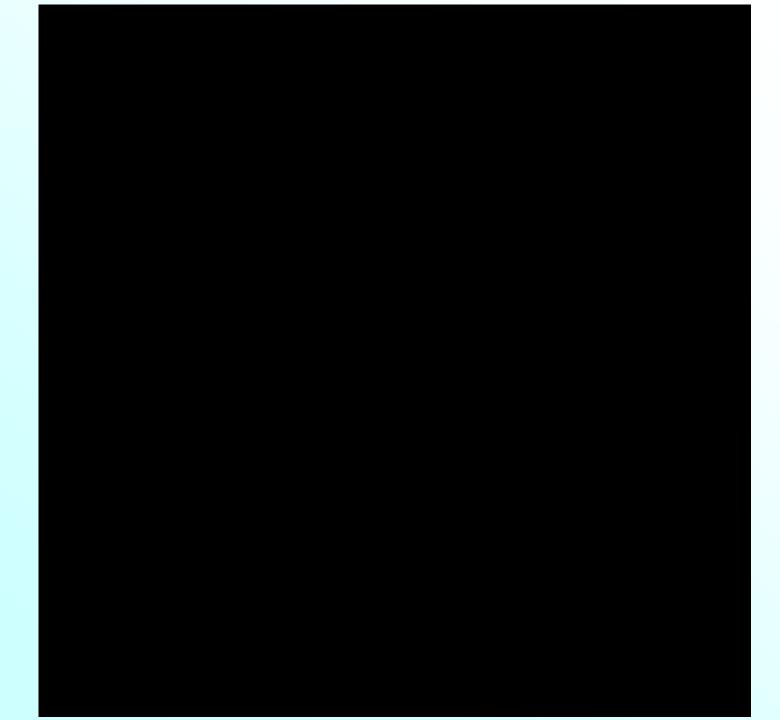
第二章 玻尔原子模型



2.1 原子的核式结构

古代关于物质结构的观点

□ 不可无限分割,存在最小的结构单元 "端,体之无序最前者也。"——《墨子》。

序: 次序、大小; 最前: 最初始的。

端是物质的最小结构单元。

"其小无内,谓之小一"——惠子。

□ Atom (即原子) ,希腊文 "不可分割的" ——德谟克利特。

- > 起始于对物质化学性质的研究
- ▶ 1806年, Proust: 化合物的分子定组成定律。

例如,不论用何种方法或从何时何地取来的二氧化 碳,其中碳和氧的质量比总是3:8,它的组成总是 含碳27%,含氧73%,这是因为二氧化碳是由一个碳 原子和两个氧原子组成的,碳和氧的原子量都是定 值,所以在二氧化碳中,碳和氧的质量比总是确定 的值,它的组成(即碳原子数和氧原子数之比)也 总是确定的。

- > 起始于对物质化学性质的研究
- ▶ 1806年, Proust: 化合物的分子定组成定律。
- ▶ 1807年,John Dalton:倍比定律,最先提出原子论。

例如:铜和氧可以生成<u>氧化铜</u>和<u>氧化亚铜</u>两种化合物。在氧化铜中,含铜80%,含氧20%,铜与氧的质量比为4:1。在氧化亚铜中,含铜88.9%,含氧11.1%,铜与氧的质量比为8:1。由此可见,在这两种铜的氧化物中,与等量氧化合的铜的质量比为1:2,是一个简单的整数比。

- > 起始于对物质化学性质的研究
- > 1806年, Proust: 化合物的分子定组成定律。
- ▶ 1807年,John Dalton: 倍比定律,最先提出原子论。
- ▶ 1808年, Gay-Lussac: 化合体积定律。

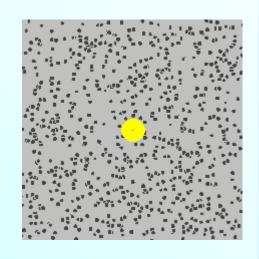
在同一温度、同一压力下,参加同一反应的各种气体的体积互成简单整数比。例如,<u>氢气和氯气</u>化合生成氯化氢气体时,三者的体积比为1:1:2。

- > 起始于对物质化学性质的研究
- > 1806年,Proust: 化合物的分子定组成定律。
- ▶ 1807年,John Dalton: 倍比定律,最先提出原子论。
- ▶ 1808年, Gay-Lussac: 化合体积定律。
- ▶ 1811年, Amedeo Avogadro: 阿伏加德罗定律。

同温同压下,相同体积的任何气体含有相同的分子数,称为阿伏加德罗定律。

- > 起始于对物质化学性质的研究
- > 1806年, Proust: 化合物的分子定组成定律。
- ▶ 1807年,John Dalton: 倍比定律,最先提出原子论。
- ▶ 1808年, Gay-Lussac: 化合体积定律。
- ▶ 1811年, Amedeo Avogadro: 阿伏加德罗定律。
- ➤ 1826年,Brown: Brown运动。

布朗运动是指悬浮在液体或气体中的微粒所做的永不停息的无规则运动。



- > 起始于对物质化学性质的研究
- ▶ 1806年, Proust: 化合物的分子定组成定律。
- ▶ 1807年,John Dalton:倍比定律,最先提出原子论。
- ▶ 1808年, Gay-Lussac: 化合体积定律。
- ➤ 1811年, Amedeo Avogadro: 阿伏加德罗定律。
- ➤ 1826年,Brown: Brown运动。
- ▶ 1833年, Faraday: 电解定律。

法拉第定律是描述电极上通过的电量与电极反应物重量之间的关系的,又称为电解定律。是电镀过程遵循的基本定律。

- > 起始于对物质化学性质的研究
- > 1806年, Proust: 化合物的分子定组成定律。
- ▶ 1807年,John Dalton: 倍比定律,最先提出原子论。
- ▶ 1808年, Gay-Lussac: 化合体积定律。
- **▶ 1811年,Amedeo Avogadro: 阿伏加德罗定律。**
- ➤ 1826年,Brown: Brown运动。
- ▶ 1833年, Faraday: 电解定律。
- ▶ 1869年, Менделеев: 元素周期律。

指元素的性质随着元素的原子序数(即原子核外电子数或核电荷数)的递增呈周期性变化的规律。

- > 起始于对物质化学性质的研究
- > 1806年,Proust: 化合物的分子定组成定律。
- ▶ 1807年,John Dalton: 倍比定律,最先提出原子论。
- ▶ 1808年, Gay-Lussac: 化合体积定律。
- ▶ 1811年, Amedeo Avogadro: 阿伏加德罗定律。
- ➤ 1826年,Brown:Brown运动(悬浮颗粒无规则的运动)。
- ▶ 1833年,Faraday: 电解定律 (通电量和溶解质量的关系) 。
- ▶ 1869年, Менделеев: 元素周期律。
- 从化学上提出了单个原子的存在。

道尔顿的原子学说:物质是由分子组成,分子是保持物质化学性质的最小单位,而分子又由一种或几种化学元素的原子组成。原子是化学元素的最小单位。

可以对简单的无机化学中的化合物的生成给予定量的解释,反过来,许多实验也证实了原子学说;并且人们发现气态物质参与的化学反应其元素的重量与体积也遵循上述规律。

盖·吕萨克定律:在每一种生成或分解的气体中,组分和化合物气体的体积彼此之间具有简单的整数比。

阿伏伽德罗定律:同温同压下,相同体积的不同气体含有相等 数目的分子。气体的体积与其中所含的粒子数目有关。

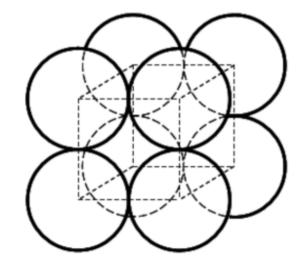
化学家研究:原子的质量和体积

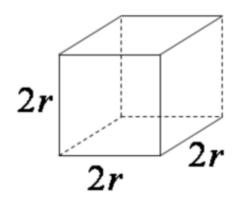
- 1、原子的质量
- ◆可以由原子量和由Avogadro定律计算
- ◆ Avogadro常数N_A=6.022 10²³ /mol是1mol的 原子数量
- ◆原子量A: 1mol的原子的质量

$$M = \frac{A}{N_A}$$

- 2、原子的体积
- (1) 可以由密排晶体计算

立方密排

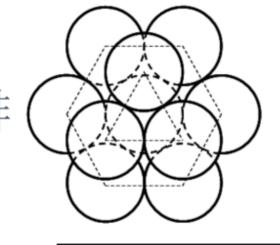


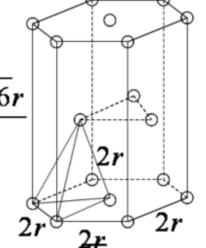


每个原子在固体中所占的体积为 $8r^3$

固体质量密度
$$\rho = \frac{M}{V} = \frac{A/N_A}{8r^3}$$
 原子半径
$$r = \sqrt[3]{\frac{A}{8N_A\rho}}$$

六角密排





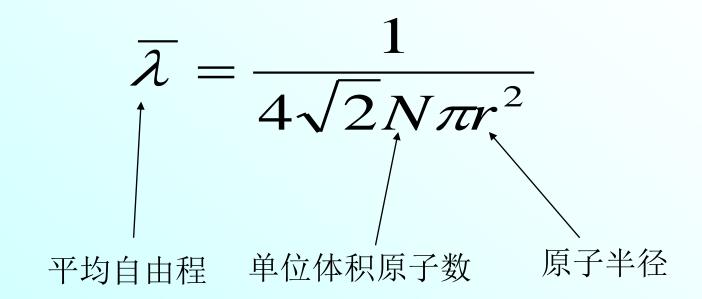
六棱柱的高
$$2\sqrt{(2r)^2 - (\frac{2}{3}\sqrt{3}r)^2} = \frac{4\sqrt{6}}{3}r$$
 底边长 $2r$

