomic Structure & Periodicity**



硅表面



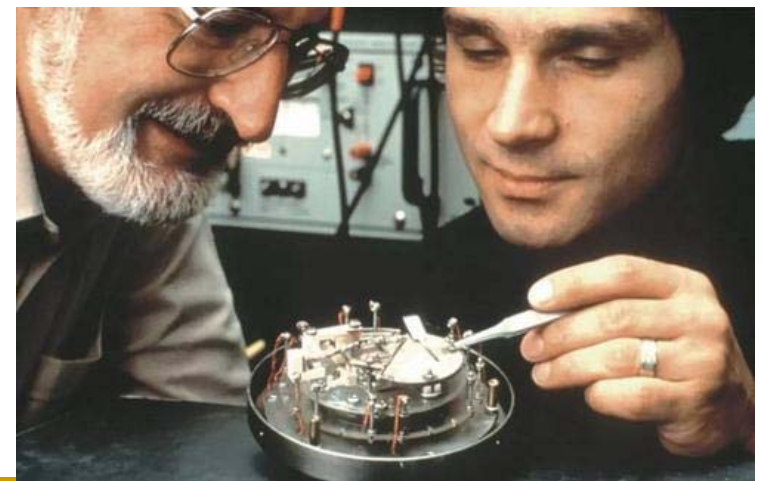
Gerd Binnig



Heinrich Rohrer

发明了扫描隧道显微镜

**1986 年诺贝尔物理学奖**

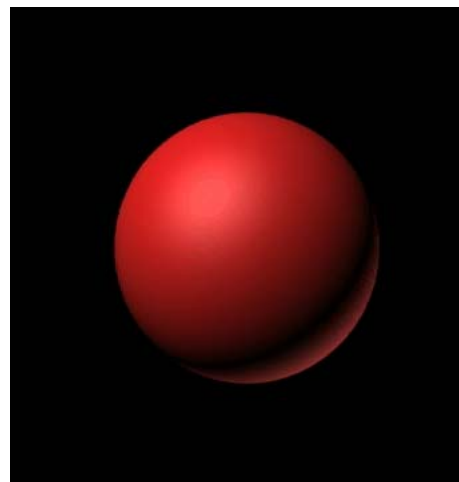
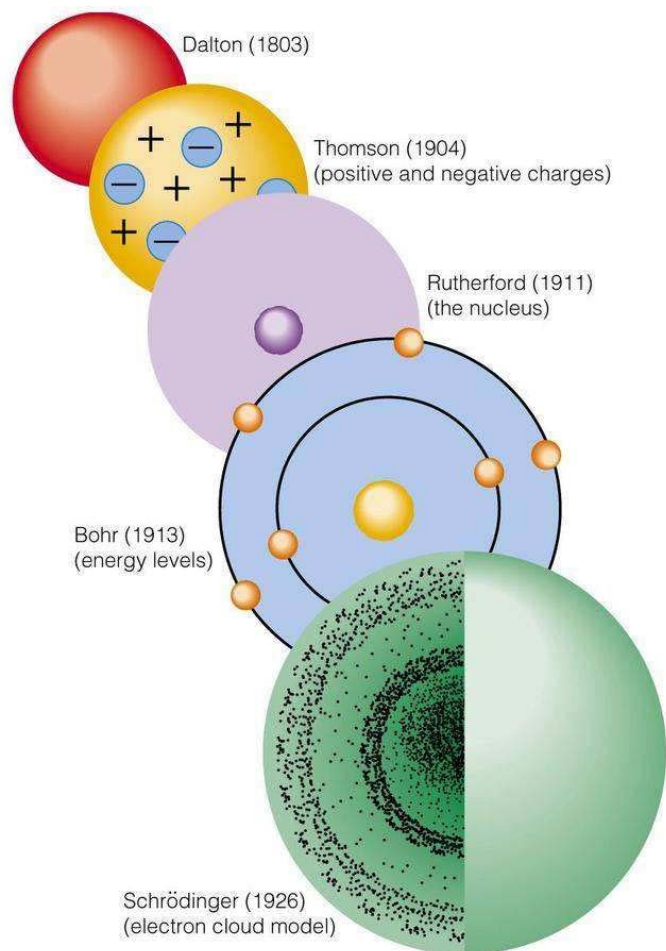




通过扫描隧道显微镜操纵氦原子  
用35个原子排出的“IBM”字样

# 6.1 经典原子结构理论的发展

## 一 道尔顿近代原子学说



原子是微小的，不可分割的实心球体



**John Dalton**

一切物质都是由不可见的、不可再分割的原子组成。  
同种类的原子在质量、形状和性质上完全相同，  
不同种类的原子则不同。  
每一种物质都是由它自己的原子组成的。

## 天然放射性

1896年：法国物理学家贝克莱Becquerel发现铀的天然放射性；

1898年：居里夫妇发现钋和镭的放射性，二者蜕变后最后都变成铅。经研究发现，上述射线是由 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 三种射线组成。

1903年诺贝尔物理学奖

$\alpha$ 粒子：He核( $\text{He}^{2+}$ )，带两个正电荷，  
质量为氢原子的4倍

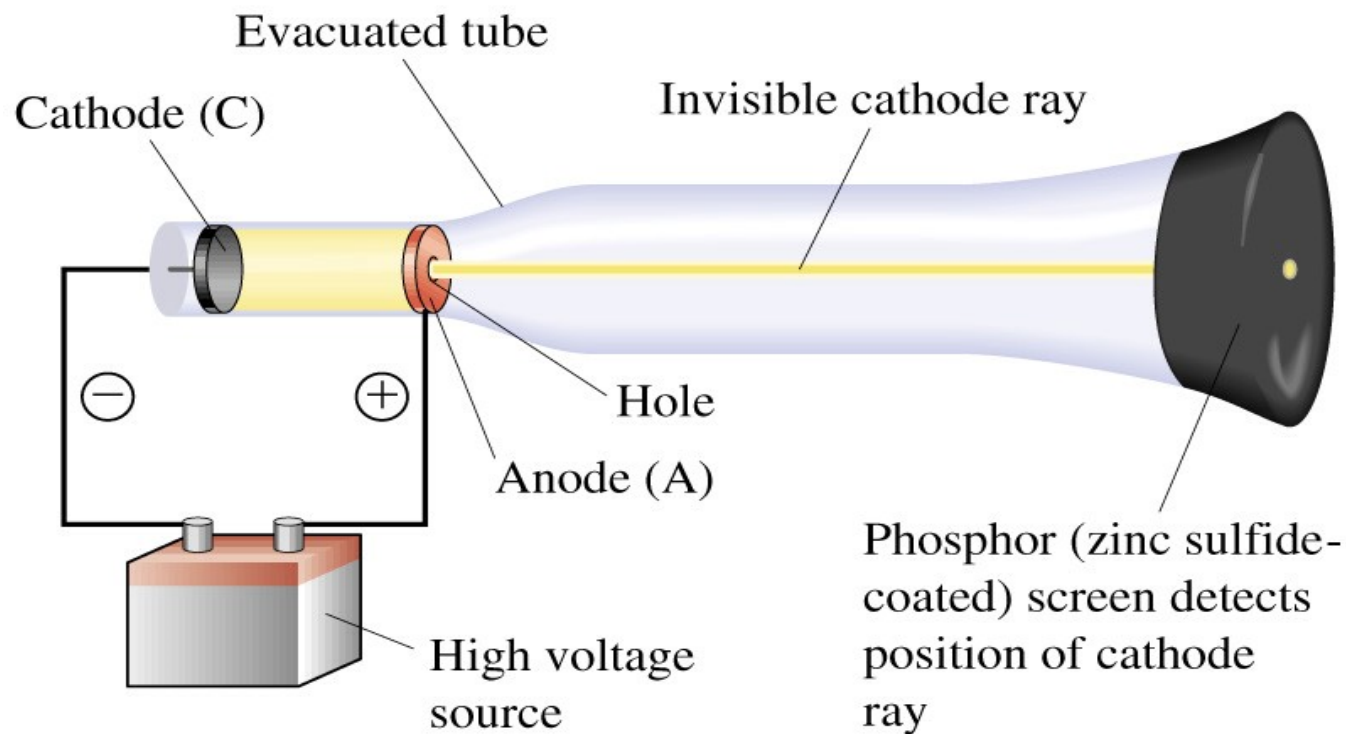
$\beta$ 粒子：带1个负电荷

$\gamma$ 射线：波长很短的电磁波



天然放射性物质及其蜕变现象的发现，使人们开始意识到原子并非是组成物质的“最终质点”，它是可分的，而且具有复杂的内部结构。

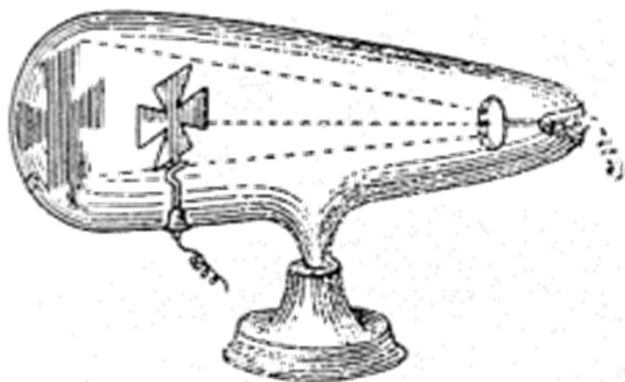
## 二 电子的发现



电子是19世纪人们在研究低气压下气体的放电现象时发现的，最初称为阴极射线。法拉第 (1791-1867) 利用他所制作的第一个阴极射线管 (CRT) 发现了这种射线。



