

第一章 原子模型初探

1.1 原子论及原子的一般特性

1.2 电子的发现和汤姆逊的原子模型

1.3 α 粒子散射实验和卢瑟福原子模型

1.4 玻尔原子模型

1.5 类氢原子体系

1.6 弗兰克-赫兹实验

1.1 原子论及原子的一般特性

1.1.1 原子论的发展历史

一、中国古代的原子论

原子论：

- ✓ 《尚书》（前1046–前771年）：“五行说”
- ✓ 老子（约前571–471）《道德经》：“道生一，一生二，二生三，三生万物”
- ✓ 墨子（约前468–376）：“端，体之无序而最前者也”；“端，无间也”；“非半弗著斤（kan）则不动，说在端”
- ✓ 子思（前483–402）：“语小，天下莫能破焉”
- ✓ 惠施（前390–317）：“至小无内，谓之小一”

无限可分：

- ✓ 公孙龙（前320–250）：“一尺之捶，日取其半，万世不竭”。

二、古希腊的原子论

原子论：

- ✓ 德谟克利特（约前**460–371**）：一切物质都是由分立的原子组成，原子这种微粒是不可再分的

无限可分：

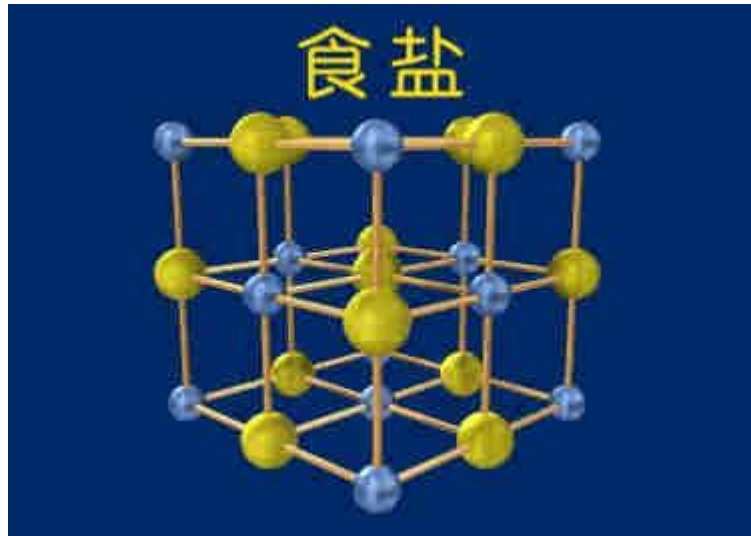
- ✓ 亚里士多德（约前**384–322**）：物质是连续的，是可以无限分割的。

三、近代

- ✓ **1806**年，法国普鲁斯脱“定组成定律（定比定律）”：一种化合物，不论它是如何制备的，其组成的元素间都有一定的质量比；
- ✓ **1807**年，英国道尔顿“倍比定律”：在化学反应中，每种化合物都有一定不变的组成，各化合物中元素的量都成一定的整数比；
- ✓ **1808**年，道尔顿“原子论”：物质是由少数几种原子组成，同种元素的原子都具有相同的质量和性质，不同元素原子的性质和质量各不相同，且原子在一切化学变化中不可再分；
- ✓ **1808**年，盖·吕萨克“简比定律”；
- ✓ **1811**年，阿伏伽德罗定律；
- ✓ **1826**年的布朗运动实验；
- ✓ **1833**年法拉第提出的电解定律；
- ✓ **1869**年门捷列夫的元素周期表...

19世纪末，原子论被普遍接受！

1.1.2 原子的经典性质



$$r = \frac{1}{2} \left(\frac{A}{\rho N_A} \right)^{1/3}$$

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

Fe、Au、Ag、Cu的半径分别为1.56、1.74、1.65、1.45Å。

原子量u: $1u = 1.66053873 (13) \times 10^{-27} \text{kg}$ 。

原子的质量分布范围在1~300 u。

1.2 电子的发现和汤姆逊原子模型

一、电子发现的历史背景

- ✓ 19世纪末“原子论”被广泛接受
- ✓ 19世纪中叶麦克斯韦方程组的建立
- ✓ 气体放电现象的研究
- ✓ 1879克鲁克斯管的出现

二、阴极射线荷质比的测量

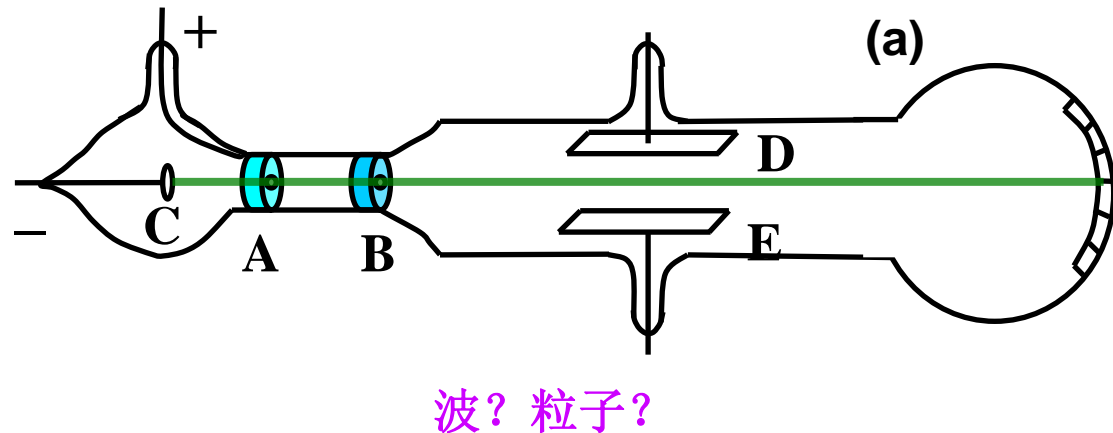
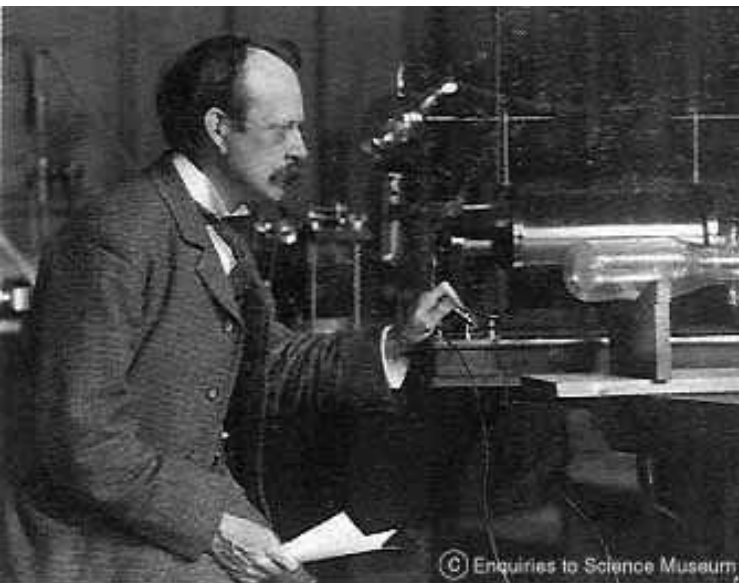


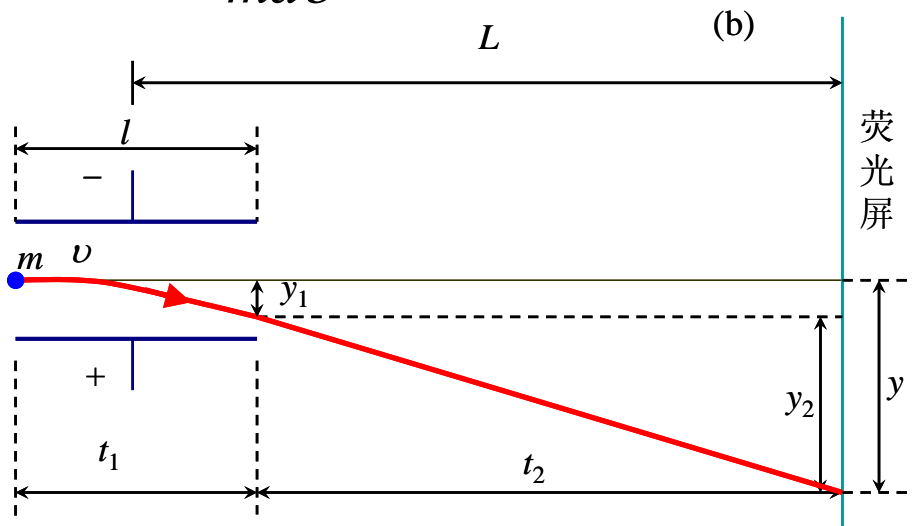
图1.2.1 汤姆逊 (J. J. Thomson, 1856-1940), 英国

$$y = y_1 + y_2$$

$$= \frac{1}{2} at_1^2 + at_1 t_2$$

$$= \frac{1}{2} \frac{qV}{md} \left(\frac{l}{v} \right)^2 + \frac{qV}{md} \frac{l}{v} \frac{L-l}{2v}$$

$$= \frac{qVlL}{mdv^2}$$

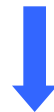


$$\frac{q}{m} = \frac{dv^2 y}{VlL}$$

$$v = \frac{V}{dB}$$



$$\frac{q}{m} = \frac{y V}{dlLB^2}$$



$$7.6 \times 10^{10} \text{C/kg}$$

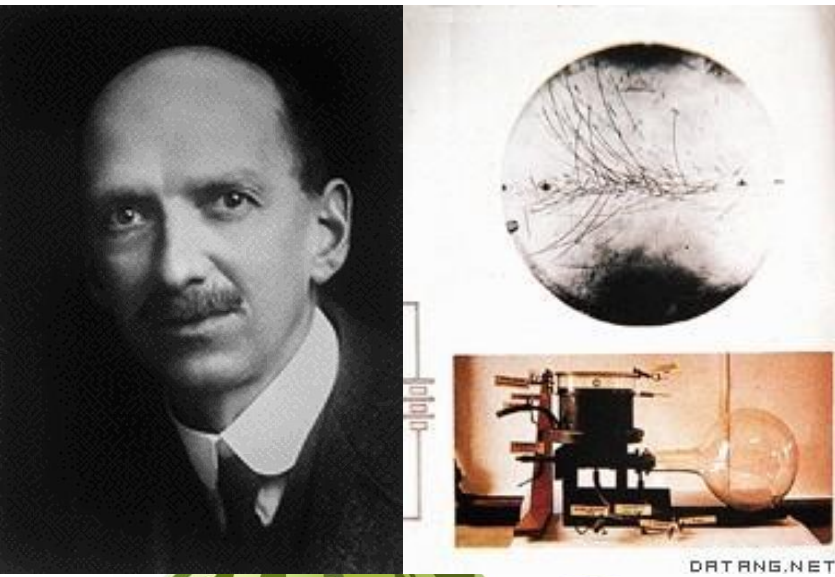
$$1.758820174 \times 10^{11} \text{C/kg}$$

- ✓ 阴极射线的电荷量是氢离子的**1000**倍;
- ✓ 阴极射线的质量是氢离子的千分之一

原子是可分的!

电子是否存在于所有原子中呢？

- ✓ 把阴极射线管充上不同的微量气体，例如二氧化碳、空气、氢气等，发现：
阴极射线的荷质比与所充气体无关。
- ✓ 改变阴极的材料，分别改用铝、铁、铜等做阴极，发现：
阴极射线的荷质比与阴极材料无关。



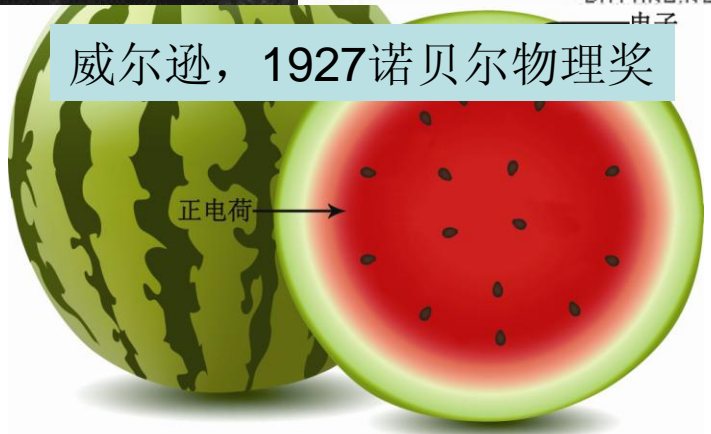
极射线这种粒子！ → 电子

质量的1000倍。

测量出阴极射线所带的电荷与氢离子所带的电荷

唯一的一个可能的漏洞！完美的实验！

威尔逊，1927诺贝尔物理奖



问题：

电子和正电荷部分如何构成原子？



汤姆逊原子模型

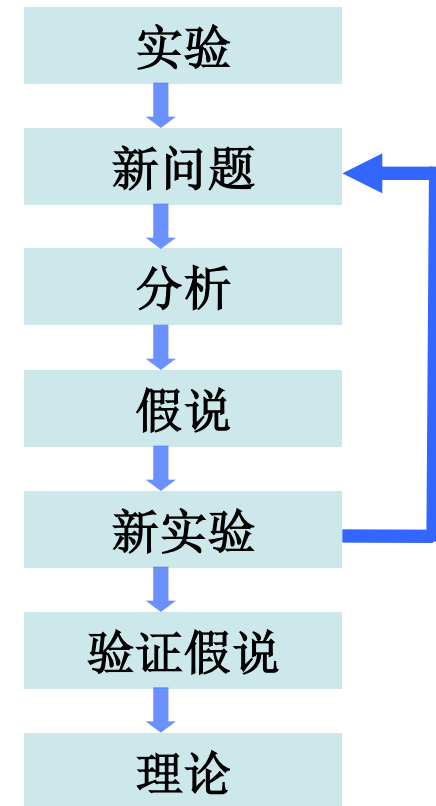
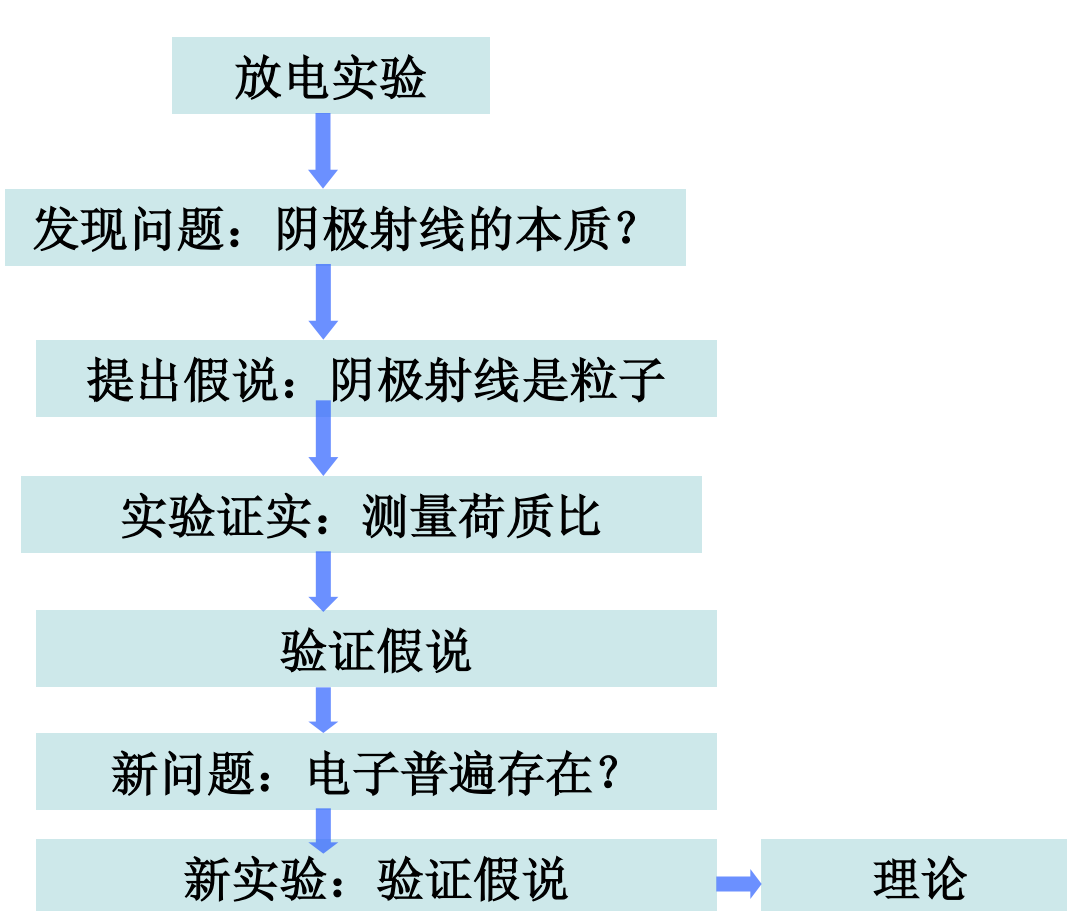
电中性、原子大小、稳定性、部分光谱

