

玻尔原子模型

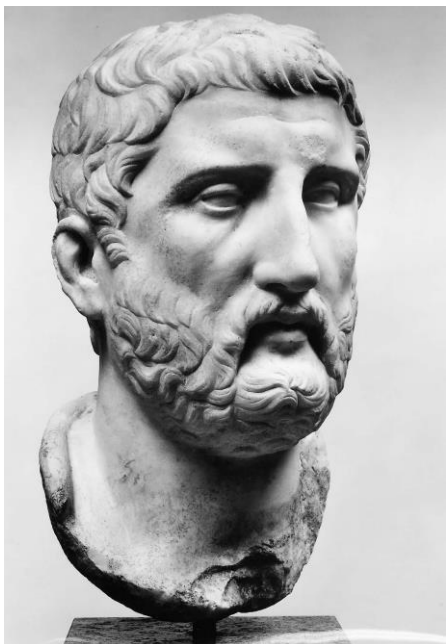
卢瑟福模型

原子光谱

氢原子的玻尔模型

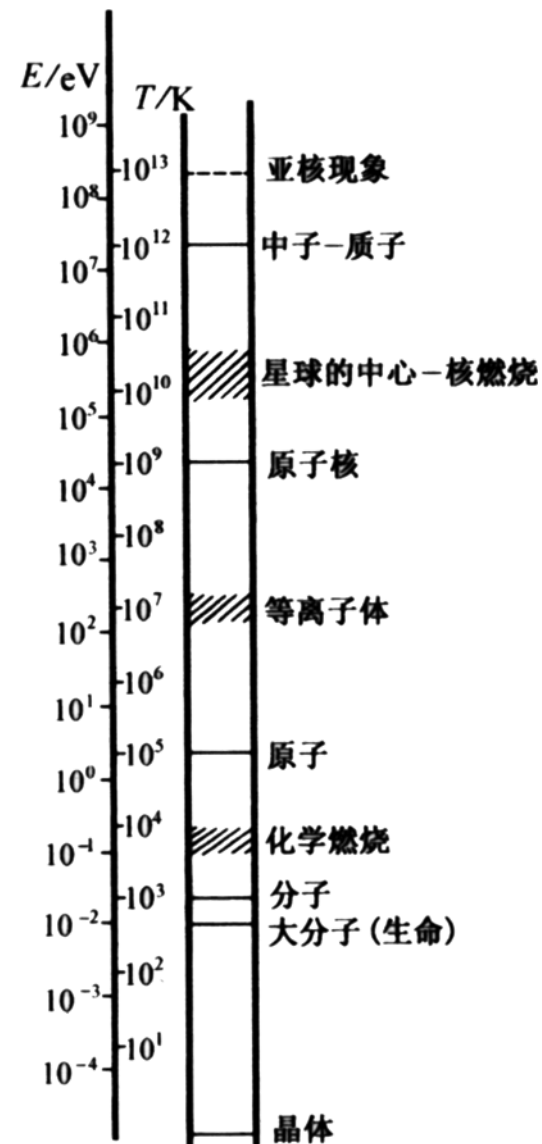
弗兰克-赫兹实验

原子论的确立

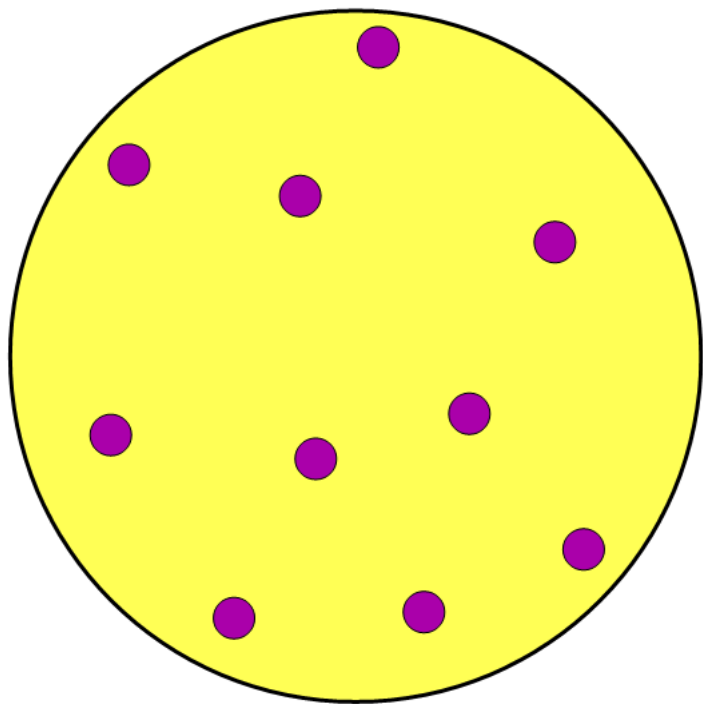


“atom”来自公元前4世纪古希腊物理学家Democritus

- ◆ 1806年，法国J. L. Proust，化合物分子的定组成定律
- ◆ 1807年，英国J. Dalton发现倍比定律，并提出原子论
- ◆ 1808年，法国J. L. Gay-Lussac，元素气体在相等体积下的重量应该正比于原子量
- ◆ 1811年，意大利A. Avogadro，阿伏加德罗定律
- ◆ 1826年，英国R. Brown布朗运动
- ◆ 1833年，英国M. Faraday电解定律
- ◆ 1869年，俄国门捷列夫元素周期表

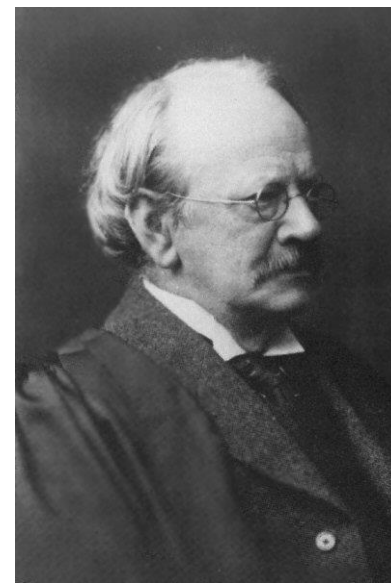


原子结构的汤姆逊模型



- ◆ 1894年，J. Stoney命名阴极射线的粒子为电子electron
- ◆ 1897年，英国J. Thomson测量电子荷质比
- ◆ 1899年，J. Thomson利用T. Wilson发明的云室测量电子电荷
- ◆ 电中性的原子中有电子，必有正电荷物质
- ◆ 汤姆逊提出原子模型：