**William.Crookes**



克鲁克斯放电管



**Philipp Lenard**

勒纳证明了阴极射线有某些化学效应，如使照相底片感光、使空气变成臭氧、使气体电离导电等。发现阴极射线可存在于放电管外，开辟了物理学研究的新领域。

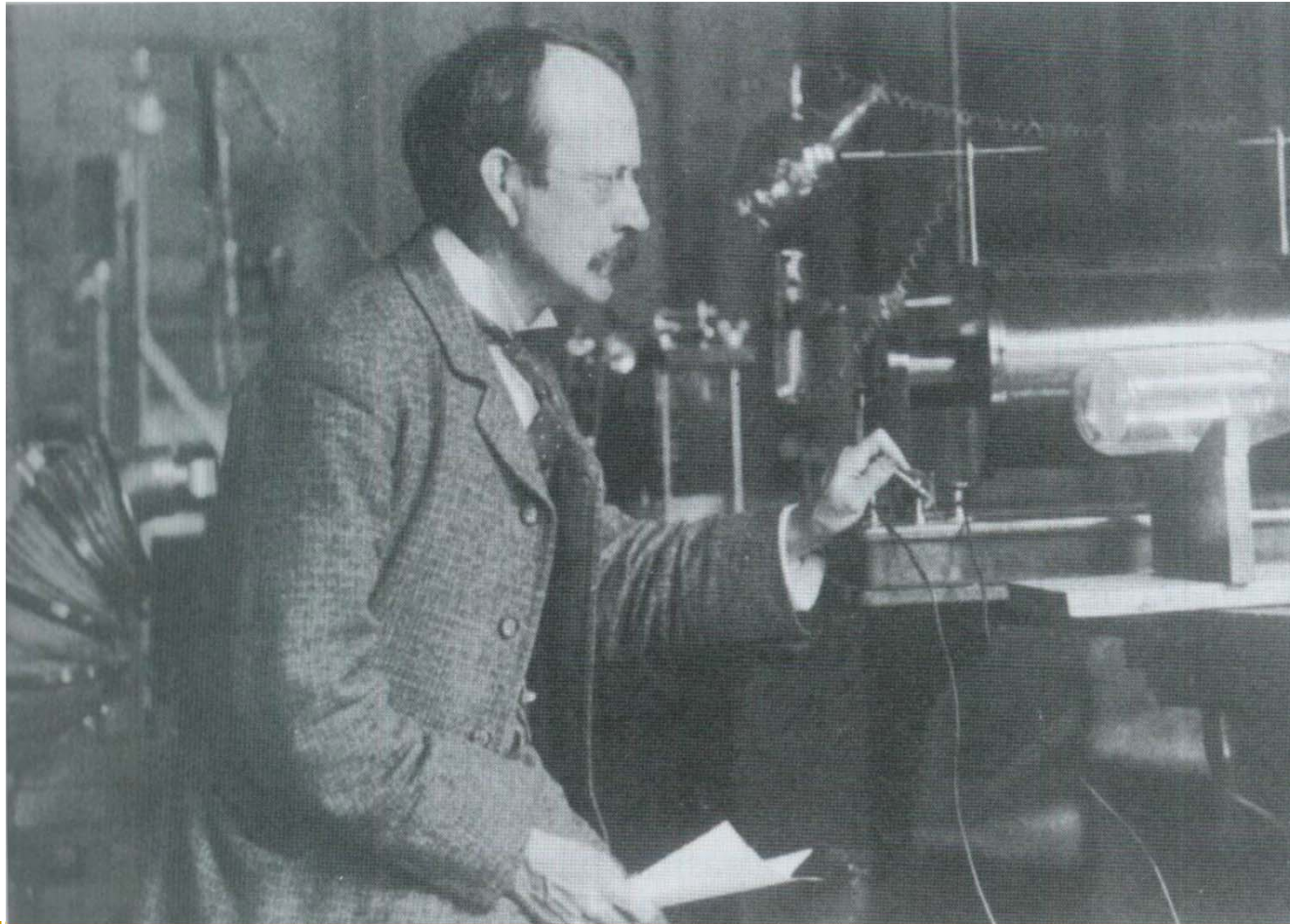
**1905年诺贝尔物理学奖**

克鲁克斯证明阴极射线是带电粒子



1897年，J. J. Thomson证明阴极射线带负电，**提出‘电子’概念，测定荷质比**。成为最先打开通向基本粒子物理学大门的伟人。

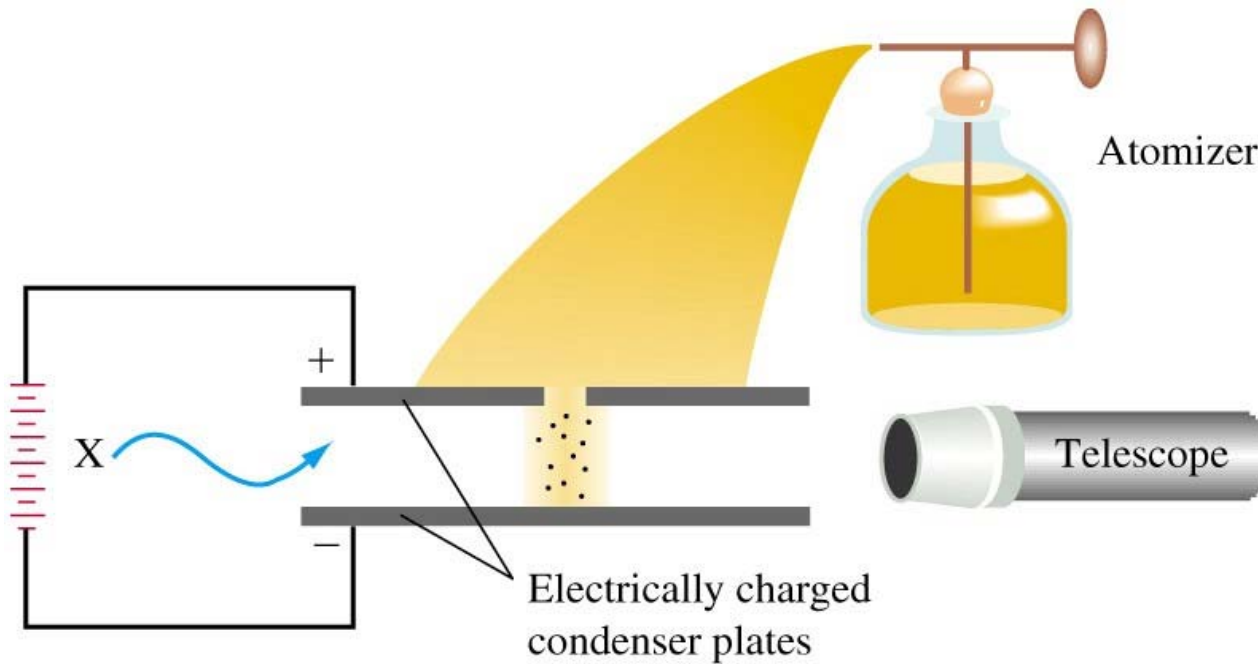
**1906年诺贝尔物理学奖**



电子的荷质比： $e/m = 1.76 \times 10^{11} \text{ c/Kg}$  (1898)