每个原子所占的体积
$$6 \times \frac{1}{2} \times 2r \times \sqrt{3}r \times \frac{4\sqrt{6}}{3}r/6 = 4\sqrt{2}r^3$$

质量密度
$$\rho = \frac{M}{V} = \frac{A/N_A}{4\sqrt{2}r^3}$$

子半径
$$r \sim \sqrt[3]{\frac{A}{4\sqrt{2}\rho N_A}} \sim 10^{-10} \text{m} = 1 \text{Å}$$

(2) 可以由气体分子运动论算出



◆ (3) 由von de Waals定律算出

$$(p + \frac{a}{V})(V - b) = RT$$

• 其中
$$b=4V_a$$

 V_a 原子体积

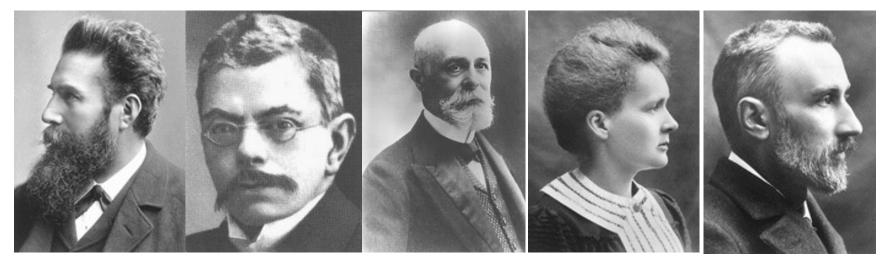
原子物理时代的序曲

· X射线的发现: 1895年

· Zeeman效应、放射性的发现: 1896年

・ 电子的发现: 1897年

· 放射性元素镭、钋(pō)的发现: 1898年



伦琴 塞曼 贝克勒尔 居里夫妇

一. 电子的发现

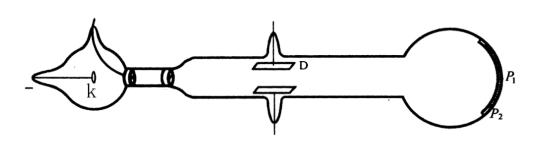
电子的发现并不是偶然的,在此之前已有丰富的积累。

1833年,法拉第 (M.Faraday) 提出电解定律,1mol任何原子的单价离子永远带有相同的电量-即法拉第常数。

1874年, 斯托尼 (G.T.Stoney) 指出原子所带电荷为一个电荷的整数倍, 斯托尼提出, 用"电子"来命名这个电荷的最小单位。

1897年,汤姆逊 (J.J.Thomson) 通过阴极射线管中电子荷质比的测量,确定了电子的存在。因而获得了1906年诺贝尔物理奖。

- ◆1897年,剑桥大学,卡文迪许实验室,J.J.Thomson
- ◆ 发现真空放电管中阴极射线在电场、磁场中的偏转
- ◆ 测出了阴极射线的荷质比: e/m_e
 (在不同的气体,不同的电极材料,测到的结果都一样)
- ◆注意到 (e/me) >1000 (eH/mH) (氢离子的荷质比)
- ◆ 阴极射线不是离子束, 而是电子束。

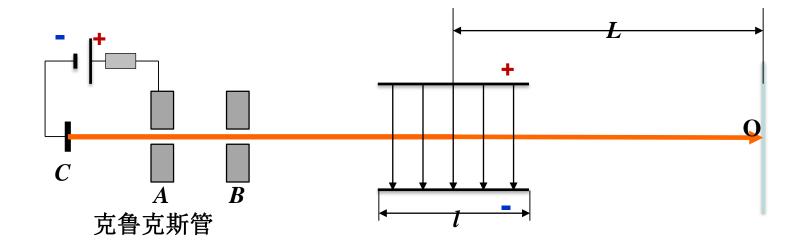


汤姆孙在 1897 年使用的放电管 阴极射线管



Sir Joseph Thomon 1856-1940 1897年发现 电子

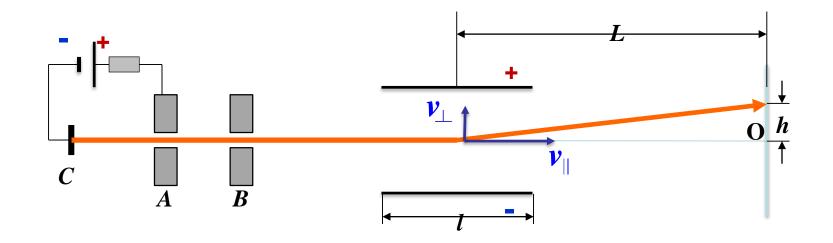
J. J. Thomson测荷质比实验



E=0, B=0 射线打在标尺的零点

 $E \neq 0, B\neq 0$ 加上垂直纸面向里的磁场和由上而下的电场,调节大小,使电场力和磁场力抵消,射线仍然打在零点。

$$F=eE$$
, $F=evB$ => $v=E/B=V/dB=v_{\parallel}$ (1) v 是阴极射线粒子的速度



 $E \neq 0$, B=0撤掉磁场,只加电场,射线向上偏转,偏转量为h。

经过偏转板,粒子获得垂直速度:

$$v_{\perp} = at = eE/m \times l/v_{\parallel} = elB/m \tag{2}$$

联立(1)和(2)得:

$$e/m=hV/dlLB^2$$

注意:采取类似的办法可以测量氢离子的荷质比eH/mH

· 1910年,Millikan油滴实验测出单 个电子的电荷

$$e = 4.803242(14) \times 10^{-10}$$
esu
= 1.6021892(46)×10⁻¹⁹c

· 由此, 计算出氢离子 (质子) 和电子的质量

$$m_{\rm p} / m_{\rm e} = 1836.15152(70)$$

 $m_{\rm p} = 1.6726231(10) \times 10^{-24} \,\mathrm{g}$
 $m_{\rm e} = 9.109534(47) \times 10^{-28} \,\mathrm{g}$

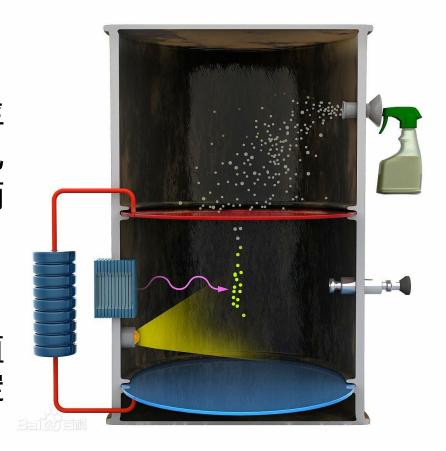


Robert Andrews Millikan 1868~1953 1910年测量了单个电子的电荷 1916年发表了光电效应实验结果

密立根与其学生于1909年 美国芝加哥大学瑞尔森物理实验室

方法:

- 平衡重力与电力,使油油滴悬浮 于两片金属电极之间。并根据已 知的电场强度,计算出整颗油滴 的总电荷量。
- 重复对许多油滴进行实验之后, 密立根发现所有油滴的总电荷值 皆为同一数字的倍数,因此认定 此数值为单一电子的电荷e



Thomson原子模型

汤姆逊(Thomson)模型:原子中带正电荷均匀分布在整个原子空间,电子镶嵌在其中。

电子分布在分离的同心环上,每个环上的电子容量都不相同,电子在各自的平衡位置附近做微振动。可以发射电磁辐射,而且各层电子绕球心转动时也会发光。

这对于解释当时已有的实验结果、元素的周期性以及原子的线光谱,似乎是成功的。

Thomson模型的失败:与α粒子散射实验结果不符合。

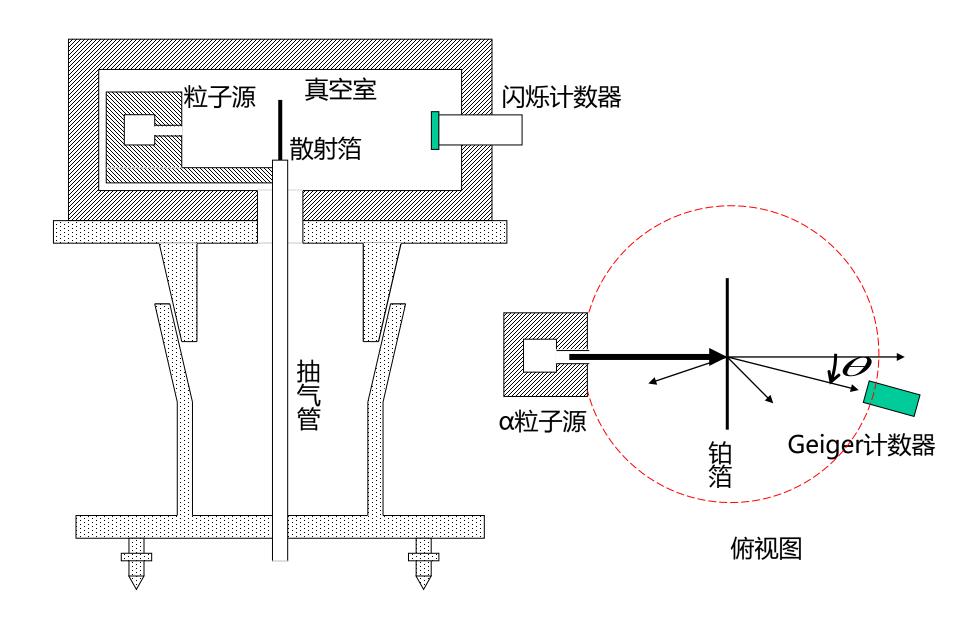
二. α粒子散射实验

1890年, 勒纳德 (Lenard) 发现电子很容易穿透原子;