图1.2.3 汤姆逊的原子模型

成功原因：

- ✓ 承认阴极射线是粒子
- ✓ 历史条件具备：真空技术的发展
- ✓ 敢于突破旧观念的束缚
- ✓ 不断进取（改变气体、阴极材料、测出电子电荷）

电子发现的过程：





问题:

实验显示, 每一个原子都有非常多的光谱线, 而不是有限的几条!

汤姆逊原子模型在当时获得了广泛的认可

The Nobel Prize in Physics 1906

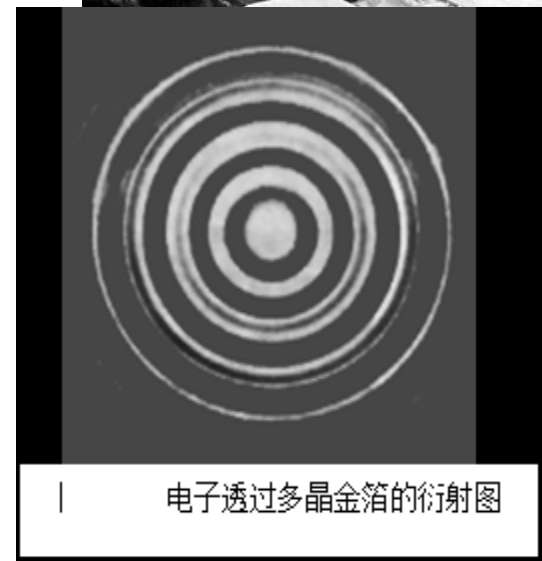
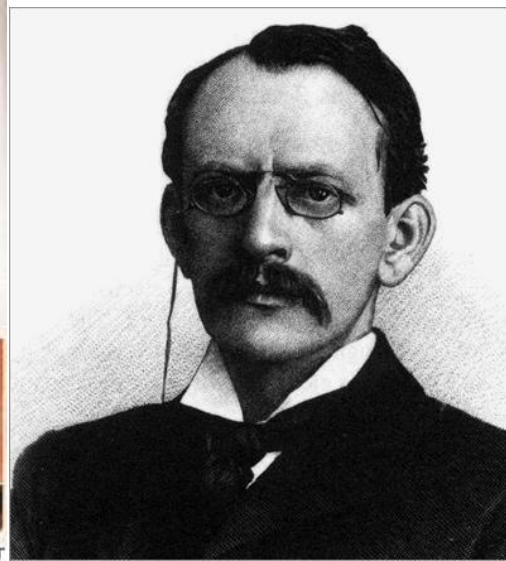
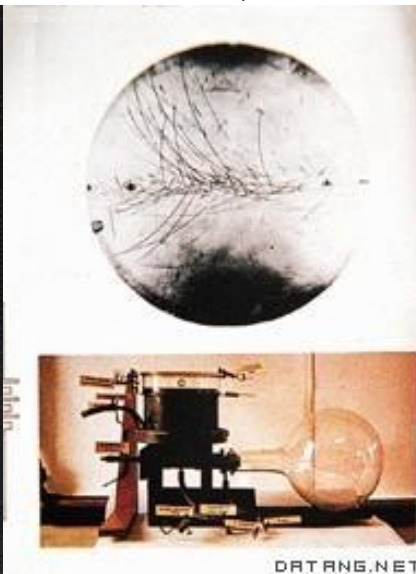
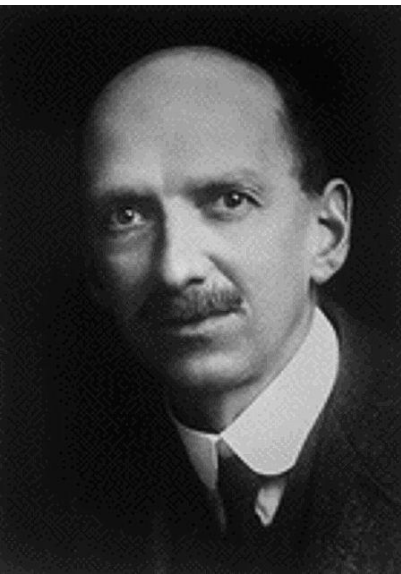
"in recognition of the great merits of his theoretical and experimental investigations on the conduction of electricity by gases"

学生:

卢瑟福 (1908年诺贝尔化学奖)

威尔逊 (1927年诺贝尔物理奖)

汤姆逊 (G. P. Thomson, 1937年诺贝尔物理)



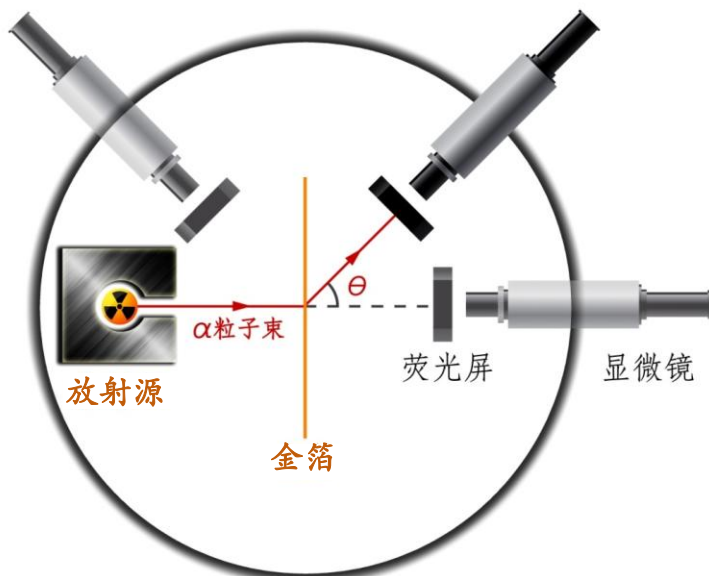
电子透过多晶金箔的衍射图

1.3 α 粒子散射实验和卢瑟福原子模型

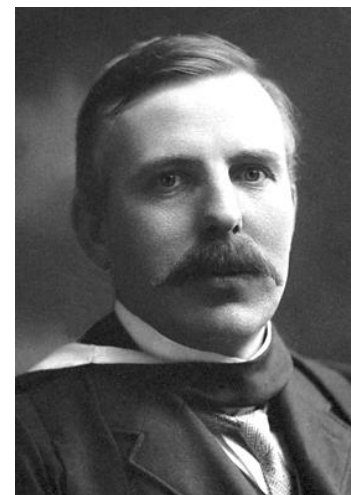
α 粒子散射实验的历史背景

- ✓ 汤姆逊原子模型被广泛接受
- ✓ 放射性的发现

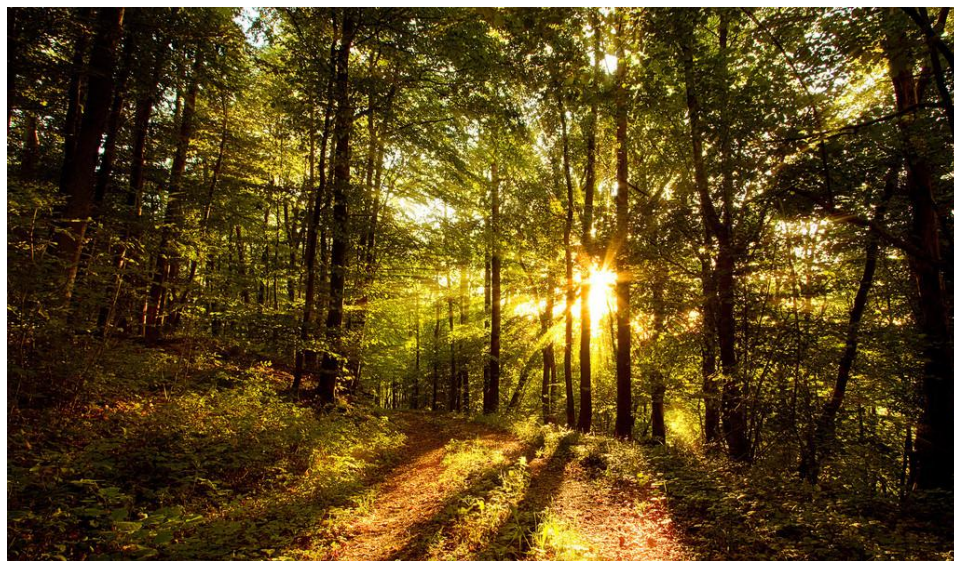
1.3.1 α 粒子散射实验



- ✓ 绝大多数 α 粒子经过金属箔的散射后，只有很小角度的偏转，偏转角度小于 2° ；
- ✓ 有大约 $1/8000$ 的 α 粒子的散射角度大于 90° 。



卢瑟福 (E. Rutherford, 1871-1937)，新西兰



卢瑟福：

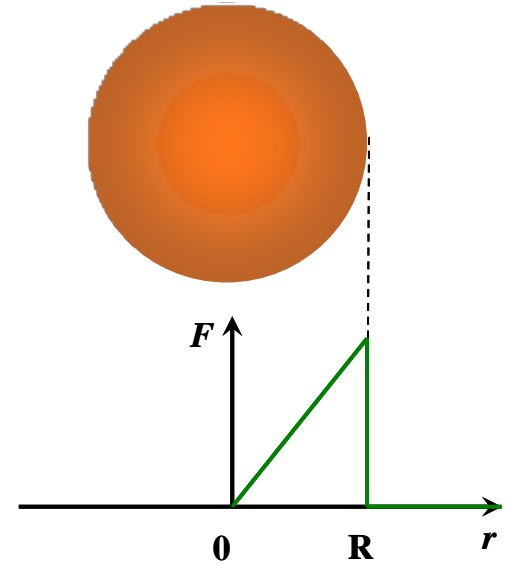
“It was quite the most incredible event that ever happened to me in my life. It was almost as incredible as if you fired a 15-inch shell at a piece of tissue paper and it came back and hit you.”

$\frac{1}{8000}$ 太大了！

根据汤姆逊模型：

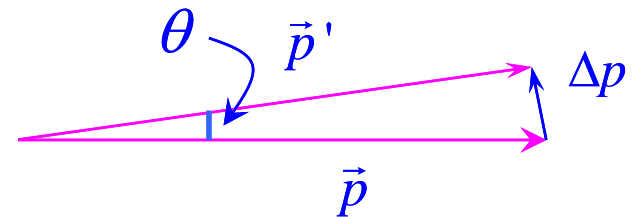
忽略电子的影响。

$$\left\{ \begin{array}{l} F = \frac{2Ze^2 r}{4\pi\epsilon_0 R^3}, \quad r < R \\ F_{\max} = \frac{2Ze^2}{4\pi\epsilon_0 R^2}, \quad r = R \\ F = 0, \quad r > R \end{array} \right.$$



动量的变化等于冲量：

$$\Delta p_{\max} = F_{\max} \cdot \Delta t = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{2Ze^2}{R^2} \cdot \frac{2R}{v}$$



$$\theta_{\max} \approx \frac{\Delta p_{\max}}{p} = \frac{4Ze^2}{4\pi\epsilon_0 R m v^2} = \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \cdot \frac{Z}{E}$$

$$\theta_{\max} \approx 2.9 \times 10^{-5} \frac{Z}{E} (\text{rad})$$

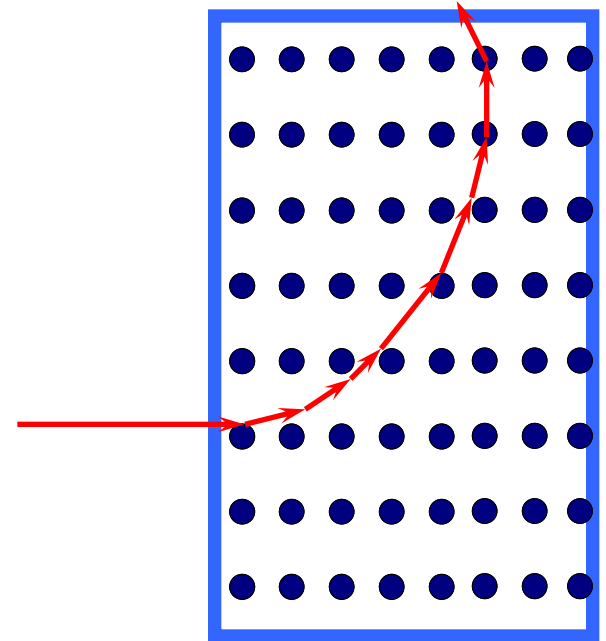
代入实验参数 $Z=79$, $E=5\text{MeV}$, 偏转角度只有 0.026° 。

多次散射?

$$f(\theta) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\left(\frac{(\theta-\bar{\theta})^2}{2\sigma^2}\right)}$$

$$\bar{\theta} = 0$$

$$\sigma = \sqrt{\sum_{i=1}^N (\theta_i - \bar{\theta})^2} = \sqrt{N\theta_{\max}^2}$$



