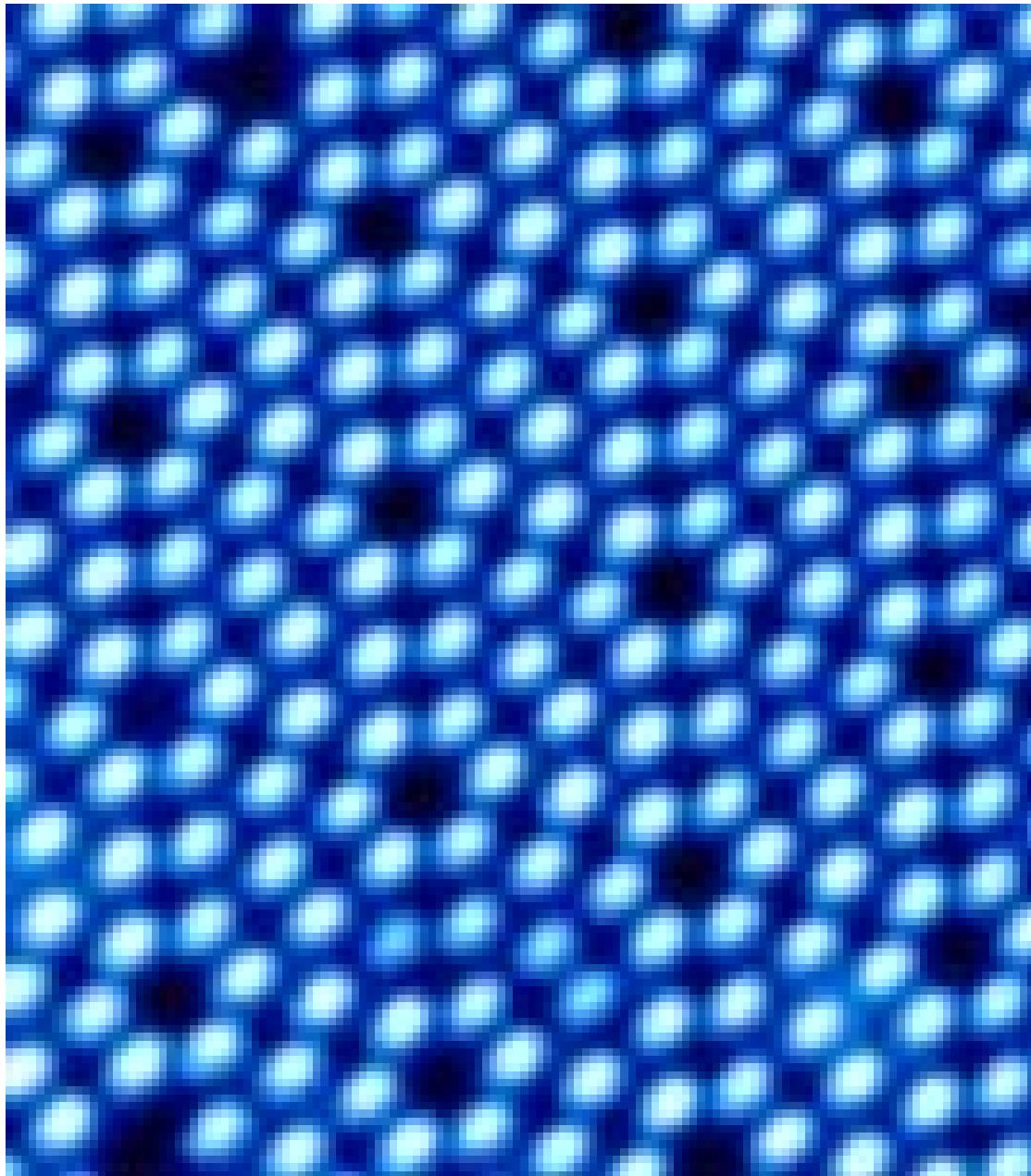


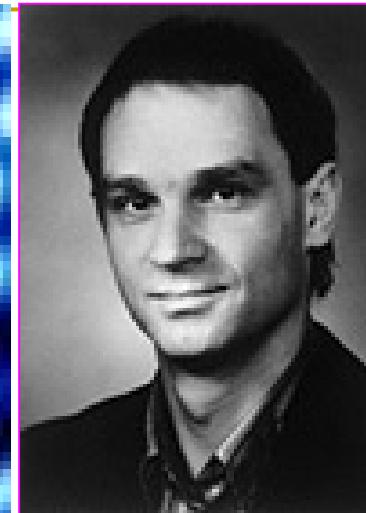
第六章

原子结构和元素周期系

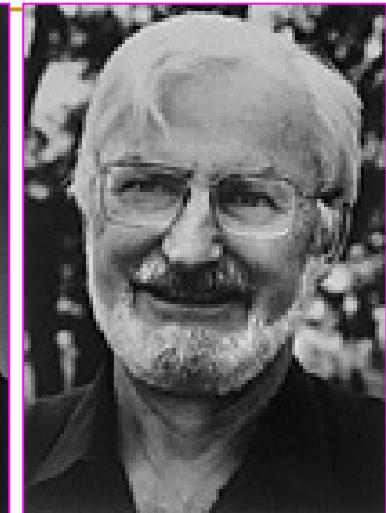
Atomic Structure & Periodicity



硅表面



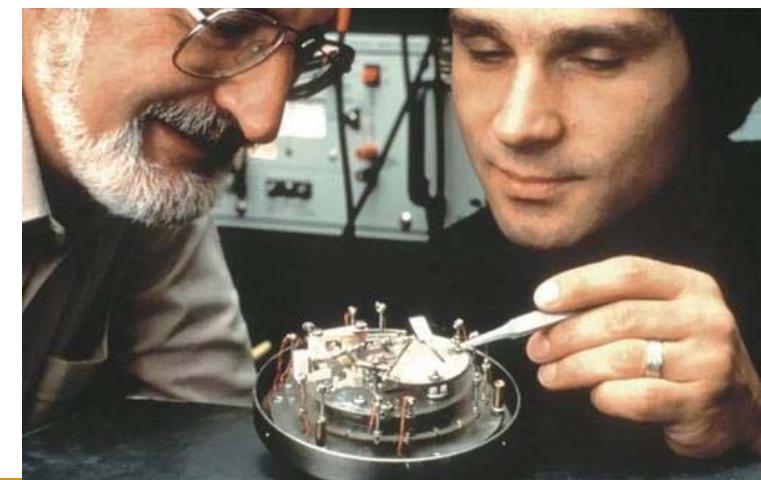
Gerd Binnig



Heinrich Rohrer

发明了扫描隧道显微镜

1986 年诺贝尔物理学奖

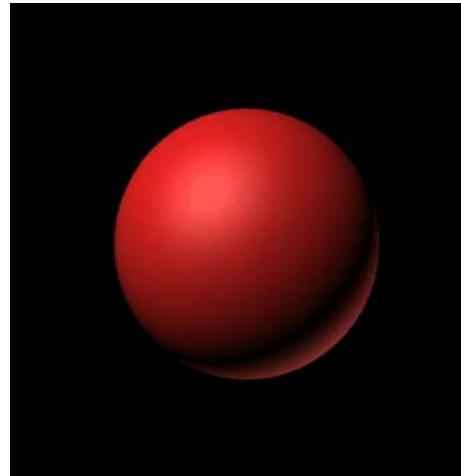
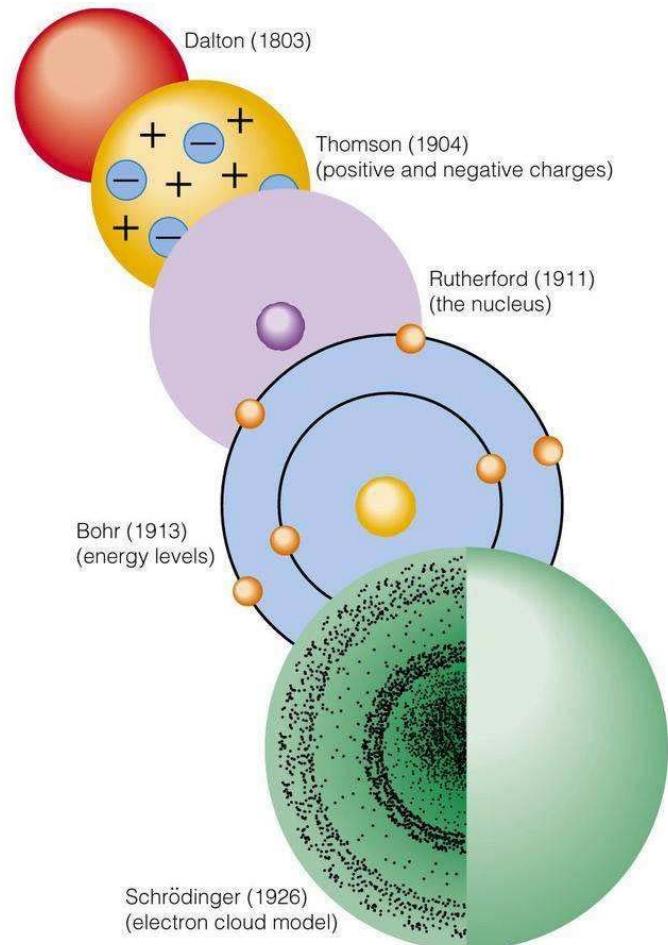




