

第一章 原子模型

原子的Thomson模型

原子的Rutherford模型

Bohr氢原子理论

原子光谱

类氢离子光谱

1.1 电子的发现

一、 电子的发现

1. 电子概念的提出 (1881, G. J. Stoney 斯托尼, 爱尔兰)

- Avogadro定律 (1811年)：同温同压下一摩尔任何物质都含有相同数目的粒子数。标准条件下，
$$N_A = 6.022 \times 10^{23} / \text{mol}$$
- 电解定律 (1833年)：一摩尔任何原子的单价离子永远带有相同的电量，此即法拉第常数F。

(F=96487库仑/mol)

假设每个原子的单价离子的电量为q, $Q = Nq$

$$F = N_A q \qquad q = F / N_A$$

- 斯托尼推测 (1874年)：存在基本电荷，原子所带电荷是基本电荷的整数倍，1881年提出“电子”作为电荷的最小单位。

2. 电子的发现（1897年，J.J. Thomson）

(1) 前期研究

人们对阴极射线研究了十多年，无本质性进展

1890年, **休斯脱**(A. Schuster): 研究氢放电管中的阴极射线

阴极射线微粒

$$\frac{\left[\frac{e}{m} \right]}{\left[\frac{e}{m} \right]_{H^+}} > 1000 / 1$$

1897年, **考夫曼**(Kaufman, 德): 较精确地测定了电子的荷质比, 但没有勇气发表, 1901年才公布于世。

(2) 汤姆逊实验

- 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

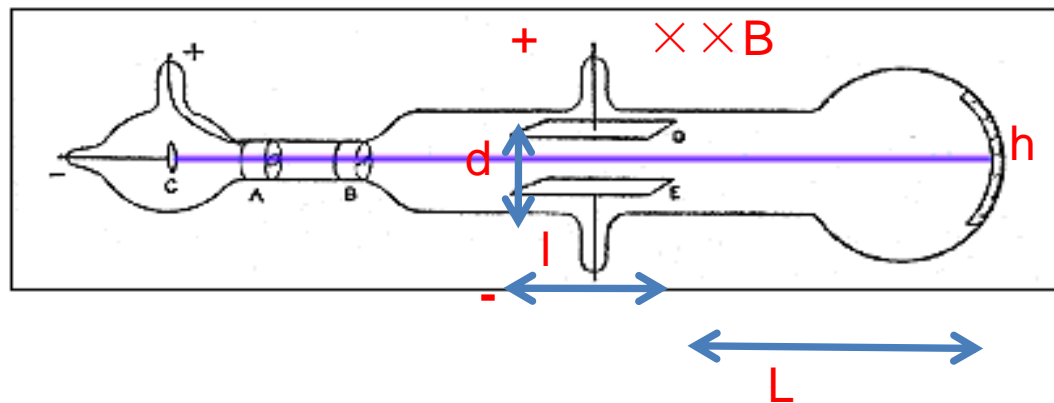


Joseph Thomson

1856-1940

1897年发现电子

实验结果



- (1)无电场，射线在中间；
- (2)加电场，射线偏向阳极h；
- (3)加磁场，射线回到中间。

$$\frac{e}{m} = \frac{Eh}{L\hbar B^2}$$

- 测出了阴极射线的**荷质比**: $\frac{e}{m} = 7.6 \times 10^{10} C / kg$
- 注意到 $(e/m_e) > 1000 (e_H/m_{H^+})$ $[\frac{e}{m}]_{H^+} = 9.6 \times 10^7 C / kg$
- 一种新的粒子,
- 阴极射线是电子束。
- 现代质谱仪实际上是基于Thomson的工作

这个并不复杂的实验为何直到十九世纪末才做出呢？

(3) 电子的荷电量和质量

◆1910年，Millikan油滴实验测出单个电子的电荷

$$\begin{aligned}e &= 4.803242(14) \times 10^{-10} \text{esu} \\ &= 1.6021892(46) \times 10^{-19} \text{C}\end{aligned}$$

由此，计算出电子的质量

$$\begin{aligned}m_p / m_e &= 1836.15152(70) \\ m_p &= 1.6726231(10) \times 10^{-24} \text{g} \\ m_e &= 9.109534(47) \times 10^{-28} \text{g}\end{aligned}$$



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

意义：电荷是量子化的，任何电荷只能是 e 的整数倍

二、原子的质量和大小

1、原子的质量

- 可以由原子量和由Avogadro定律计算
- Avogadro常数 N_A : 1mol原子的数量。
- 原子量 A : 1mol的原子的质量
- 一个原子的质量 M

$$M = \frac{A}{N_A} \quad N_A = 6.022 \times 10^{23} / \text{mol}$$

N_A 是联系宏观和微观的一个物理量

$$F = N_A e$$

2、原子的大小

设一摩尔M原子有A克，密度为 ρ 克/cm³

一摩尔M原子总体积为 $\frac{A}{\rho}$

假设每个原子为球形，半径为r

一摩尔M原子体积为 $\frac{4}{3}\pi r^3 N_A$

$$\frac{A}{\rho} = \frac{4}{3}\pi r^3 N_A$$

原子半径

$$r = \sqrt[3]{\frac{3A}{4\pi N_A \rho}}$$

估算几种元素的原子半径

元素	原子半径(Å)	元素	原子半径(Å)
Li 3	1.6	S 32	1.8
Al 27	1.6	Pb 207	1.9
Cu 63	1.4		

结论：1.原子半径都很小；
2.不同元素的原子半径差别很小。

问题：

1. 原子是电中性的，其中有带负电荷的电子，
原子中必有正电部分，正电部分如何分布？
2. 原子中正电部分是什么？原子的质量如何分布？
3. 原子如此小，电子在很小的空间如何运动？