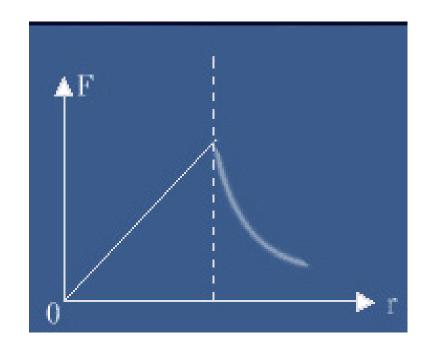
为了检验汤姆逊模型是否正确, 卢瑟福于1911年设计了α粒子(He-4原子核, 两个质子和两个中子组成)散射实验,实验中观察到大多数粒子穿过金箔后发生约一度的偏转, 但大约有1/8000的α粒子偏转角度超过90度以上,甚至达到180度;

对于α粒子发生大角度散射的事实,无法用汤姆逊(Thomoson)模型加以解释。除非原子中正电荷集中在很小的体积内时,排斥力才会大到使α粒子发生大角度散射。

α粒子散射实验装置

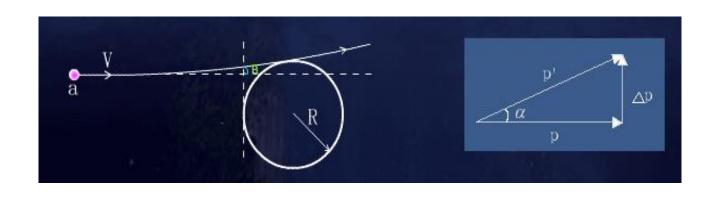


假设有一个符合汤姆逊模型的带电 球体,即均匀带电。电子的质量仅 为α粒子质量的1/8000,它的作用是 可以忽略。当α粒子射向它时,其 所受作用力:



$$F(r) = \begin{cases} \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \cdot \frac{2Ze^2}{R^3} \cdot r & (r \le R) \\ \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \cdot \frac{2Ze^2}{r^2} & (r > R) \end{cases}$$

对于汤姆逊模型而言,只有掠入射(r=R)时,入射 α 粒子受力最大,设为 F_{max} ,此时 α 粒子的最大偏转角是多少?



$$F_r = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{2Ze^2r}{R^3} \longrightarrow F = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{2Ze^2}{R^2}$$

$$\Delta P = F\Delta t = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{2Ze^2}{R^2} \frac{2R}{v}$$

$$\theta = \frac{\Delta P}{P_0} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{2Ze^2}{R^2} \frac{2R}{v} \frac{1}{mv} \qquad \theta = \frac{\Delta P}{P_0}$$

$$= \frac{\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \frac{2Z}{R}}{\frac{1}{2} m v^2} = \frac{\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \frac{2Z}{R}}{E_{\alpha}} = 3 \times 10^{-5} \frac{Z}{E_{\alpha}}$$

对Au (金) , Z(原子序数)=79, 取 E_{α} =5MeV θ < 10^{-3}

若要产生大角度散射,必须经过多次碰撞,其几率极小。

理论上,
$$\theta = \frac{\pi}{2}$$
的几率为 10^{-3500} 而实验上却不小于 $1/8000$

汤姆逊模型不成立!

结果:绝大多数散射角小于2度;约1/8000 散射角大于90度,有的几乎达180度。

大角散射是值得注意的现象。

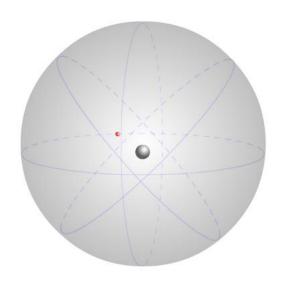
"……然后,我记得是在两三天以后,盖革十分 兴奋地跑来告诉我, '我们已经能够看到某些散 射粒子向后方跑出来了……'那真是我一生中从 未有过的最难以置信的事件,它几乎就象你用 15吋的炮弹射击一张薄纸,结果炮弹返回来击 中了你那样也令人难以置信!" ******卢瑟福

三. 卢瑟福核式模型

(1)原子的核式模型

α粒子散射实验否定了汤姆逊的原子模型,根据实验结果, 卢瑟福于1911年提出了原子的核式模型。

原子中心有一个极小的原子核,它集中了全部的正电荷和几 乎所有的质量,所有电子都分布在它的周围。



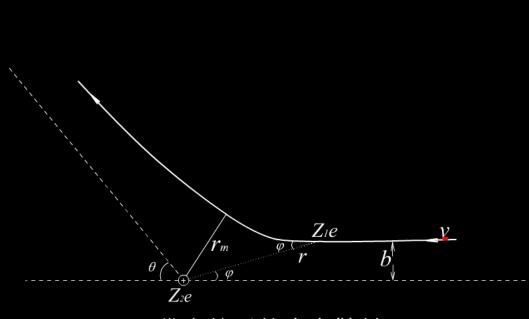
(2) 卢瑟福散射公式

入射速度为 ν , 电荷为ze的带电粒子,与电荷为Ze的靶核发生散射的情形。当粒子从远离靶核处射过来以后,在库仑力的作用下,粒子的运动偏转了 θ 角。可以证明,散射过程有下列关系:

$$ctg\frac{\theta}{2} = \frac{2b}{D}$$

其中b是瞄准距离,表示入射粒子的垂直距离。

$$D = \frac{zZe^2}{4\pi\varepsilon_0 E}$$
 为库仑散射因子



带电粒子的库仑散射

散射公式推导:

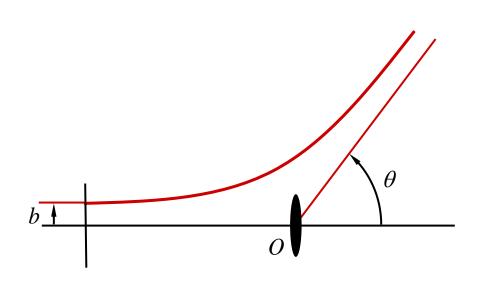
设入射粒子为 α 粒子,对散射过程作如下假设:

- ▶假定只发生单次散射,散射现象只有当α粒子与原子核距离相近时,才会有明显的作用,所以发生散射的机会很少;
- >假定粒子与原子核之间只有库仑力相互作用;
- >忽略核外电子的作用,这是由于核外电子的质量不到原子的干分之一,同时粒子运动的速度比较高,估算结果表明核外电子对散射的影响极小,所以可以忽略不计;
- →假定原子核静止。这是为了简化计算。

库仑散射公式

具有确定能量的一 α 粒子入射,研究散射 α 粒子的角分布

大角度散射: 只要考虑α粒子与原子核的相互作用

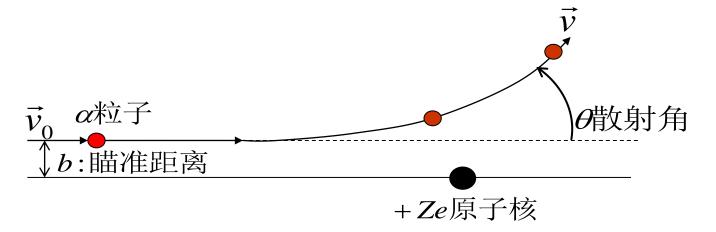


$$E = \frac{1}{2}mv_0^2$$

b 瞄准距离

 θ 散射角

$$\theta > \frac{\pi}{2}$$
 粒子反射



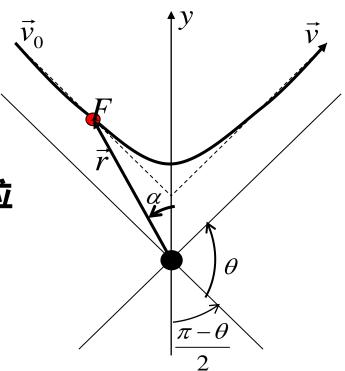
有心力作用下, α粒子对原点 (原子核) 的角动量守恒

$$mv_{0}b = mr^{2}\frac{d\alpha}{dt}$$

 $x = \frac{1}{2}$ 在y方向<mark>动量</mark>的改变(弹性散射, α 粒子速度不变)

$$2mv_0\cos\frac{\pi-\theta}{2} = \int_0^\infty F\cos\alpha dt$$

两式相乘→



$$2mv_0^2b\sin\frac{\theta}{2} = \int_0^\infty Fr^2\cos\alpha\dot{\alpha}dt$$

$$=\int_{\frac{\pi-\theta}{2}}^{\frac{\pi-\theta}{2}} Fr^2 \cos \alpha d\alpha = \int_{\frac{\pi-\theta}{2}}^{\frac{\pi-\theta}{2}} \frac{2Ze^2}{4\pi\varepsilon_0} \cos \alpha d\alpha$$

$$2mv_0^2b\sin\frac{\theta}{2} = \frac{2Ze^2}{4\pi\varepsilon_0}2\cos\frac{\theta}{2}$$

$$ctg \frac{\theta}{2} = \frac{2\pi\varepsilon_0}{Ze^2} mv_0^2 b$$

库仑散射公式

$$ctg\frac{\theta}{2} = \frac{4\pi\varepsilon_0}{Ze^2}\frac{1}{2}mv_0^2b = \frac{4\pi\varepsilon_0}{Ze^2}E_{\alpha}b \qquad b = \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{E_{\alpha}}ctg\frac{\theta}{2}$$