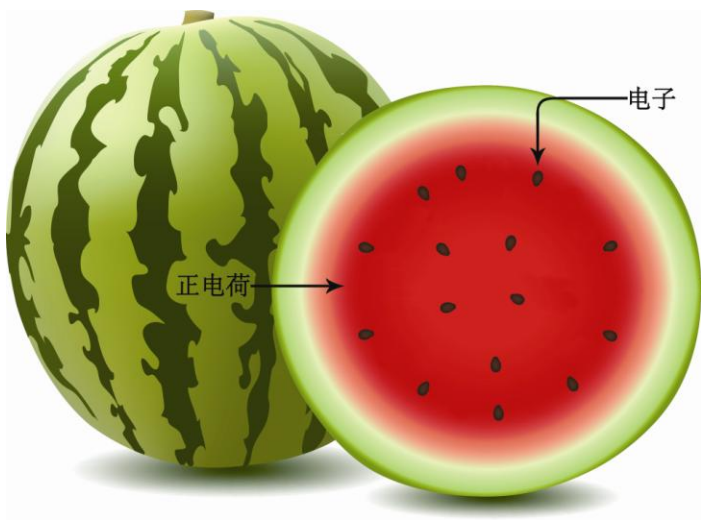
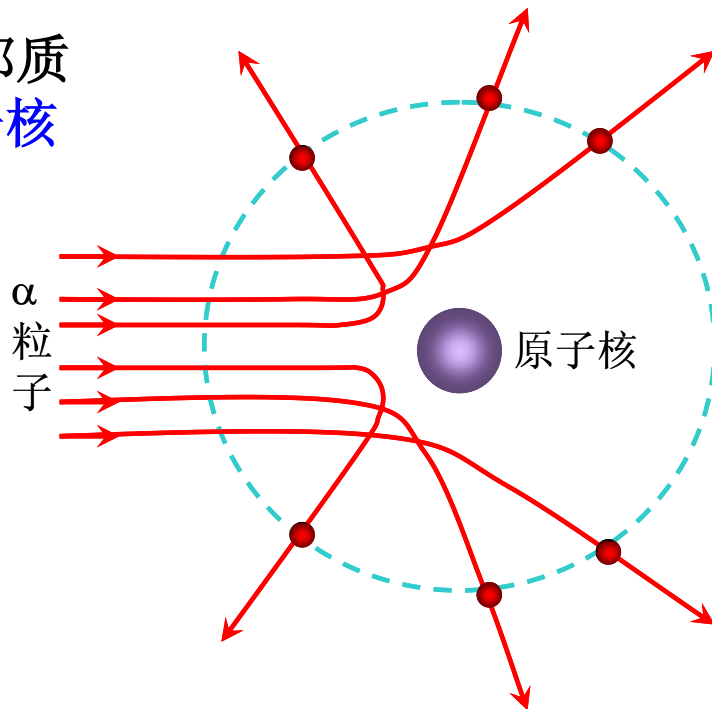
散射角度大于 90° 的概率小于 10^{-3500} !

无论如何都不可能出现大角散射的情况!

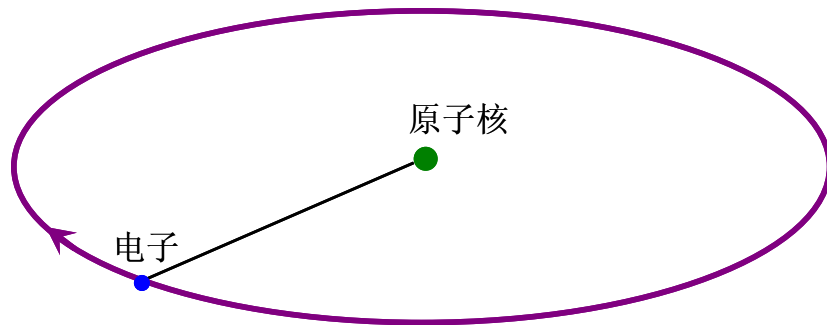
汤姆逊原子模型不正确!

$$\theta_{\max} \approx \frac{\Delta p_{\max}}{p} = \frac{4Ze^2}{4\pi\epsilon_0 R m v^2} = \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \cdot \frac{Z}{E}$$

原子中的所有正电荷和除了电子外的全部质量都集中于中心非常小的区域内，这就是**原子核**

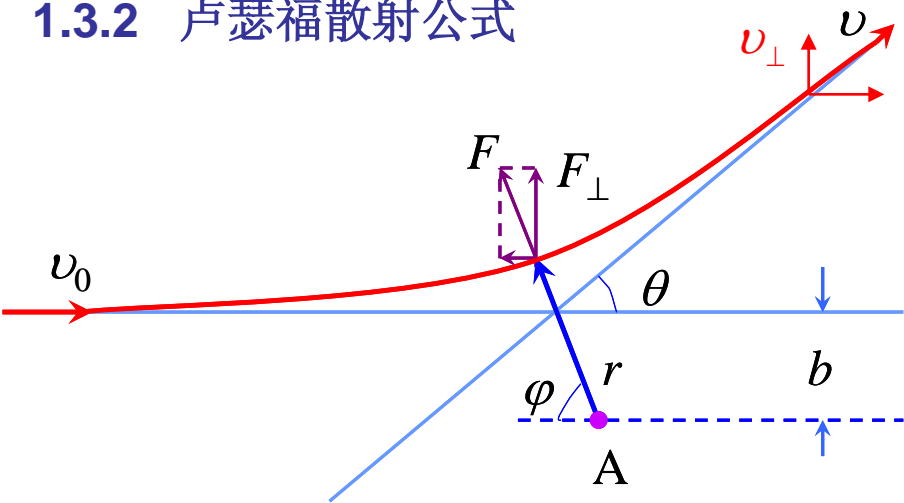


汤姆逊的原子模型



卢瑟福的原子模型

1.3.2 卢瑟福散射公式



α 粒子与原子核散射的原理图

无穷远处垂直方向的速率:

$$v_{\perp} = v_0 \sin \theta$$

α 粒子在垂直方向受力:

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

动量的改变等于冲量:

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

角动量守恒:

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

$$\frac{1}{r^2} = \frac{1}{v_0 b} \frac{d\varphi}{dt}$$

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

$$v_0 \sin \theta = v_{\perp \infty} - 0 = \int_0^{\pi-\theta} \frac{zZe^2}{4\pi\epsilon_0 m v_0 b} \sin \varphi d\varphi = \frac{zZe^2}{4\pi\epsilon_0 m v_0 b} (1 + \cos \theta)$$

散射角和瞄准距离的关系:

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

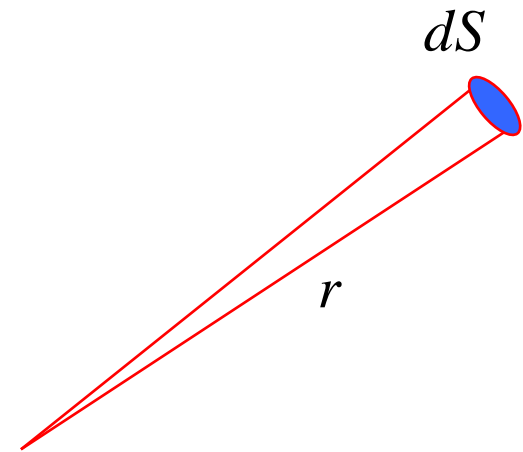
$$D = \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right) \left(\frac{zZe^2}{\frac{1}{2} m v_0^2} \right) = \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right) \left(\frac{zZe^2}{E_0} \right)$$

瞄准距离不可测量!

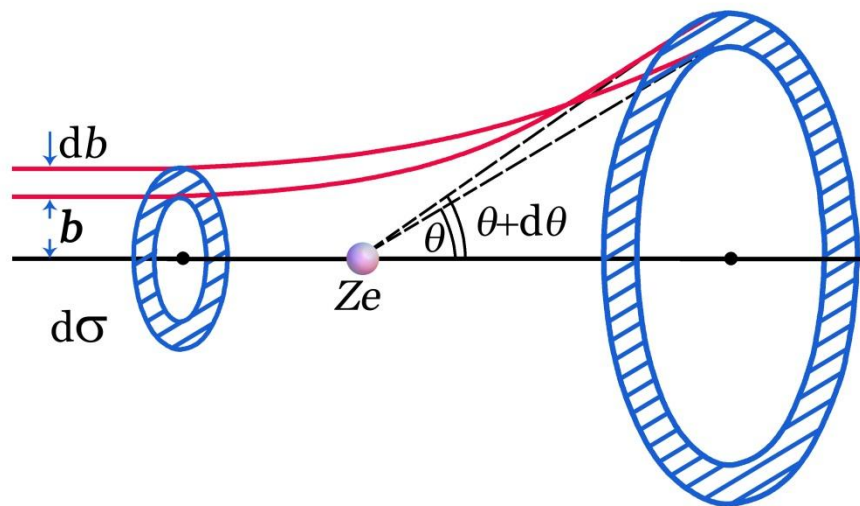
引入立体角:

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

$$d\Omega = \sin \theta d\theta d\varphi$$



卢瑟福散射实验中的立体角:



瞄准距离与散射角的关系

$$d\Omega = \frac{dS}{r^2} = \frac{2\pi r \sin \theta \cdot r d\theta}{r^2} = 2\pi \sin \theta d\theta$$

$b \sim b+db$ 对应于 $\theta+d\theta \sim \theta$

$$d\sigma = 2\pi b |db| = \frac{\pi D^2 \cos \frac{\theta}{2}}{4 \sin^3 \frac{\theta}{2}} d\theta$$

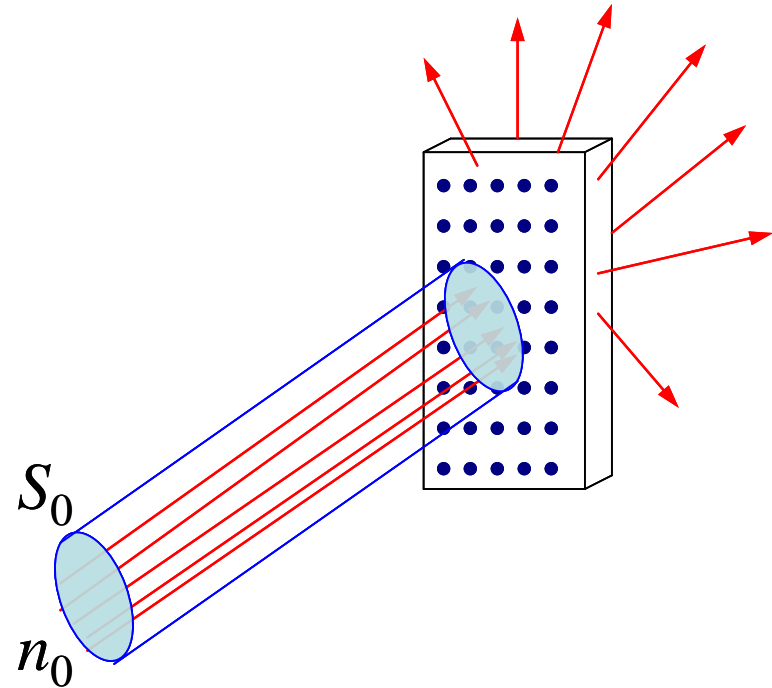
散射概率和散射角度的关系:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{D^2}{16} \frac{1}{\sin^4 \frac{\theta}{2}} = \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \left(\frac{zZe^2}{4E_0} \right)^2 \frac{1}{\sin^4 \frac{\theta}{2}}$$

卢瑟福散射公式:

一个 α 粒子和一个原子核碰撞， α 粒子被散射到 θ 方向单位立体角内的概率

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \text{ 微分散射截面。单位是靶， } 1\text{b}=10^{-24}\text{cm}^2$$



实际散射情况示意图

实际散射情况:

$$\frac{dn}{d\Omega} = \frac{d\sigma / S_0}{d\Omega} \cdot n_0 \cdot NS_0 t = n_0 N t \frac{d\sigma}{d\Omega}$$

积分截面:

$$\sigma = \int \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega$$

一个 α 粒子入射与一个原子核散射的总概率

1.3.3 原子核的大小

原子核大小上限:

α 粒子最接近原子核的距离 r_m

$$\begin{cases} m v_0 b = m v' r_m' \\ \frac{1}{2} m v_0^2 = \frac{1}{2} m v'^2 + \frac{2 Z e^2}{4 \pi \epsilon_0 r_m'} \end{cases}$$

代入:

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

$$r_m' = \frac{D}{2} \left(1 + \frac{1}{\sin \frac{\theta}{2}} \right)$$

原子核大小上限:

$\theta \rightarrow 180$ 时 r_m 最小。

- ✓金原子核的半径小于9fm, 1fm=10⁻¹⁵m;
- ✓对于所有原子核, 半径都在1fm~10fm之间。

思考:

原子核尺寸与卢瑟福散射截面的关系

例子:

中国国土面积**960**万平方公里对应:

$$9.6 \times 10^6 \text{ km}^2 \approx 10^{13} \text{ m}^2$$

尺度

$$\sqrt{10^{13}} \text{ m} = 3.16 \times 10^6 \text{ m}$$

按照原子核的尺寸和原子的尺寸比:

$$3.16 \times 10^6 \times 10^{-4} \text{ m} = 316 \text{ m}$$

原子核与原子的尺度比

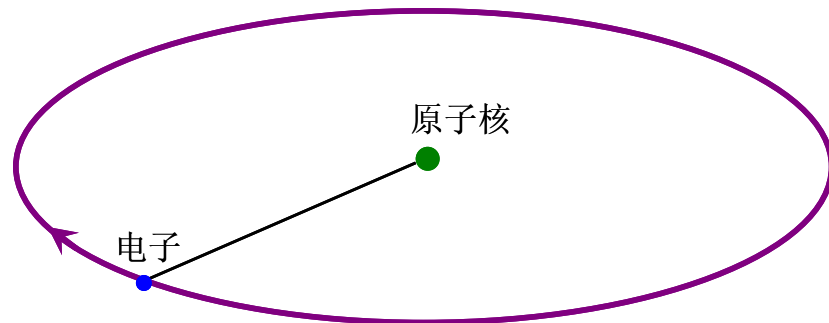


科大东区的**1/6**与中国国土的比

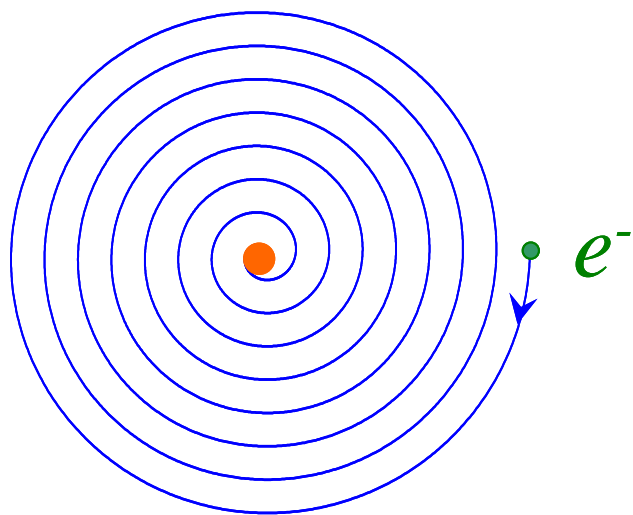
问题:

电子与原子散射截面的数量级?