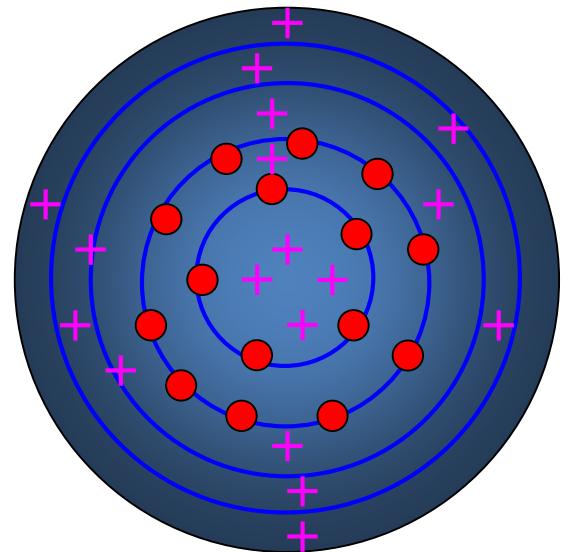
1.2 原子模型——经典图像

一、**汤姆孙模型**（葡萄干布丁模型，或西瓜模型）

1. 模型

- 原子为电中性球体
- 正电荷均匀分布其中，电子嵌在其中
- 电子分布于其中一系列环上，第一环5个，第二环10个，
- 电子在平衡位置做简谐振动

电子可以从原子中脱离，正电荷不可以脱离原子



2. 可解释

- 原子的电中性（正电荷+电子）
- 原子的稳定性（电子处于球内的平衡位置上）
- 原子的辐射性（电子在平衡位置做简谐振动）

3. 可贵之处

- 提出“环”的概念
- 环上只能有限个电子

二、 α 粒子散射实验（盖革-马斯顿实验） （Geiger-Marsden）

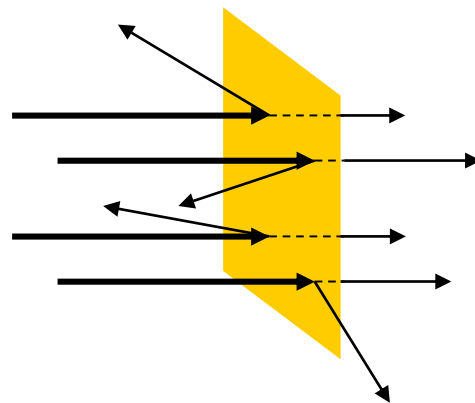
背景：

- 原子太小，对原子内部的结构的了解只能采用间接的手段获得信息，进行分析推理。
- 1899年，卢瑟福发现 α 散射， α 粒子由放射性元素产生，等效为氦核 He^{++}

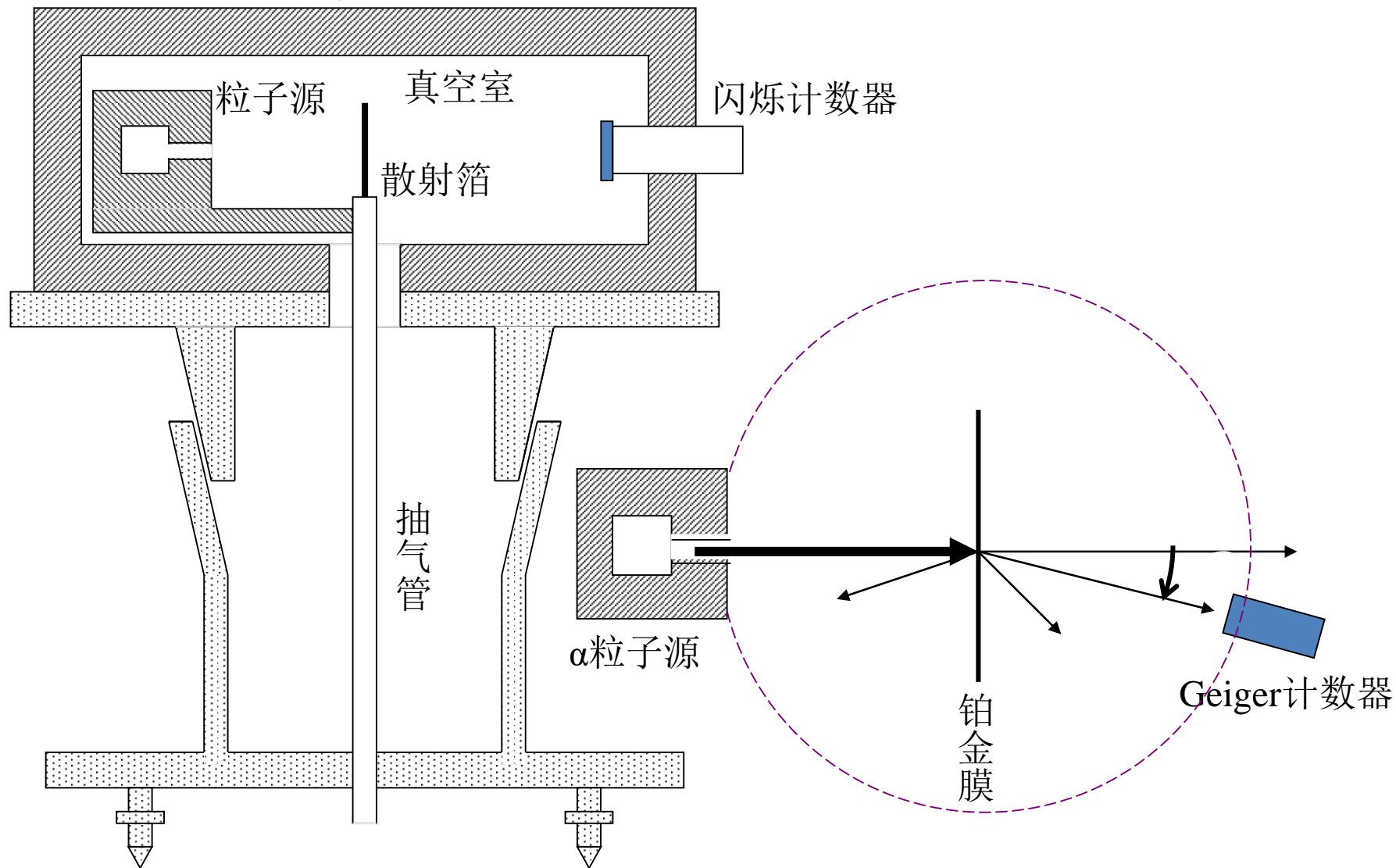
1909年，Geiger和Marsden用 α 粒子轰击原子（铂箔）

1.现象：

- (1) 大多为小角散射 $\bar{\theta} = 2 \sim 3^\circ$
(2) $\theta > 90^\circ, \theta \sim 180^\circ$ $P=1/8000$