定义:库仑因子D

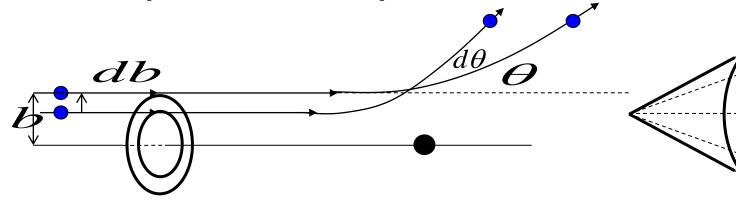
$$D = \frac{2Ze^{2}}{4\pi\varepsilon_{0}} \frac{1}{\frac{1}{2}mv_{0}^{2}} = \frac{2Ze^{2}}{4\pi\varepsilon_{0}} \frac{1}{E_{\alpha}}$$

$$b = \frac{D}{2} ctg \frac{\theta}{2}$$

b:又称碰撞参数

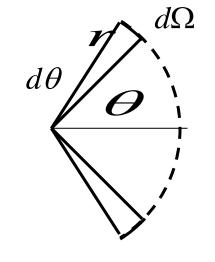
Rutherford散射公式 (大量α粒子对大量靶原子的散射)

瞄准距离在b和b-db间的入射 α 粒子束,都被散射到 θ 与 θ + $d\theta$ 间的立体角内(空心圆锥立体角)



立体角: $d\Omega = ds / r^2$ 定义为曲面上面积 微元ds与其矢量半径的二次方的比值

$$d\Omega = 2\pi r \sin\theta r d\theta / r^2 = 2\pi \sin\theta d\theta$$
$$= 4\pi \sin\frac{\theta}{2}\cos\frac{\theta}{2}d\theta$$



圆环面积: $d\sigma = 2\pi bdb$

$$b = \frac{D}{2} ctg \frac{\theta}{2} \qquad D = \frac{Ze^2}{\pi \varepsilon_0} \frac{1}{mv_0^2}$$
$$d\sigma = 2\pi bdb = 2\pi \frac{D}{2} \frac{\cos \frac{\theta}{2}}{\sin \frac{\theta}{2}} \frac{D}{2} \frac{1}{\sin^2 \frac{\theta}{2}} d\theta$$
$$d\Omega = 4\pi \sin \frac{\theta}{2} \cos \frac{\theta}{2} d\theta$$

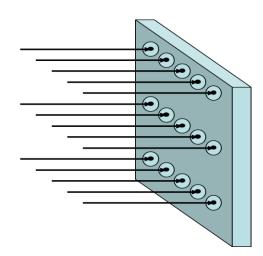
$$d\sigma = \left(\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\right)^2 \left(\frac{Ze^2}{mv_0^2}\right)^2 \frac{d\Omega}{\sin^4 \frac{\theta}{2}} = \frac{D^2}{16} \frac{1}{\sin^4 (\frac{\theta}{2})} d\Omega$$

Rutherford公式

$$d\sigma = \frac{D^2}{16} \frac{1}{\sin^4(\frac{\theta}{2})} d\Omega$$

瞄向dσ的α粒子都被散射到dΩ立体角内,而dσ是一个原子核周围的圆环的面积,瞄向dσ的α粒子越多,被散射到dΩ立体角内的α粒子越多,在入射的α粒子密度不变的情况下,dσ越大,被散射到dΩ立体角内的α粒子越多,即每一个α粒子被散射到dΩ立体角内几率越大。

dσ被称为有效散射截面,或微分截面。



靶:很薄的金属箔,核不相互遮掩,都起散射作用。入射粒子 最多被散射一次。

铂金箔,面积为A,厚度为t,单位体积所含原子数为N;

箔上总原子数为: N' = NAt

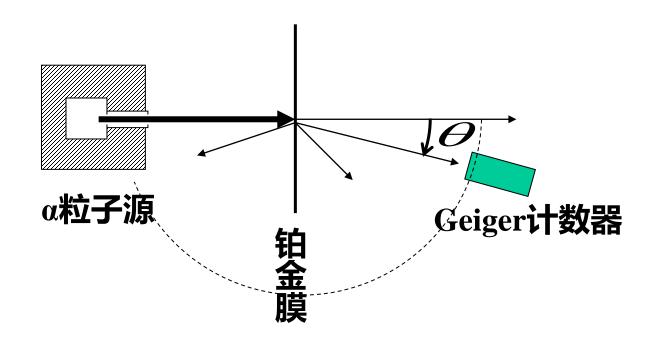
n个 α 粒子射到箔上,dn个入射到 $d\sigma$ 中,散射到 θ 方向几率为:

$$\frac{dn}{n} = \frac{N'}{A}d\sigma = Ntd\sigma$$

被散射到 $d\Omega$ 立体角内的 α 粒子数为: $dn=nNtd\sigma$

$$\frac{dn}{d\Omega}\sin^4\frac{\theta}{2} = \left(\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\right)^2 Nnt \left(\frac{Ze^2}{mv_0^2}\right)^2 = const.$$

实验中,探测器对散射粒子所张的立体角是常数



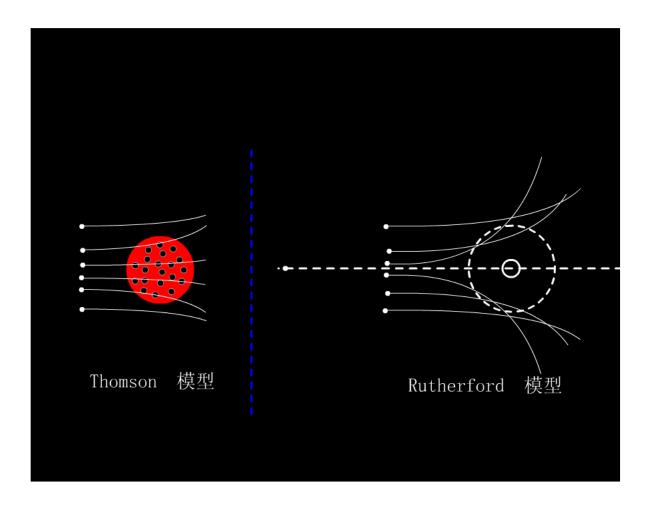
$$dn\sin^4\frac{\theta}{2} = Const.$$

(3) 卢瑟福公式的意义

$$\frac{dn}{d\Omega}\sin^4\frac{\theta}{2} = \left(\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\right)^2 Nnt \left(\frac{Ze^2}{mv_0^2}\right)^2$$

- ①一定能量的 α 粒子,被一定的金属箔散射时,在 θ 角方向单位立体角中的粒子数 dn 与 $\sin^4(\theta/2)$ 成反比;
- ②在α粒子能量与散射角固定时,被散射的α粒子数与靶 厚 t 成正比;
- ③偏转角 θ 和金属箔厚度固定时,散射的粒子数与 α 粒子能量平方成反比;
- ④散射粒子数与 \mathbb{Z}^2 成正比, $\mathbb{Z}e$ 是原子核的正电荷,从而可以测定 \mathbb{Z} 。
 - 1913年,盖革与马斯登用α粒子打靶实验检验了卢瑟福散射公式。

θ (deg)	dn	$1/\sin^4(\theta/2)$	$dn\sin^4(\theta/2)$
150	33.1	1.15	28.8
135	43.0	1.38	31.2
120	51.9	1.79	29.0
105	69.5	2.53	27.5
75	211	7.25	29.1
60	477	16.0	29.8
45	1435	46.6	30.8
34.5	3300	93.7	35.3
30	7800	223	35.0
22.5	27300	690	39.6
15 .	132000	3445	38.4

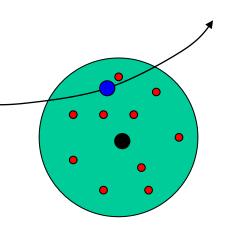


由于核式模型正电荷集中在原子中心很小的区域,所以无限接近核时, 作用力会变得的很大;而汤姆逊模型在原子中心附近则不能提供很强的作用力。

关于小角散射的问题

➤ Rutherford卢瑟福散射公式在小角度处与实验 结果有较大偏离

》原因一: 小角散射对应于较大的瞄准距离b; 此时入射的粒子距核较远,在粒子与核之间有电子,而电子所带的电荷对核的电场有屏蔽作用,即粒子所感受到的有效电场要小。散射公式中的核电荷数Z应当以有效核电荷数代替。