1.3.4 卢瑟福原子模型



卢瑟福的原子模型



卢瑟福原子模型所面临的原子塌缩问题及光谱问题

例 1.3.1 若卢瑟福散射中用的 α 粒子是源于镭衰变放出的，其动能是**4.78MeV**。而靶为金箔，厚度是**1 μ m**，其密度为**1.93 $\times 10^4$ kg \cdot m $^{-3}$** ，其核电荷数**Z**为**79**，质量数**A**为**197**。试计算散射角度大于**90 $^\circ$** 的 α 粒子占总的入射 α 粒子的百分比。

解：

$$\int_{\pi/2}^{\pi} \frac{dn}{n_0} = \int_{\pi/2}^{\pi} Nt \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega = \int_{\pi/2}^{\pi} Nt \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \left(\frac{zZe^2}{4E_0} \right)^2 \frac{2\pi \sin\theta d\theta}{\sin^4 \frac{\theta}{2}}$$

$$N = \frac{N_A \rho}{A} = 5.9 \times 10^{28} \quad \uparrow / \text{m}^3$$

$$\int_{\pi/2}^{\pi} \frac{dn}{n_0} = 1.2 \times 10^{-4}$$

与 α 粒子散射实验得出的**1/8000**吻合很好！

例1.3.2 已知电子与原子的散射截面在1Mb的数量级，而光子和原子的散射截面在0.1b的数量级。假设相同束流强度的电子和光子入射到同样的靶上，完成电子散射需要1min时间，问完成光子散射实验需要多少时间？

解：

∵ 电子散射和光子散射过程中 n_0 、 N 、 t 都相同

$$\therefore t \propto \frac{1}{\sigma}$$

光子散射所需时间为：

$$1 \times 10^7 \text{ min} = 19 \text{ y}$$

例1.3.3 已知粒子散射在**60°**的微分散射截面为**1b**，靶是厚度为**1μm**的金箔，入射粒子的个数为每秒**10⁵**个（这已经是比较强的放射源了！），探测器的立体角为**0.01**，如果要保证测量到的计数为**10²**个，求所需要的时间。

解：

探测器每秒测量到的计数率为：

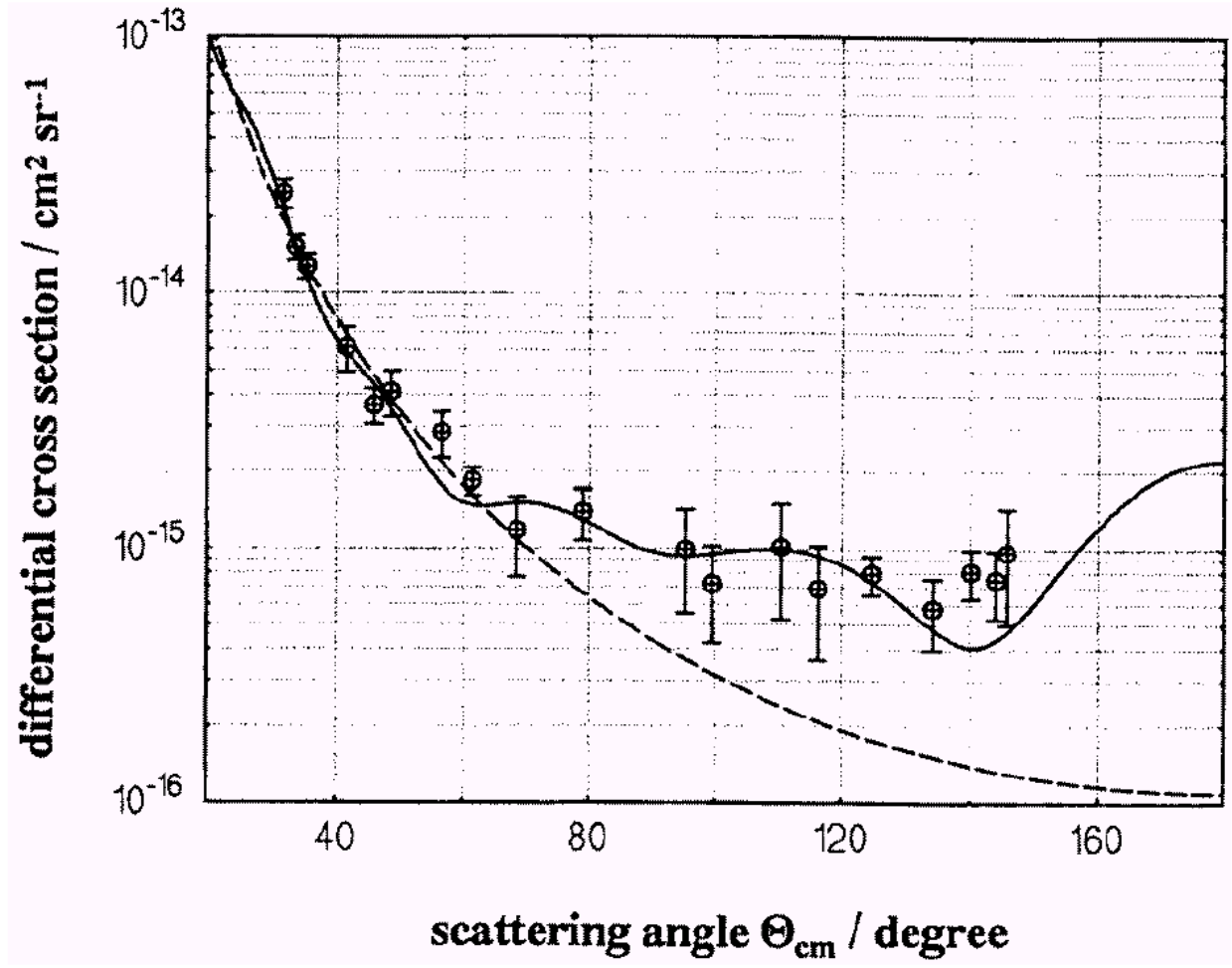
$$dn = n_0 N t \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega' = 10^{-24} \text{ cm}^2 \cdot 10^5 \cdot 5.9 \times 10^{28} \text{ m}^{-3} \cdot 10^{-6} \text{ m} \cdot 0.01 = 5.9 \times 10^{-3} \text{ 个/s}$$

统计计数达到**100**个所需的时间为：

$$t = \frac{100}{5.9 \times 10^{-3}} = 1.7 \times 10^4 \text{ s} = 4.7 \text{ h}$$

思考题：

在电子和离子发生碰撞时，卢瑟福散射公式是否成立？如果成立，适用范围是什么。



电子与 Xe^{6+} 的弹性微分散射截面

C. Bélenger, P. Defrance, R. Friedlein et al., *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 29, 4443(1996)

小知识：卢瑟福背散射技术

考虑到原子核的反冲：

$$E = \left(\frac{m \cos \theta + \sqrt{M^2 - m^2 \sin^2 \theta}}{m + M} \right)^2 E_0$$

小知识：

用高能电子散射测量质子结构。



索迪，1921年
诺贝尔化学奖

玻尔，1922年
诺贝尔物理奖

查德威克，1935
年诺贝尔物理奖

海威西，1943年
诺贝尔化学奖 布莱克特，1948
年诺贝尔化学奖



哈恩，1944年
诺贝尔化学奖

阿普顿，1947年
诺贝尔物理奖

鲍威尔，1950年
诺贝尔物理奖

考尔饶夫，瓦尔顿
1951年诺贝尔物理奖

卢瑟福的学生们！

卡皮查，1978年诺贝尔物理奖



1.4 玻尔原子模型

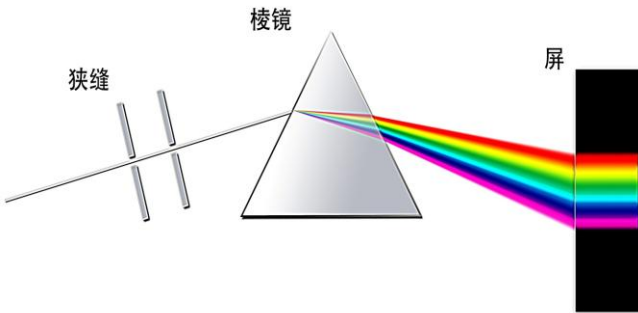
1.4.1 玻尔原子模型提出的历史背景

- ✓ 卢瑟福的 α 粒子散射实验和原子的行星模型
- ✓ 黑体辐射和光电方程
- ✓ 巴耳末公式

$$E = h\nu$$

光谱:

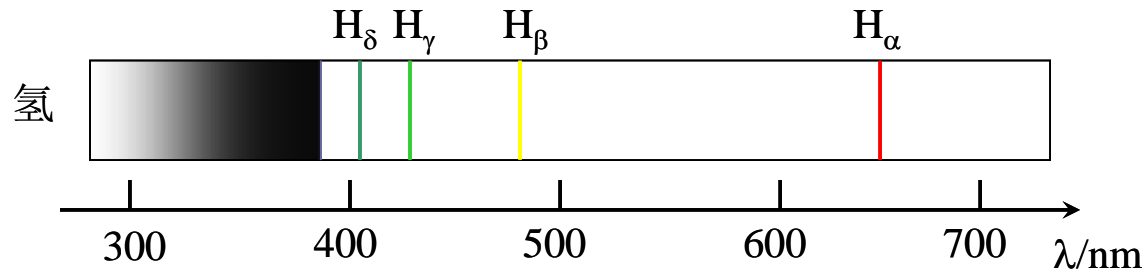
原子发射或吸收的光的强度随波长的变化
光谱是元素的指纹



原子发射光谱测量装置示意图



夫琅禾费线和太阳光谱



氢原子巴耳末系的光谱线

巴耳末公式:

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

里德堡公式:

$$\tilde{\nu}_n = \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad n = 3, 4, 5, \dots$$

$\tilde{\nu}_n$: 波数, 对应波长的倒数, 以 cm^{-1} 或 m^{-1} 为单位。

$R_H = \frac{4}{B}$: 里德堡常数, 其数值为 $1.0967758 \times 10^7 \text{m}^{-1}$ 。

1.4.2 玻尔的氢原子理论

✓定态假设

原子中电子绕原子核做圆周运动，只能处于一些分立的稳定轨道上，且具有稳定的能量。电子做圆周运动的这种稳定状态叫做定态，原子处于定态时通常不产生辐射

✓辐射条件

当原子中的电子从一个定态（以整数 n 表示）跃迁到另一个定态（以整数 m 表示）时，会以电磁波的形式放出或者吸收能量，这一过程称之为跃迁，相应电磁波的能量为：

$$h\nu = E_n - E_m$$

涉及的一些基本概念：

退激发（光发射）过程、发射光谱；激发（光吸收）过程、为吸收光谱。

✓角动量量子化

原子中电子的轨道角动量是量子化的，只能取不连续的分立值：

$$L = m_e v r = n\hbar \quad n = 1, 2, 3 \dots$$

$$\hbar = h / 2\pi$$

n ：轨道角动量量子数

✓ 氢原子特性计算:

$$\begin{cases} \frac{m v^2}{r} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2} \\ m v r = n \hbar \quad n = 1, 2, 3 \dots \end{cases}$$

速度和半径:

$$\begin{cases} v_n = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar} \frac{1}{n} \\ r_n = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} n^2 \end{cases} \quad n = 1, 2, 3 \dots$$

能量:

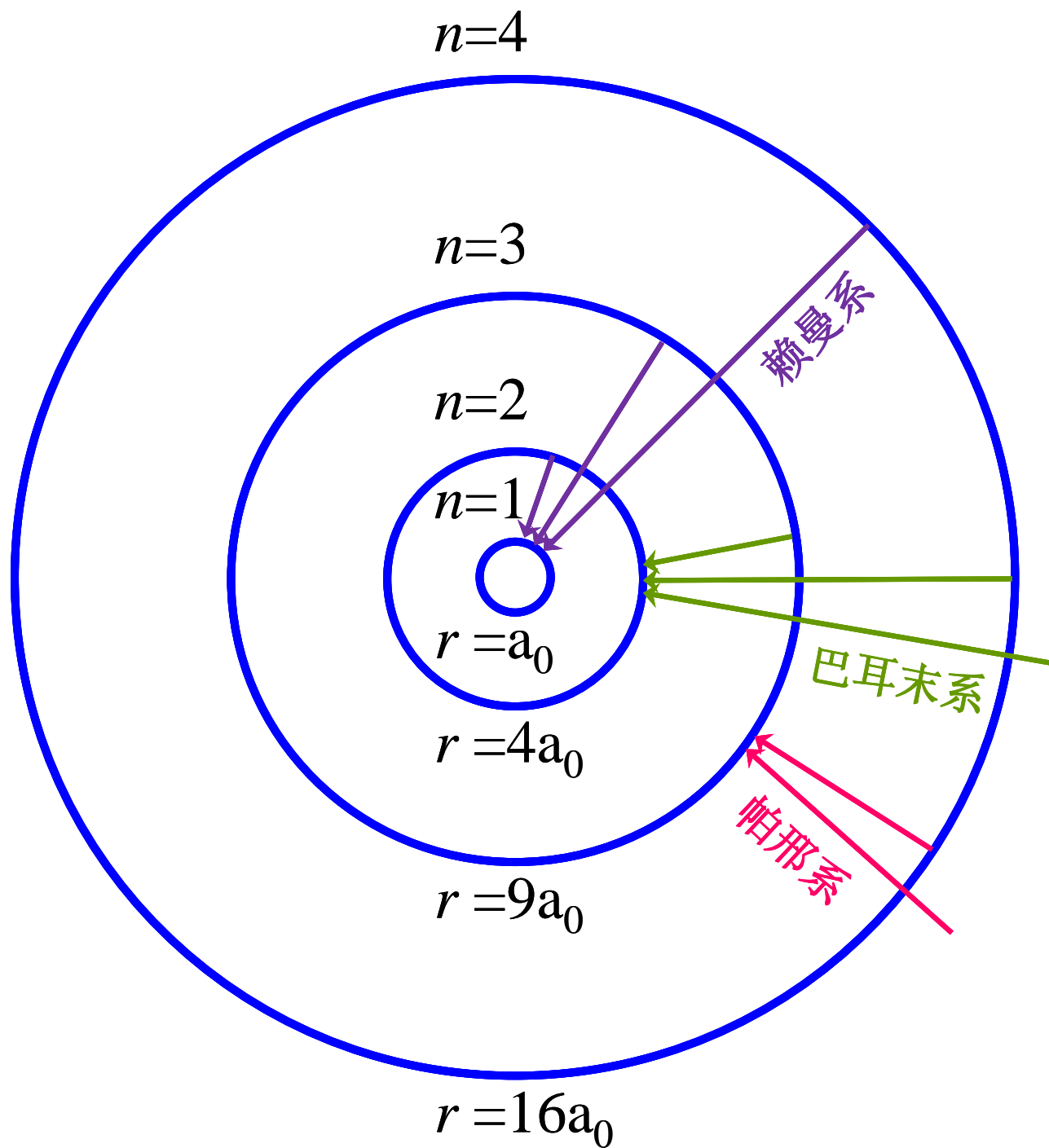
$$E_n = T + U = -\frac{2\pi^2 m_e e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2 n^2} \quad n = 1, 2, 3 \dots$$

引入组合常数:

$$\left\{ \begin{array}{ll} a_0 \equiv \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} \approx 0.53 \times 10^{-10} \text{ m} = 0.53 \text{ \AA} & \text{玻尔半径} \\ \alpha \equiv \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c} \approx \frac{1}{137} & \text{精细结构常数} \\ Ry \equiv \frac{2\pi^2 m_e e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} \approx 13.6 \text{ eV} & \text{里德堡} \end{array} \right.$$