Geiger-Marsden实验装置



2.分析

简单的估算证明，Thomson模型不成立

(1) 在散射过程中，电子的质量很小，对 α 粒子 (He^{2+}) 运动的影响可以忽略

(2) 只考虑原子中均匀分布的正电荷对 α 粒子的影响

由高斯定理计算

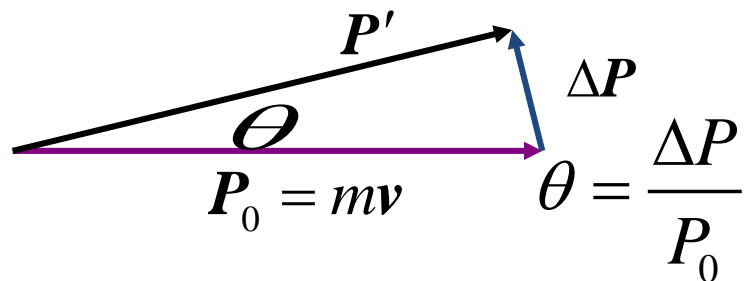
a. 正电区域外

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2Ze^2}{r^2}$$

b. 正电区域内

$$F_r = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2Ze^2 r}{R^3}$$

$$F_{\max} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2Ze^2}{R^2}$$



$$\Delta P = F \Delta t = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2Ze^2}{R^2} \frac{2R}{v}$$

$$\theta = \frac{\Delta P}{P_0} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2Ze^2}{R^2} \frac{2R}{v} \frac{1}{mv} \quad \frac{1}{2}mv^2 = E_\alpha$$

$$= \frac{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{2Z}{R}}{\frac{1}{2}mv^2} = \frac{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{2Z}{R}}{E_\alpha} \stackrel{R \sim 1\text{\AA}}{=} 3 \times 10^{-5} \frac{Z}{E_\alpha}$$

对Au, $Z=79$, 取 $E_\alpha=5\text{MeV}$ $\theta < 10^{-3}$

若要产生大角度散射, 必须经过多次碰撞, 但其几率极小。

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

**结论: Thomson原子模型不能解释 α 粒子散射,
模型是不正确的!**

三、Rutherford模型和散射公式

1.模型要点

启发

$$\theta \propto F$$

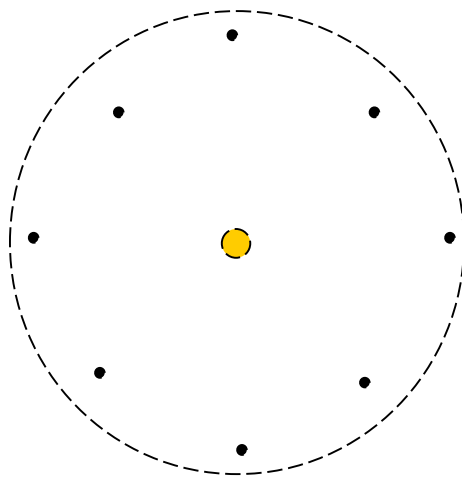
α 粒子与所有正电荷作用

$$\theta \propto 1/r$$

$$F \propto 1/r^2$$

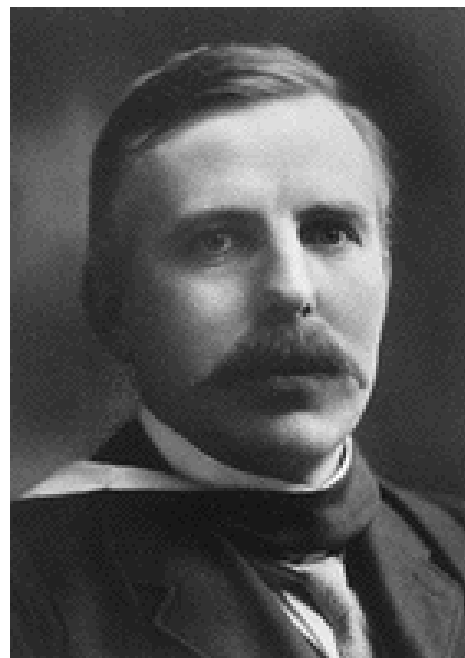
- 原子中正电荷集中于原子中心很小区域内，仅仅占原子体积的1/10000
- 原子中的绝大部分质量也集中在这一区域（原子核）
- 电子分布于核外（原子尺度）

α 粒子进入原子，仍在原子核外，受全部正电荷排斥，且距离越小，库仑力越大，有可能发生大角散射！



“核式模型”

“行星模型”