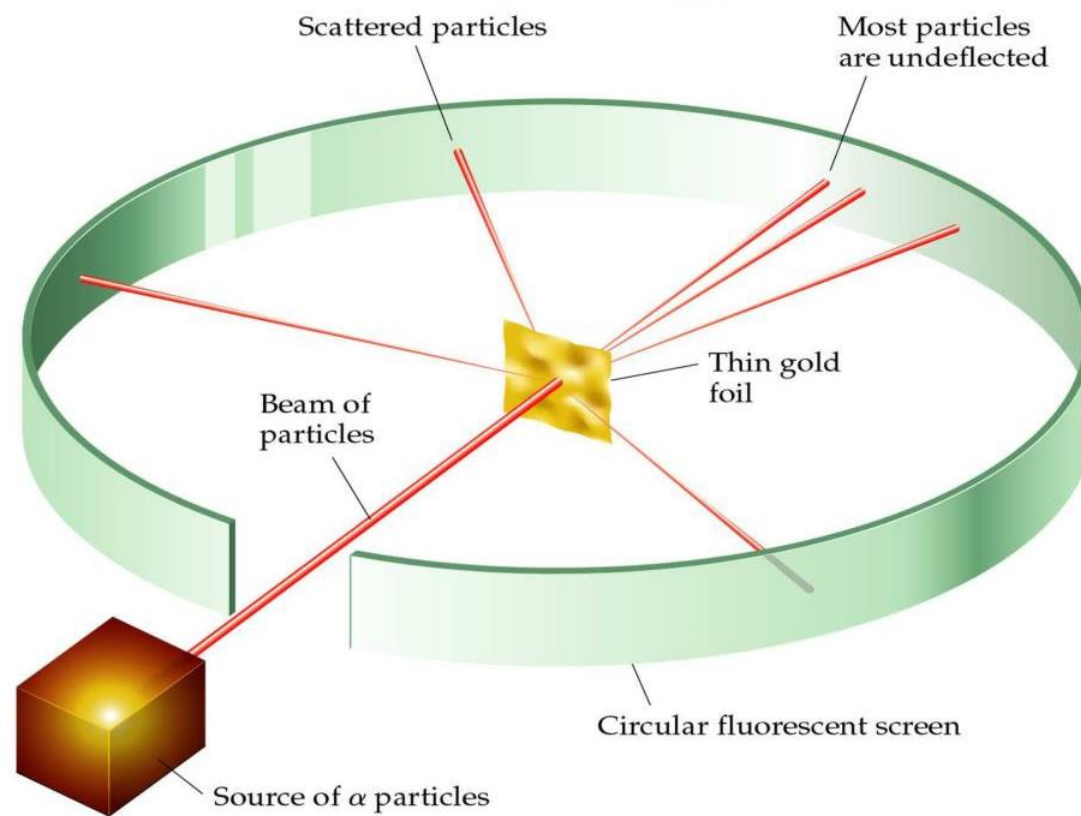
正电荷均匀分布在一个半径 $\sim 10^{-10}$ 米的球内，电子镶嵌其中



Sir Joseph John Thomson

卢瑟福散射

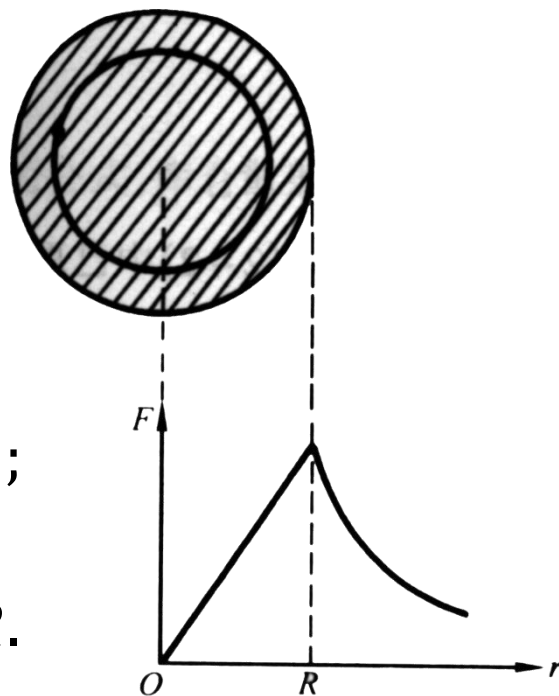
- ◆ 1896年H. Becquerel发现 α 射线
- ◆ E. Rutherford确认 α 粒子是 He^{2+}
- ◆ E. Rutherford发明用荧光屏的发光次数来计数 α 粒子
- ◆ 用 α 粒子打靶，绝大多数 α 粒子经散射后，只有很小的偏角，偏转角 $<2^\circ$
- ◆ 有 $1/8000$ 的 α 粒子散射角 $>90^\circ$ 度



Thomson原子模型与实验不符

电子的质量很小，可忽略对 α 粒子散射的影响

$$F = \begin{cases} \frac{2e \cdot Ze \cdot r}{4\pi\epsilon_0 R^3}, & \text{if } r \leq R; \\ \frac{2e \cdot Ze}{4\pi\epsilon_0 r^2}, & \text{if } r > R. \end{cases}$$



卢瑟福估算：

用5MeV的 α 粒子入射到厚 $1\mu\text{m}$ 的铝箔，

$\theta > 6^\circ$ 的几率 $< 2 \times 10^{-8}$ ，
 $\theta > 90^\circ$ 的几率 $< 10^{-2000}$