## Millikan的油滴实验法测定电子电荷 (1909)



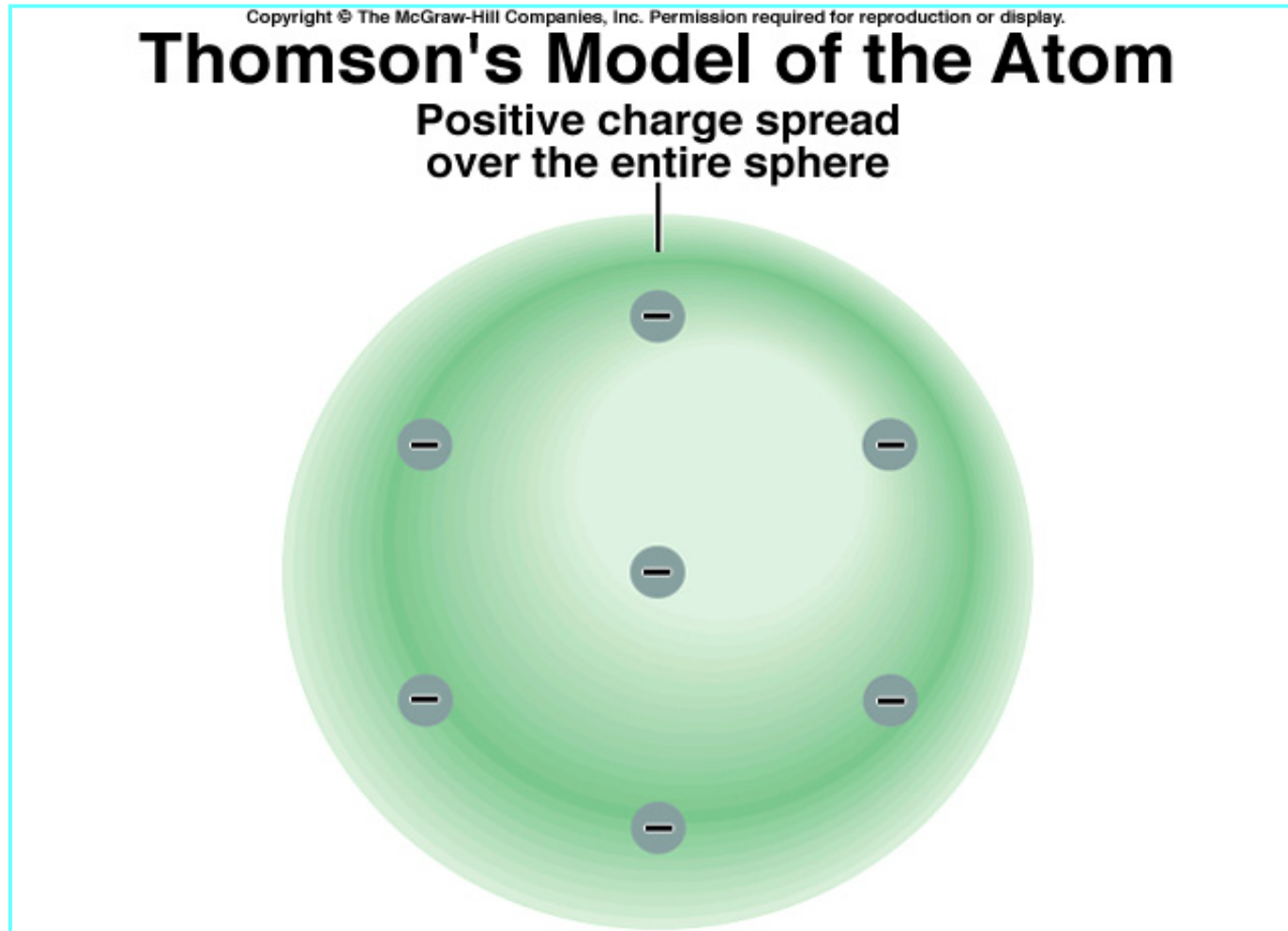
Robert Andrews Millikan

当少量油滴经小孔坠入两电极板之间后，用X射线使电极板间的气体电离，电离出的电子将以不等的数目附着在小油滴上，使其分别带有1个、2个或更多个电荷。这时施加电场于电极，则带电的油滴就会受到上方正电板的吸引向上运动。上升的速度与油滴所带电荷成正比。假设上升速度最小的油滴只带一个电子，计算表明其它油滴所带电量总是一个最小电量的整数倍，这个最小电量就应是一个电子所具有的基本电量。

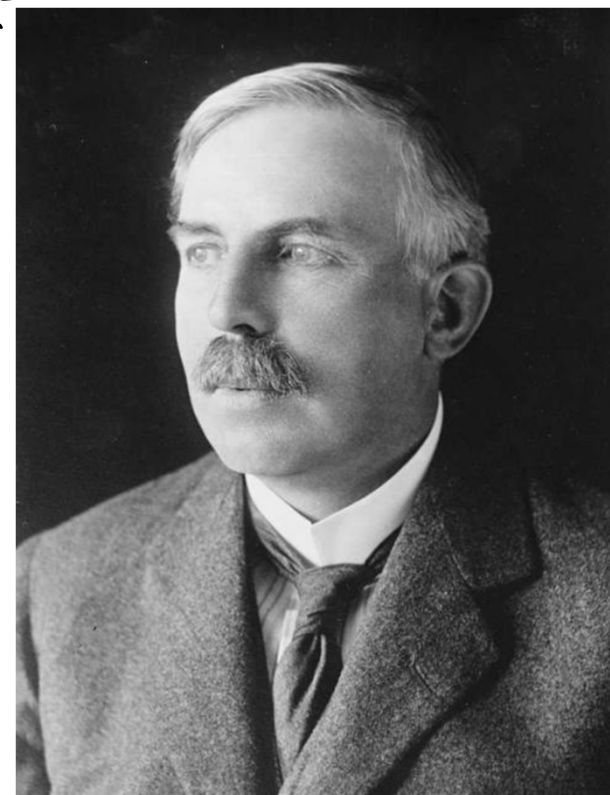
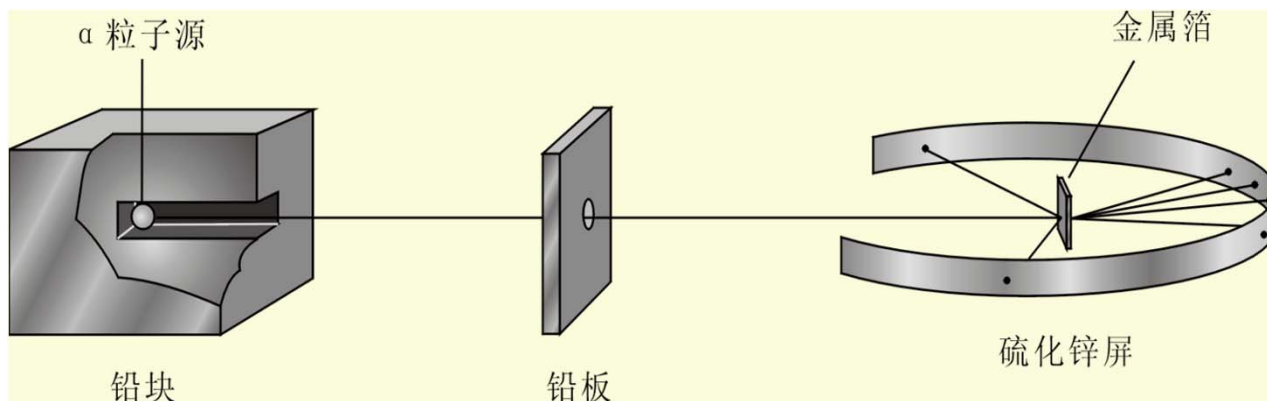
电子的电荷和质量  
电荷： $e = 1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$   
质量： $m = 9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}$

1923年诺贝尔物理学奖

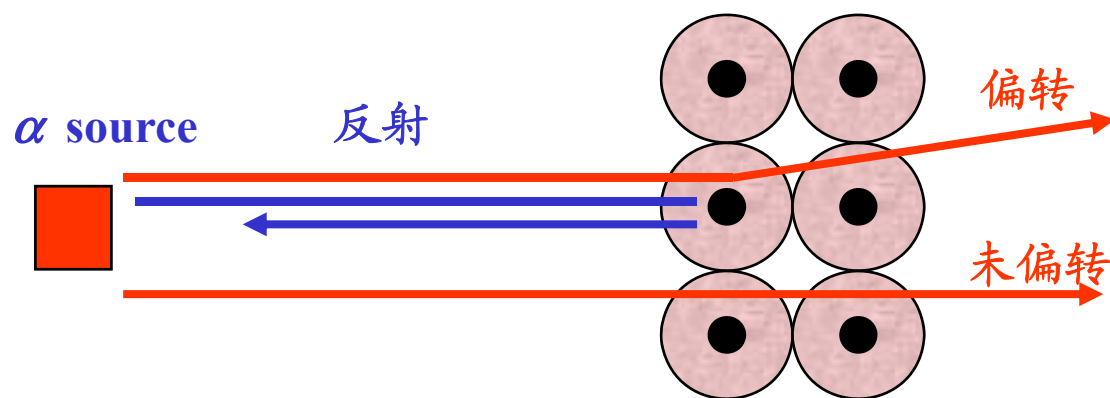
**Thomson**原子结构模型：原子是由带正电的连续体和在其内部运动的电子构成。