速度、半径和能量:

$$\left\{ \begin{array}{l} hc \equiv 1239.8 \text{ eV} \cdot \text{ nm} \\ \hbar c \equiv 197.33 \text{ eV} \cdot \text{ nm} \\ \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} = 1.44 \text{ eV} \cdot \text{ nm} \\ m_e c^2 \equiv 0.511 \text{ MeV} \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} v_n = \frac{\alpha c}{n} \\ r_n = n^2 a_0 \\ E_n = -\frac{1}{2n^2} m_e c^2 \alpha^2 = -\frac{1}{n^2} Ry \end{array} \right.$$



例1.4.1 试计算氢原子n=1时电子的运动周期。

解：由题意可知：

$$T_0 = \frac{2\pi a_0}{v_1} = \frac{2\pi a_0}{\alpha c} = 1.52 \times 10^{-16} s = 152 as$$

1as=10⁻¹⁸s。

1.4.3 能级图和光谱

- ✓ 基本概念
能级图、跃迁、基态、
激发态、初态、末态、
终态、电离能、束缚能

✓ 氢原子的跃迁:

$$\tilde{\nu}_m = \frac{E_n - E_m}{hc} = \frac{m_e c^2 \alpha^2}{2hc} \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

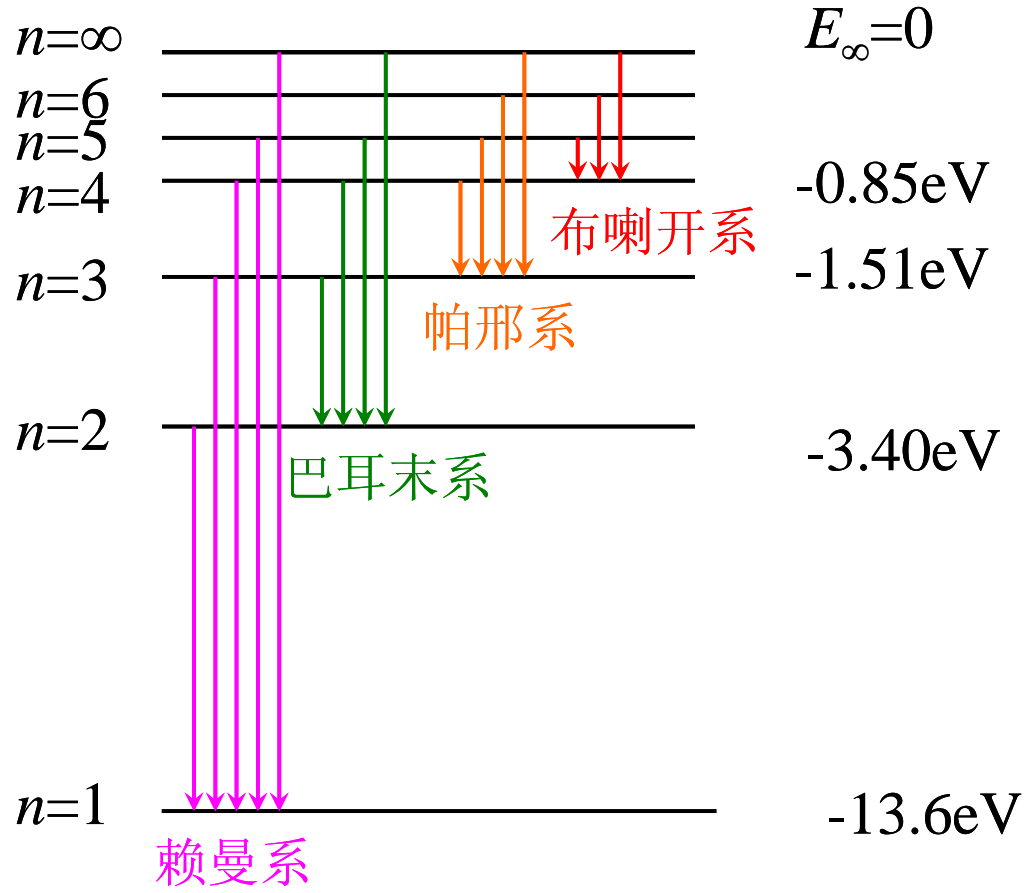
$$m = 1, 2, 3, \dots \quad n = m+1, m+2, m+3, \dots$$

✓ 赖曼系

$$E_n = \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right) Ry = \frac{3}{4} Ry, \frac{8}{9} Ry, \frac{15}{16} Ry, \dots, 1 Ry, \dots$$

✓ 巴耳末系

$$E_n = \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) = \frac{5}{36} Ry, \frac{3}{16} Ry, \frac{21}{100} Ry, \dots, \frac{1}{4} Ry, \dots$$



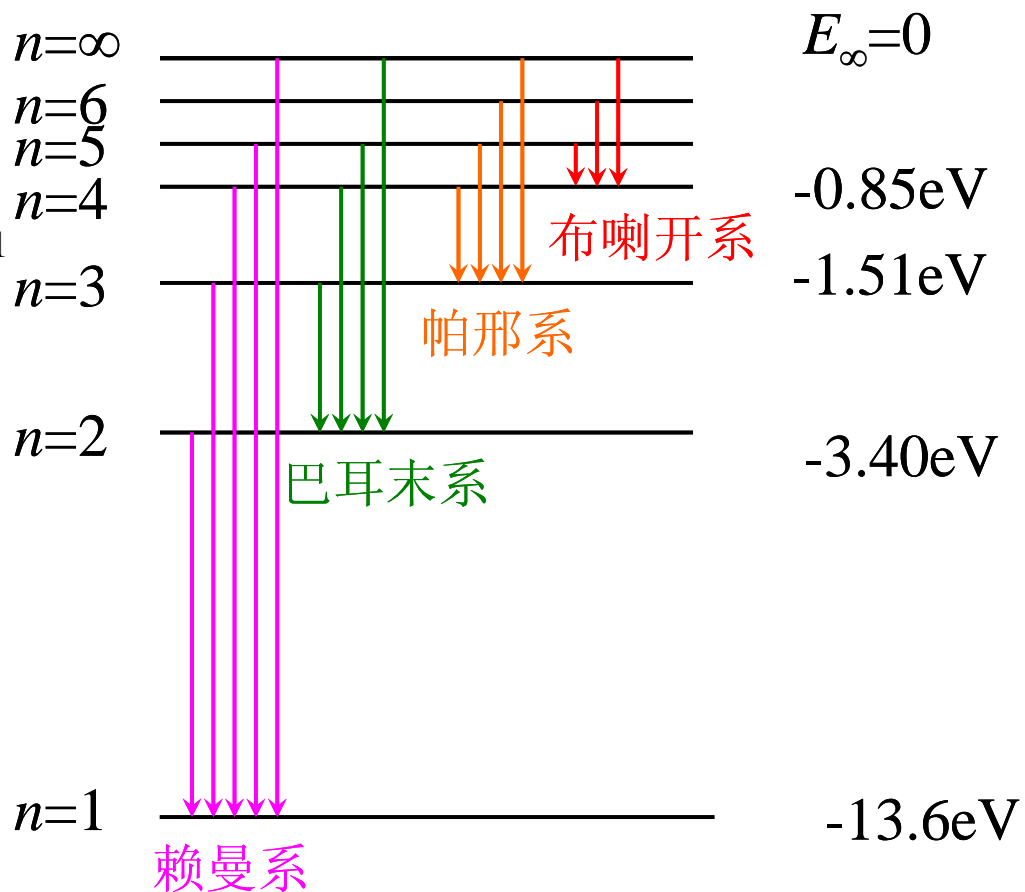
氢原子的能级图和跃迁

玻尔理论:

$$R^T = 1.0973731534 \quad (13) \times 10^7 \text{ m}^{-1}$$

氢原子光谱:

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



✓ 帕邢系

$$E_n = \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2} \right) Ry = \frac{5}{144} Ry, \frac{16}{255} Ry, \dots, \frac{1}{9} Ry, \dots$$

✓ 布喇开系

$$E_n = \left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n^2} \right) Ry$$

氢原子光谱系

赖曼系（紫外区） 1916年

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

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

巴耳末系（可见区） 1885年

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right),$$

帕邢系（红外区） 1908年

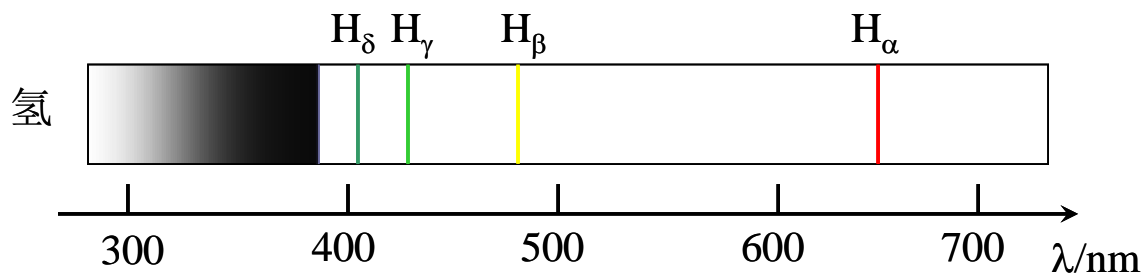
$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2} \right), n = 4, 5, 6, \dots$$

布喇开系（红外区） 1922年

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

普丰特系（红外区） 1924年

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



氢原子巴耳末系的光谱线

氢原子的连续谱

所有的光谱线分为一系列线系，每个线系的谱线都从最大波长到最小波长（系线）；可是实验中观察到在系限之外还有连续变化的谱线。这是怎么回事呢？

如果定义距核无穷远处的势能为0，那么位于 $r = \infty$ 处的电子势能为0，但可以具有任意的动能

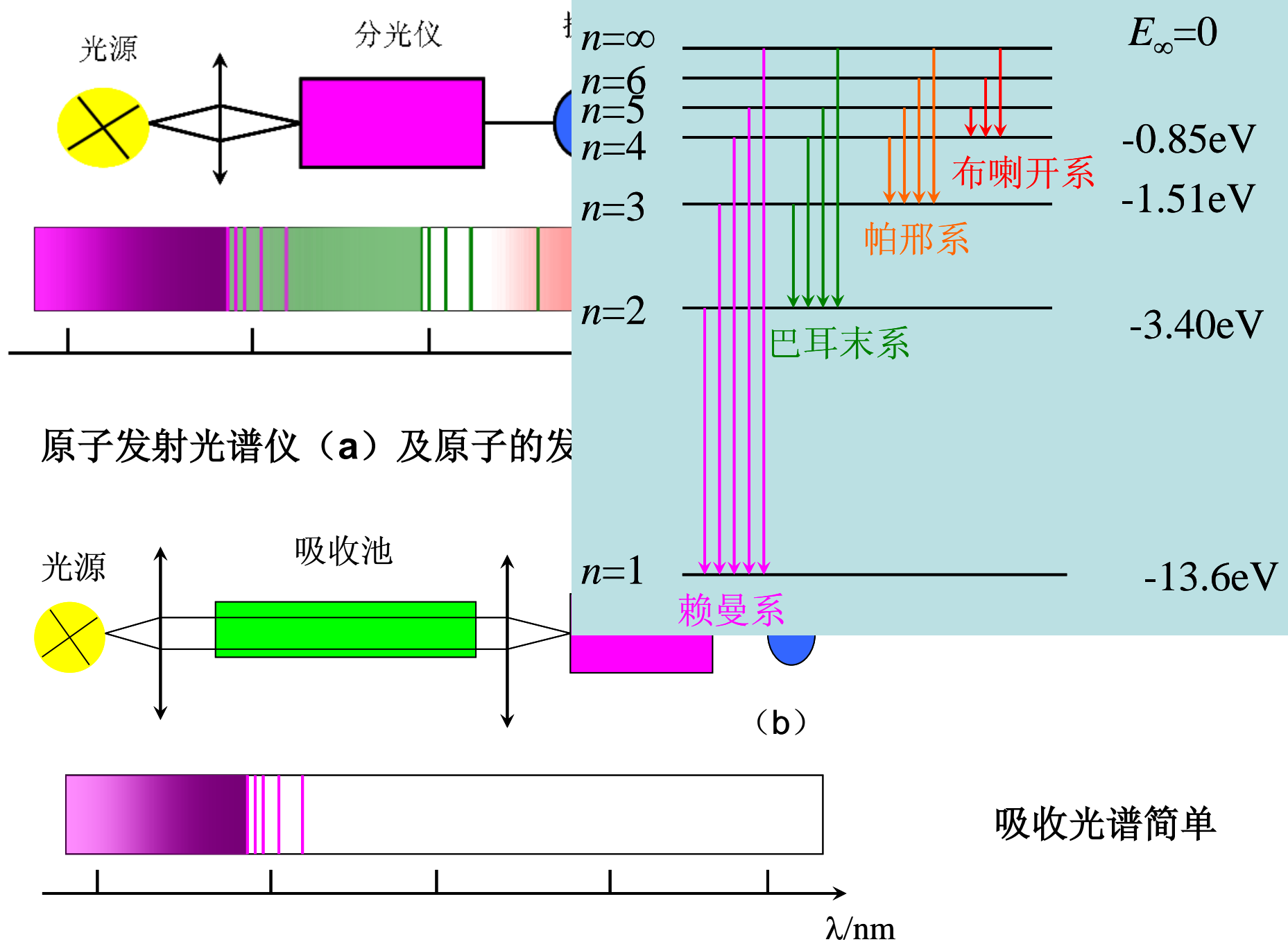
$$E_k = \frac{1}{2}mv^2,$$

当该电子被 H^+ 捕获并进入第 n 轨道时，这时具有能量 E_n ，则相应两能级的能量差为：

$$\Delta E = E_{\infty} - E_n = \frac{1}{2}mv^2 - E_n = h\nu$$

所以
$$\lambda = \frac{hc}{\frac{1}{2}mv^2 - E_n}$$

因为 E_n 是一定的，而 v 任意，所以可以产生连续的 λ 值，对应连续的光谱，这是各系限外出现连续谱的原因。



原子吸收光谱仪 (a) 及原子的吸收光谱 (b)

例1.4.2 试证明在室温下原子处于基态。

证明：由于原子具有分立的能级结构，所以处于能级 n （对应能量为 E_n ）的原子数 N_n 为：

$$N_n = N_0 e^{-(E_n - E_0)/kT}$$

这里 E_0 和 N_0 分别为原子的基态能量和处于基态的原子数目， k 为玻耳兹曼常数， T 为以开尔文为单位的温度。

对于原子而言，其最低的激发态能量都在eV的数量级，例如氢原子第一激发态能量为10.2eV。取典型值1eV，则有：

$$\frac{N_n}{N_0} = e^{-40}$$

可见，在室温下处于激发态的原子数目远小于处于基态的原子数目，可以忽略不计。因此，室温下原子都处于基态是一个很好的近似。

例1.4.4 试计算氢原子 $n=350$ 时电子绕原子核做圆周运动的旋转频率，并计算氢原子从 $n=351$ 跃迁到 $n=350$ 时辐射电磁波的频率。

解：氢原子 $n=350$ 时电子绕原子核做圆周运动时的旋转频率为：

$$f = \frac{v_{350}}{2\pi r_{350}} = \frac{\alpha c / 350}{2\pi \times 350^2 \times a_0} = 1.53 \times 10^8 \text{ Hz}$$