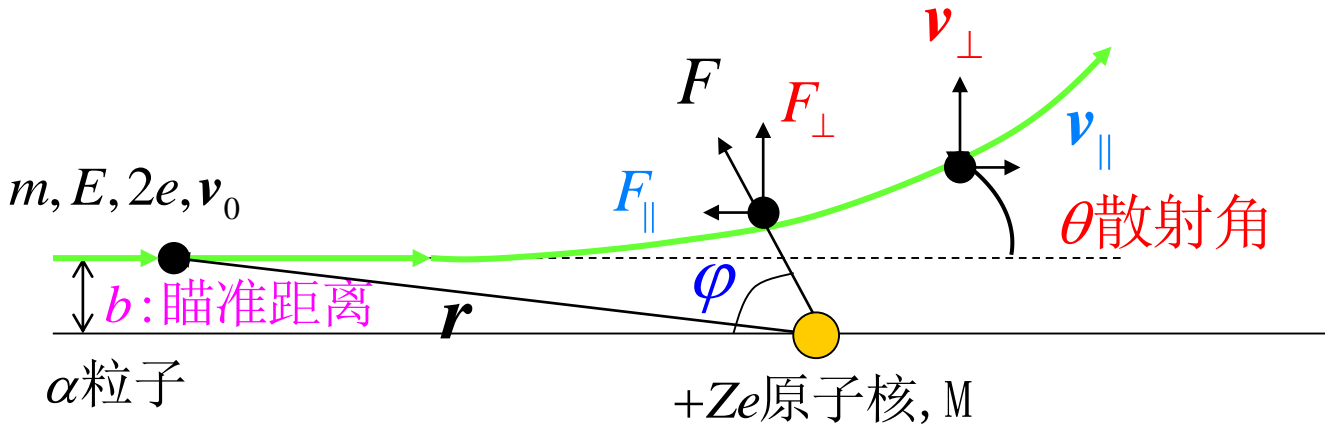
Ernest Rutherford

1871~1937

1911年建立原子的核式模型

2. 库仑散射公式

假设 (1) 单次散射; (2) 只有库仑相互作用; (3) 核外电子作用忽略; (4) 靶核静止。



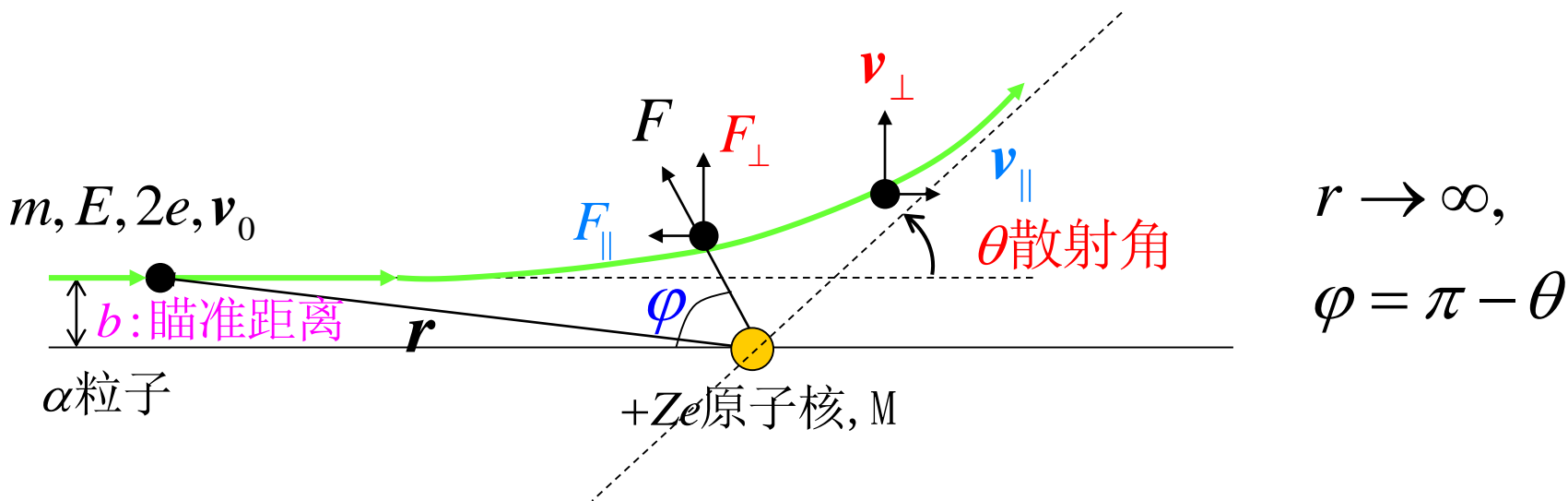
对 α 粒子, $P_0 = mv_0$ $L = mv_0 b$

$$F_{\perp} = F \sin \varphi = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2Ze^2}{r^2} \sin \varphi$$

(1) 冲量定理 $F_{\perp} dt = m dv_{\perp}$

$$dv_{\perp} = \frac{F_{\perp}}{m} dt = \frac{2Ze^2}{4\pi\epsilon_0 m} \frac{\sin \varphi}{r^2} dt$$

(2) 角动量守恒 $L = mr^2 \frac{d\varphi}{dt} = mv_0 b$ $dt = \frac{r^2}{v_0 b} d\varphi$

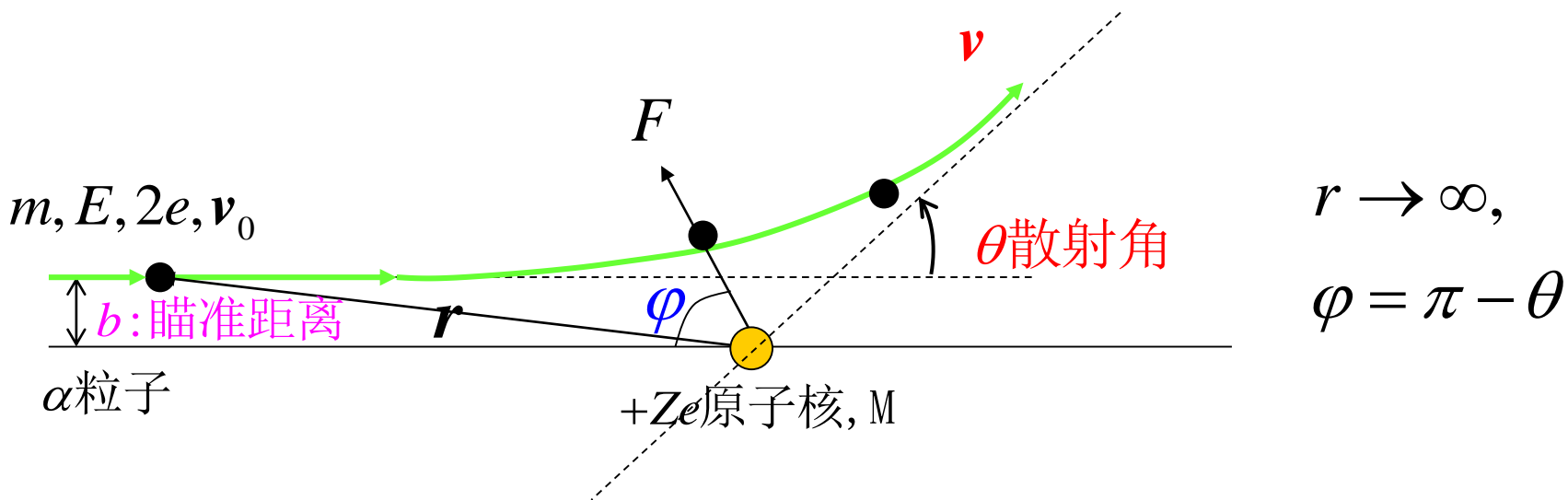


(3) 机械能守恒 (动能守恒) $r \rightarrow \infty, \Rightarrow V \rightarrow 0$

$$\frac{1}{2} m |v_0|^2 = \frac{1}{2} m |v|^2 \quad v_0 = v \quad v_{\perp} = v_0 \sin \theta$$