### 三 1911年, E. Rutherford $\alpha$ 散射实验



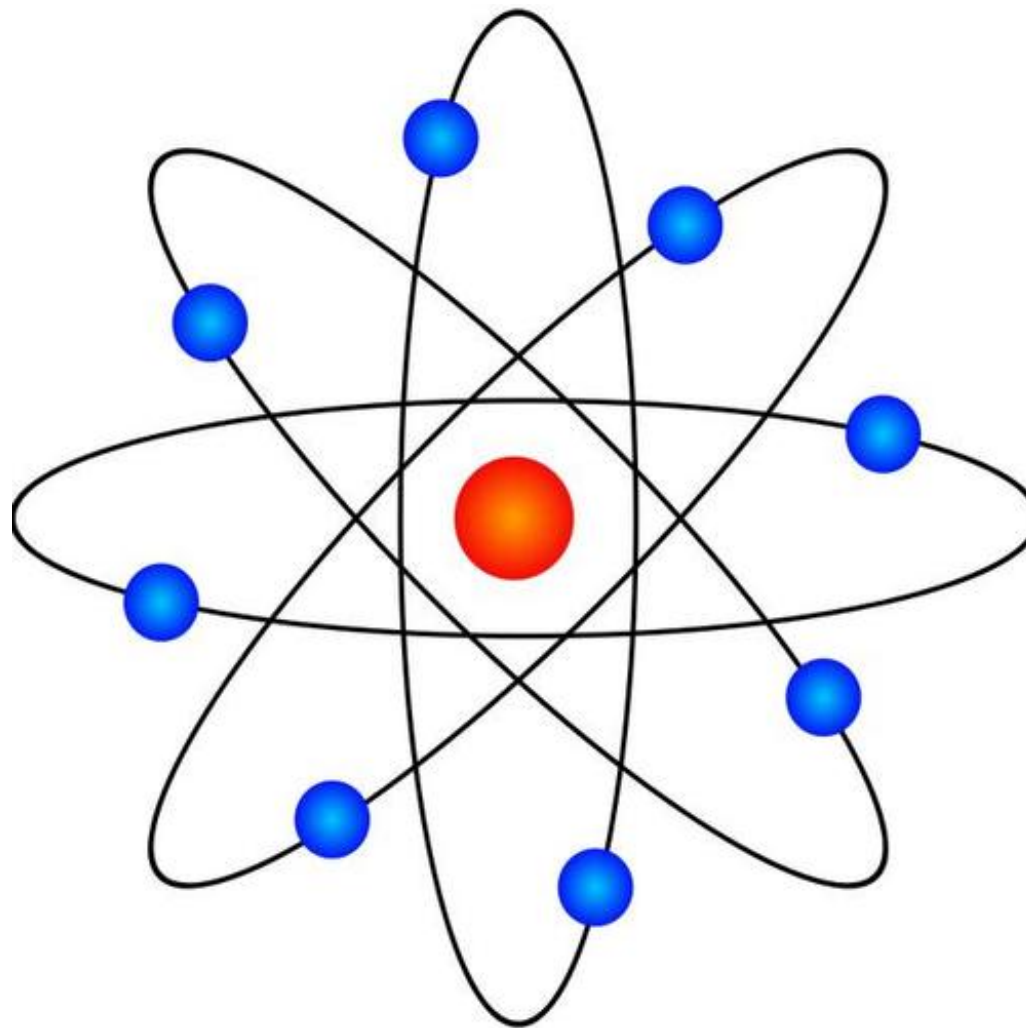
Ernest Rutherford



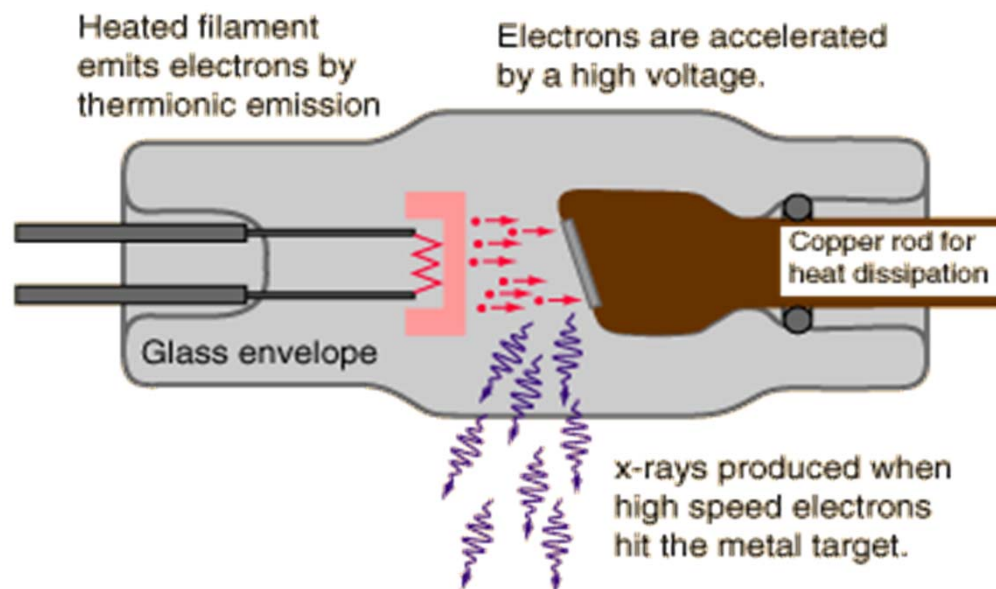
1908年诺贝尔化学奖

结论: 原子中的正电荷集中在一个很小的核上, 其余大部分是空的。由此提出了原子的有核模型。

**Rutherford行星式原子结构模型：**原子是由带正电的原子核与核外做轨道运动的电子构成。



## 四 核电荷的确定



X射线管及X射线的产生示意图



Henry Gwyn Jeffreys Moseley

- 1913年，卢瑟福的学生，英国物理学家Moseley，系统地研究了用各种元素分别制成阴极所得到的 X射线的波长，发现不同元素各有其特征的X射线谱线，得出原子序数与其X射线波长的关系，而原子序数在数值上正好等于该原子的核电荷。这样通过测定元素的特征X射线光谱，就可以确定其核电荷数。

$$\sqrt{\nu} = a(Z - b)$$

## 五 质子的发现

1919年，卢瑟福Rutherford用 $\alpha$ 粒子轰击氮，发现氮原子可以放出一个带正电荷的粒子，其电量与电子相等。由于任何中性原子都可以失去一个或多个电子而成为带正电荷离子，这就说明每一个原子的原子核中都含有一个或多个正电性单元——质子。

质子的发现，还不能解释除H核以外的其它原子核的问题。例如：He原子核内含有两个质子，而它的质量却是H原子的4倍。这多出来的2倍质量又是哪里来的呢？为此，卢瑟福预言，在原子核中必定还存在着一种电中性的粒子。