300亿年 $= 10^{18}$ 秒，

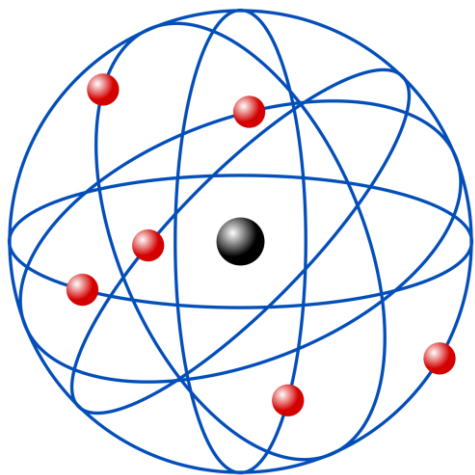
即使每秒1mol次轰击，也不可能观察到大角度散射

计算步骤略，可参考杨福家的《原子物理学》

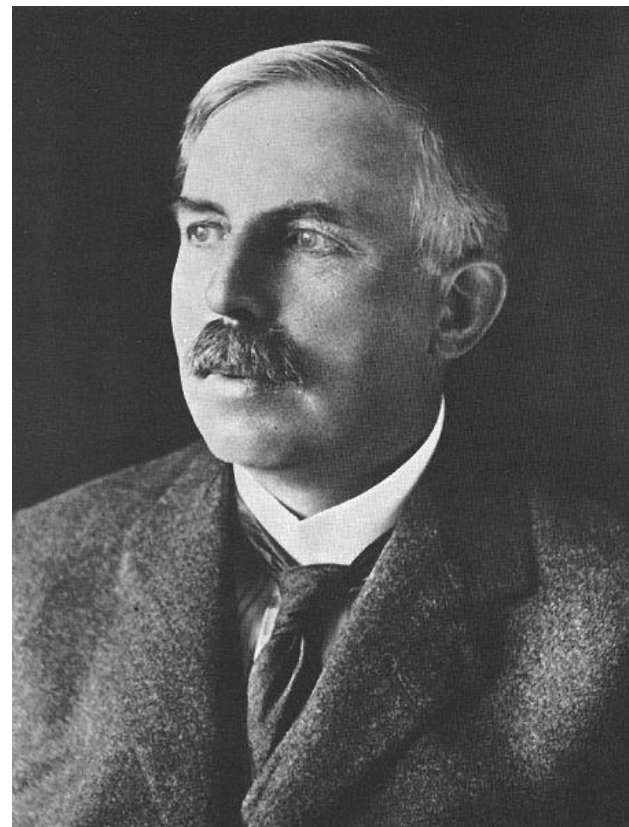
Rutherford核式模型

1911年卢瑟福模型（原子行星模型）：

原子中的正电荷集中在原子中心很小的区域（原子核），电子分布在区域之外



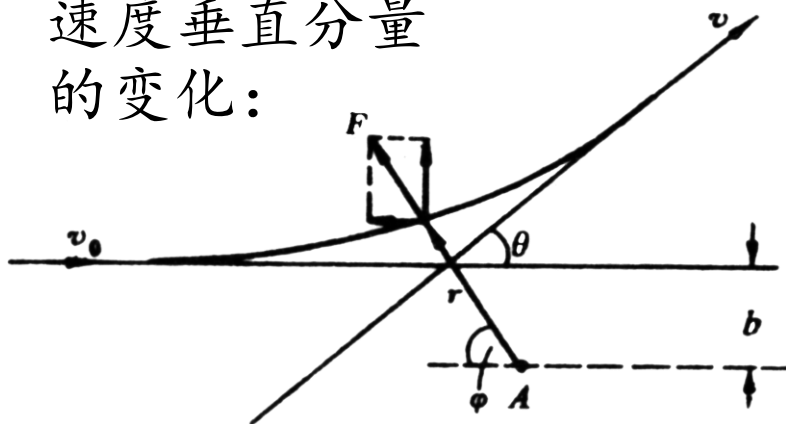
当距离很小时，核式模型中的库仑排斥力很大，使得粒子有可能发生大角度散射。



Sir Ernest Rutherford
1908年 诺贝尔化学奖

行星模型的散射公式*

速度垂直分量
的变化:



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

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

角动量守恒

$$mv_0 b = mr^2 \frac{d\varphi}{dt}$$

$$\Rightarrow dt = \frac{r^2}{v_0 b} d\varphi$$

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

$$D \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{4Ze^2}{mv_0^2}$$

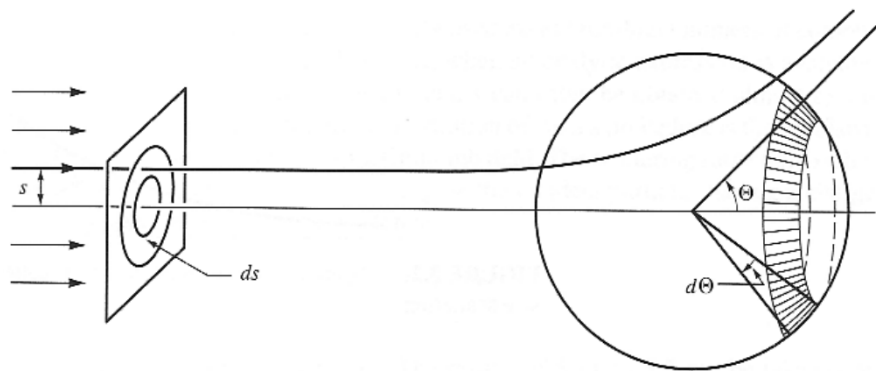
$$v_0 \sin \theta - 0$$

$$= \frac{2Ze^2}{4\pi\epsilon_0 m v_0 b} \int_0^{\pi-\theta} \sin \varphi d\varphi$$

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

$$dv_{\perp} = \frac{2Ze^2}{4\pi\epsilon_0 m v_0 b} \sin \varphi d\varphi$$

碰撞截面*



- 微观粒子的运动轨迹不可见
- 实验中能做到的是使用大量速度（几乎）相同的粒子构成的束流去碰撞靶标
- 能够测量被散射粒子的方向

- ◆ 在距离靶标无穷远处取一平面，该平面以入射束流方向为法向
- ◆ 粒子的初始状态，可用入射粒子轨道与平面的交点表示
- ◆ 对此平面取极坐标系 (b, ϕ) ，测度（面积）为
$$d\sigma = b \cdot db \cdot d\phi$$
- ◆ 取一半径无穷大的球面
- ◆ 粒子被散射后的末态，用出射粒子轨道与此球面的交点表示
- ◆ 对此球面取球坐标 (Θ, Φ) ，立体角是
$$d\Omega = \sin \Theta \cdot d\Theta \cdot d\Phi$$
- ◆ 微分截面定义为：初态测度与末态测度之比 $d\sigma/d\Omega$
- ◆ 中心力场散射满足 $\Phi = \phi$
- ◆ 中心力场散射的微分截面是