$$\begin{aligned} v_0 \sin \theta = v_{\perp} &= \int dv_{\perp} = \int \frac{2Ze^2}{4\pi\epsilon_0 m} \frac{\sin \varphi}{r^2} dt = \frac{2Ze^2}{4\pi\epsilon_0 m} \int_0^{\pi-\theta} \frac{\sin \varphi}{r^2} \frac{r^2}{v_0 b} d\varphi \\ &= \frac{2Ze^2}{4\pi\epsilon_0 m v_0 b} (1 + \cos \theta) \end{aligned}$$

$$v_0 \sin \theta = \frac{2Ze^2}{4\pi\epsilon_0 m v_0 b} (1 + \cos \theta)$$



$$\cot \frac{\theta}{2} = 4\pi\epsilon_0 \frac{m v_0^2 b}{2Ze^2}$$

库仑散射公式

$$\cot \frac{\theta}{2} = 4\pi\epsilon_0 \frac{mv_0^2 b}{2Ze^2} \quad \Rightarrow \quad b = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{2Z}{mv_0^2} \cot \frac{\theta}{2}$$

$$b = \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{2Z}{\frac{1}{2}mv_0^2} \cot \frac{\theta}{2} \quad E = \frac{1}{2}mv_0^2$$

入射粒子的动能

$$D = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{2Z}{\frac{1}{2}mv_0^2} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{2Z}{E}$$

D : 库仑散射因子

$$\left\{ \begin{array}{l} b = \frac{D}{2} \cot \frac{\theta}{2} \\ \cot \frac{\theta}{2} = \frac{2b}{D} \end{array} \right.$$

b : 又称碰撞参数

库仑散射公式

讨论:

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

$$D = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{2Z}{E}$$

(1) E一定, D一定;