通过扫描隧道显微镜操纵氙原子
用35个原子排出的“IBM”字样

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 α 、 β 、 γ 三种射线组成。

1903年诺贝尔物理学奖

α 粒子：He核(He^{2+})，带两个正电荷，
质量为氢原子的4倍

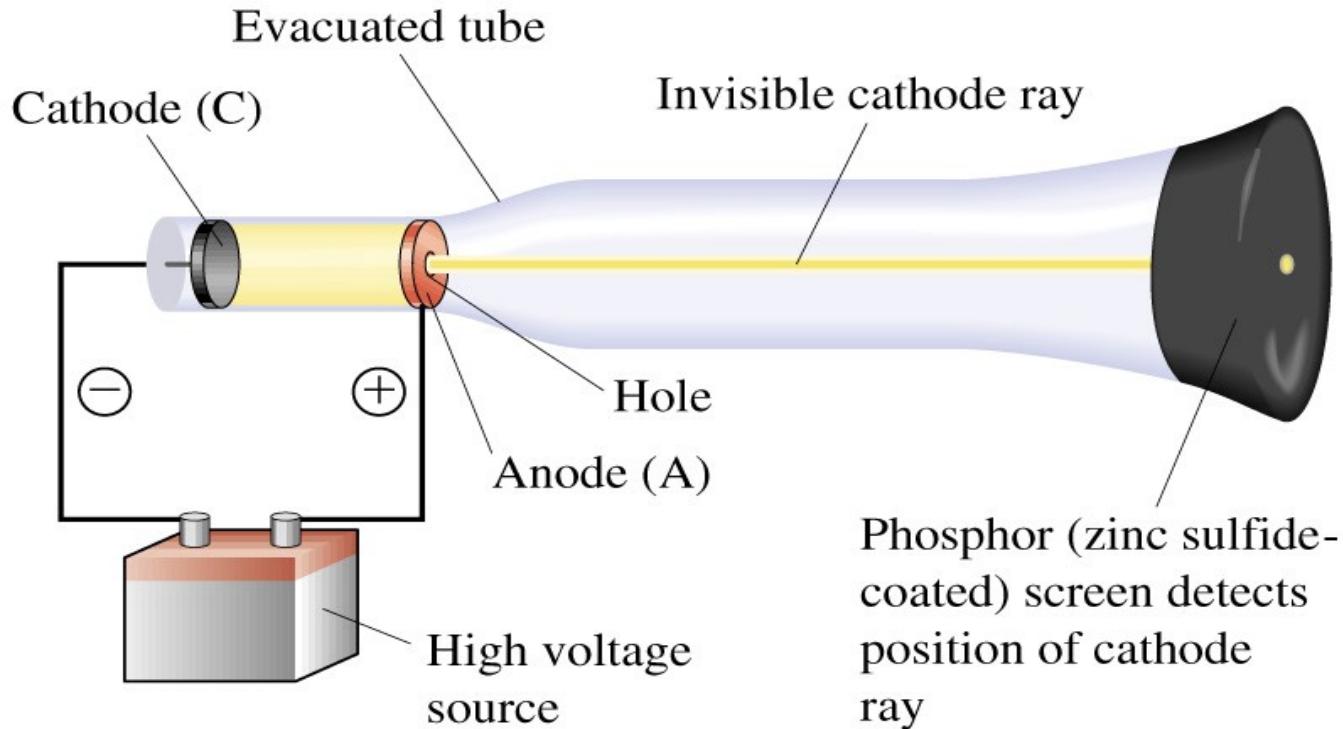
β 粒子：带1个负电荷

γ 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。

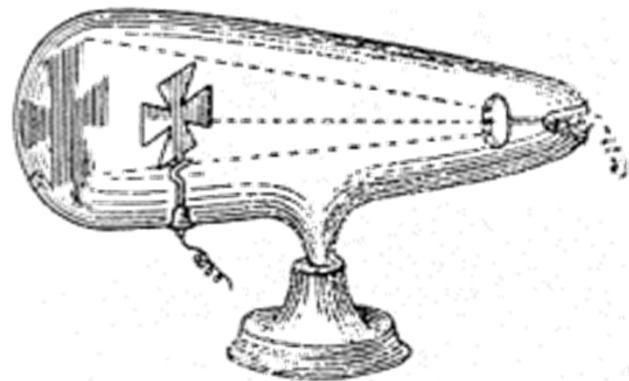
二 电子的发现



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

克鲁克斯证明阴极射线是带电粒子



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

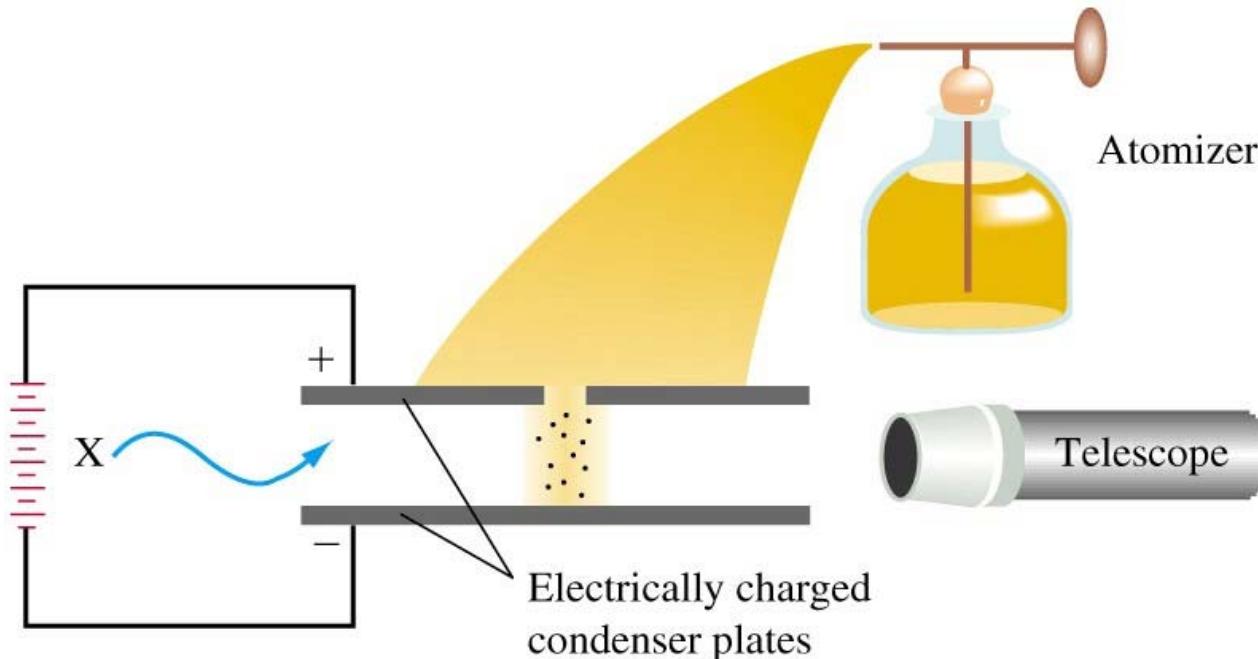
1897年，J. J. Thomson证明阴极射线带负电，提出‘电子’概念，测定荷质比。成为最先打开通向基本粒子物理学大门的伟人。