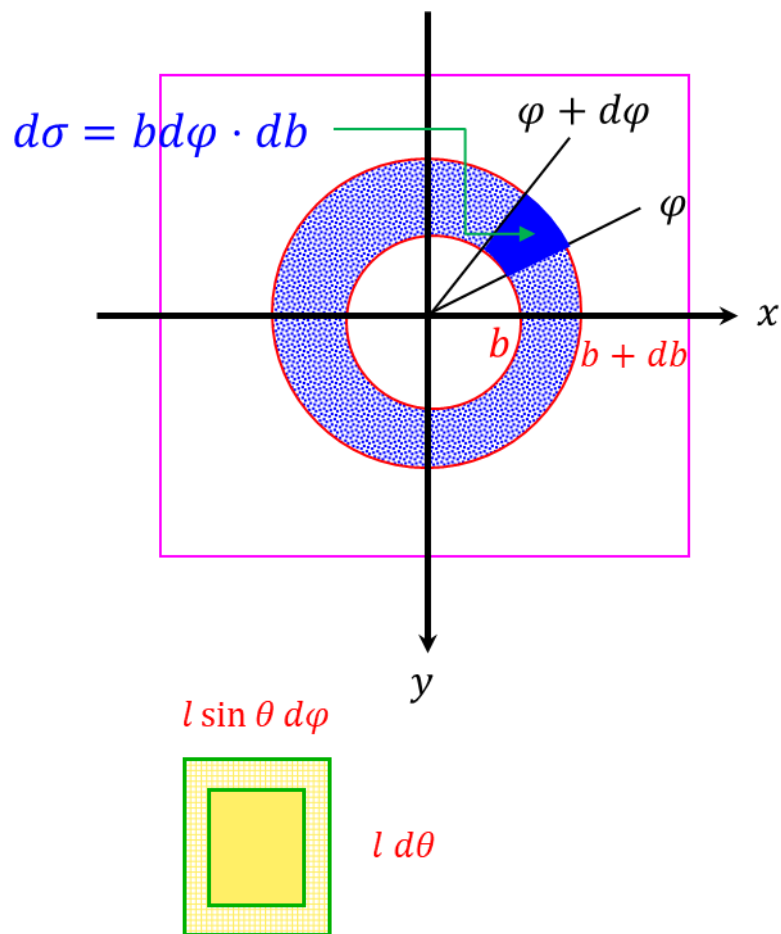
$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{b}{\sin \Theta} \frac{db}{d\Theta}$$

微分截面的实验值*

- ◆ 实验中**束流强度**（单位时间内在单位面积通过粒子数）为 j
- ◆ 单位时间内通过 $d\sigma$ 的粒子数为 $j d\sigma$
- ◆ 这些粒子被散射后，被布置在 (Θ, Φ) 方向、立体角范围 $\Delta\Omega$ 的探测器捕获
- ◆ 单位时间内捕获的粒子数目 n 为

$$n = j \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{exp}} \Delta\Omega$$
$$\Rightarrow \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{exp}} = \frac{n}{j \Delta\Omega}$$

- ◆ 微分截面实验值与理论值对比，可检验理论模型是否正确



探测器张开的立体角

$$dS = l^2 d \cos \theta d\varphi \propto d\Omega$$

卢瑟福散射公式的特点*

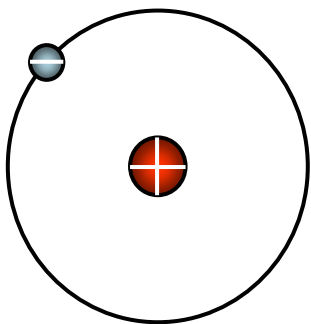
$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{D^2}{16 \sin^4 \frac{\theta}{2}}$$

$$D \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{4Ze^2}{mv_0^2}$$

- ① 微分截面与 $\sin^4 \frac{\theta}{2}$ 成反比
- ② 散射粒子数与靶厚成正比
- ③ 散射粒子数与入射粒子的能量平方成反比
- ④ 与原子序数平方成正比