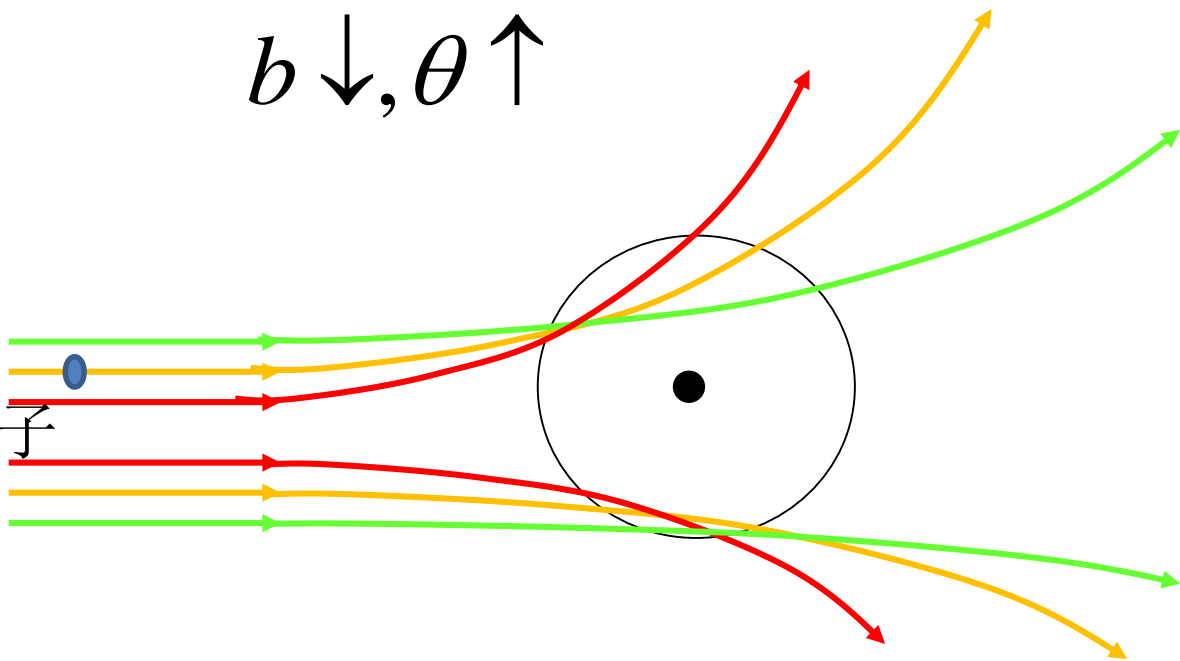
$$b \downarrow, \theta \uparrow$$

(2) 数值计算

$$E = 7.68 \text{ MeV},$$

$$\text{Au}, Z = 79$$

α 粒子



$b(fm)$ $\theta(^{\circ})$

10

112

100

16.9

1000

1.7

实验可以直接对库仑散射公式进行验证吗？

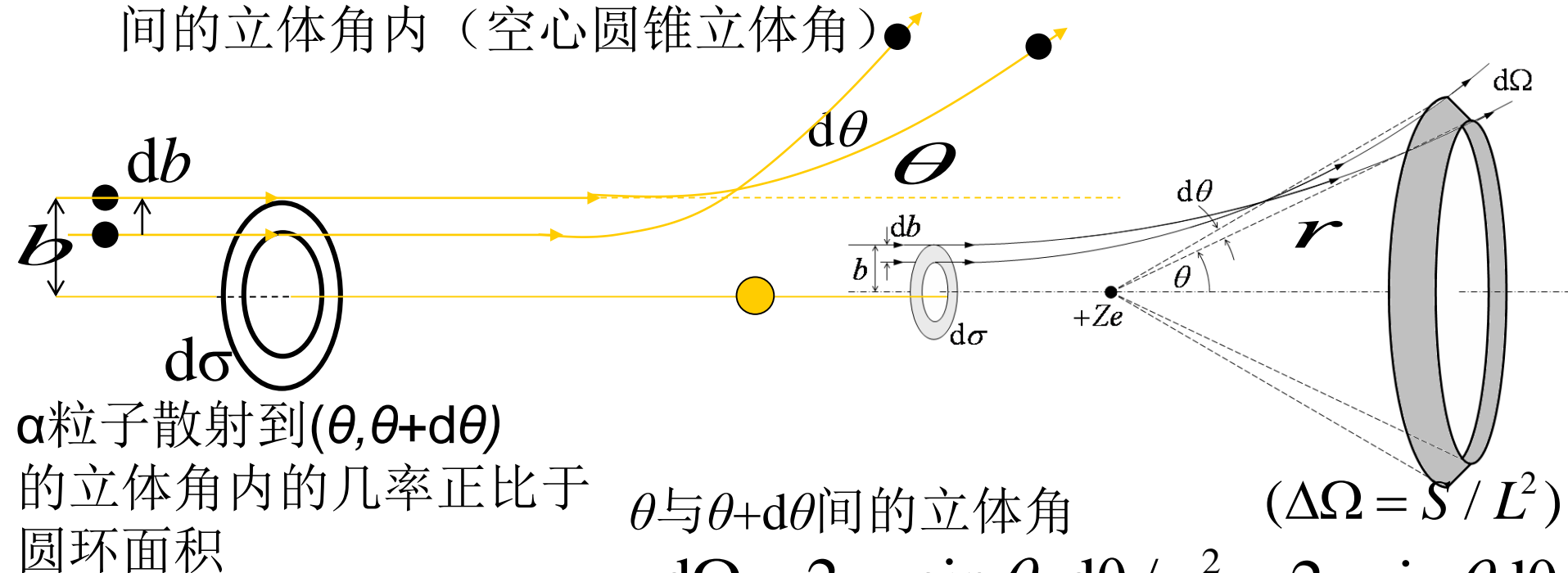
无法测量入射粒子对一个原子的瞄准距离 b

3. 散射截面（ α 粒子入射一个靶原子）

分析：

- (1) 库仑散射公式中的参数 b ，实验无法直接测量，须用统计的方法去掉 b 。
- (2) 实验测量的结果为大量 α 粒子与大量靶原子的散射，故应该用统计规律计算。

- 瞄准距离在 $(b, b+db)$ 区域内入射的 α 粒子，都被散射到 $(\theta, \theta+d\theta)$ 间的立体角内（空心圆锥立体角）



$$d\sigma = 2\pi b | db |$$

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

$$d\sigma = 2\pi b |db| \quad b = \frac{D}{2} \cot \frac{\theta}{2} \quad d\Omega = 4\pi \sin \frac{\theta}{2} \cos \frac{\theta}{2} d\theta$$

$$d\sigma = \frac{1}{16} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \left(\frac{2Z}{E} \right)^2 \frac{d\Omega}{\sin^4 \frac{\theta}{2}}$$

$$= \frac{D^2}{16} \frac{d\Omega}{\sin^4 \frac{\theta}{2}}$$

Rutherford
散射公式

$d\sigma$: 入射 α 粒子被散射到 θ 方向 $d\Omega$ 立体角内的概率。

单位：靶恩 $1b = 10^{-24} cm^2$

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

散射到 θ 方向单位立体角内的概率

原子的微分散射截面

4. 多原子散射

铂金箔，面积为 A ，厚度为 t ，单位体积原子数为 N

箔上总原子数为 $N' = NAt$

箔上总微分截面为 $N'd\sigma = NAt d\sigma$

n 个 α 粒子射到箔上，其中 dn 个入射到 $d\sigma$ 中，
则有

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

(单次散射，
靶很薄，原子互
不遮挡)

被散射到 $d\Omega$ 立体角内的 α 粒子数为

$$dn = nNtd\sigma$$

代入Rutherford散射公式

$$d\sigma = \frac{1}{16} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \left(\frac{2Z}{E} \right)^2 \frac{d\Omega}{\sin^4 \frac{\theta}{2}}$$

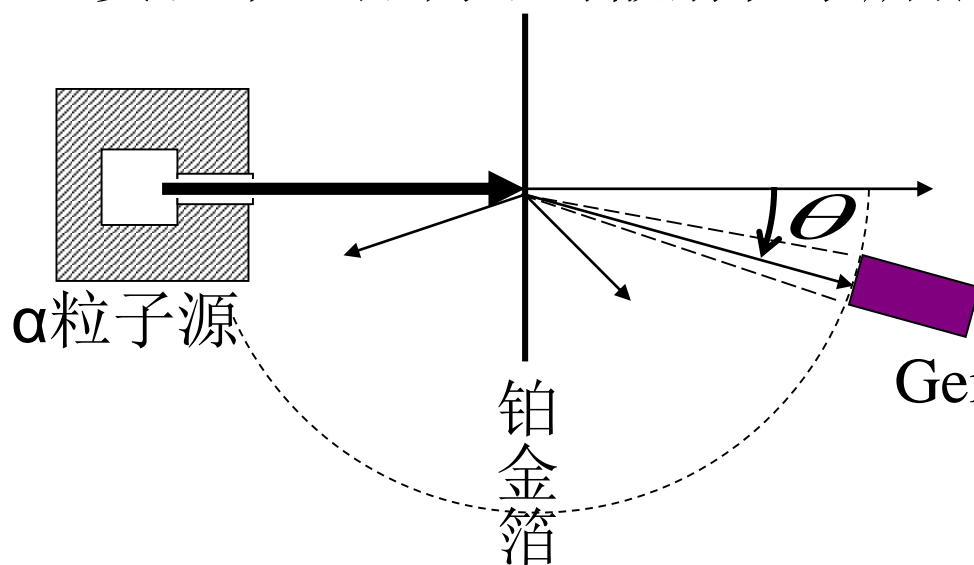
可得到散射的粒子数 dn ，
以及散射几率 dn/n

$$dn = nNtd\sigma \quad d\sigma = \frac{1}{16} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \left(\frac{2Z}{E} \right)^2 \frac{d\Omega}{\sin^4 \frac{\theta}{2}}$$

当散射粒子一定，靶一定

$$\frac{dn}{d\Omega} \sin^4 \frac{\theta}{2} = \frac{Nnt}{16} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \left(\frac{2Z}{E} \right)^2 = \text{Const}$$