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)



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。

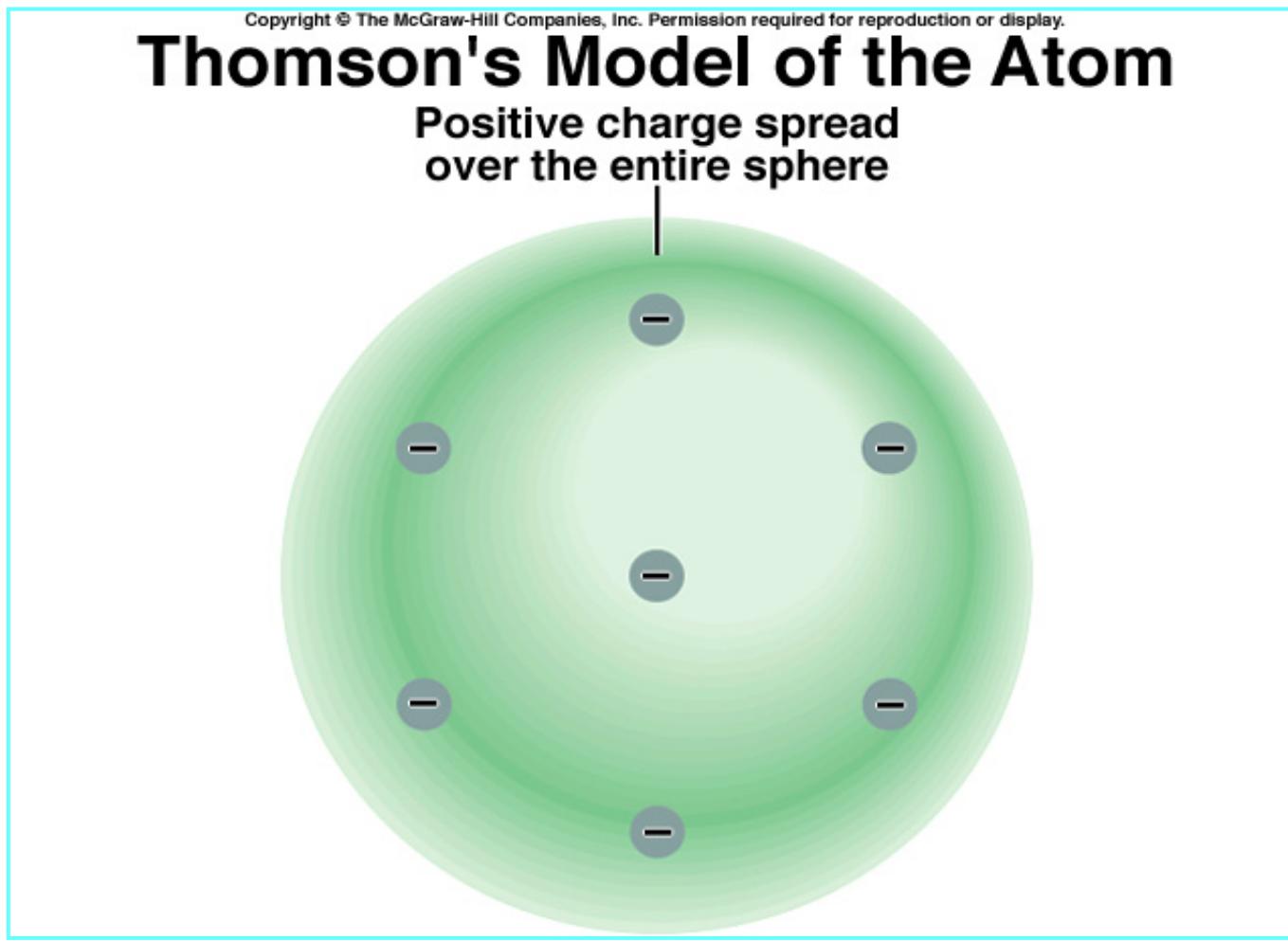


Robert Andrews Millikan

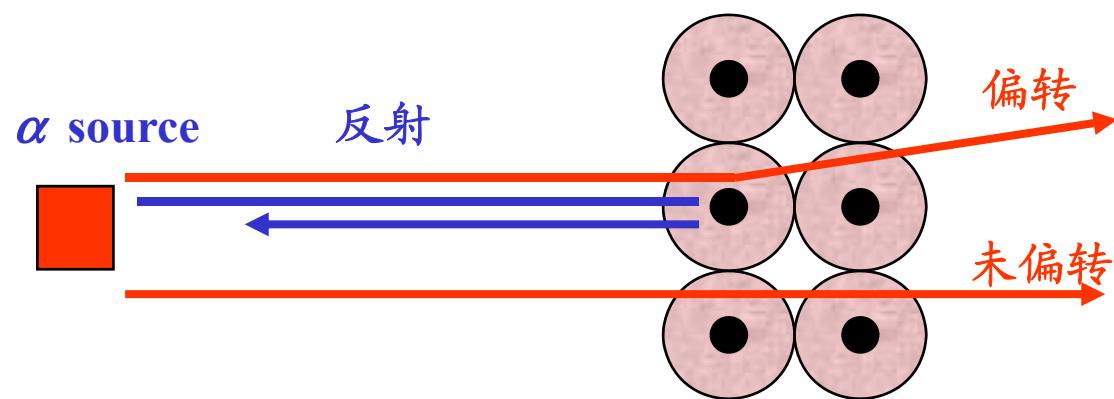
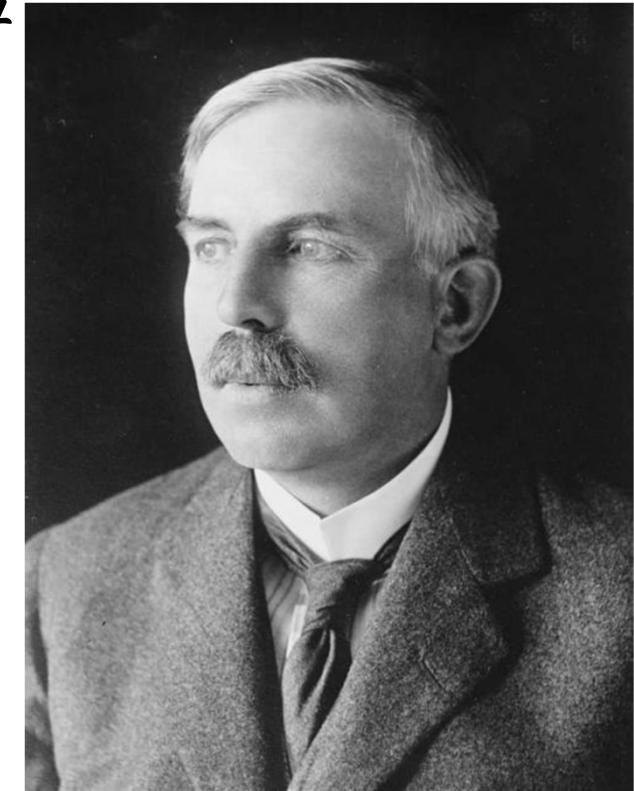
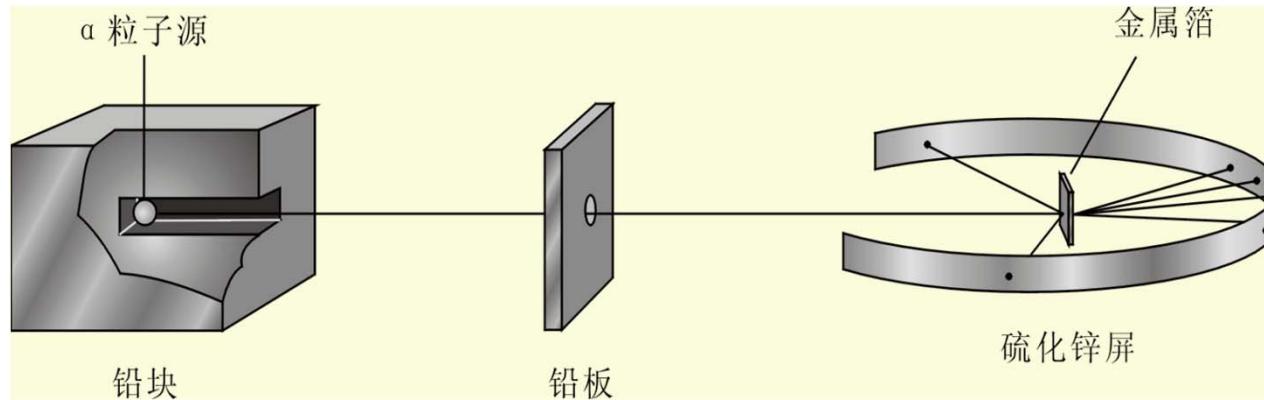
电子的电荷和质量
电荷: $e = 1.6 \times 10^{-19} C$
质量: $m = 9.11 \times 10^{-31} kg$