原因二: 靶原子之间不再互不遮蔽, 小角度散射必定是多次散射的结果。

Rutherford散射公式应用一:原子核大小的估算

原子核有一定的大小,以入射粒子与原子核接近时的最小距离 r_m 作为核的大小,当 α 粒子在势场中运动时,在任意时刻t有

$$\frac{1}{2}mv_{\rm m}^2 + \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \cdot \frac{2Ze^2}{r_{\rm m}} = \frac{1}{2}mv_0^2$$
 能量守恒

$$|\vec{r} \times m\vec{v}| = mv_0b = mv_mr_m$$
 角动量守恒

$$r = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \cdot \frac{zZe^2}{mv_0^2} \cdot \left(1 + \frac{1}{\sin\left(\theta/2\right)}\right) = \frac{D}{2} \left(1 + \frac{1}{\sin\left(\theta/2\right)}\right)$$

$$\theta \rightarrow \pi$$
, $r_m \sim D \sim 10^{-14} m$

Rutherford散射公式应用二:物质结构材料分析

提供了一种分析物质结构的方法: 粒子散射, 高能粒子轰击

提供了一种材料分析的手段:卢瑟福背散射 (RBS)

——确定靶原子质量

散射粒子数与 \mathbb{Z}^2 成正比, $\mathbb{Z}e$ 是原子核的正电荷,从而可以测定 \mathbb{Z} 。

$$\frac{dn}{d\Omega} \propto Z^2$$

2.2 原子光谱

1. 光谱

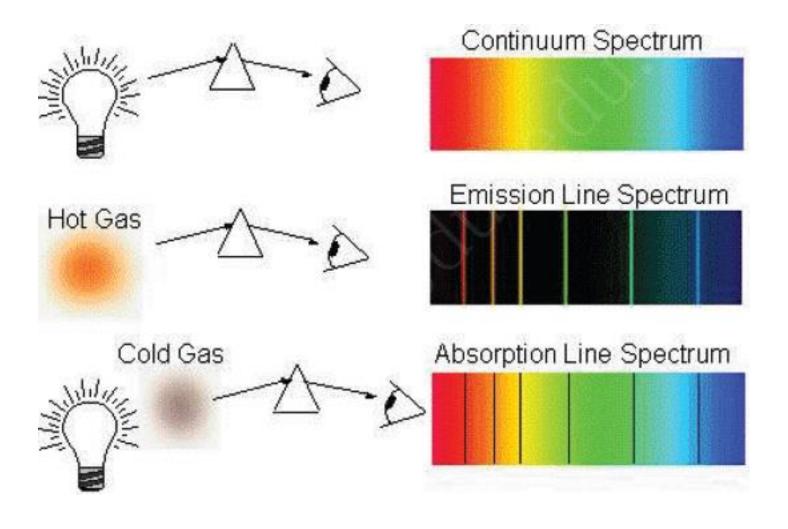
光谱: 电磁辐射的强度随频率 (或波长) 的分布

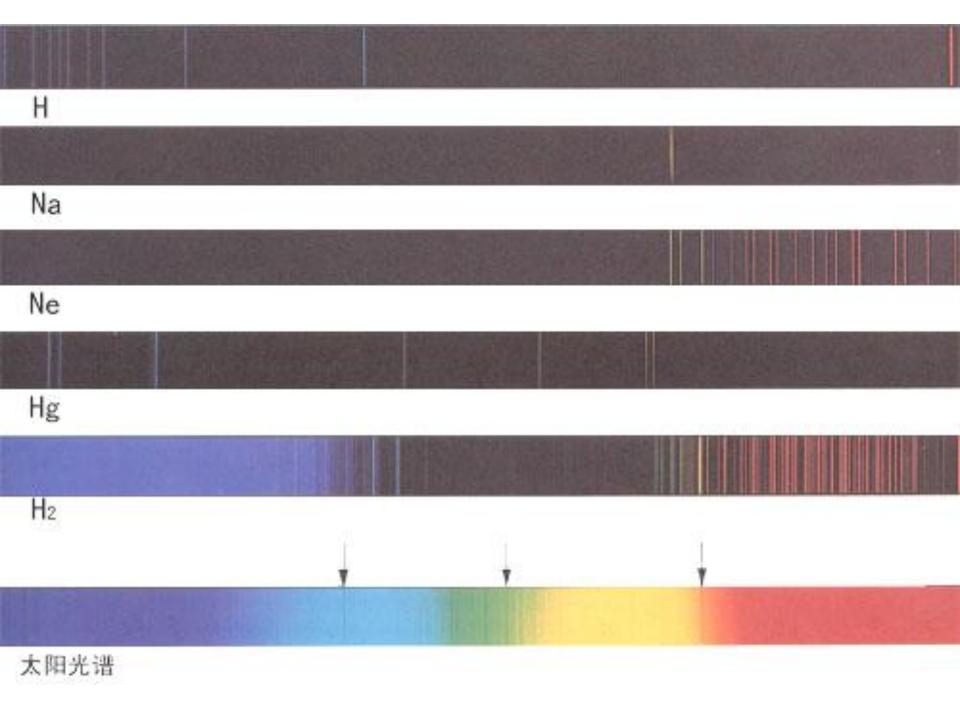
吸收光谱:具有连续光谱分布的光,通过吸收介质之后,某些波段或某些波长成分的光能量被介质部分或全部吸收,原来连续分布的光谱中将出现一些暗区或暗线。

发射光谱与吸收光谱:物质在较高温度下的发射光谱与在较低温度下的吸收 光谱对应。前者表现为暗背景下的一组亮带或亮线,后者则表现为连 续光谱下的一组暗带或暗线。

带状光谱:由于物质分子或原子间相互作用的影响,一般情况下,流体、固体物质的吸收波段很宽,吸收光谱为具有一定宽度的带状分布。

线状光谱:稀薄气体的吸收波段很窄,吸收光谱为一系列明锐的暗线。





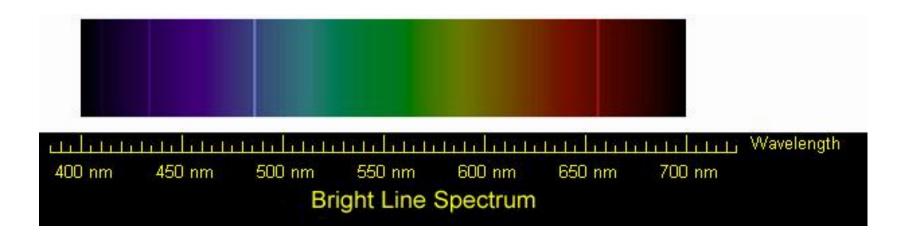
二. 光谱分类以及意义



二. 氢原子光谱

氢原子受到激发后,可以发出线状光谱,光谱从远红外区延伸到紫外区。 其中可见光区最著名的光谱线有以下四条

名称	H_{δ}	H_{γ}	${ m H}_{eta}$	H_{α}
波长 (nm)	410.17	434.05	486.13	656.28
颜色	紫	青	深绿	红



氢的Balmer线系

1885年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

$$\lambda_n = B \frac{n^2}{n^2 - 4}, \quad n = 3, 4, 5, \cdots$$

$$n = 3, 4, 5, \cdots$$

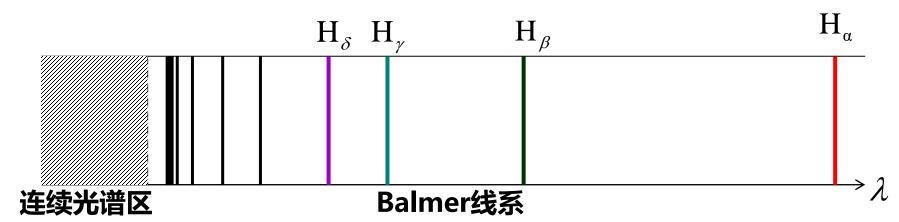
Balmer公式

其中 B = 364.56nm

$$n \rightarrow \infty$$
, $\lambda_{\infty} = B = 364.56nm$ 线系限波长

1896年里德伯(Rydberg)将Balmer公式改写用波数表示

$$\tilde{v} = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{B} \frac{n^2 - 4}{n^2} = R_H \left[\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right], \quad n = 3, 4, 5, \dots$$



氢原子的其它谱线系

$$\tilde{v} = R_H \left[\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right], n = 2, 3, 4, \dots$$

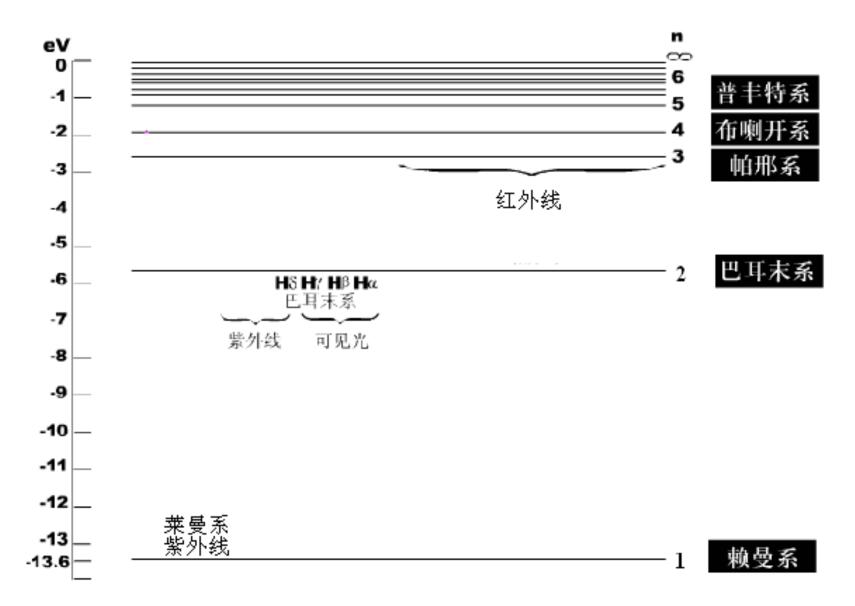
$$\tilde{v} = R_H \left[\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right], n = 3, 4, 5, \dots$$

$$\widetilde{v} = R_H \left[\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2} \right], n = 4, 5, 6, \dots$$

$$\widetilde{v} = R_H \left[\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n^2} \right], n = 5, 6, 7, \dots$$

$$\widetilde{v} = R_H \left[\frac{1}{5^2} - \frac{1}{n^2} \right], n = 6, 7, 8, \dots$$

$$R_H = \frac{4}{R} = 1.0967758 \times 10^7 \ m^{-1}$$
 里德伯常量



氢原子的光谱线系

氢原子谱线系的组合法则

$$\tilde{v} = R_H \left[\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right]$$
 $m = 1, 2, 3, \dots$
 $n = m + 1, m + 2, m + 3, \dots$