1913年盖格和马斯顿和1920年查德威克实验，
验证了卢瑟福散射截面公式

原子行星模型的困难



- ① 原子的中心是原子核，几乎占有原子的全部质量，集中了原子中全部的正电荷。
- ② 电子绕原子核旋转。
- ③ 原子核的体积比原子的体积小得多。

◆ 无法解释原子具有特定的大小

电子绕原子核圆周运动的半径可取任何值。

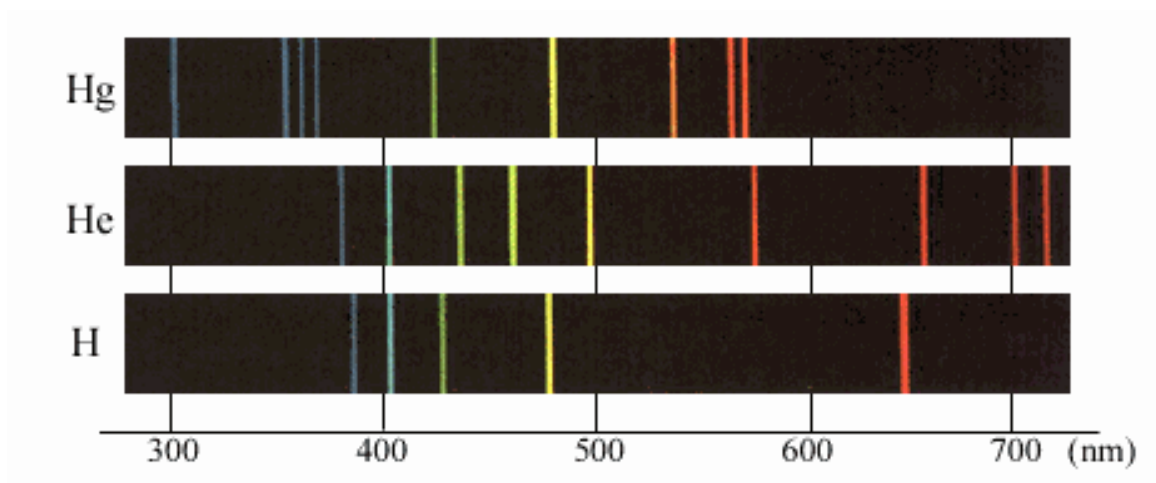
◆ 无法解释原子的稳定性

作圆周运动的电子具有加速度，会发出电磁辐射而损失能量，半径越来越小，最终落入原子核中。

◆ 无法解释实验所得的线光谱

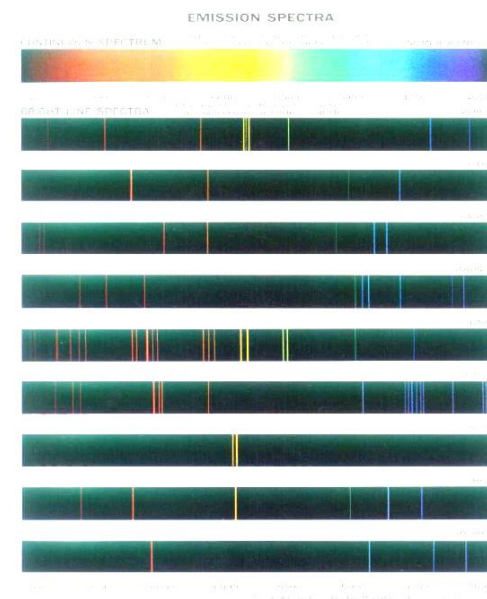
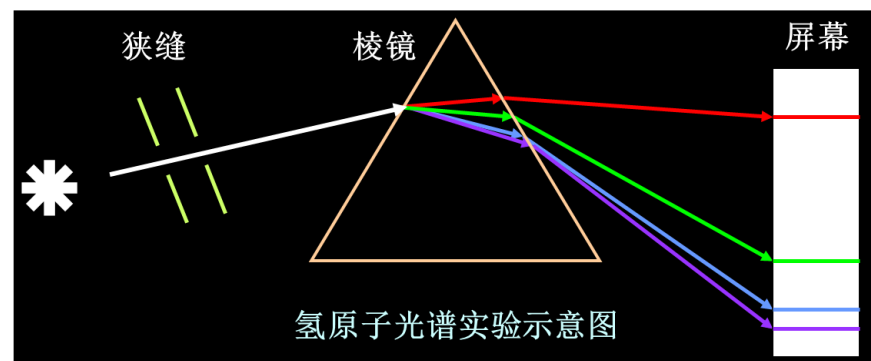
按电磁学理论，电子绕电荷为的原子核作圆周运动时，电子的轨道半径、速度和辐射频率连续变化，因此原子发射的应该是连续光谱。

原子光谱



原子发光是原子的重要现象，光谱学的数据对研究物质结构具有重要的意义。

1853年，瑞典物理学家埃格斯特朗（A. J. Angstrom）测出了氢原子在可见光和近紫外波段的光谱



Balmer公式



J. J. Balmer

1885年，瑞士人巴尔末总结已看到的14条光谱为一个经验公式：

$$\lambda = 3645.6 \frac{n^2}{n^2 - 2^2}, \quad n = 3, 4, 5 \dots$$

$n \rightarrow \infty$: 线系限

J. R. Rydberg 改写为: 波数

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad R_H = 1.0967758 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$$

与实验符合得极好，不可能是巧合

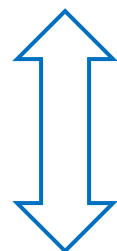
谱项



J. R. Rydberg

1889年，里得堡提出：

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$



n_f 取定值, n_i 取 $n_f + 1, n_f + 2, \dots$

$$\tilde{\nu} = T_m - T_n$$

其中 $T_n = \frac{R}{n^2}$

Bohr假设

受Planck量子论、Einstein光子概念以及Balmer公式的启发，提出微观过程中经典物理学不再适用，应该引入量子化(1913年):

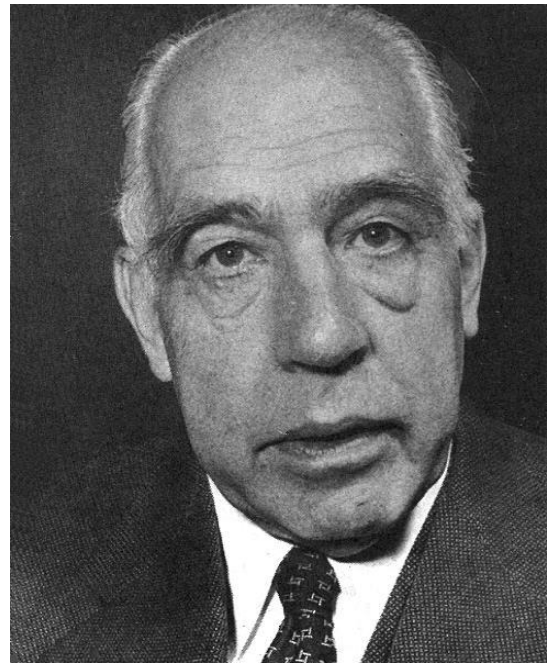
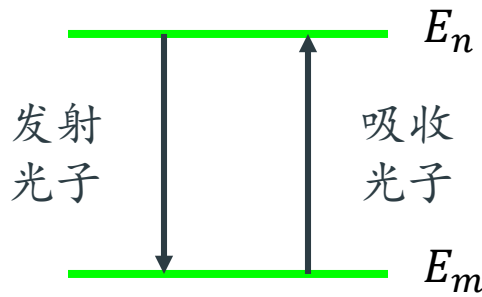
- ◆ 定态：原子存在一系列具有确定能量的稳定状态

- ◆ 频率规则：原子从一个定态跃迁到另一个定态时，原子吸收或发射光子，

$$h\nu = |E_f - E_i|$$

- ◆ 角动量子化：原子中电子的轨道角动量只能是Planck常数的整数倍

$$mvr = n\hbar, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$



Niels Bohr

Bohr的氢原子模型

◆ Bohr假设+原子行星模型

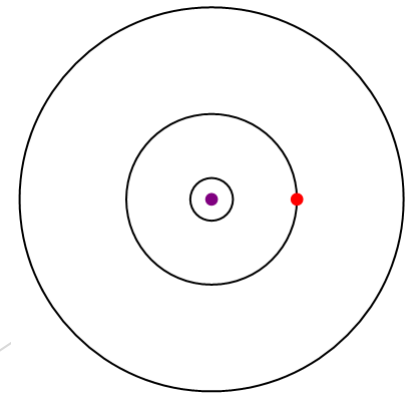
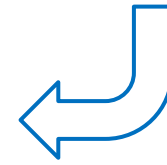
$$\begin{aligned} mvr &= n\hbar \\ \frac{mv^2}{r} &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r^2} \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} r &= \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2 n^2}{m_e e^2} \frac{Z}{Z} \\ v &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar n} \frac{Z}{Z} \end{aligned}$$