实验中，探测器对散射粒子所张的立体角是常数

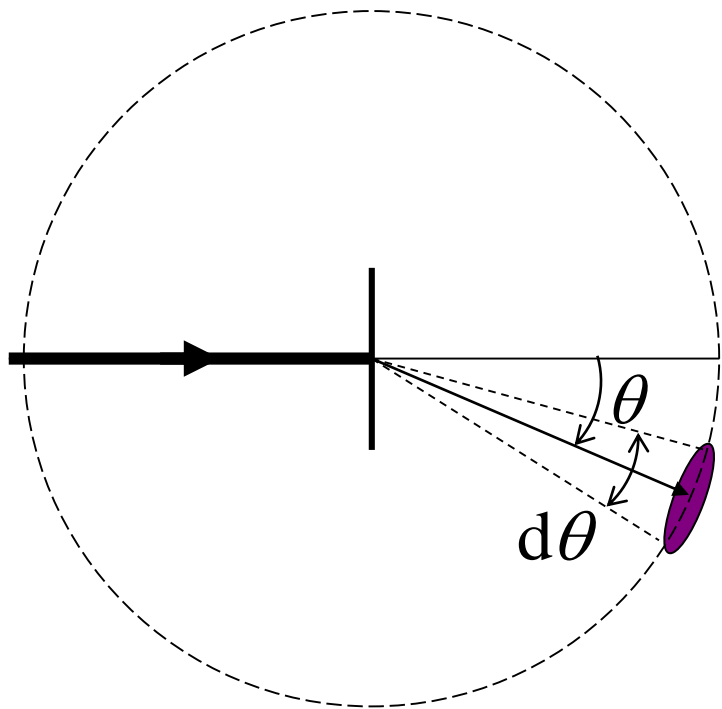


$$dn' \sin^4 \frac{\theta}{2} = \text{Const}$$

$$dn' = \frac{dn}{d\Omega} \Omega_0$$

关于散射粒子数的计算

$$dn = \frac{Nnt}{16} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \left(\frac{2Z}{E} \right)^2 \frac{d\Omega}{\sin^4 \frac{\theta}{2}}$$



$$dn = \frac{\pi n N t}{4} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \left(\frac{2Z}{E} \right)^2 \frac{\cos \frac{\theta}{2}}{\sin^3 \frac{\theta}{2}} d\theta$$

$$d\Omega = \frac{dS}{r^2}$$

r : 探测器窗口到粒子入射点的距离

例题：

将 n 个能量为 E 的 α 粒子打在厚度为 t 的金箔上，金的原子序数 $Z=79$ ，离金箔距离 L 处 θ 方向上有一面积为 S 的计数器，求散射进计数器的 α 粒子的数目。

计数器所张开的立体角： $\Delta\Omega = S / L^2$ $\frac{dn}{n} = N t d\sigma$

$$dn = n N t \frac{1}{16} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \left(\frac{2Z}{E} \right)^2 \frac{1}{\sin^4 \frac{\theta}{2}} \Delta\Omega$$

单位体积靶中所包含的原子数 $N = \frac{\rho}{A / N_A} = \frac{N_A \rho}{A}$

A 为原子量

5. 几点讨论

$$\frac{dn}{d\Omega} = nNt \frac{D^2}{16} \frac{1}{\sin^4 \frac{\theta}{2}}$$

$$D = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{2Z}{E}$$

(1) 四种关系 (n一定)

$$\left(\frac{dn}{d\Omega} \text{ 实验可测} \right) \left\{ \begin{array}{l} \propto 1 / \sin^4 \frac{\theta}{2}, \Rightarrow \theta \uparrow, \frac{dn}{d\Omega} \downarrow. \quad \frac{dn}{d\Omega} \sin^4 \frac{\theta}{2} = \text{cons.} \\ \propto t, \Rightarrow \text{同一 } \theta, \quad t \uparrow, \frac{dn}{d\Omega} \uparrow \\ \propto D^2 (\propto \frac{1}{E^2}), \Rightarrow \text{同一 } \theta, \quad E^2 \uparrow, \frac{dn}{d\Omega} \downarrow. \quad \frac{dn}{d\Omega} v^4 = \text{cons.} \\ \quad \text{E越大, 靶核的散射作用范围越小} \\ \propto D^2 (\propto Z^2), \Rightarrow \text{同一 } \theta, \quad Z^2 \uparrow, \frac{dn}{d\Omega} \uparrow \\ \quad \text{Z越大, 库仑势作用范围越大} \end{array} \right.$$

查德威克(J. Chadwick)的验证工作(1920年)

测定Z，以检验散射理论和公式

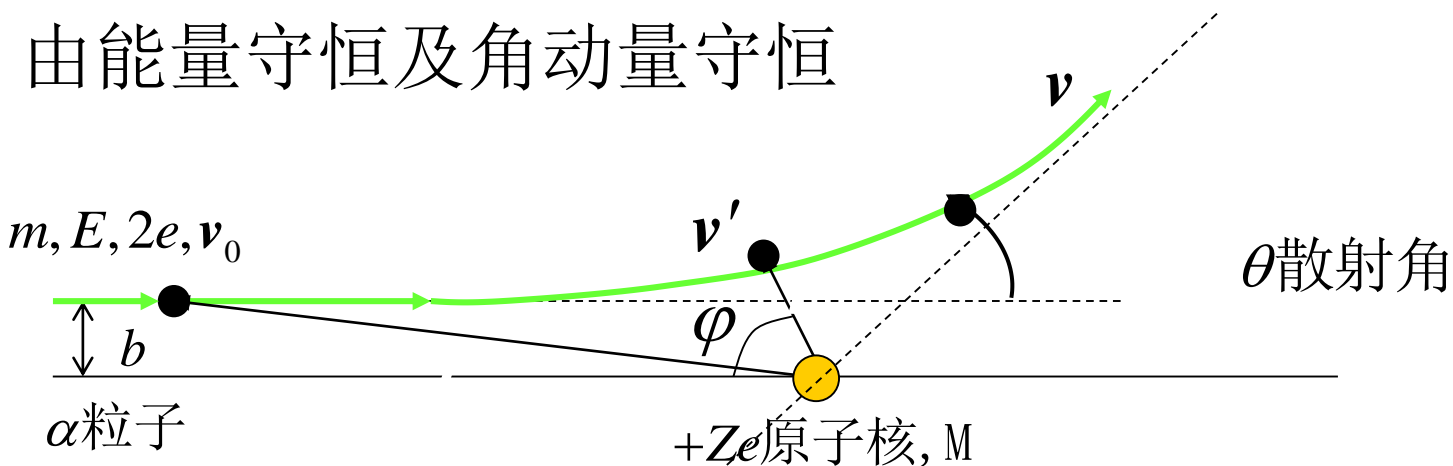
$$\frac{dn}{d\Omega} \sin^4 \frac{\theta}{2} = \frac{Nnt}{16} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \left(\frac{2Z}{E} \right)^2 = \text{const.}$$