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"<mark>组合法则</mark>",即每一条光谱线的波数可以表示为两个与整数有关的谱项之差。

$$\widetilde{v} = T(m) - T(n)$$

$$T(m) = \frac{R_H}{m^2}$$
 $T(n) = \frac{R_H}{n^2}$ T(m)、T(n)称为谱项

其他原子的光谱也具有与氢原子光谱的相似的特点。

原子光谱的普遍规律反映了物质内部结构的规律性。

3.3 玻尔氢原子理论

一. 原子行星模型的困难

卢瑟福模型把原子看成由带正电的原子核和围绕核运动的一些电子组成, 这个模型成功地解释了α粒子散射实验中粒子的大角度散射现象。

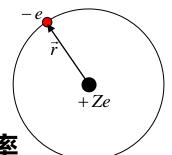
经典理论假设:电子和原子核之间由库仑力作用,维持着电子在一定的轨道上不停地绕原子核旋转——原子的行星模型

进一步的考察原子内部电子的运动规律时,却发现已经建立的物理规律无法解释原子的稳定性,同一性,再生性和分立的线光谱。

原子行星模型

核外电子在核的库仑场中运动,受有心力作用(向心力的作用)

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



电子在轨道中运动频率 (经典理论认为:原子发射的光的频率 等于原子中电子运动的频率)

$$f = \frac{\mathbf{v}}{2\pi r} = \frac{e}{2\pi} \sqrt{\frac{Z}{4\pi \varepsilon_0 m_e r^3}}$$

原子内部系统的总能量是电子的动能和体系的势能之和

$$E = E_K + E_V = \frac{m_e v^2}{2} - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r} = -\frac{1}{2} \cdot \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

由E和r的对应关系,找不到理由能选出一个特定的r(原子具有特定的大小),而一种原子应该对应特定的大小r

经典原子行星模型遇到的困难

(1) 原子的分立线光谱和稳定性

- 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。
- 由于向外辐射能量,原子的能量将不断减少,则原子的光谱 应当为连续谱;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"坍缩"。
- 这与事实是矛盾的(原子稳定存在)。
- > 无法用经典的理论解释原子中核外电子的运动。

(2) 原子的同一性

任何元素的原子都是确定的,某一元素的所有原子之间是无差别的,这种原子的同一性是经典的行星模型无法理解的。

(3) 原子的再生性

一个原子在同外来粒子相互作用以后,这个原子可以恢复到原来的状态,就象未曾发生过任何事情一样。原子的这种再生性,是行星模型所无法说明的。

二. 玻尔氢原子模型

玻尔 (N.Bohr) 基于卢瑟福原子模型,原子光谱的实验规律、普朗克的关于黑体辐射的量子论以及爱因斯坦的光子概念,于1913年提出了新的原子模型并成功地建立了氢原子理论。

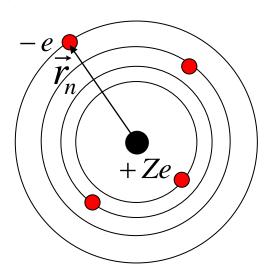
玻尔的氢原子模型成功解释了氢光谱的产生,能准确地推出巴尔末公式,并能算出里德伯常数的理论值。此外,玻尔理论对类氢离子的光谱也能给出很好的解释。

当玻尔理论应用于复杂一些的原子时,就与实验事实产生了较大的出入。这说明玻尔理论还很粗略,直到1925年量子力学建立以后,人们才建立了较为完善的原子结构理论。

(1) 玻尔假设

玻尔于1913年提出了他的三条基本假设

①定态假设:原子的能量状态是分立的,处于一定能量状态的原子是稳定,电子只在某些特定的轨道上运动,每一个轨道对应一个定态E_n。即使电子在这些轨道上做加速运动,也不向外辐射能量。

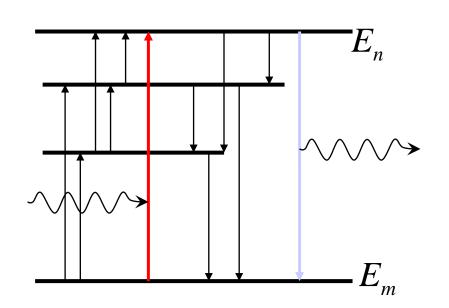


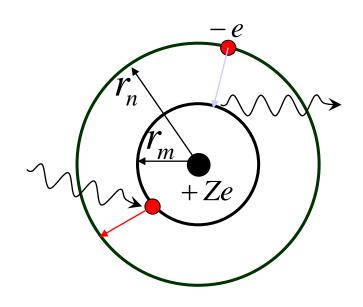
②角动量量子化假设:电子处于上述定态时,角动量是量子化的。

$$L = m_e rv = n\hbar$$
 $\hbar = h/2\pi$

③频率条件:电子并不永远处于一个轨道上,当它吸收或放出能量时,会在不同轨道间发生跃迁,跃迁前后的能量差满足频率法则:

$$v = \left| E_n - E_m \right| / h$$





(2) 玻尔模型

① (类) 氢原子的大小

玻尔假设电子在特定的轨道上绕核作圆周运动,设核的电量为 Ze (当 Z=1 时,就是氢原子)。如果原子核是固定不动的,电子绕核作匀速圆周运动,那么由牛顿第二定律,电子所受库仑力恰好提供了它作圆周运动的向心力:

$$\frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \cdot \frac{Ze^2}{r^2} = m_e \frac{v^2}{r} \qquad \Longrightarrow \qquad r = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \cdot \frac{Ze^2}{m_e v^2}$$

代入量子化条件
$$L = m_e v r = n\hbar$$
 $v = n\hbar/m_e r$

得
$$r_n = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} \cdot \frac{n^2}{Z}, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

引入

$$a_0 = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} = 0.53 \times 10^{-10} m$$

则量子化的轨道半径为

$$r_n = a_0 \cdot \frac{n^2}{Z}$$

相应的轨道速率为

$$v_n = \frac{n\hbar}{m_e r_n} = \frac{e^2}{4\pi \varepsilon_0 \hbar} \cdot \frac{Z}{n} = \frac{Z\alpha c}{n}$$

当Z=1(氢原子),n=1 时电子的轨道半径与速率分别为

$$r_1 = a_0$$

氢原子的第一轨道半径——玻尔半径;

$$r_n = n^2 a_0$$

$$v_1 = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\hbar}$$
 氢原子的第一玻尔速度

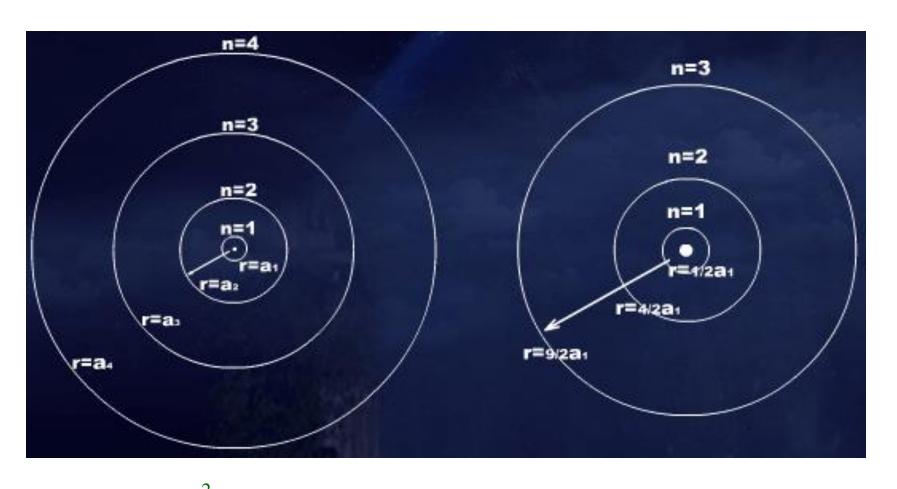
$$v_n = \frac{\alpha c}{n}$$

精细结构常数

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\hbar c} \approx \frac{1}{137}$$