氢原子 $Z=1$,

$$\begin{aligned} a_0 &\stackrel{\text{def}}{=} \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2}, & r_n &= n^2 a_0 \\ \alpha &\stackrel{\text{def}}{=} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} \approx \frac{1}{137}, & v_n &= \frac{\alpha c}{n} \end{aligned}$$



氢原子能级

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



代入 r_n 、 v_n

$$\begin{aligned} E_n &= -\frac{m_e Z^2 e^4}{8\epsilon_0^2 h^2 n^2} \\ &= -\frac{1}{2n^2} m_e Z^2 \alpha^2 c^2, \\ n &= 1, 2, 3, \dots \end{aligned}$$

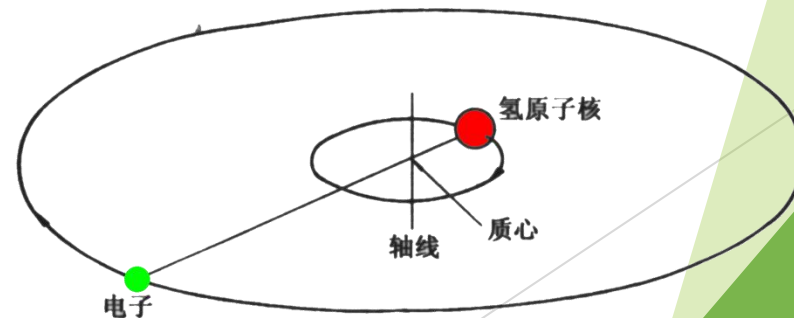
$n = 1$, 基态 ground state

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

$n \geq 2$, 激发态 excited state

原子核质量的影响

- ◆ 前面的推导中都假设原子核不动，而实际上原子核的质量并不是无穷大，固定不动的是原子的质心。
- ◆ 两体运动可以分解为整体运动（质心运动）和相对运动，计算能级和原子半径时需要考虑的是相对运动。
- ◆ 为此前面的公式需作修正。



质心系中的运动

◆ 两个质点的质量 m_1, m_2

◆ 位移 \vec{r}_1, \vec{r}_2

◆ 速度 \vec{v}_1, \vec{v}_2

◆ 总质量 $M \stackrel{\text{def}}{=} m_1 + m_2$

◆ 质心位移

$$\vec{R} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{m_1 \vec{r}_1 + m_2 \vec{r}_2}{m_1 + m_2}$$

◆ 质心速度

$$\vec{V} = \frac{d\vec{R}}{dt} = \frac{\vec{p}_1 + \vec{p}_2}{M}$$

$$\text{质心静止: } E = V(\vec{r}) + \frac{1}{2} \mu \vec{v}^2$$

$$\text{原子核静止: } E = V(\vec{r}) + \frac{1}{2} m_e \vec{v}^2$$

◆ 相对运动:


$$\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2,$$
$$\vec{v} = \frac{d\vec{r}}{dt} = \vec{v}_1 - \vec{v}_2$$

◆ 折合质量:

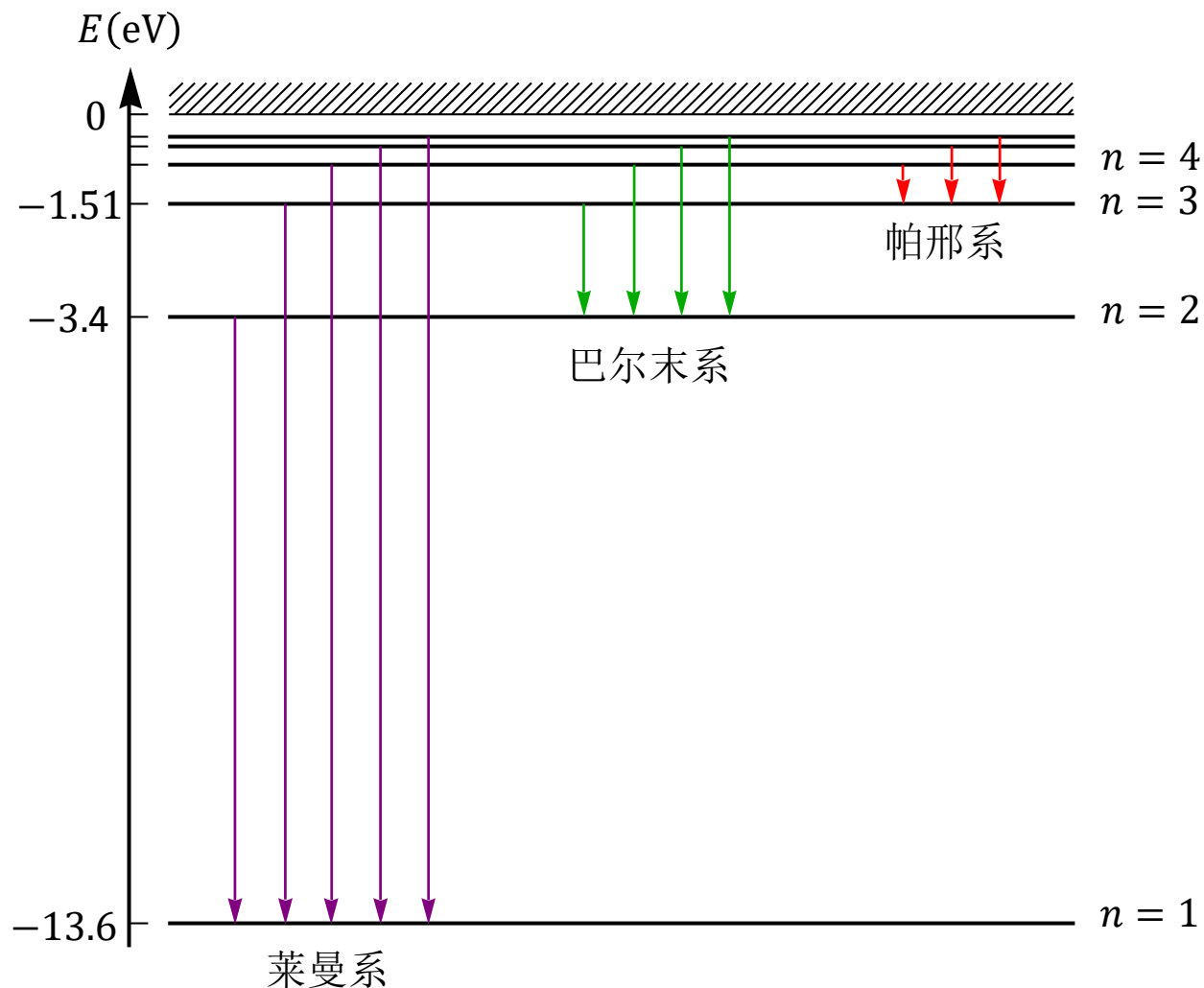
$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