氢原子从 $n=351$ 跃迁到 $n=350$ 时辐射电磁波的频率为：

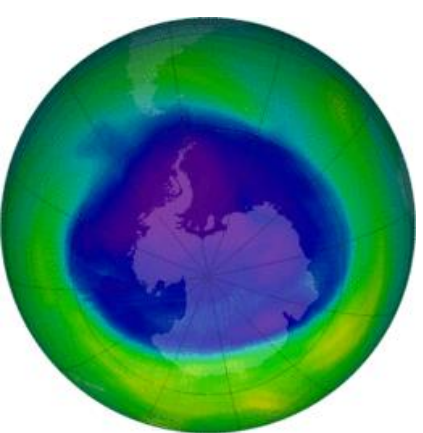
$$\nu = \frac{E_{351} - E_{350}}{h} = \frac{2 \times 13.6 / 350^3 c}{hc} = 1.53 \times 10^8 \text{ Hz}$$

玻尔的对对应原理：

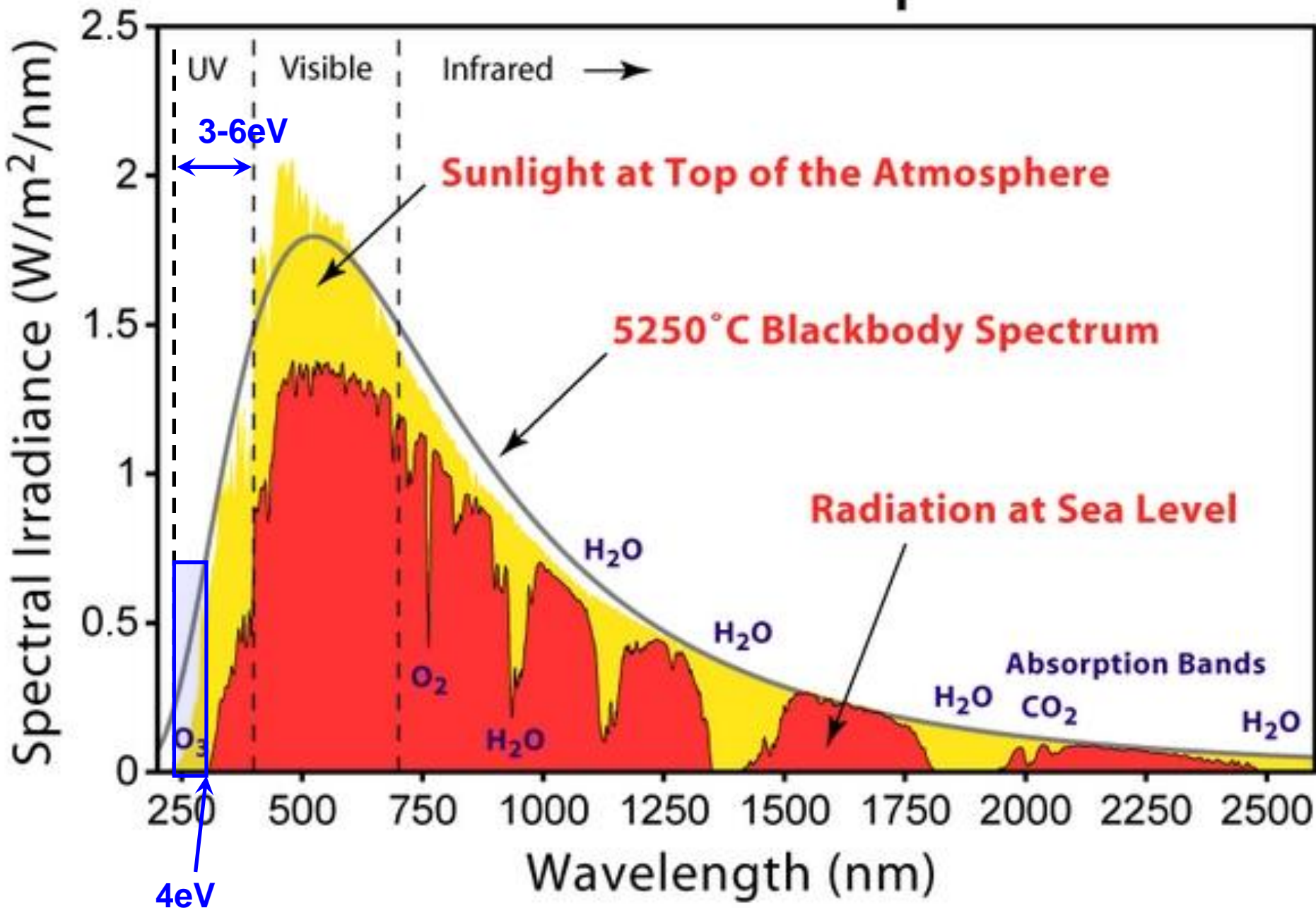
在大量子数极限情况下，量子规律会过度到经典规律

✓小常识:

大气透光及臭氧的重要性:

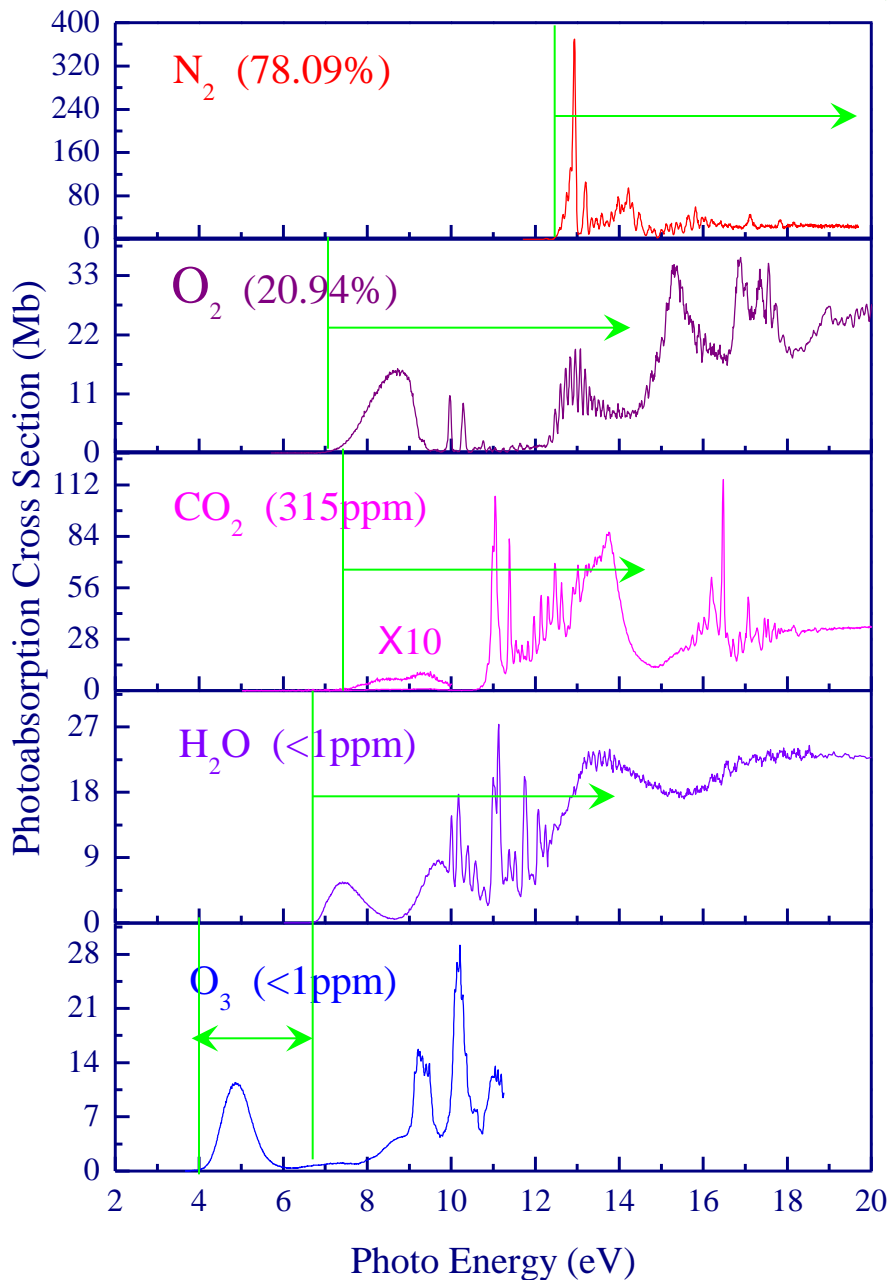
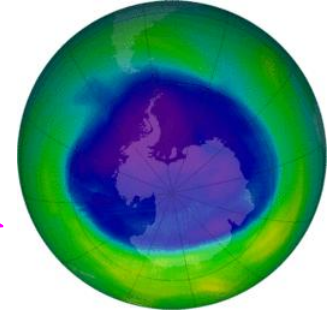


Solar Radiation Spectrum



名称	能量 (eV)	波长(nm)	频率 (Hz)
γ -射线	4.1×10^6	3×10^{-4}	10^{21}
X-射线	2- 数十KeV	0.001-0.6	10^{19}
软X-光	120-2000 eV	0.6-10	10^{17}
VUV	3-120 eV	10-400	10^{16}
紫外	3-6 eV	400-200	10^{16}
可见光	3-1.6 eV	400-760	10^{15}
红外光	..	1-几十 μm	10^{13}
微波	..	2-300mm	10^9 - 10^{11}
无线电波	..	30 m	10^7

主要大气成分的光吸收截面



吸收能量大于12.5eV的光子

张晓军等, 科学通报 42, 698(1997)

吸收能量大于7eV的光子

朱林繁等, 物理学报 46, 458 (1997)