## 六 中子的发现

1923年，卢瑟福的学生、美国物理学家查德威克Chadwick用高速 $\alpha$ 粒子轰击Be时，发现了这种不带电的粒子。它的质量比质子的质量略大。

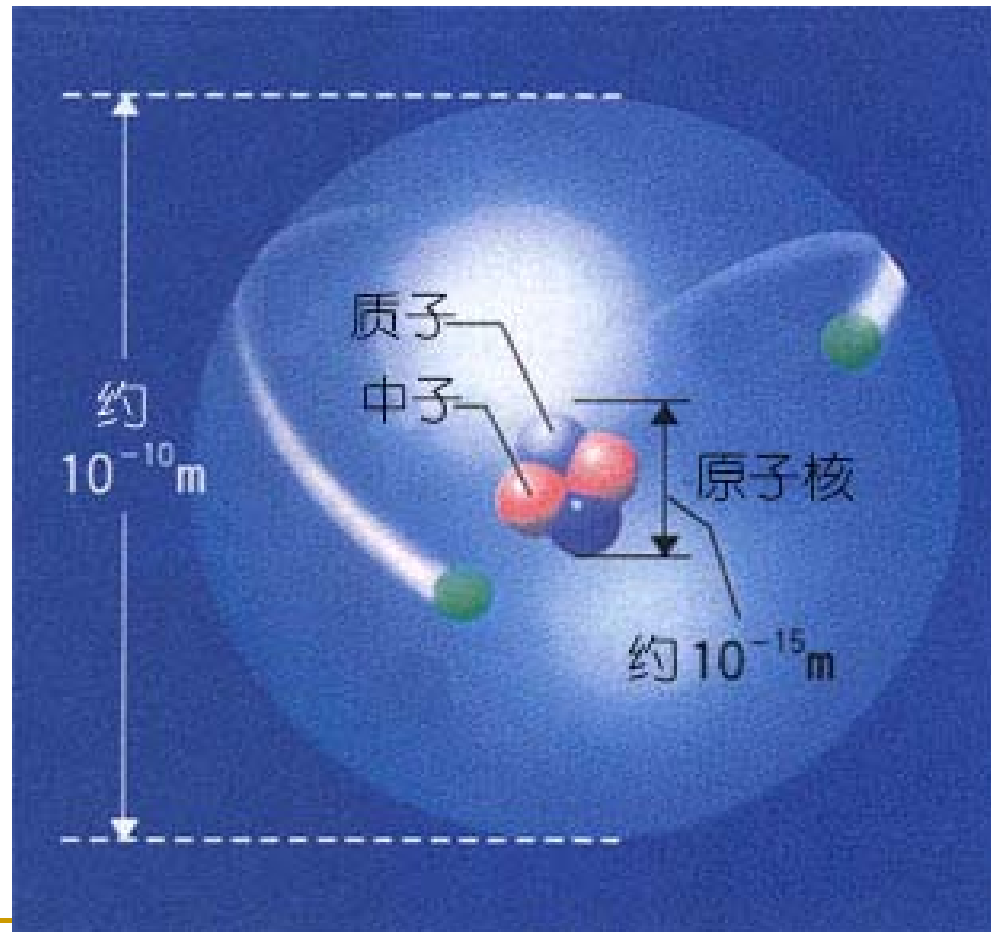
**1935年诺贝尔物理学奖**



**James Chadwick**

中子的发现，上述原子核的质量问题就解决了。He核的质量之所以为H原子的两倍，是因为核中除含有2个质子外，还含有2个中子的缘故。

由于上述一系列的重大发现和研究，人们基本弄清了原子的主要组成。原子是由电子、质子和中子三种基本粒子所组成。其中质子和中子靠核力组成原子核，核靠静电引力而将电子束缚在核外的一定空间运动。



## 质子、中子、电子的电性和电量

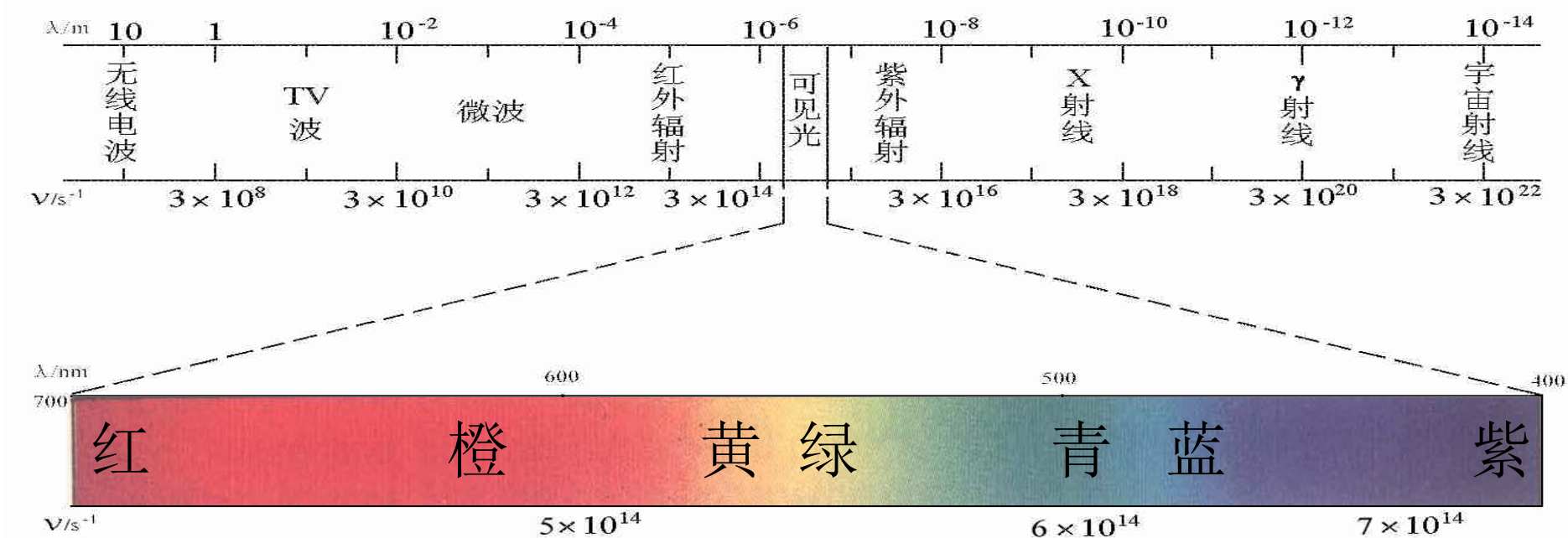
|        | 电 荷                       |         | 质 量                      |             |
|--------|---------------------------|---------|--------------------------|-------------|
|        | SI制 (C)                   | 原子电荷单位* | SI制 (kg)                 | 原子质量单位(u)** |
| 电子 (e) | $-1.6022 \times 10^{-19}$ | -1      | $9.1096 \times 10^{-31}$ | 0.00055     |
| 质子 (p) | $+1.6022 \times 10^{-19}$ | +1      | $1.6726 \times 10^{-27}$ | 1.0073      |
| 中子 (n) | 0                         | 0       | $1.6749 \times 10^{-27}$ | 1.0087      |
| 氢原子(H) | 电中性                       |         | $1.673 \times 10^{-27}$  | 1.008       |