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 α 散射实验

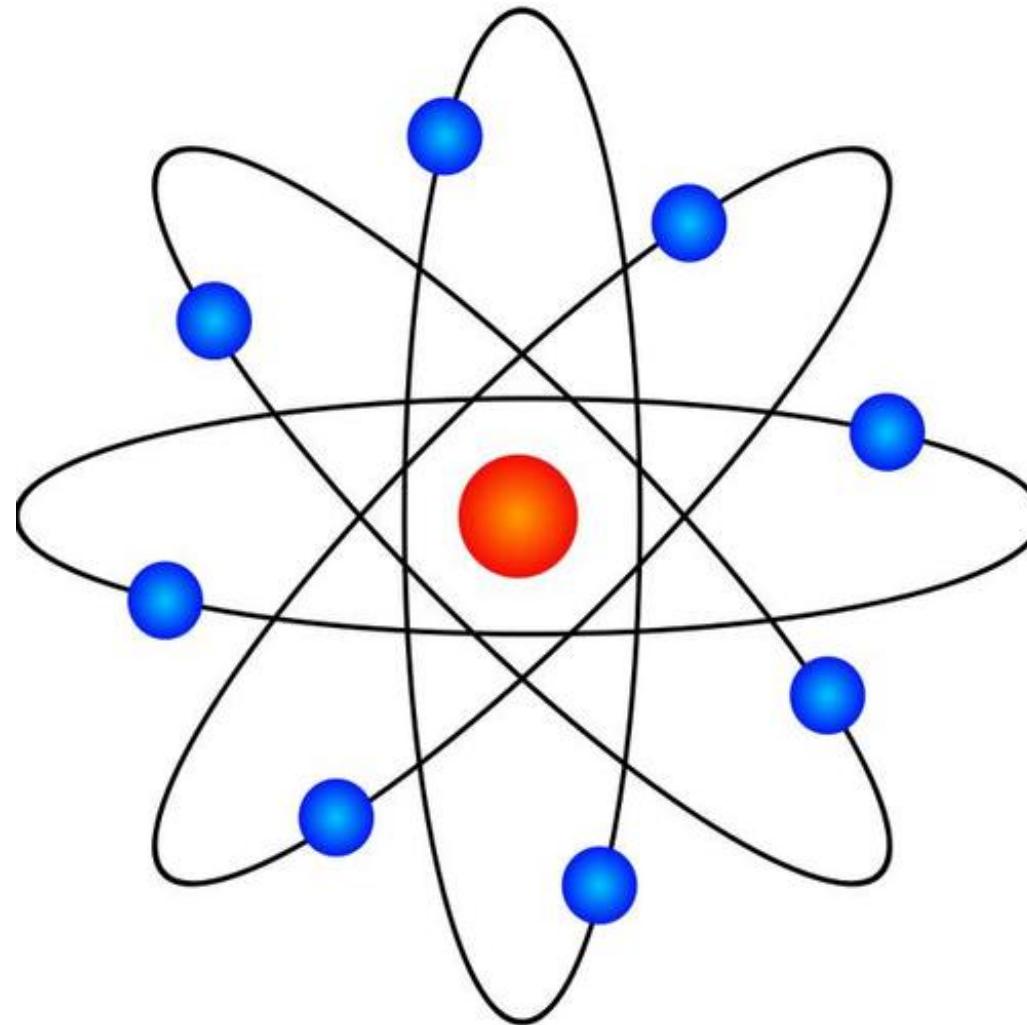


Ernest Rutherford

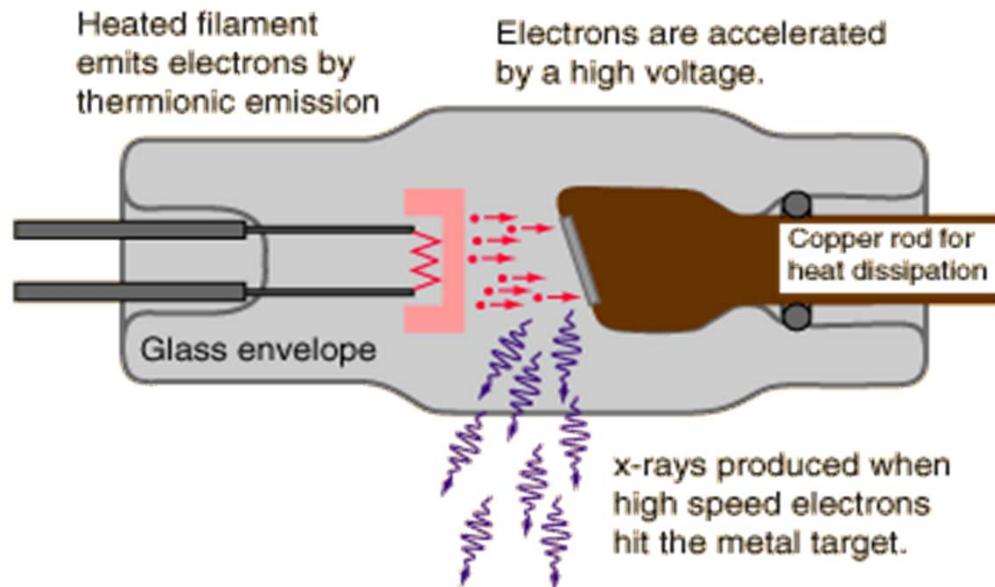
1908年诺贝尔化学奖

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。

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

五 质子的发现

1919年，卢瑟福Rutherford 用 α 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 α 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。