◆ Koenig定理:

$$\frac{1}{2} m_1 \vec{v}_1^2 + \frac{1}{2} m_2 \vec{v}_2^2 = \frac{1}{2} M \vec{V}^2 + \frac{1}{2} \mu \vec{v}^2$$

}  以 μ 替换 m_e

氢原子光谱



$$h\nu = E_n - E_m$$



$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{h\nu}{hc} = R_{\infty} \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

$$R_{\infty} = \frac{m_e \alpha^2 c}{2h} = 1.0973731534(13) \times 10^7 \text{ m}^{-1}$$



$$E_n = -\frac{1}{2n^2} \mu Z^2 \alpha^2 c^2$$

$$\mu = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p}$$

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad R_H = \frac{\mu \alpha^2 c}{2h}$$

与实验值完全符合

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

类氢离子

◆ 玻尔理论可以用来说明类氢离子的光谱

He^+ , Li^{++} 等核外同样是一个电子,
可套用前面的公式,
只不过Rydberg常数需代入相应的原子核质量来计算。

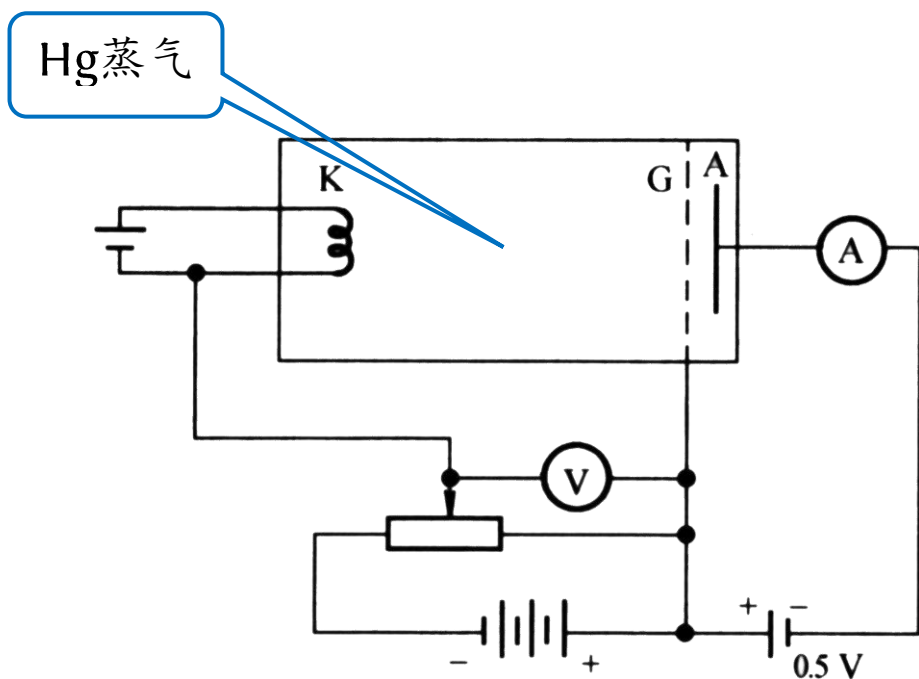
Pickering系是E. C. Pickering于1897年在星体光谱中发现的; 后来证实是 He^+ 的谱线。

$$\text{Rydberg: } \tilde{\nu} = R_{\text{He}} \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