\* 原子电荷单位是以一个电子电荷量作为1个电荷单位。

\*\* 原子质量单位(atomic mass unit, 缩写为u)是以 $^{12}\text{C}=12.000000$ 为标准的相对质量。

## 6.2 玻尔理论

### 一 氢原子光谱



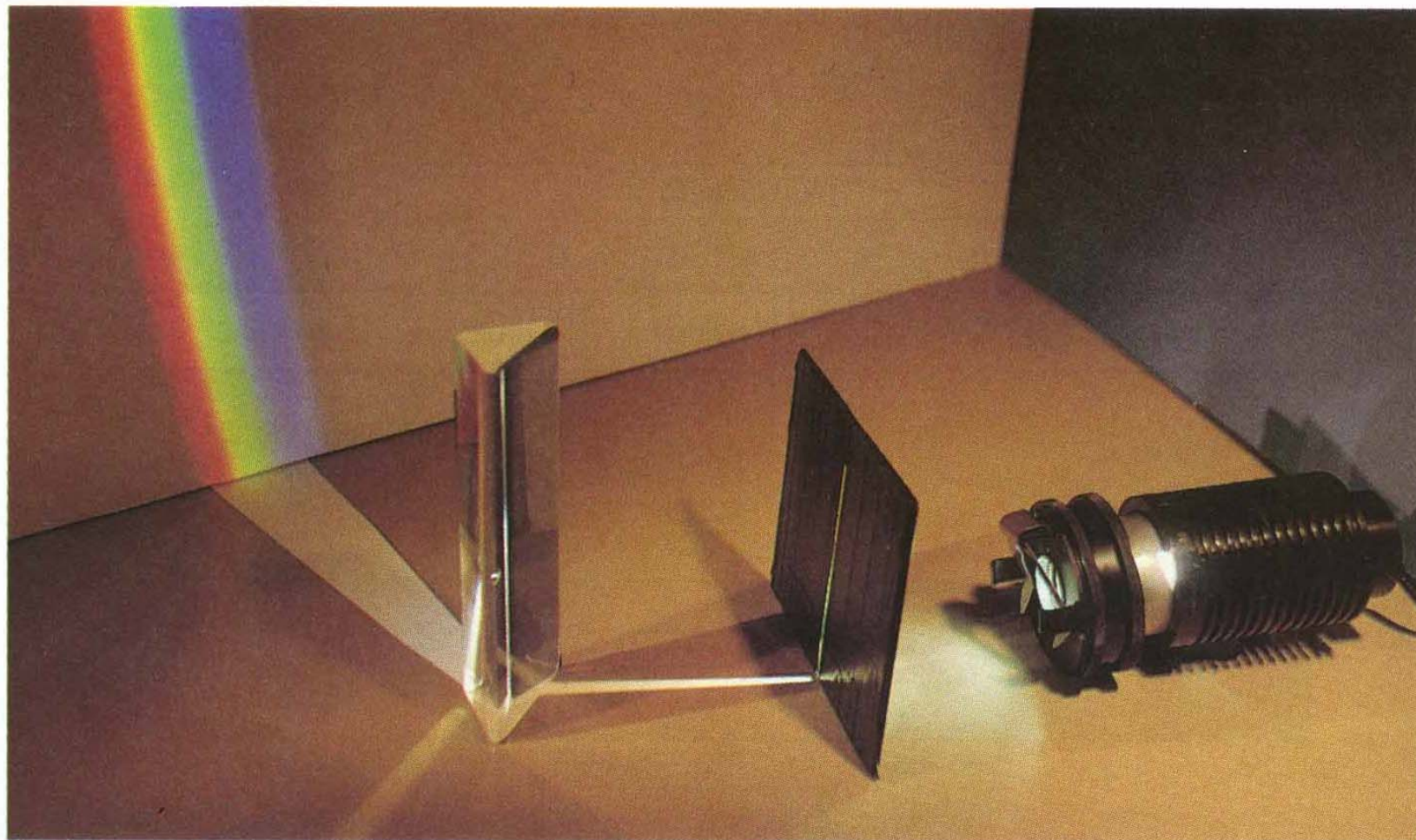
电磁波谱

## 连续光谱（自然界）



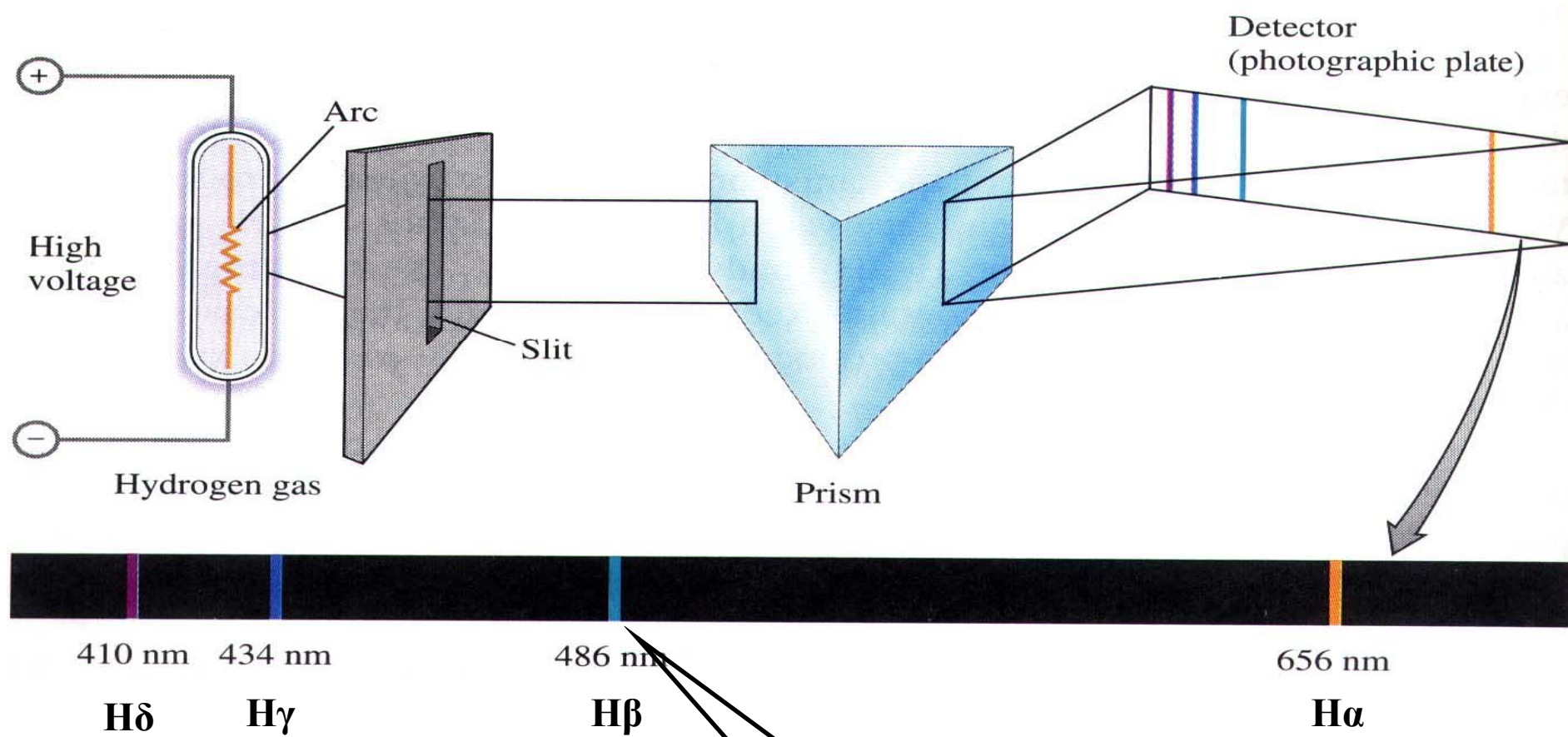


# 连续光谱(实验室)

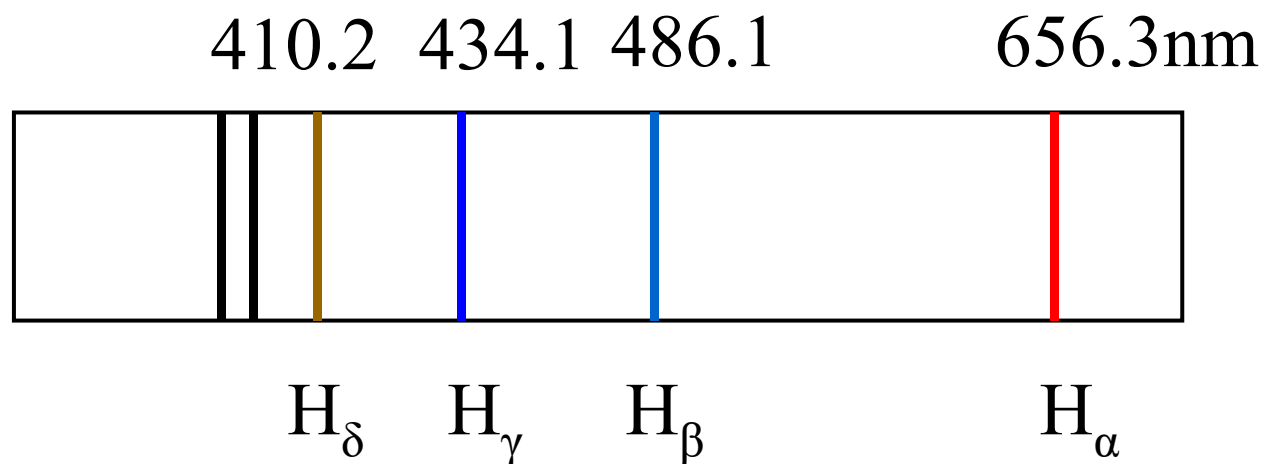




# 氢原子光谱



线状光谱



1913年，Balmer经验公式；氢原子光谱各个谱线符合：

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_h \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) s^{-1} \quad n=3,4,5\dots$$

里得堡常数  $R_h = 3.289 \times 10^{15}$

$$n=3, \quad \lambda = c/\nu = 656.7 \text{ nm}$$

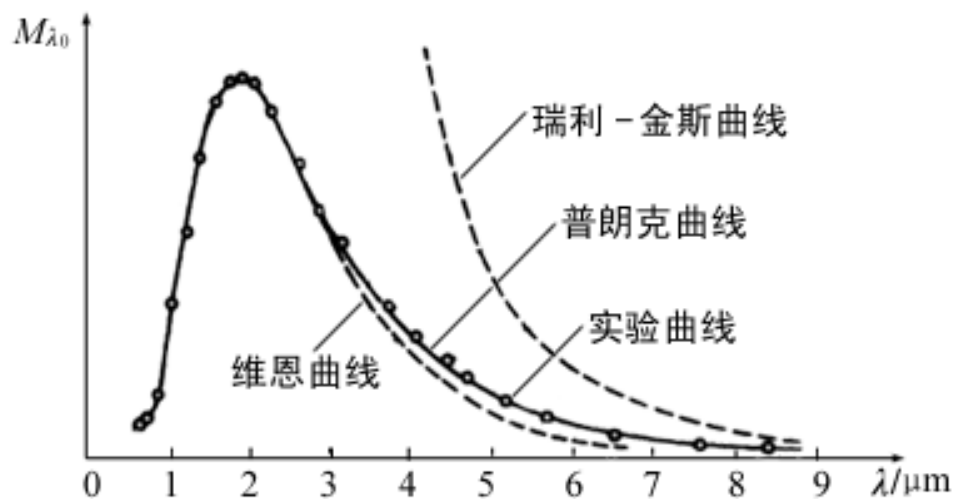
由于原子毁灭的事实从未发生，将经典物理学概念推到前所未有的尴尬境地。

与经典原子结构理论不容：

- 电子变速运动，~~发射~~电磁波，能量降低，最终坠入原子核
- 发射的光谱连续~~连续~~

## 二 玻尔理论

### 黑体辐射与Planck量子论



1900年，Planck为解释黑体辐射现象，提出了微观世界的一个极重要特征——能量量子化的概念：能量象物质微粒一样是不连续的。能量包含着大量微小分立的能量单位，称为量子 (quanta)。不管物质吸收或发射能量，总是吸收或发射相当于量子整数倍的能量。每一个量子的能量与相应电磁波的频率成正比。