吸收能量大于7eV的光子

W. F. Chan *et al.*, Chem. Phys. 178, 401(1993)

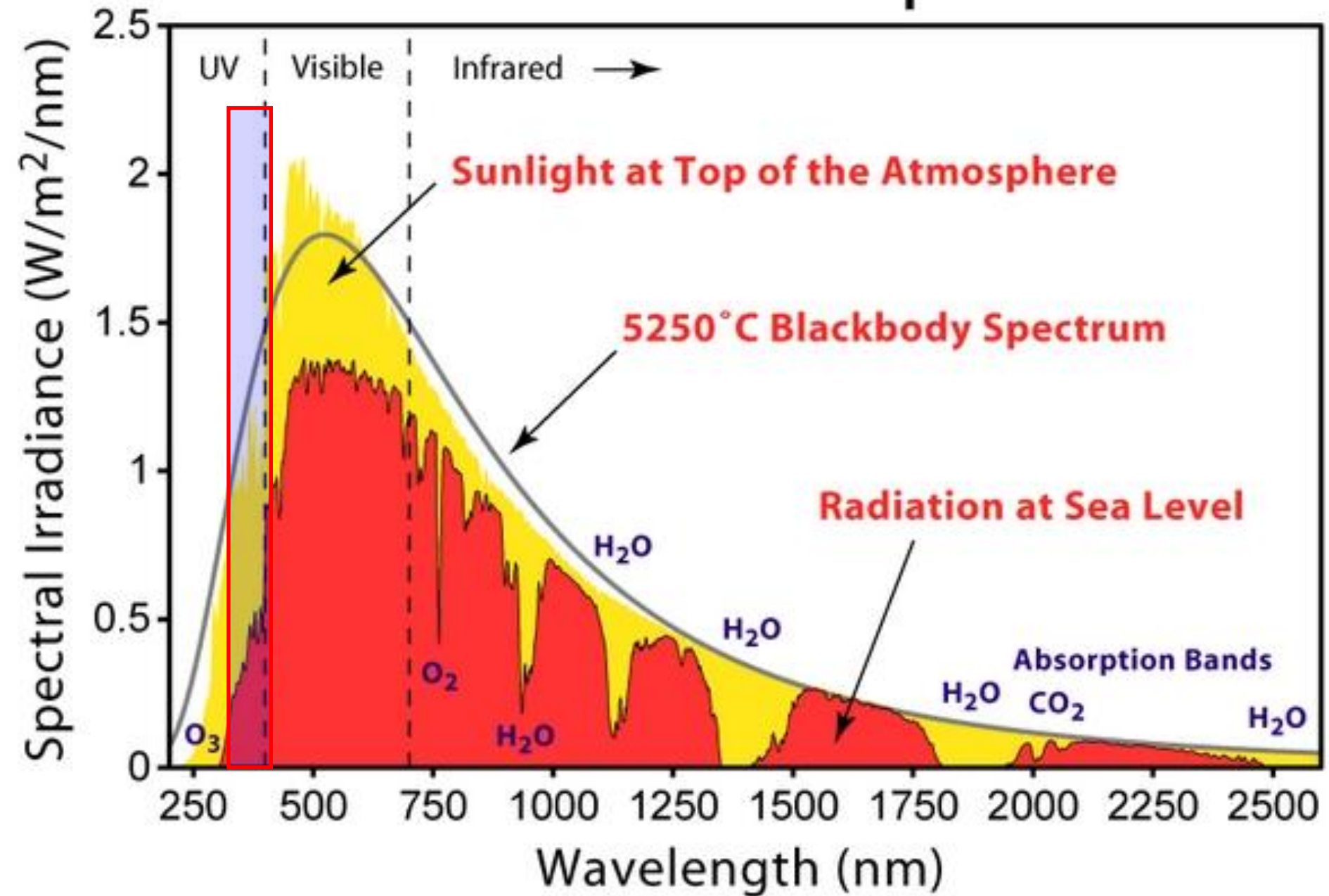
吸收能量大于6.8eV的光子

W. F. Chan *et al.*, Chem. Phys. 178, 387(1993)

只有臭氧吸收4-6.8eV的光谱窗口

M. J. Mason *et al.*, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 29, 3075(1996)

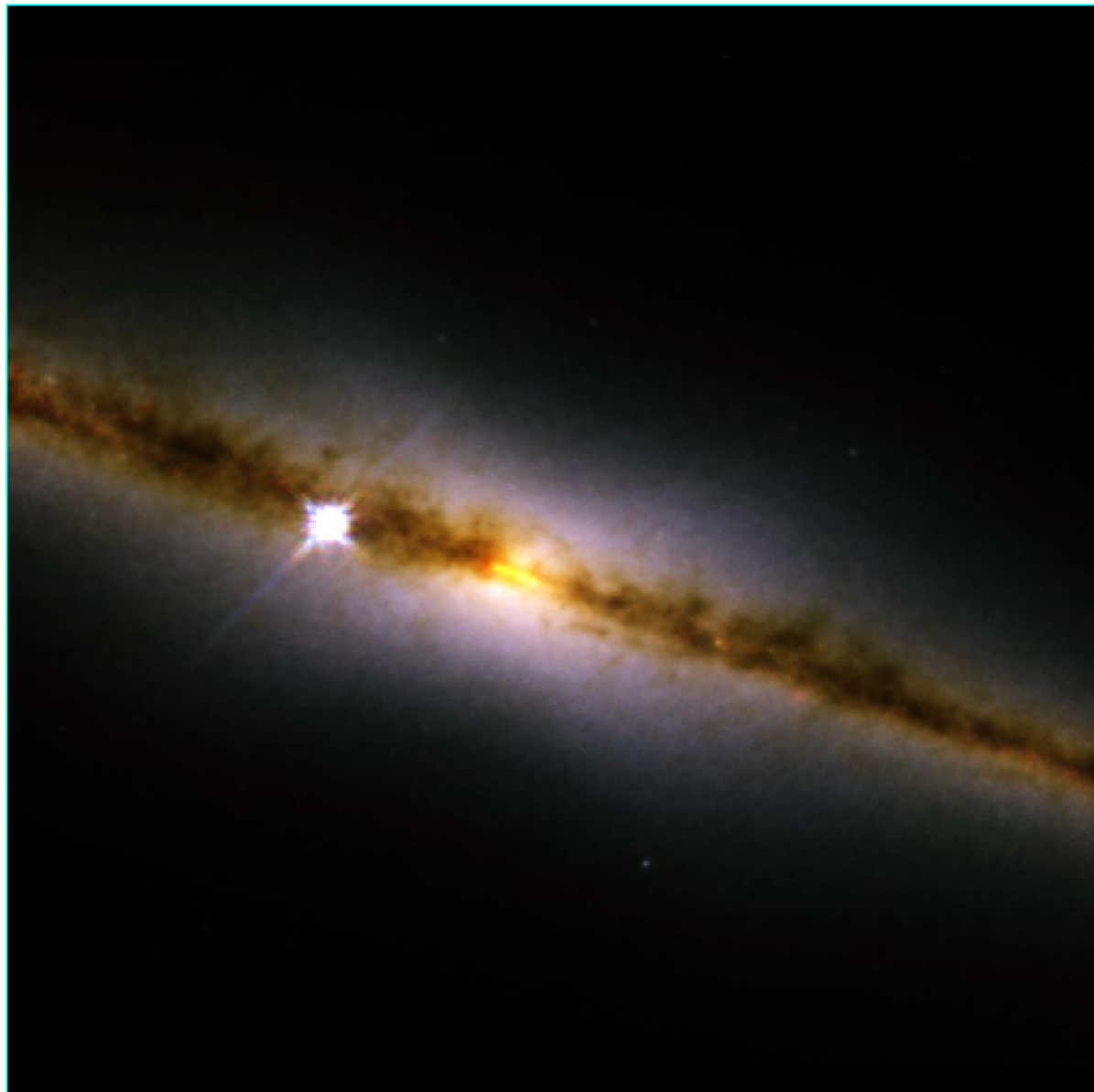
Solar Radiation Spectrum



例子

通过测量（用各种天体卫星和哈勃太空望远镜等）星云的光谱可知氢气、一氧化碳等分子是组成星云的重要成份，如果想要判别二者的百分比，除了观测到的光谱外，还必须知道二者的精确的光吸收截面。

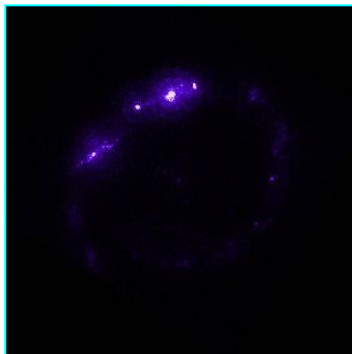
Hubble Pictures-星云内部



Galaxy NGC 1512



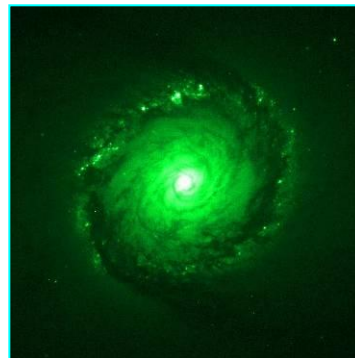
220nm



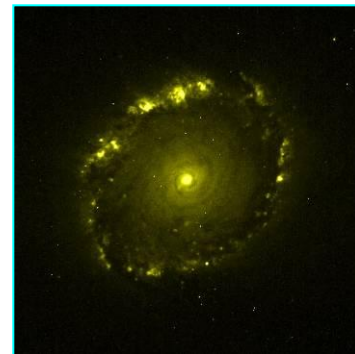
332.7nm



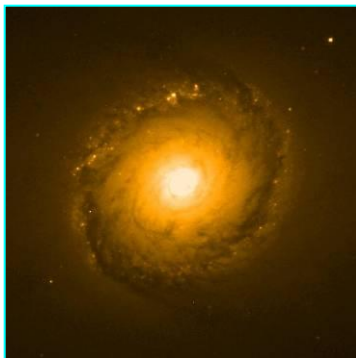
545.4nm



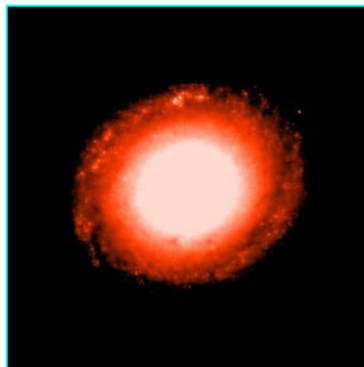
659nm



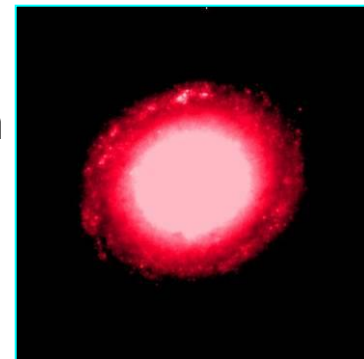
826.9nm



1600nm



1875nm



蛇夫座 ρ 星的发射谱

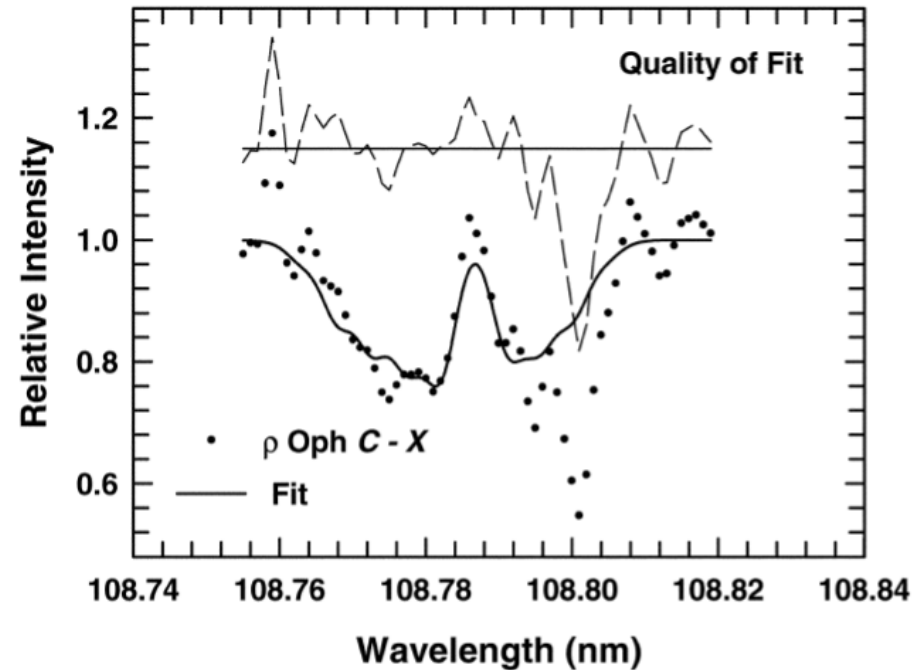
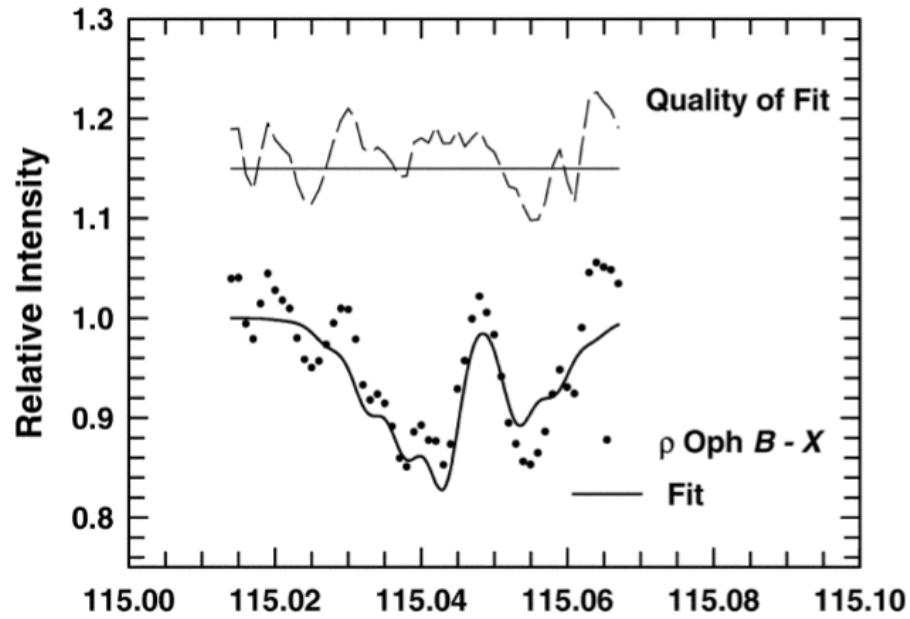


Fig. 1. Interstellar spectra of the CO $B-X(0,0)$ (upper panel) and $C-X(0,0)$ (lower panel) bands toward the star ρ Ophiuchi A. The measurements are indicated by filled circles. The synthetic profiles, which are based on the abundance and excitation temperature deduced from fits to the $A-X$ system of bands, are the solid curves, and the quality of the fit (data-fit offset to 1.15) are the dashed lines. The feature near 108.8 nm is a line of neutral chlorine.

1.5 类氢原子体系

1.5.1 类氢离子光谱

He^+ 、 Li^{2+} 、 Be^{3+} 、...

计算公式:

$$\begin{cases} \frac{mv^2}{r} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r^2} \\ mvr = n\hbar \quad n = 1, 2, 3, \dots \end{cases}$$

计算结果:

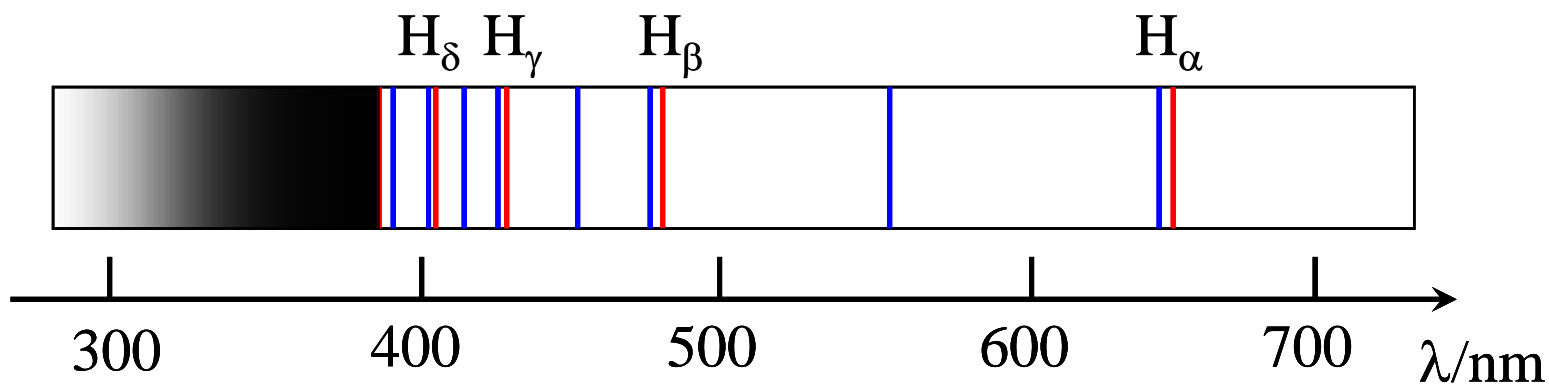
$$\begin{cases} E_n = -\frac{Z^2}{n^2} Ry \\ r_n = \frac{n^2}{Z} a_0 \end{cases} \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

发射光谱:

$$\tilde{\nu}_{nm} = \frac{E_n - E_m}{hc} = Z^2 \frac{m_e c^2 \alpha^2}{2h} \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad m = 1, 2, 3, \dots; n = m+1, m+2, m+3, \dots$$

He⁺的m=4:

$$\begin{aligned}\tilde{\nu}_{n4} &= \frac{E_n - E_4}{hc} = 4R \left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad n = 5, 6, 7, \dots \\ &= R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{(n/2)^2} \right) \quad n/2 = 2.5, 3, 3.5, 4, 4.5, \dots\end{aligned}$$

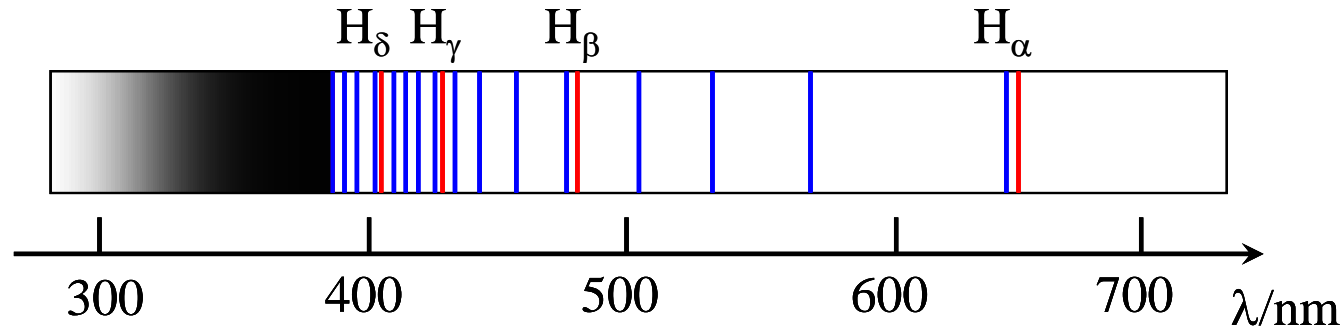


He⁺的皮克林线系：蓝线；H的巴耳末线系：红线。

$$Li^{2+} : \quad \tilde{\nu} = 9R \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

$$Be^{3+} : \quad \tilde{\nu} = 16R \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad m = 1, 2, 3, \dots; \quad n = m + 1, m + 2, m + 3, \dots$$

例1.5.1 图1是拍摄的某一类氢离子的光谱图。为了对照，图中同时给出了氢原子的巴耳末线系，以红线表示。请说明这是哪一种离子的光谱图。



解：与 H_α 几乎重合的一条谱线：

$$n/Z=3$$

与 H_β 几乎重合的一条谱线：

$$(n+4)/Z=4$$

可知：

$$Z=4$$

对应 Be^{3+} 的光谱。

✓ 巴耳末系

$$E_n = \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) = \frac{5}{36} Ry, \frac{3}{16} Ry, \frac{21}{100} Ry, \dots, \frac{1}{4} Ry, \dots$$