类氢离子:原子核外只有一个电子,而核电荷数大于1的体系。

比如一次电离的氦离子 He^+ ,二次电离的锂离子 LP^+ ,三次电离的铍离子 Be^{3+} ,



$$r_n = a_0 \cdot \frac{n^2}{7}$$

氢原子及类氢离子的轨道半径

② (类) 氢原子的定态能量——量子化的玻尔能级

电子在原子核的库仑场中运动,电子的能量由动能E_k和势能E_v两部分构成。

由于轨道半径 r 是量子化,所以相应的能量也必然是量子化的。

$$E_{n} = -\frac{1}{4\pi\varepsilon_{0}} \cdot \frac{Ze^{2}}{2r_{n}} = -\frac{2\pi^{2}m_{e}e^{4}}{(4\pi\varepsilon_{0})^{2}h^{2}} \cdot \frac{Z^{2}}{n^{2}} = -\frac{Z^{2}}{2n^{2}}m_{e}c^{2}\alpha^{2} = -hcR\frac{Z^{2}}{n^{2}}$$

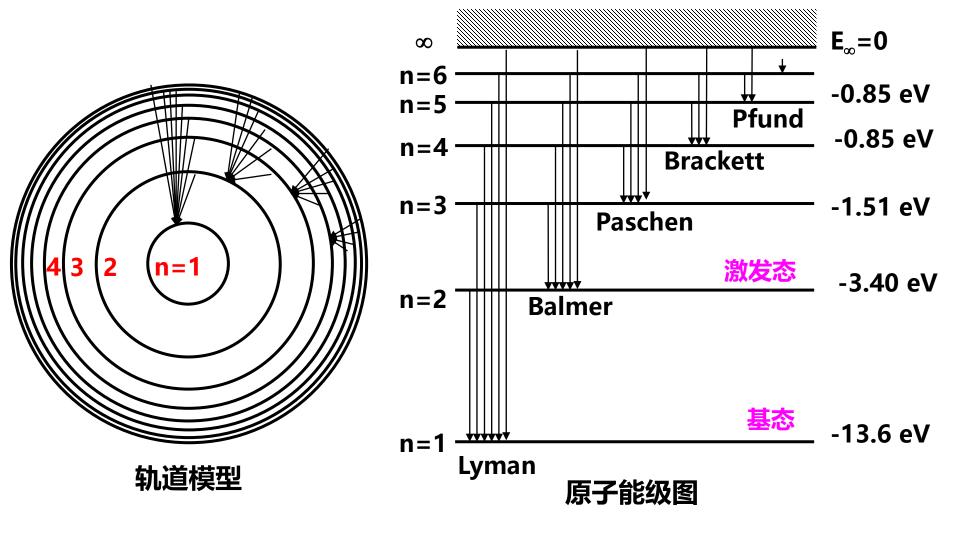
$$R = \frac{m_e \alpha^2 c}{2h} = \frac{2\pi^2 m_e e^4}{(4\pi\varepsilon_0)^2 h^3 c}$$
 里德伯常量

上式为量子化能级的表达式,当Z=1, n=1 时,就是氢原子的基态

$$E_1 = -\frac{1}{2}m_e c^2 \alpha^2 = -hcR \approx -13.6eV$$

n≥2 的状态,称为原子的激发态
$$E_n = -\frac{1}{2n^2} m_e c^2 \alpha^2 = -\frac{hcR}{n^2} \approx -\frac{13.6}{n^2} eV$$

$$n \to \infty, r_n \to \infty, E_\infty \to 0$$



电子在轨道间跃迁时,原子在不同的能级间跃迁

③ (类) 氢原子的光谱

根据玻尔理论, 氢原子的光谱可以作如下的解释:

氢原子在正常状态时,它的能级最小,电子位于最低的轨道。 当原子吸收或放出一定的能量时,电子就会在不同的能级间跃迁, 多出的能量便以光子的形式向外辐射,从而形成氢原子光谱。

由玻尔假设的频率条件可得

$$hv = E_n - E_m = hcRZ^2 \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2}\right)$$
 $\tilde{v} = \frac{v}{c} = \frac{1}{\lambda}$

光谱公式
$$\widetilde{v} = RZ^2 \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$
 R为里德伯常数

当 Z=1 时即为里德伯方程

$$\widetilde{v} = R \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

里德伯常数的理论值

$$R = \frac{m_e \alpha^2 c}{2h} = \frac{2\pi^2 m_e e^4}{(4\pi \varepsilon_0)^2 h^3 c} = 1.09737315 \times 10^7 m^{-1}$$

由氢光谱的实验数据,里德伯常数的实验值

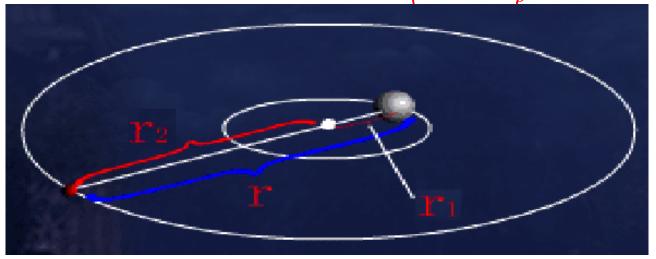
$$R_H = 1.0967758 \times 10^7 \, m^{-1}$$

- ho比较 R 与 R_H ,两者符合的很好,说明了玻尔原子模型的正确性;
- ▶依然有万分之五的差别,而当时光谱学的实验精度已达万分之

④ 原子核质量的影响

玻尔理论假定电子绕固定不动的核旋转,只有当核的质量 无限大时才可以作这样的近似。而氢核只比电子重约一干八百 多倍,这样的处理显然不够精确。实际情况是核与电子绕它们 共同的质心运动。

$$\begin{cases} Mr_1 = m_e r_2 \\ r = r_1 + r_2 \end{cases} \qquad \Rightarrow \begin{cases} r_1 = \frac{\mu}{M} r \\ r_2 = \frac{\mu}{m_e} r \end{cases}$$



约化质量

$$\mu = \frac{Mm_e}{M + m_e}$$

玻尔对原子模型进行修正: 当原子核并非静止时,采用质心坐标系,在有心力场的两体问题中,只需要用约化质量 µ 代替电子的质量 m_e,则上述结论就对应于质心系:

$$E_n = -\frac{2\pi^2 \mu e^4}{\left(4\pi \varepsilon_0\right)^2 h^2} \cdot \frac{Z^2}{n^2}$$

$$r_n = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{\mu e^2} \cdot \frac{n^2}{Z}$$

$$R_{M} = \frac{\mu e^{4}}{4\pi \cdot (4\pi \varepsilon_{0})^{2} \hbar^{3} c} = R_{\infty} \frac{\mu}{m_{e}} = R_{\infty} \frac{1}{1 + m_{e}/M}$$

 R_{∞} 是原子核质量为无穷大时的里德伯常量。前面算出的里德伯常数 R 其实是 R_{∞} 。

对于氢原子,*m/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R_H完全吻合!!

里德伯常数随原子核质量变化的情况曾被用来证实氢的同位素—<u>氘</u>的存在。

具有相同质子数,不同中子数或同一元素的不同核素互 为同位素

1932年,尤雷在实验中发现,所摄液氢莱曼系的头四条谱线都是双线,双线之间波长差的测量值与通过里德伯常数 R_D 计算出的双线波长差非常相近,从而确定了氘的存在。

美国物理学家尤雷观察到的含有<mark>氢/</mark>氘两种物质的混合体的光谱系双线,以及测量出的双线间的波长差。

λ_1 A	$\lambda_2\binom{{}^{\bullet}A}{}$	Δλ (实验值)	Δλ(理论值)
6562.790	6561.000	1.790	1.785
1215.664	1215. 334	0. 330	0.331
1025.718	1025.439	0. 279	0. 279
972.533	972. 269	0. 264	0. 265

按照玻尔理论:

$$\begin{split} \widetilde{v}_{H} &= R_{H} \left(\frac{1}{m^{2}} - \frac{1}{n^{2}} \right) & \widetilde{v}_{D} &= R_{D} \left(\frac{1}{m^{2}} - \frac{1}{n^{2}} \right) \\ \frac{R_{D}}{R_{H}} &= \frac{2(M_{H} + m_{e})}{2M_{H} + m_{e}} = 1 + \frac{m_{e}}{2M_{H} + m_{e}} \end{split}$$

因为 $R_D > R_H$,所以对于同一谱线 $\tilde{v}_D > \tilde{v}_H$ 即 $\lambda_D < \lambda_H$

对于同一级谱线

$$\frac{\lambda_D}{\lambda_H} = \frac{R_H}{R_D} \implies \frac{\lambda_H - \lambda_D}{\lambda_H} = \frac{\Delta \lambda}{\lambda_H} = 1 - \frac{R_H}{R_D}$$

$$\frac{R_H}{R_D} = 0.999727 \implies \frac{\Delta \lambda}{\lambda_H} = 0.000272$$

⑤ 连续谱

当速度为v₀的自由电子被 H+ 捕获并进入第 m 轨道时

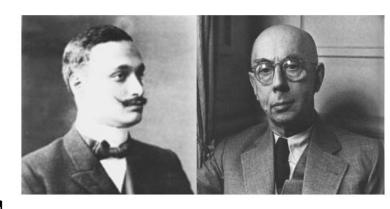
$$\Delta E = \frac{1}{2} m_e v_0^2 - E_m = h v \qquad \tilde{v} = \frac{m_e v_0^2}{2hc} - \frac{R_H}{m^2}$$