**1918年诺贝尔物理学奖**

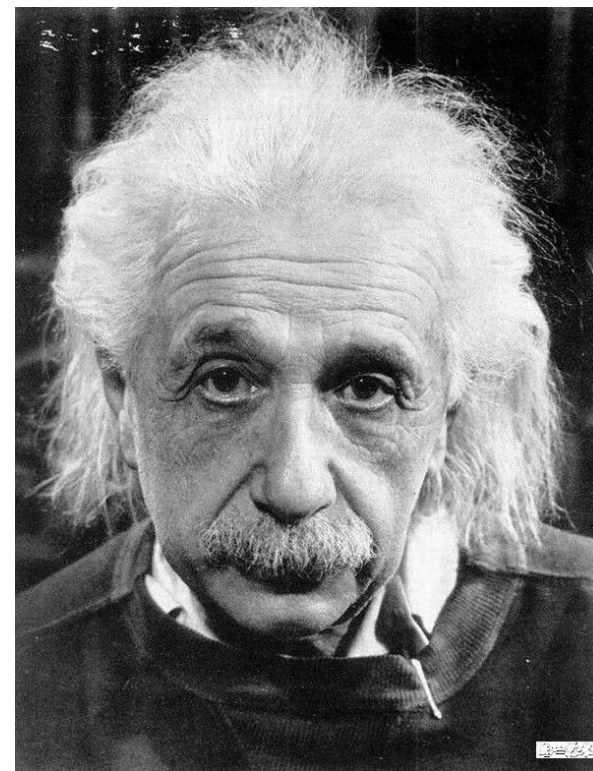
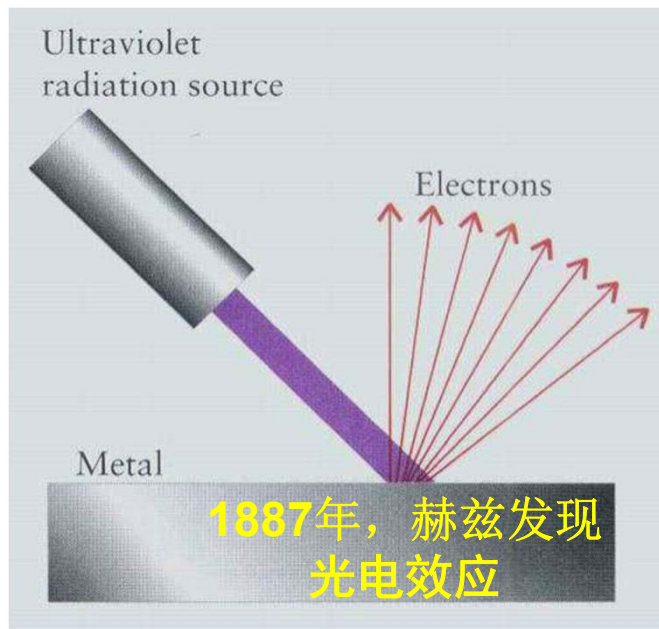
$$E = nh\nu$$

普朗克常数  $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}^{-1}$

# 爱因斯坦的光子学说（1905）

一束光是由具有粒子特征的光子(photon)所组成，每一个光子的能量与光的频率成正比，即  $E_{\text{光子}} = h\nu$

在光电效应中，光子与电子碰撞传递能量，每一次碰撞，一个光子将其能量传递给一个电子。电子吸收能量( $h\nu$ )后，一部分用于克服金属对它的束缚所需要的最小能量( $h\nu_0$ , 又称脱出功  $\omega$ )，其余部分则变为光电子的动能  $E_k$



$$h\nu = \omega + E_k = h\nu_0 + 1/2mv^2$$

1921年诺贝尔物理学奖

只有当光子能量  $h\nu > \omega$ ，即光的频率超过  $\nu_0$  时，才可以产生光电子；光子的能量越大（相应频率越高）则电子得到的能量也越大，发射出来的光电子能量也就越大。如某一定频率光的光子能量不够大，即当  $h\nu < \omega$  时，即使增加光的强度（即增加光子的数目），也不能撞击出某特定金属中的电子。



Niels Henrik David Bohr

1913年，玻尔在卢瑟福原子模型基础上，结合普朗克(Planck)的量子论和爱因斯坦(Einstein)的光电学说，在原子模型理论中引入两个假设，成功地解释了氢原子光谱的产生。

二十世纪上半叶唯一能与爱因斯坦并驾齐驱的伟大物理学家

# 玻尔理论要点:

1. 行星模型: 核外电子在一定的线性轨道上绕核运动

2. **定态假设**: 电子只能在具有特定半径和能量的轨道上运动。

能量最低的定态—**基态**。

能量高于基态的定态—**激发态**。

电子可稳定存在，基态时不放出能量



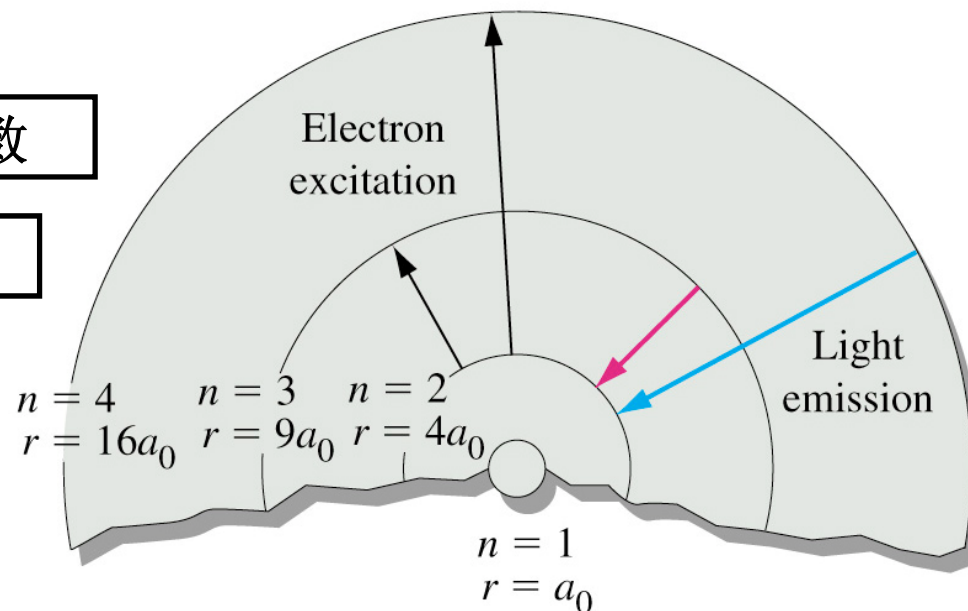
### 3. 量子化条件：在轨道上运行的电子具有一定的角动量。

$$L = n \frac{h}{2\pi}$$

普朗克常数

正整数1, 2, 3...

$$E = -\frac{B}{n^2}$$



推导出氢原子： B:  $2.18 \times 10^{-18} \text{ J}$  (13.6eV ,  $1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$ )

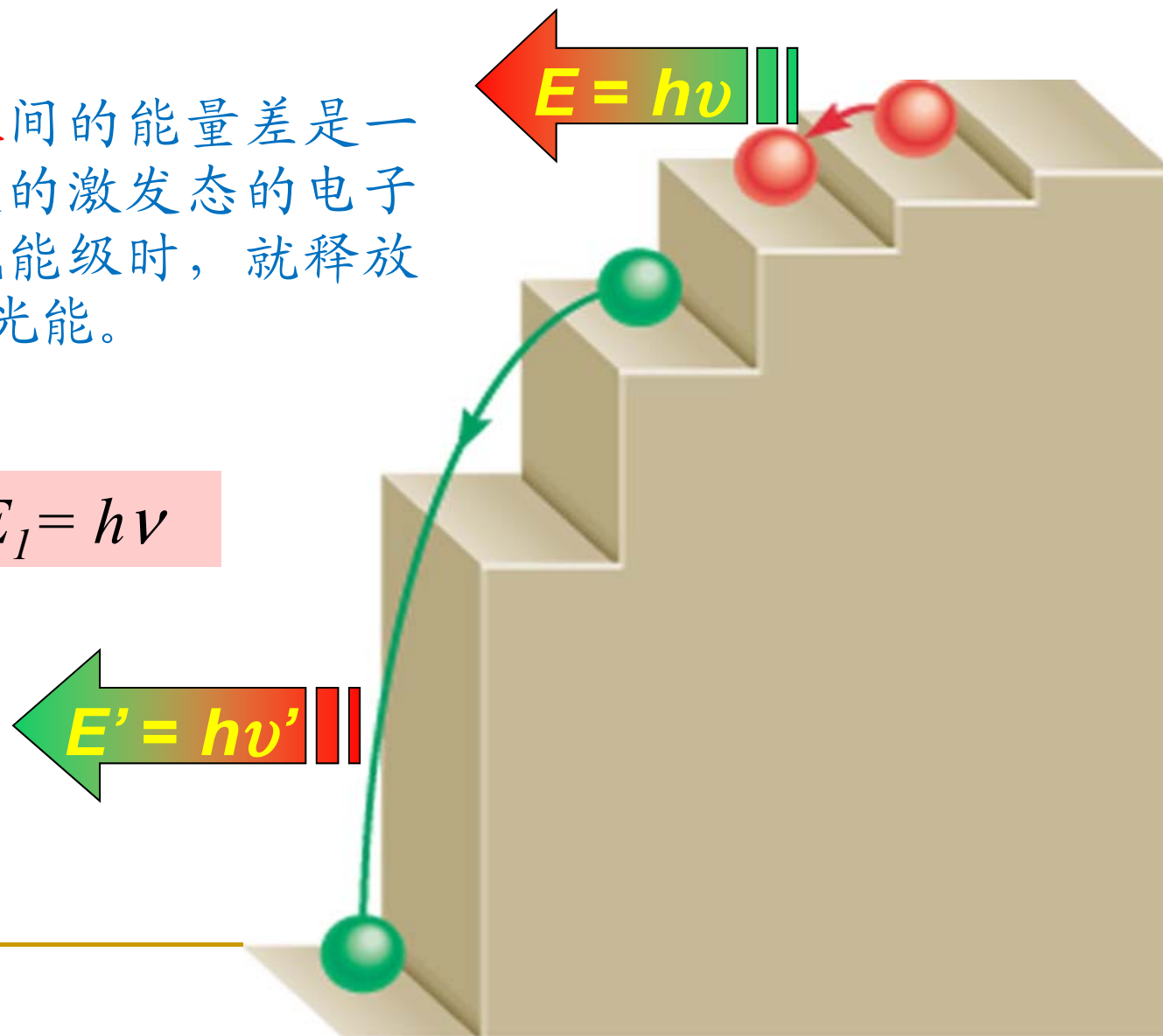
基态氢原子， $n = 1$ 时，半径  $a_0 = 53 \text{ pm}$