玻尔原子理论解释了Pickering系并预言了其它谱系;
计算的 R_{He} 和实验几乎完全符合。

原子能级量子化的直接验证

◆ 1914年, J. Franck & G. Hertz

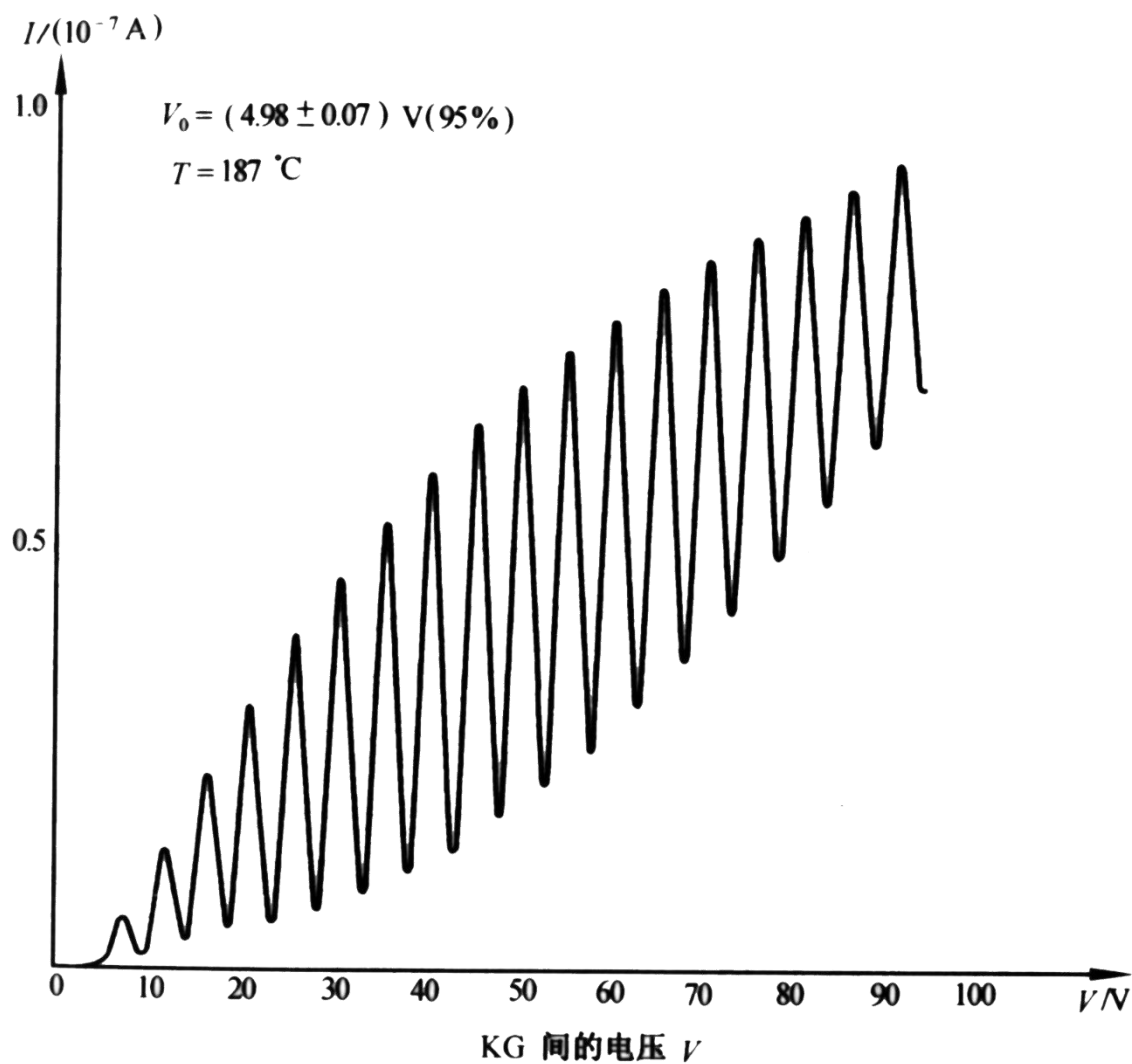


James Franck



Gustav Hertz

1925年诺贝尔奖



汞的第一激发电势的测量

电子的能量少于4.9eV时，
Hg原子不会吸收其能量，
发生的是弹性碰撞

例：气体放电管的辐射

- ◆ 在气体放电管中，一束能量为10eV的电子和单原子气体发生碰撞，发出的辐射波长有：140.2nm, 253.6nm和313.2nm。其中253.6nm的光谱较其它两个成分强。给出能级图，以及到达阳极的电子的能量。

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1242}{\lambda} \text{ nm} \cdot \text{eV}$$
$$= 8.84\text{eV}, 4.89\text{eV}, 3.95\text{eV}$$

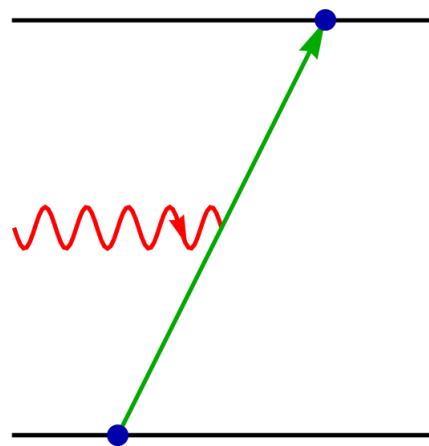


到达阳极的电子能量：

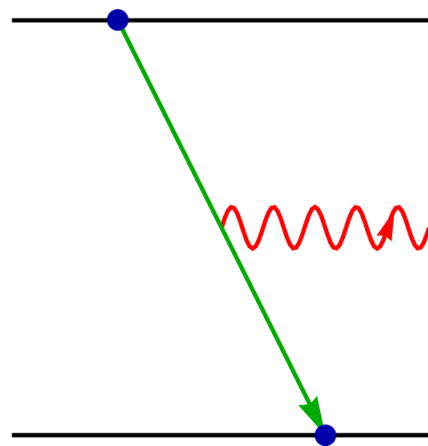
- 1) 未碰撞，10eV；
- 2) 碰撞后原子处于第一激发态， $10 - 4.89 = 5.11\text{eV}$ ；
- 3) 碰撞后原子处于第二激发态， $10 - 8.84 = 1.16\text{eV}$ ；
- 4) 两次碰撞， $10 - 2 \times 4.89 = 0.22\text{eV}$ 。

原子的三种辐射过程

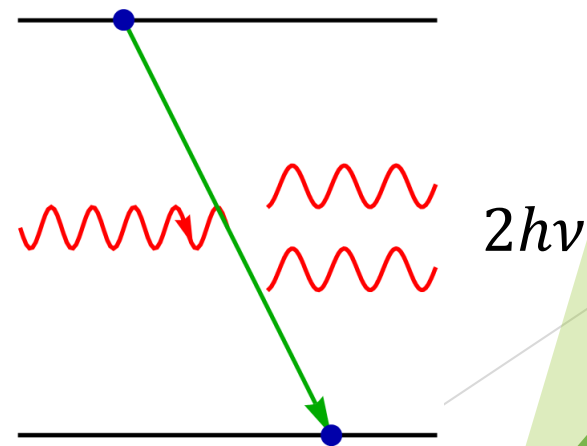
- ◆ 吸收
- ◆ 自发辐射
- ◆ 受激辐射: 具有很好的方向和单色性



吸收



自发辐射



受激辐射

玻尔理论的重要意义和无法克服的困难

- ◆ 揭示了微观体系的量子化特征(规律), 是原子物理发展史上一个重要的里程碑, 对量子力学的建立起了巨大推进作用。
- ◆ 提出“定态”, “能级”, “量子跃迁”等概念, 在量子力学中仍很重要, 具有极其深远的影响。
- ◆ 不能解释多电子原子光谱、强度、宽度和偏振性等。
- ◆ 不能说明原子是如何结合成分子、构成液、固体的。
- ◆ 以经典理论为基础, 又生硬地加上与经典理论不相容的量子化假设, 逻辑不一致——是个半经典半量子理论。