因为 E_m 是一定的,而 ν_o 是任意的,所以可以产生连续的 λ 值,对应连续的光谱,这就是各系限外出现连续谱的原因。

处于基态的电子吸收大于 $|E_1|$ 的电磁辐射而跃迁到连续能级区,成为自由电子——光电效应。

4.4 弗兰克-赫兹实验

弗兰克1882年8月26日出生于德国汉堡。在海德堡 大学学了一年化学,1902年入柏林大学学习物理学。 1906年在瓦尔堡导师的指导下,获博士学位。在法兰 克福大学担任助教,不久又返回柏林大学任助教。 1911年获得柏林大学物理学"大学授课资格", 在柏 林大学讲课直到1918年(由于战争而中断了教学。战 争中曾获一级铁十字勋章),后成为该大学的物理学副 教授。1917年任威廉皇帝物理化学研究所的分部主任。 1921年受聘为格丁根大学教授, 并担任第二实验物理 学研究所主任。



G.赫兹

弗兰克 (James Franck .1882-1964) (Gustav Hertz ,1887-1975)

G. 赫兹1887年7月22日出生于汉堡。他是电磁波的发现者H. 赫兹的 侄子。赫兹于1906年进入格丁根大学,后来在慕尼黑和柏林大学学习, 1911年毕业。1913年任柏林大学物理研究所研究助理。第一次世界大 战爆发,赫兹1914年从军,1915年在一次作战中负重伤,1917年回到 柏林当校外教师。1920年到1925年间,赫兹在埃因霍温的菲利普白炽 灯厂物理研究室工作。1925年赫兹被选为哈雷大学的教授和物理研究 所所长。

玻尔 (Bohr) 理论假设在原子内存在一系列分立的能级,如果吸收一定的能量,就会从低能级向高能级跃迁,从而使原子处于激发态,而激发态的原子回到基态时,也必然伴随有一定频率的光子向外辐射。

氢原子和类氢原子的光谱实验证明了分离能级的存在。

$$\widetilde{v} = R_H \left[\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right]$$
 组合法则

1914年弗兰克和赫兹用一定能量的电子去轰击原子,把原子从低能级激发到高能级,测量电子所损失的能量,即是原子所吸收的能量。(电子的动能转化为原子内部的能量)

实验意义:独立于光谱实验技术,提供原子内部能量量子化的独立检验。

通常再两种情况下原子发生状态的改变:

- 一、原子本身吸收或者放出电磁辐射;
- 二、原子与其他粒子发生碰撞而交换能量;

本实验利用具有一定能量的电子与原子发生碰撞而产生能量交换,实现原子状态的改变

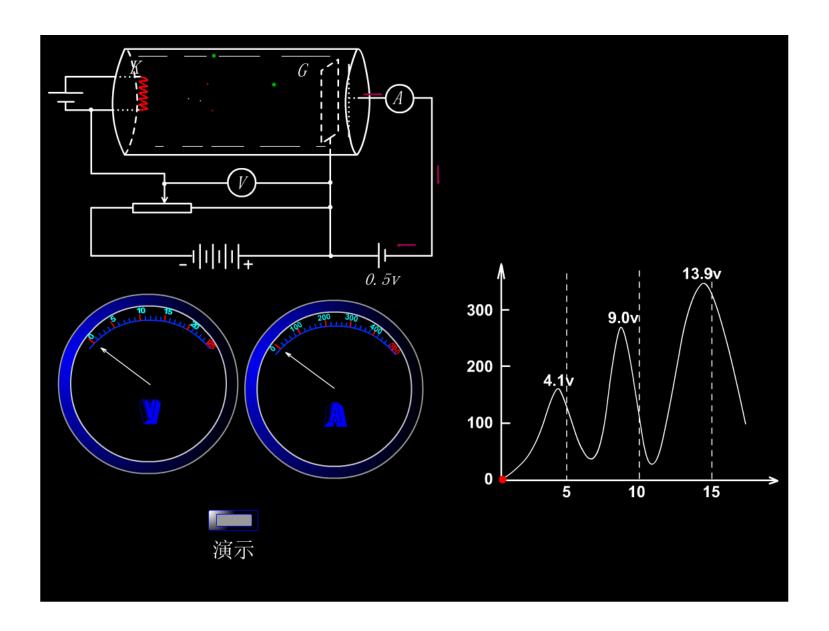
加速电子 →原子 { → 吸收能量,产生跃迁 → 不能激发,不吸收能量

夫兰克-赫兹实验的结果表明,原子被激发到不同状态时,吸收一定数值的能量,这些数值是不连续的。即原子体系的内部能量是量子化的,原子能级确实存在。

夫兰克-赫兹实验玻璃容器充以需测量的气体,本实验用的是汞。电子由阴级 K 发出,K 与栅极 G 之间有加速电场,G 与接收极 A 之间有减速电场。当电子在 KG 空间经过加速、碰撞后,进入 KG 空间时,能量足以冲过减速电场,就成为电流计的电流。

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。

4.9V为Hg的第一激发电势



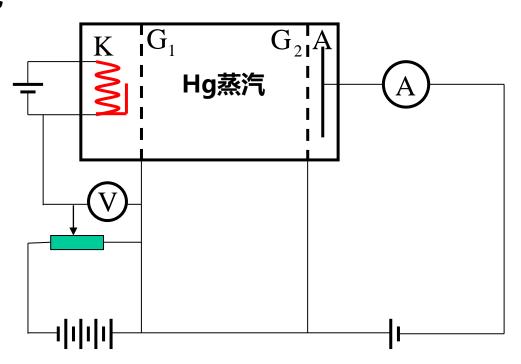
大兰克—赫兹实验的改进(1920年)

由于原来实验装置的缺陷,难以产生高能量的电子,夫兰克对装置进行了改进。把加速和碰撞分在两个区域进行,如下图所示:

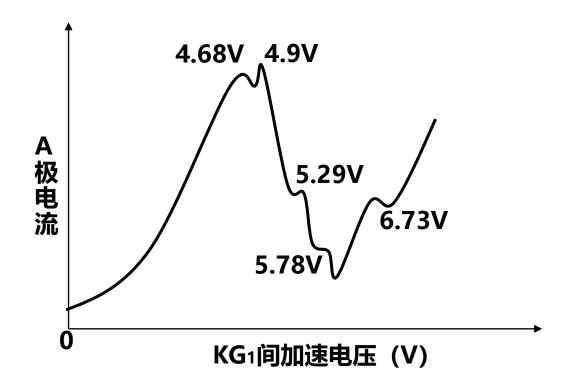
①在阴极前加一极板,以达到旁 热式加热,使电子均匀发射,电 子的能量可以测的更准;

②阴极K附近加一个栅极 G₁ 区域只加速,不碰撞;并使Hg蒸汽更稀薄,KG1间距小于电子的平均自由程。

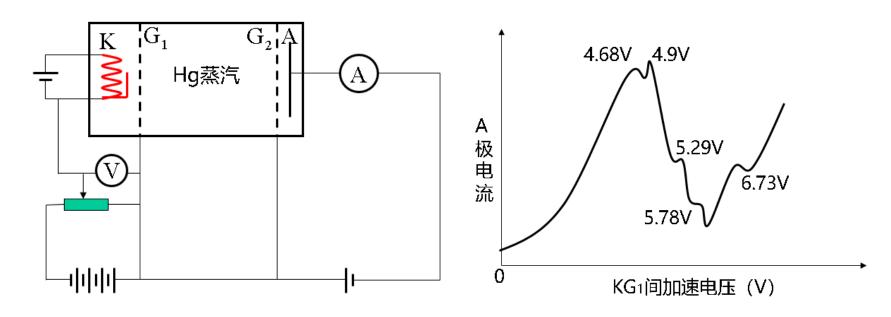
③使栅极 G₁、G₂ 电势相同,即 G₁G₂ 区域为等势区,在这个区域 内电子只发生碰撞。



- ▶1920年, 夫兰克改进了原来的实验装置, 把电子的加速与碰撞分在两个 区域内进行, 获得了高能量的电子, 从而得到了汞原子内一系列的量子态。
- ▶当加速电压足够大时,可以使原子中的电子被电离掉,相应的加速电压被称作电离电势。



实验总结:



调节K和G之间的电压U,观测阳极A的电流I随U的变化曲线。

- 1、经典的发射电流对电压的依赖关系:总体上电流I随电压U的增加而增加,大约正比于U的1.5次方;
- 2、异于经典的预测:清晰的振荡周期结构,电压周期为4.9V(汞原子对于外来的能量,不是"来者皆收",而是当外来能量达到4.9eV时,它才吸收)。

波尔原子模型的问题

- 1.经典和量子并存
- 2.预言了发射和吸收光子的频率,但是 光谱线的强度、极化、选择定则不能 解释
- 3.无法解释更复杂的光谱现象

- 1. 已知氢原子的电离能为 13.6eV,求 B^{4+} 离子从n=2能级跃迁到基态的辐射能量、波长。
- 2. 某种类氢离子的光谱中,已知属于同一线系得三条谱线波长为99.2nm、108.5nm和121.5nm。可以预言还有那些光谱线?
- 4. 要使处于基态的氢原子受激发后,能发射莱曼系最长波长的谱线,则至少需向氢原子提供 多少能量?
- 6. 设氢原子原来是静止的。当氢原子从n = 4的态跃迁到基态时,给出原子的反冲速度、发射光子的波长,并与不考虑反冲时的光子波长对比。