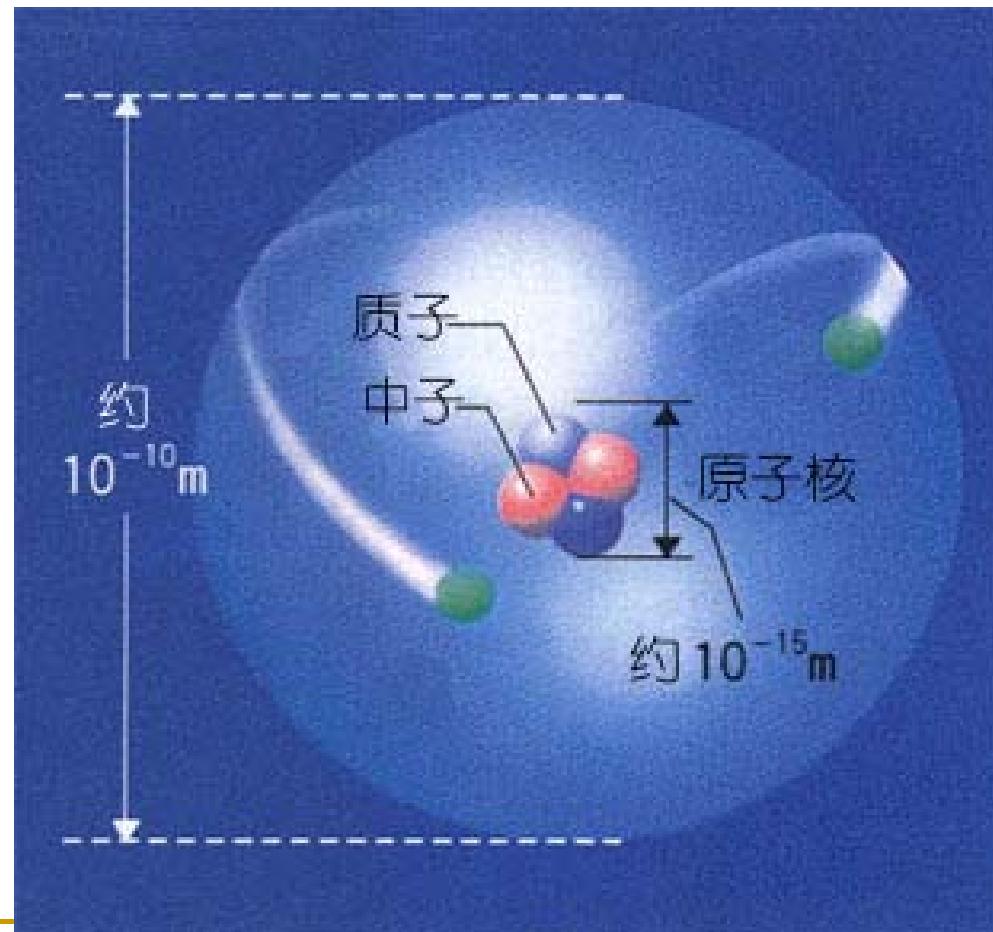
1935年诺贝尔物理学奖



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

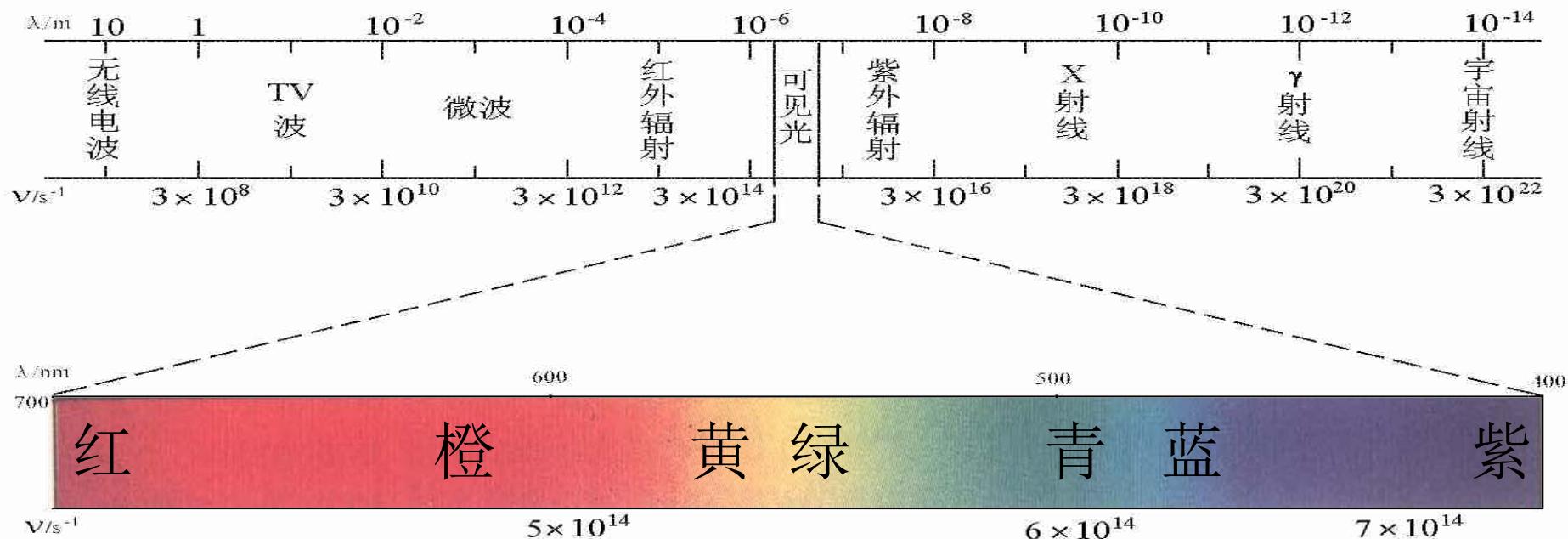
	电 荷		质 量	
	SI制 (C)	原子电荷单位*	SI制 (kg)	原子质量单位(u)**
电子 (e)	-1.6022×10^{-19}	-1	9.1096×10^{-31}	0.00055
质子 (p)	$+1.6022 \times 10^{-19}$	+1	1.6726×10^{-27}	1.0073
中子 (n)	0	0	1.6749×10^{-27}	1.0087
氢原子(H)	电中性		1.673×10^{-27}	1.008