离核最近的轨道半径，玻尔半径

#### 4. 跃迁规则：电子在不同轨道间跃迁时吸收或放出能量。

原子中两个能级间的能量差是一定的，当不稳定的激发态的电子自发地回到较低能级时，就释放出有确定频率的光能。

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu$$



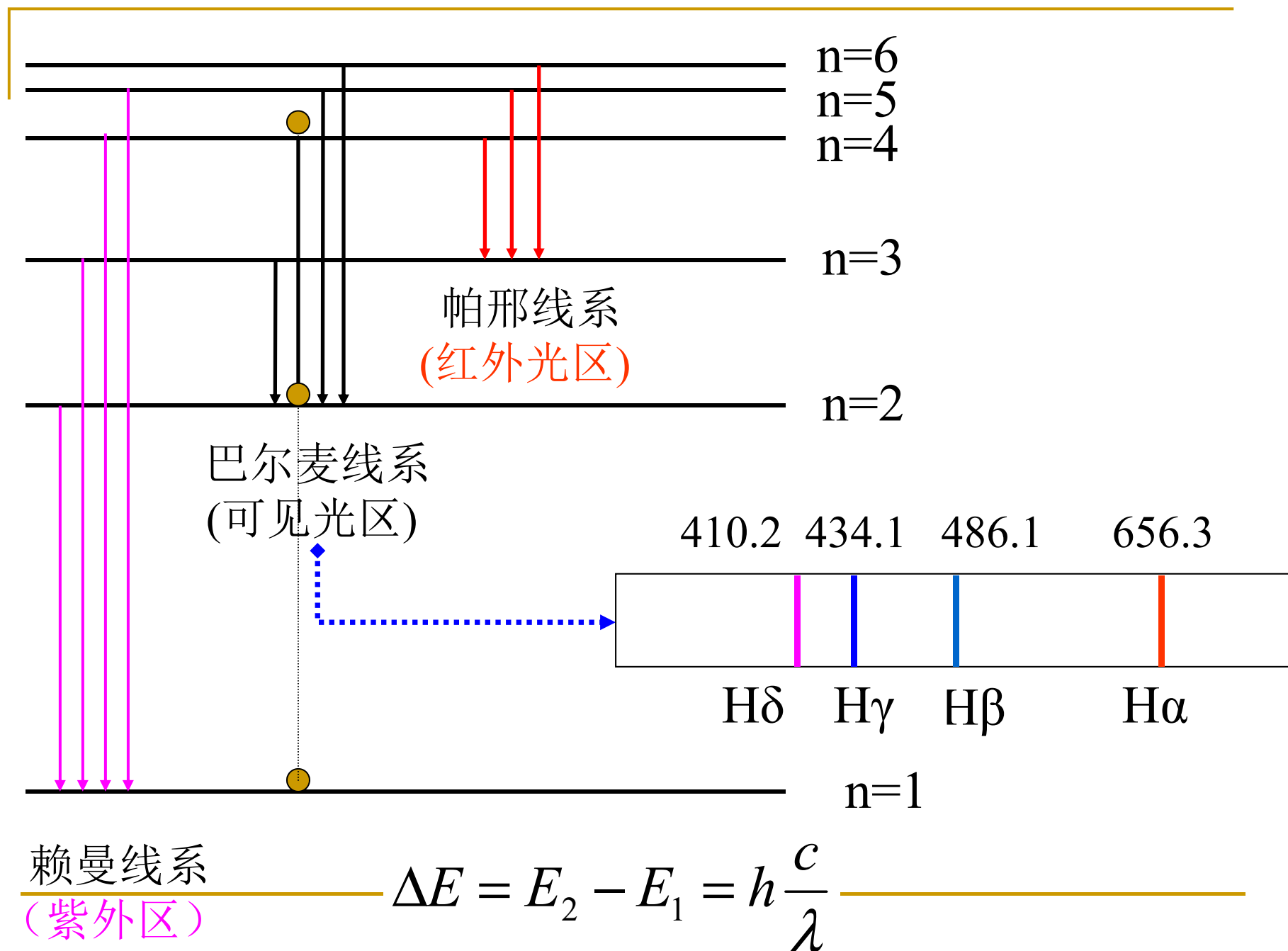
能级的不连续性，使每一个跃迁过程产生一条分立的谱线：

$$\nu = \frac{\Delta E}{h} = \frac{E_2 - E_1}{h} = \frac{-2.18 \times 10^{-18}}{h} \left( \frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right)$$
$$\nu = 3.289 \times 10^{15} \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) s^{-1} = \frac{c}{\lambda}$$

与里德堡常数完全一致

线状光谱

| $n_1$ | $n_2$ | $\lambda/\text{nm}$ | 谱线         |
|-------|-------|---------------------|------------|
| 2     | 3     | 656.7               | $H_\alpha$ |
| 2     | 4     | 486.5               | $H_\beta$  |
| 2     | 5     | 434.3               | $H_\gamma$ |
| 2     | 6     | 410.4               | $H_\delta$ |



# 玻尔理论得失

## 成功之处:

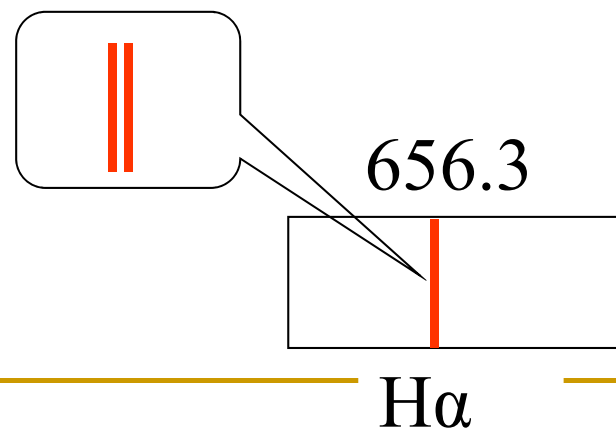
1. 指出了原子结构量子化特征;
2. 成功地解释了氢原子光谱。

1922年诺贝尔物理学奖

爱因斯坦:“最伟大的发现之一”

## 不足之处:

1. 未完全冲破经典力学范畴(固定轨道),只是加上一些人为的量子化条件(旧量子论);
2. 无法解释原子光谱的精细结构;
3. 不能解释多电子原子光谱。



# QUANTUM 量子理论

美国2010年度亚马逊十大科学畅销图书  
英国2009年度萨缪尔·约翰逊非小说类图书奖

科学可以这样看丛书

[英] 曼吉特 库马尔 (Manjit Kumar) 著  
包新周 伍义生 余 瑾 译

## 爱因斯坦与玻尔 关于世界本质的 伟大论战

令人瞠目结舌的科学成果，远非出自常人理解的理性思维……好好读，放轻松，细细品，上帝震撼，心灵冲击，非幻非梦。

一本**超级对撞**之书  
门外汉都能读懂的世界科学名著



重庆出版集团 重庆出版社  
果壳文化传播公司