- 根据散射公式的测量结果，计算出原子的核电荷数Z
- 将计算结果与已有的结果比对

	铜	银	铂
原子序数	29	47	78
实验测得原子正电荷数	29.3	46.3	77.4

(2) 估算原子核半径

◆ 如果 α 粒子可以到达的与核的最小距离为 r_m
由能量守恒及角动量守恒



$$\begin{cases} \frac{1}{2}mv_0^2 = \frac{1}{2}mv'^2 + \frac{2Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_m} \\ mv_0 b = mv' r_m \end{cases} \quad v' = \frac{r_m}{v_0 b}$$

$$\frac{1}{2}mv_0^2 = \frac{1}{2}mv_0^2 \frac{b^2}{r_m^2} + \frac{2Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_m} \quad b = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{2Z}{mv_0^2} \cot \frac{\theta}{2}$$

$$r_m = \frac{D}{2} \left(1 + \frac{1}{\sin \frac{\theta}{2}}\right) = \frac{2Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{mv_0^2} \left(1 + \frac{1}{\sin \frac{\theta}{2}}\right)$$

$$\theta = \pi \quad \sin \frac{\theta}{2} = 1 \quad r_m \sim D \quad D = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{2Z}{E}$$

对于Au: $Z=79$, $E=5.3 \text{ MeV}$,

$$D = 4.3 \times 10^{-12} \text{ cm}$$

可得 $r_m < 4.3 \times 10^{-14} \text{ m}$

(3) 小角度入射情况

$$\theta \rightarrow 0 \quad \frac{1}{\sin^4 \frac{\theta}{2}} \rightarrow \infty,$$

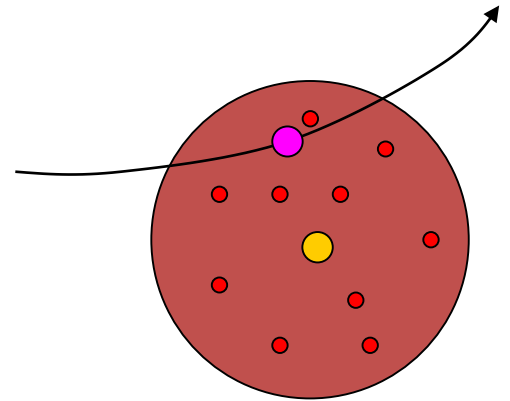
$$\frac{dn}{n d\Omega} = Nt \frac{D^2}{16} \frac{1}{\sin^4 \frac{\theta}{2}} \rightarrow \infty$$

发散!

Why ?

- 原因：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。

◆ Rutherford散射公式中的核电荷数 Z 应当以有效核电荷数代替。



四、Rutherford 模型的意义和不足

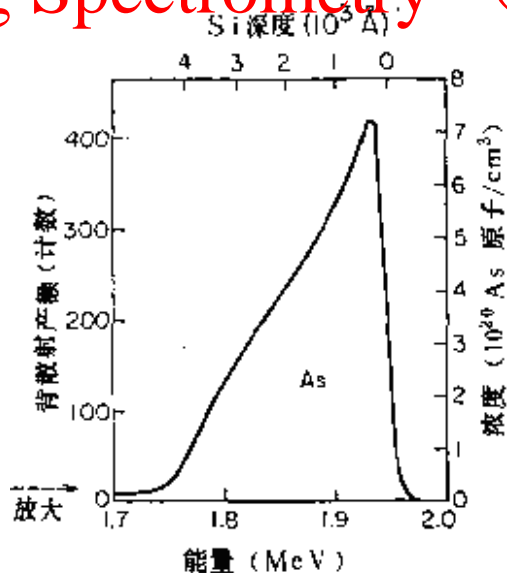
1. 意义

- 成功解释了大角度散射
- 提供了一种分析物质微观结构的方法：粒子散射，高能粒子轰击
- 提供了一种材料分析的手段（测Z）

Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS)

As掺杂的Si样品
的背散射能谱

质量分辨
含量分辨
深度分辨



2. 不足

- 无法描述原子的稳定性

卢瑟福原子模型又称“行星模型”

$$F_{\text{向}} = m_e a$$

$$F_{\text{向}} = \frac{m_e v^2}{r} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r^2} \quad \longrightarrow \quad v = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{m_e v r}$$

$$L = m_e v r$$

$$a = \frac{v^2}{r} = \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 L} \right)^2 \frac{1}{\frac{L}{m_e v}} = m_e \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right)^3 \frac{(Ze^2)^3}{L^4} \neq 0$$

经典电动力学理论：带电粒子作加速运动，要不断向外辐射能量。

又因

$$E = \frac{1}{2} m_e v^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r} = -\frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r}$$

越靠近核，
电子能量越低

$$\therefore \frac{m_e v^2}{r} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r^2} \quad \longrightarrow \quad \frac{1}{2} m_e v^2 = \frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r}$$

电子在极短的时间
内从原子尺度塌缩到
原子核! (10^{-10} s)

- 无法解释氢原子的光谱

光谱是研究原子结构的主要途径之一

➤ 已积累的氢原子光谱的实验结果

◆ 赖曼 (Lyman) 系

1916

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

◆ 巴尔末 (Balmer) 系

1885

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

◆ 帕邢 (Paschen) 系

1908

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

◆ 布喇开 (Brackett) 系

1922

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

◆ 普丰特 (Pfund) 系

1924

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

分立的线状光谱！

➤ 卢瑟福原子模型和经典理论预测原子光谱是连续的

经典理论：原子辐射光的频率=原子中电子运动的频率

$$f = \frac{1}{T} = \frac{v}{2\pi r}$$

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r^2} = \frac{mv^2}{r} \quad \rightarrow \quad v = \sqrt{\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 mr}}$$

$$\therefore f = \frac{e}{2\pi} \sqrt{\frac{Z}{4\pi\epsilon_0 mr^3}}$$

光谱是连续的!