* 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

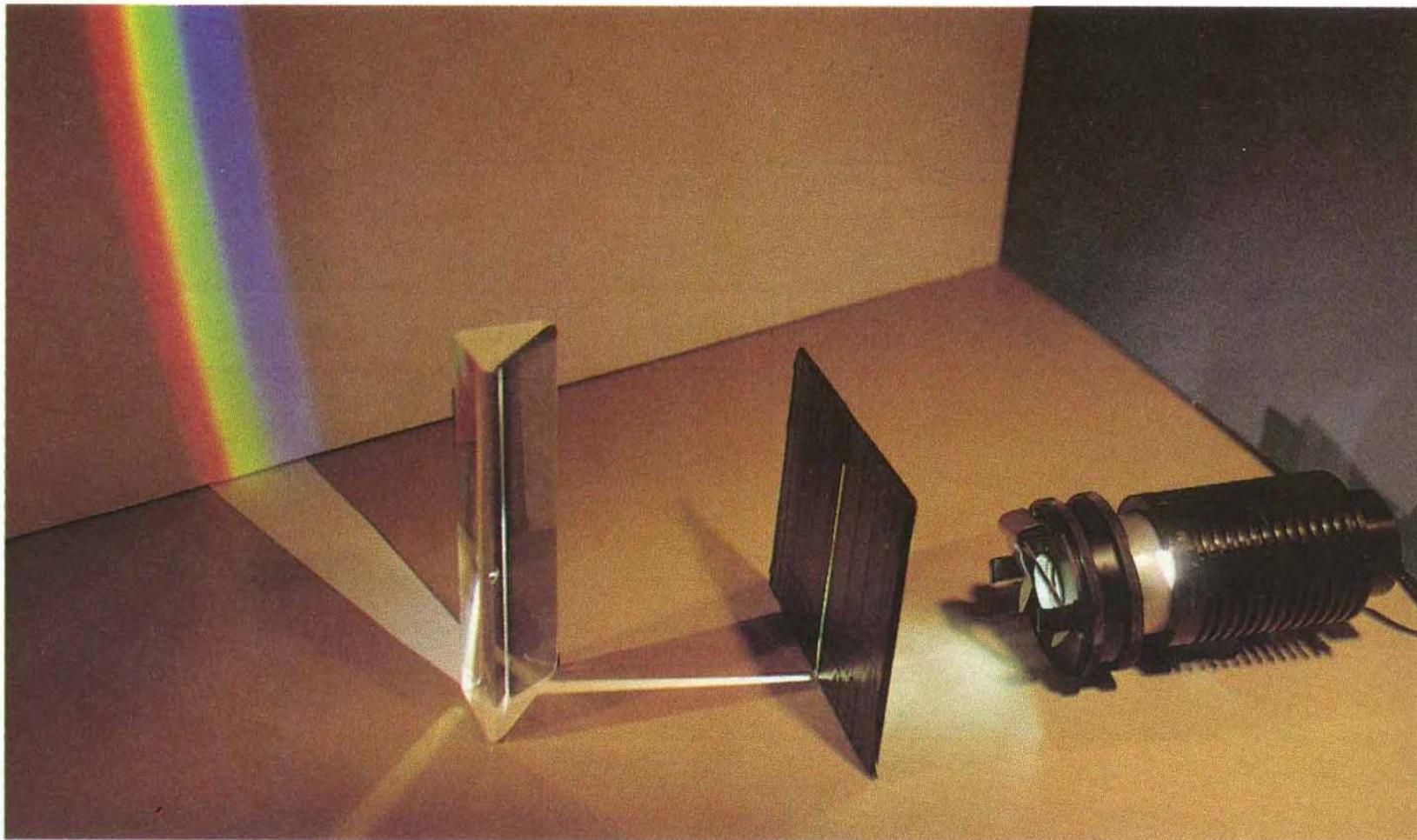


电磁波谱

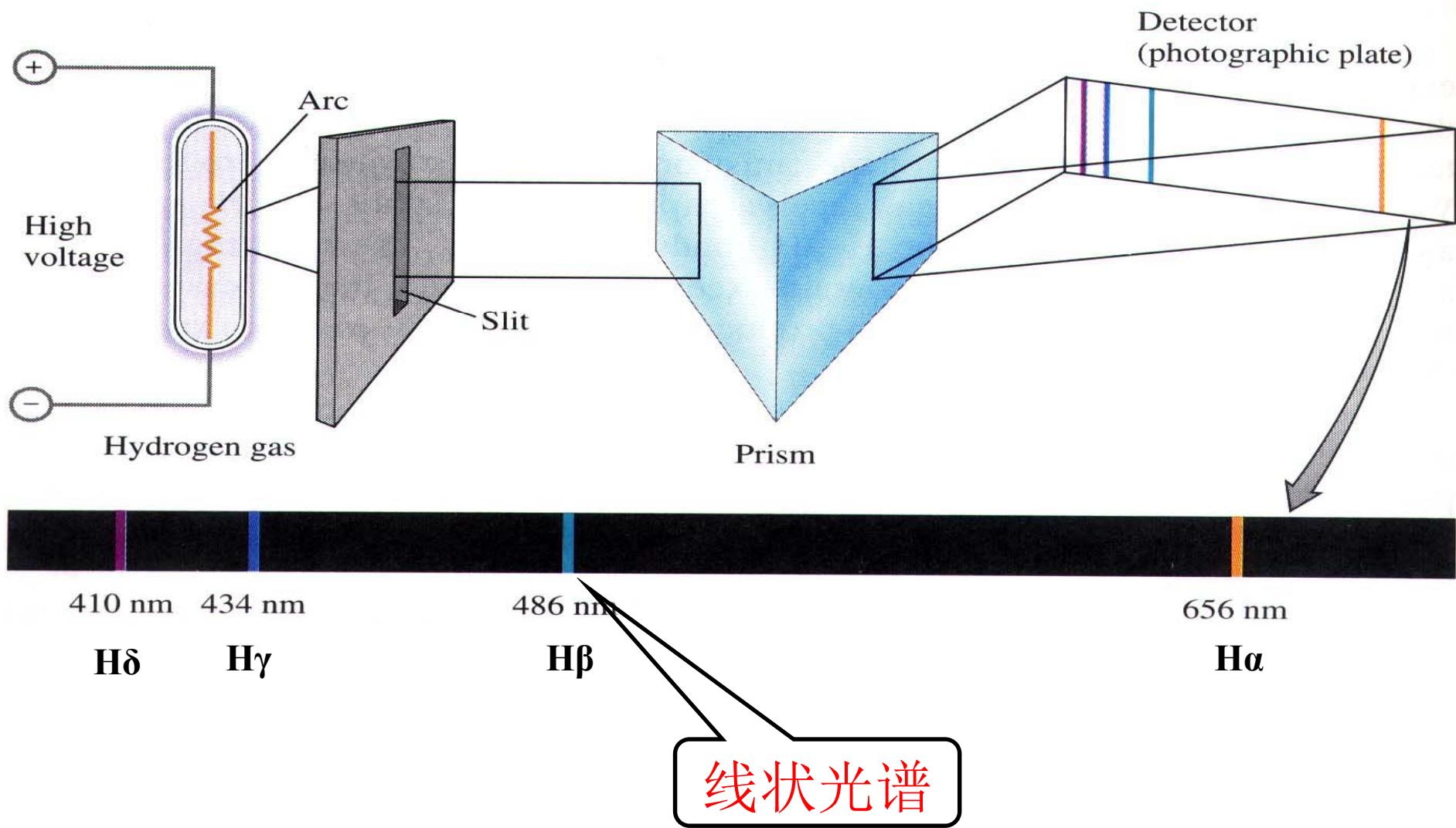
连续光谱（自然界）



连续光谱(实验室)

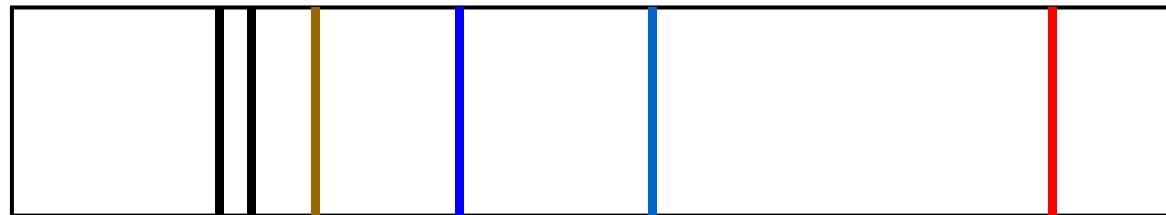


氢原子光谱



410.2 434.1 486.1

656.3nm



$$H_\delta \quad H_\gamma \quad H_\beta \qquad \qquad H_o$$

1913年，Balmer经验公式；氢原子光谱各个谱线符合：

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

里得堡常数 $R_h = 3.289 \times 10^{15}$

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

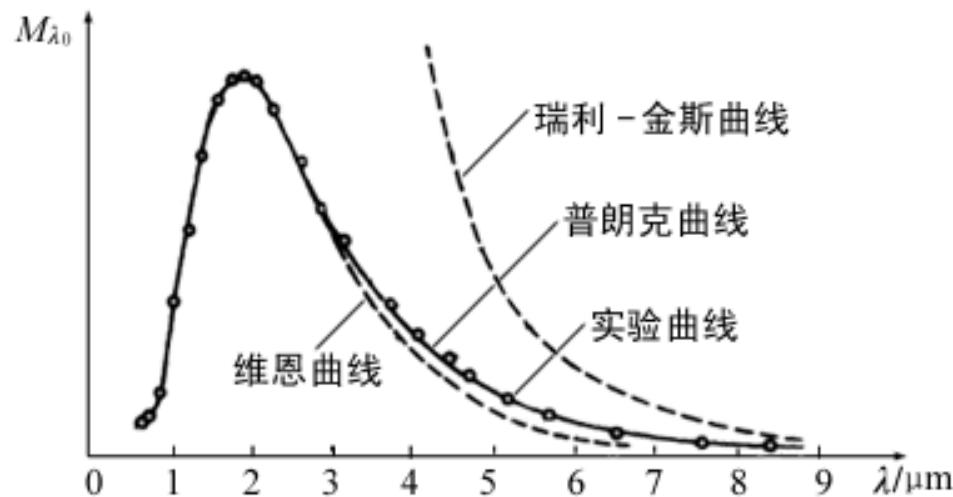
由于原子毁灭的事实从未发生，将经典物理学概念推到前所未有的尴尬境地。

与经典原子结构理论不容：

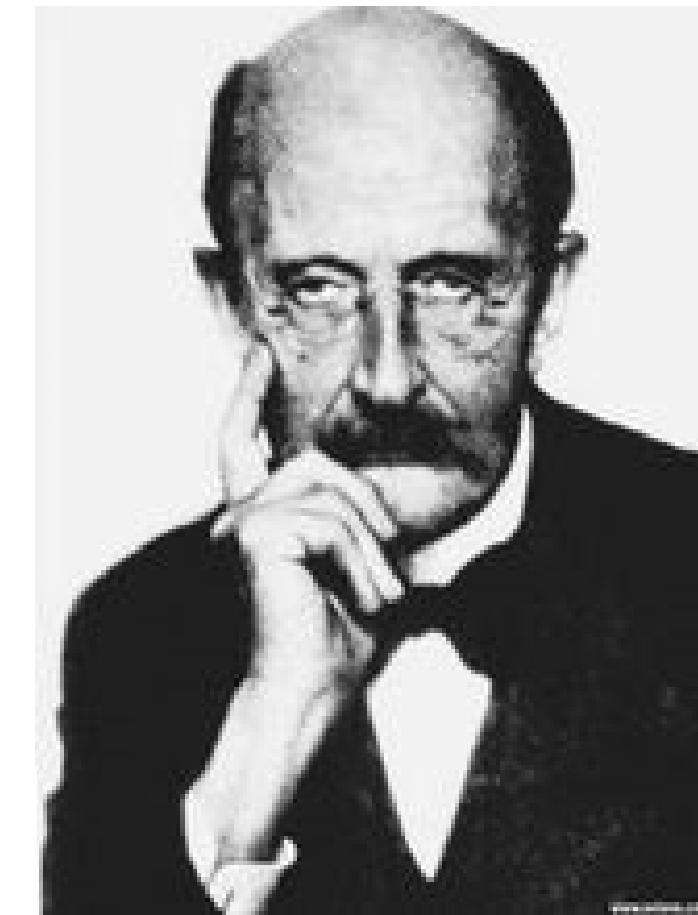
- 电子变速运动，~~发射~~电磁波，能量降低，最终坠入原子核
 - 发射的光谱连续

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

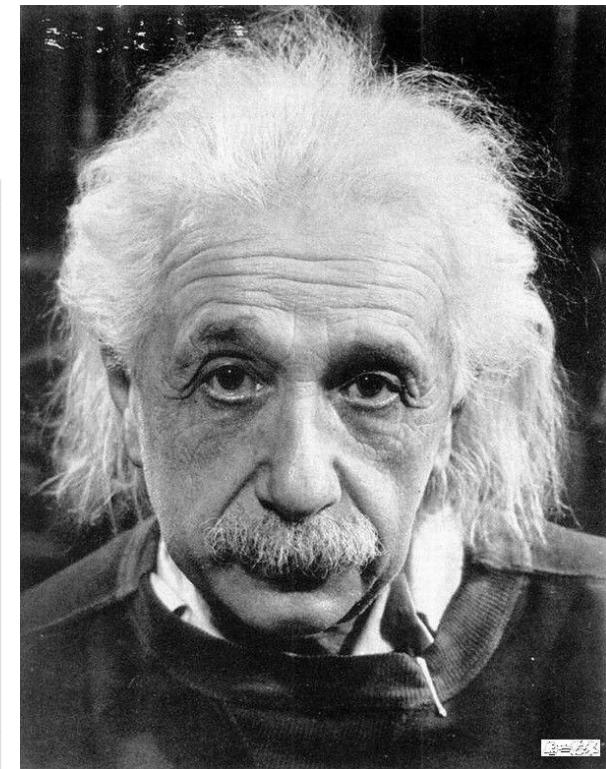
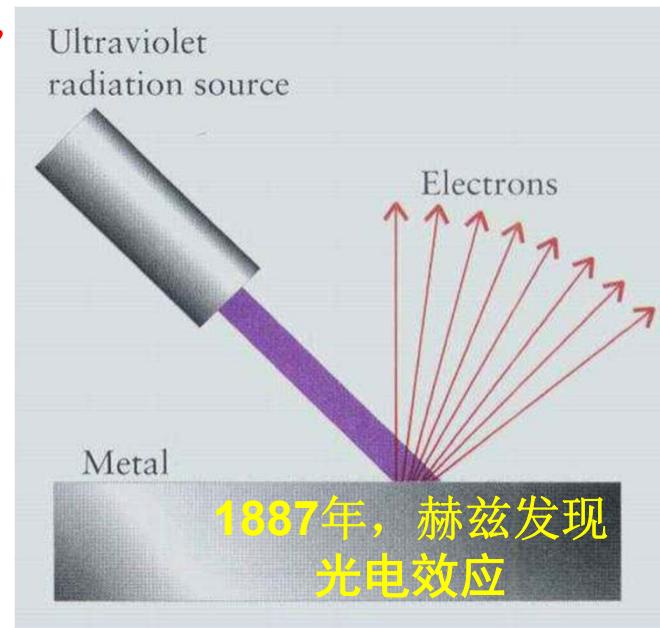
$$E = nh\nu$$

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 ω)，其余部分则变为光电子的动能 E_k



1921年诺贝尔物理学奖

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

只有当光子能量 $h\nu > \omega$ ，即光的频率超过 ν_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**。

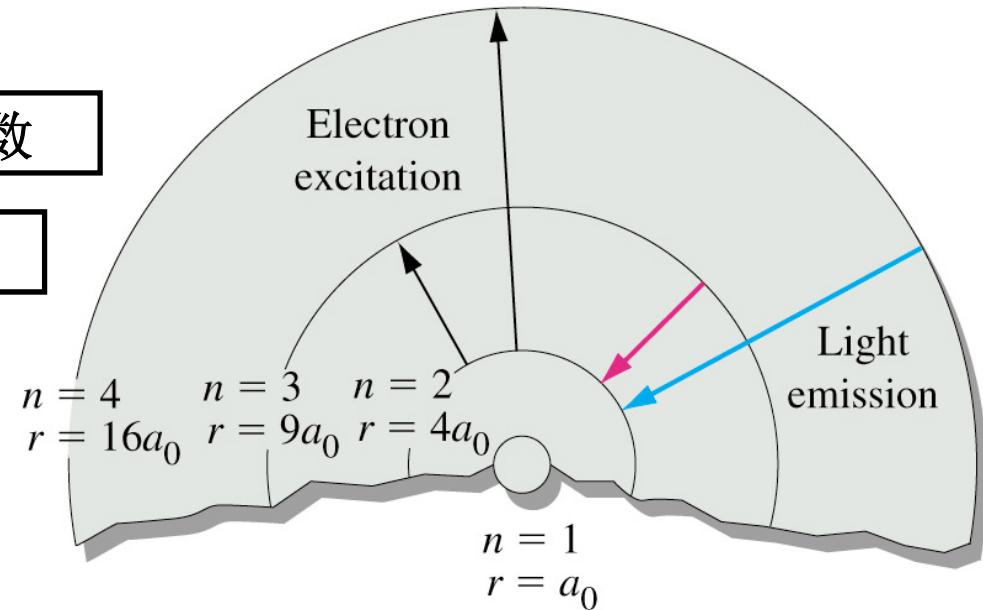
电子可稳定存在，基态时不放出能量

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

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

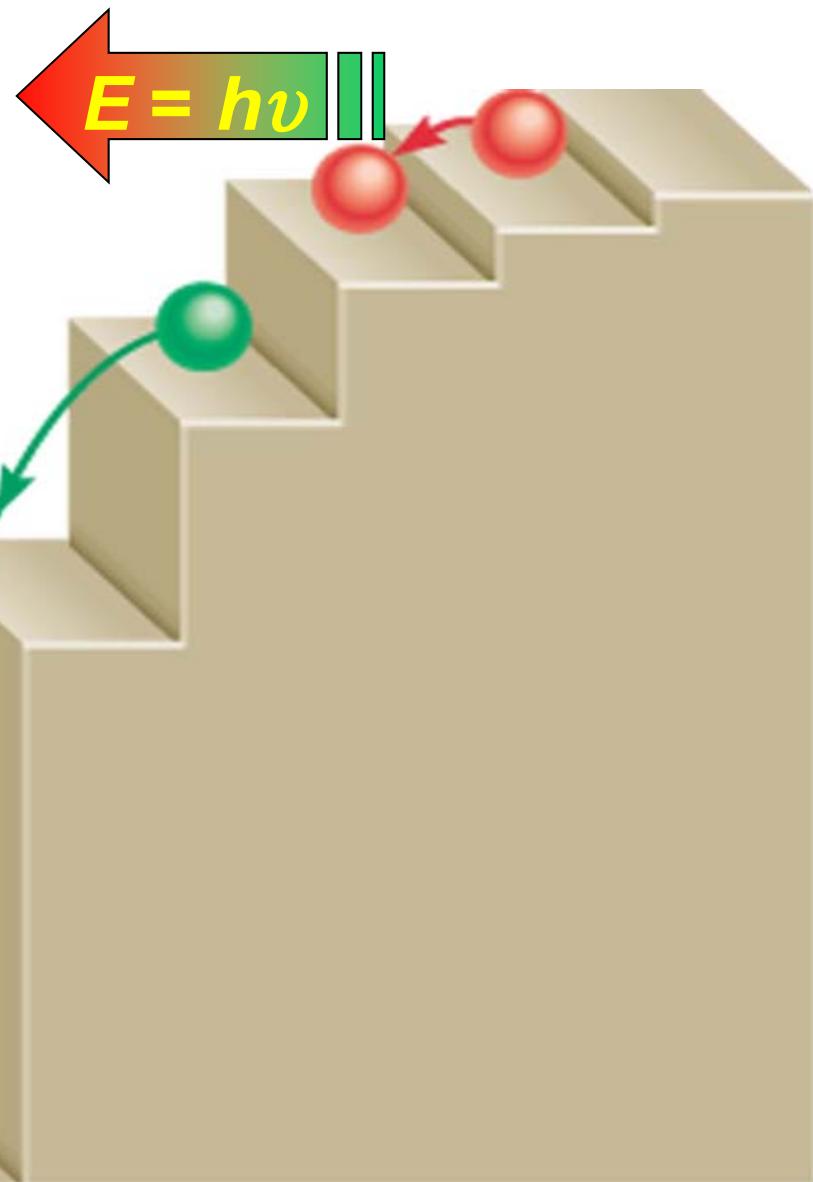
离核最近的轨道半径，玻尔半径

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。

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

$$E' = h\nu'$$



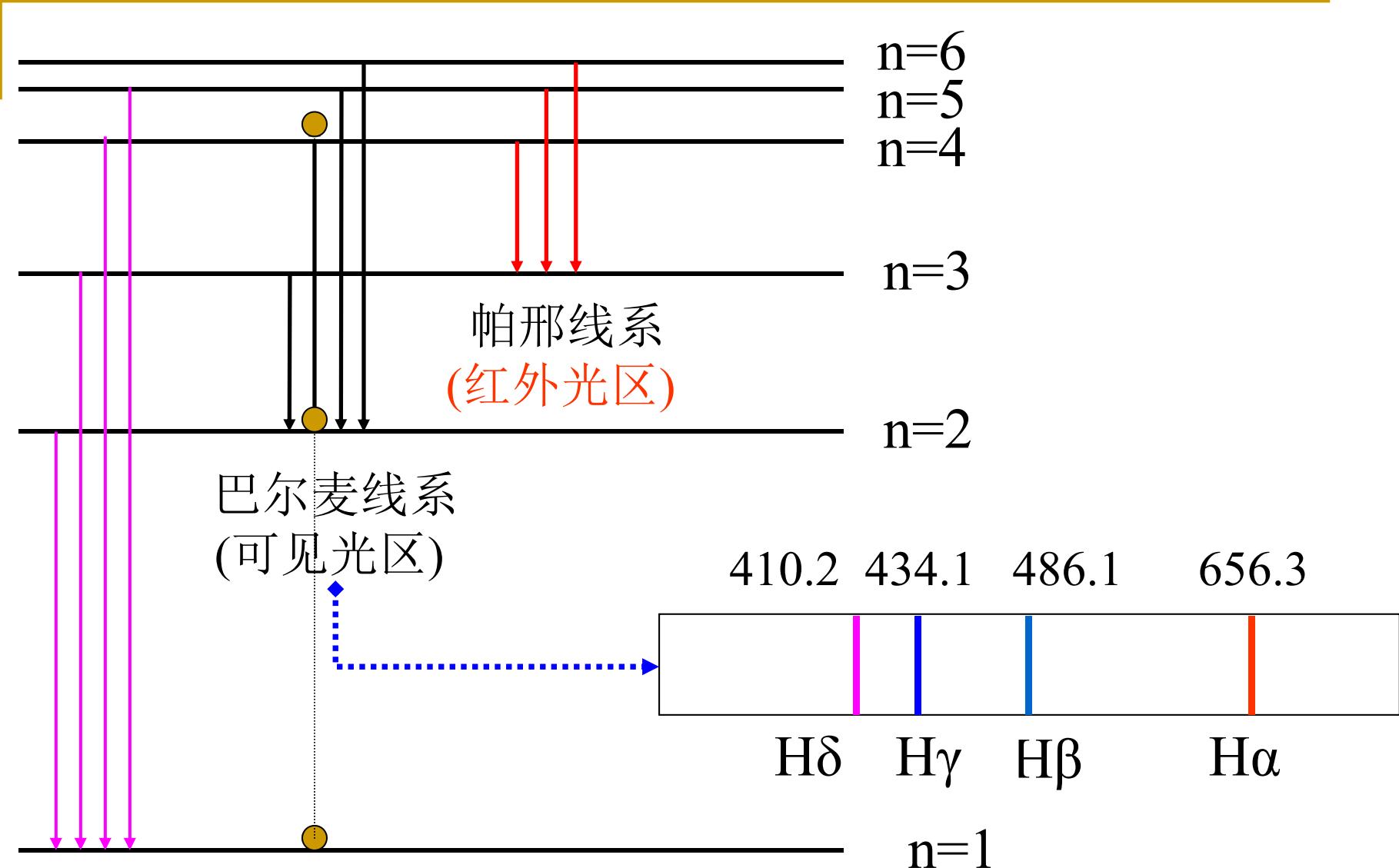
能级的不连续性，使每一个跃迁过程产生一条分立的谱线：

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

线状光谱

与里德堡常数完全一致

n_1	n_2	λ/nm	谱线
2	3	656.7	H_α
2	4	486.5	H_β
2	5	434.3	H_γ
2	6	410.4	H_δ



$$\Delta E = E_2 - E_1 = h \frac{c}{\lambda}$$

玻尔理论得失

成功之处：

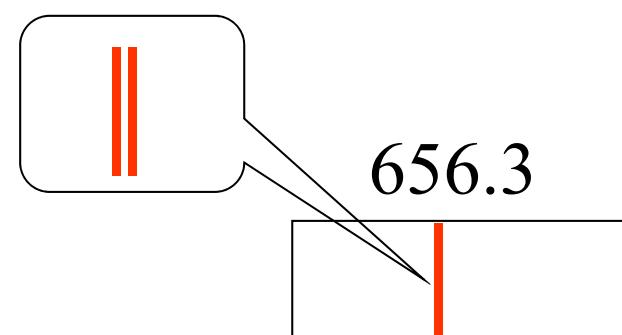
1. 指出了原子结构量子化特征；
2. 成功地解释了氢原子光谱。

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。



H α

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

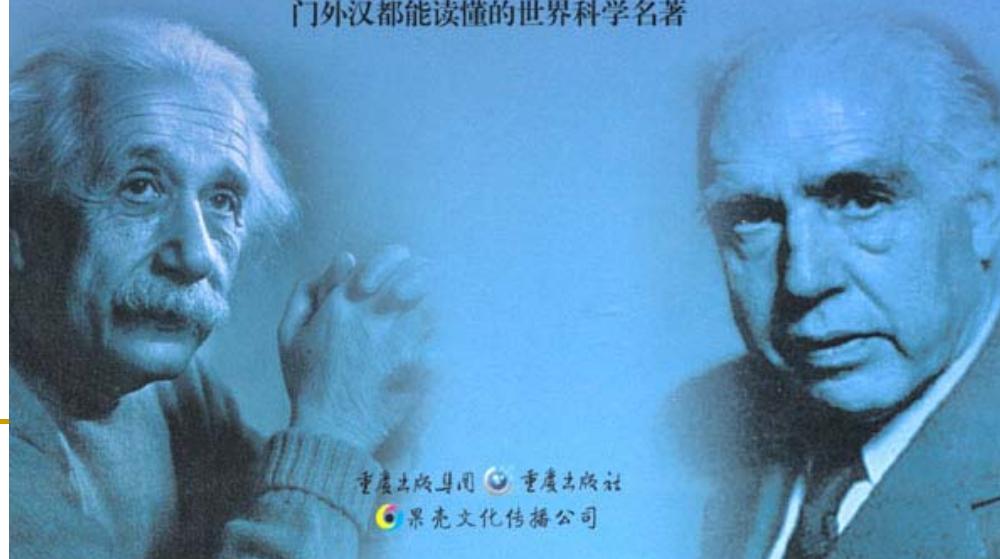
科学可以这样看丛书

〔英〕曼吉特·库马尔（Manjit Kumar）著
包新周 伍义生 余 瑞译

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