1.5.2 原子核质量的影响

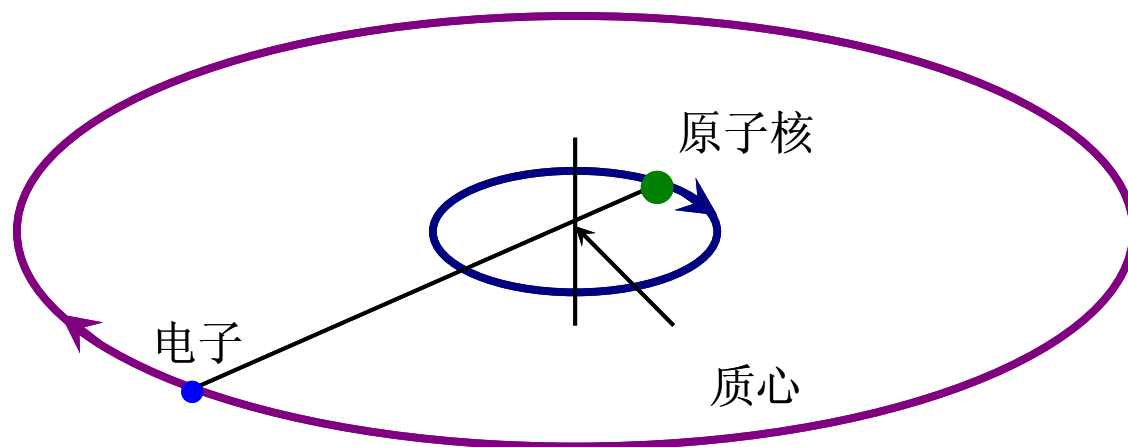
氢原子光谱: $R_H^E = 1.0967758 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$

类氢的氦离子光谱: $R_{He}^E = 1.0972237 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$

玻尔理论: $R^T = 1.0973731534 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$

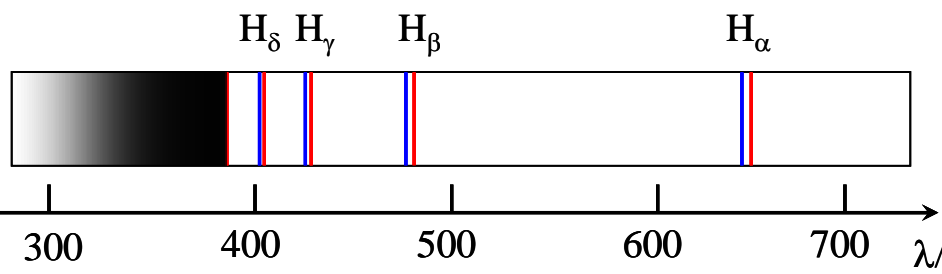
$$\mu = \frac{m_e M}{m_e + M}$$

$$R_A^T = R^T \frac{1}{1 + m_e / M}$$



小知识：氘的发现

1932年，尤里（H. C. Urey，1934年诺贝尔化学奖）把4L液氢在14K低温与53mmHg下蒸发（不同质量的元素蒸发速度不同），获得了浓缩的氢氘混合物。



$$R_D^T = \frac{R}{1 + 1/(2 \times 1836)} = 1.0970743 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$$

$$\delta\lambda = \lambda_H - \lambda_D = \lambda_H \left(1 - \frac{\lambda_D}{\lambda_H} \right) = \lambda_H \left(1 - \frac{\tilde{\nu}_H}{\tilde{\nu}_D} \right) = \lambda_H \left(1 - \frac{R_H}{R_D} \right)$$

表 1.5.1 氢、氘的巴耳末系的波长

λ_1 (埃)	λ_2 (埃)	$\Delta\lambda$ (实验值)	$\Delta\lambda$ (理论值)
6562.790	6561.000	1.79	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

A Hydrogen Isotope of Mass 2

By Harold C. Urey, F. G. Brickwedde, and G. M. Murphy
Columbia University and the Bureau of Standards
(Received December 5, 1931)

The proton-electron plot of known atomic nuclei shows some rather marked regularities among atoms of lower atomic number¹. Up to O¹⁶ a simple step-wise figure appears into which the nuclear species H², H³ and He⁶ could be fitted very nicely. Birge and Menzel² have shown that the discrepancy between the chemical atomic weight of hydrogen and Aston's value by the mass spectrograph could be accounted for by the assumption of a hydrogen isotope of mass 2 present to the extent of 1 part in 4500 parts of hydrogen of mass 1.

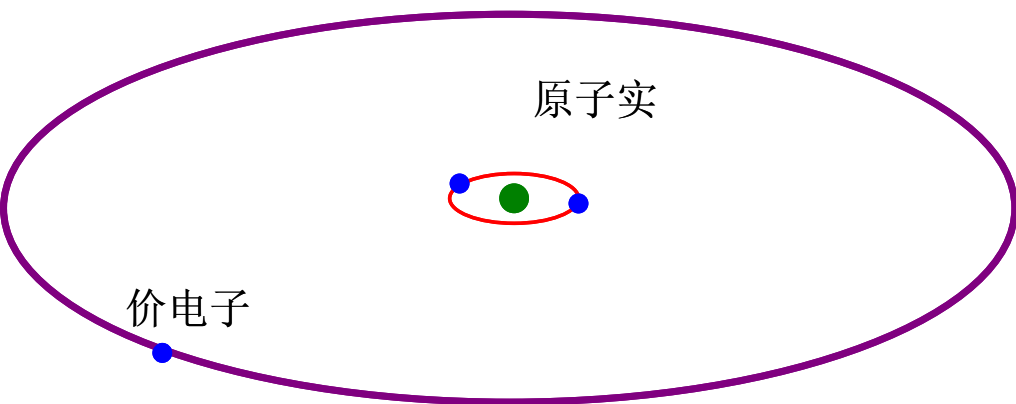
It is possible to calculate with confidence the vapor pressures of the pure substances H¹H¹, H¹H², H¹H³, in equilibrium with the pure solid phases. It is only necessary to assume that in the Debye theory of the solid state, Θ is inversely proportional to the square root of the masses of these molecules and that the rotational and vibrational energies of the molecules do not change in the process of vaporization. These assumptions are in accord with well-established experimental evidence. We find that the vapor pressures for these three molecules in equilibrium with their solids should be in the ratio of $p_{11} : p_{12} : p_{13} = 1 : 0.37 : 0.29$. The theory of the liquid state is not so well understood but it seems reasonable to believe that the differences in vapor pressure of these molecules in equilibrium with their liquids should be rather large and should make possible a rapid concentration of the heavier isotopes, if they exist, in the residue from the simple evaporation of liquid hydrogen near its triple point.

Accordingly two samples of hydrogen were prepared by evaporating large quantities of liquid hydrogen and collecting the gas which evaporated from the last fraction of the last cubic centimeter. The first sample was collected

¹Urey, J. Am. Chem. Soc. **53**, 2872 (1931); Johnston, *ibid.*, **53**, 2866 (1931).

²Birge and Menzel, Phys. Rev. **37**, 1669 (1931).

1.5.3 里德堡原子



✓尺度很大

$$r_n = n^2 a_0$$

$$n=100, r=0.53\mu\text{m}$$

✓电离能很小

$$E_n = -\frac{1}{n^2} Ry = -\frac{13.6}{n^2} \text{eV}$$

$$n=100,$$

$$E_n=1.36\text{meV}$$

$$\Delta E_n = -\frac{2}{n^3} Ry = -\frac{27.2}{n^3} \text{eV}$$

$$n=100, \Delta E_n=2.72 \times 10^{-5} \text{meV}$$

✓寿命很长

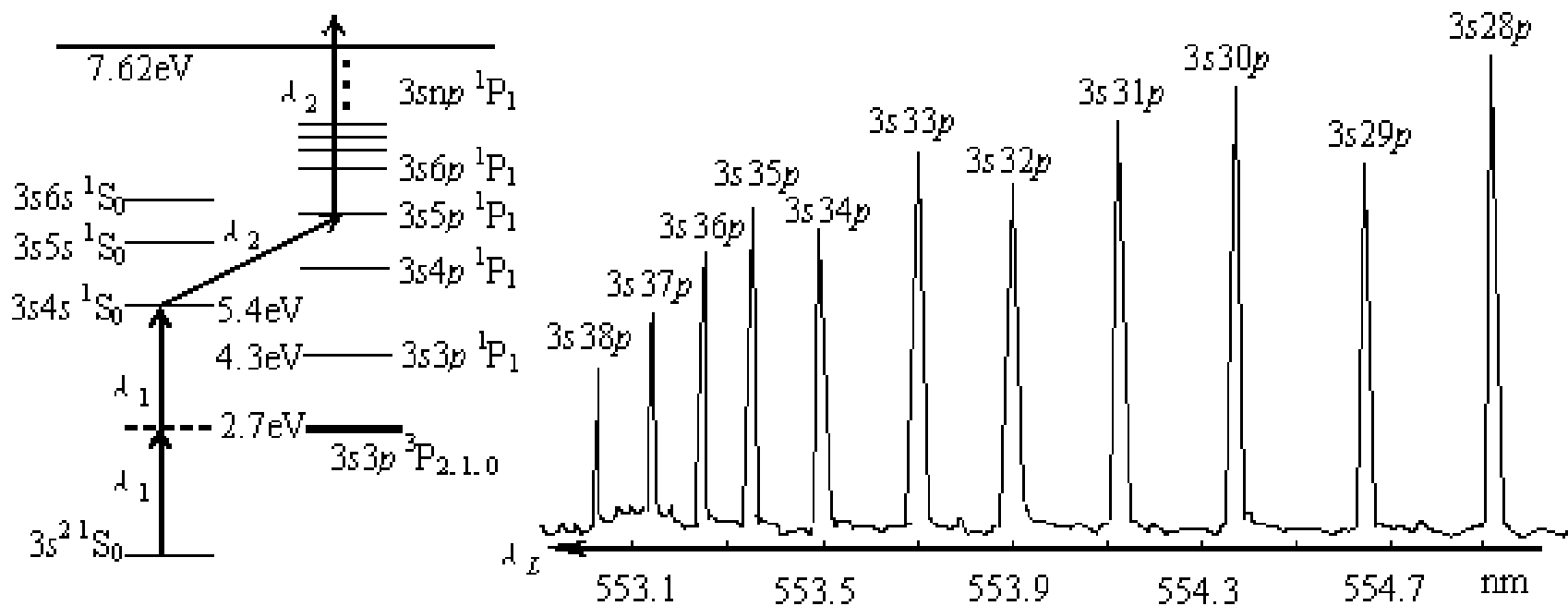
原子分子寿命一般在ns量级

$$\tau \propto n^{4.5}$$

✓易受外场影响

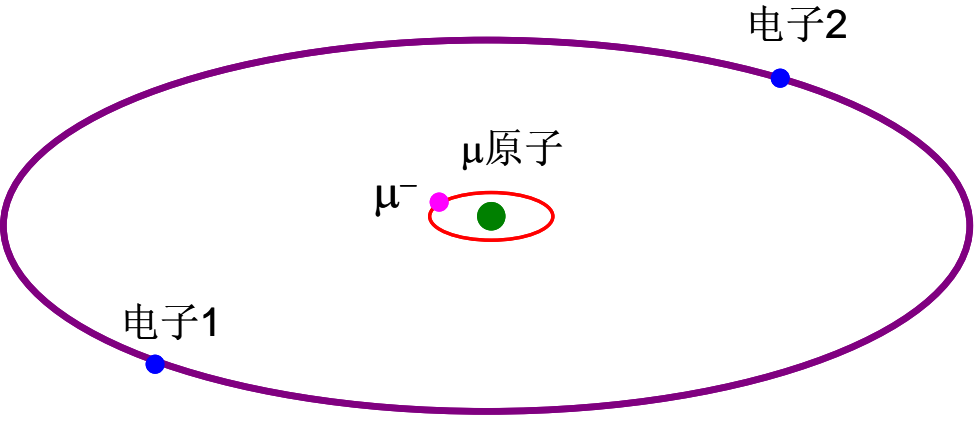
$$E = -\frac{e}{4\pi\epsilon_0 r^2} \propto \frac{1}{n^4}$$

$n=100$ 时, 原子内部电场50V/cm



镁原子的高里德伯态的激光光谱和相关能级

1.5.4 奇特原子



Li的μ原子结构示意图

电子被 μ^- 、 π^- 、 K^- 、 \bar{p} 、 Σ^- 等取代

✓ 适用公式:

$$\begin{cases} \frac{\mu v^2}{r} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r^2} \\ \mu v r = n\hbar \quad n = 1, 2, 3 \dots \end{cases}$$

$$\mu = \frac{mM}{m + M}$$

✓ 物理特性:

表 1.5.2 部分奇特氢原子的物理特性。

原子种类	粒子质量/ m_e	折合质量/ m_e	基态能量/Ry	基态半径/ a_0
氢	1	1	1	1
氢μ原子 μ^-p	207	186	186	5.4×10^{-3}
氢π原子 π^-p	273	238	238	4.2×10^{-3}
氢K原子 K^-p	966	633	633	1.6×10^{-3}
质子素 $\bar{p}p$	1836	918	918	1.1×10^{-3}

$$\begin{cases} E_n = -\frac{\mu}{m_e} \frac{Z^2}{n^2} Ry \\ r_n = \frac{m_e}{\mu} \frac{n^2}{Z} a_0 \end{cases}$$

例1.5.3 氦原子中的一个电子被 μ^- 子取代，形成氦的 μ 原子。试求氦的 μ 原子的能级结构，并说明其化学性质类似于哪种化学元素。

解：氦的 μ 原子中，原子核和 μ^- 子组成一个类氢系统，其能级结构为：

$$E_{n_1} = -\frac{\mu}{m_e} \frac{Z^2}{n_1^2} Ry = -\frac{4 \times 201.3 \times 13.6}{n_1^2} eV = -\frac{10950.7}{n_1^2} eV \quad n_1 = 1, 2, 3, \dots$$

由于氦 μ 原子中的电子远离上述奇特原子，考虑到 μ^- 子对原子核电荷的屏蔽，上述奇特原子可以当成一个带有一个单位正电荷的点粒子，与外面的电子组成一个类氢系统，其能级结构为：

$$E_{n_2} = -\frac{13.6}{n_2^2} eV \quad n_2 = 1, 2, 3, \dots$$

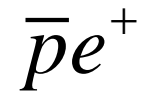
整个体系的能量为：

$$E = E_{n_1} + E_{n_2} = -\left(\frac{10950.7}{n_1^2} + \frac{13.6}{n_2^2} \right) eV \quad n_1 = 1, 2, 3, \dots; n_2 = 1, 2, 3, \dots$$

化学性质类似于氢

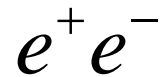
1.5.5 其它类氢系统

➤ 反氢原子



氢原子: pe^-

➤ 电子偶素



$$\begin{cases} E_n = -\frac{1}{2n^2} Ry \\ D_n = 2n^2 a_0 \end{cases} \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

➤ μ 子素 (μ^+e^-)、 π 介子素 (π^+e^-)

1.6 弗兰克-赫兹实验

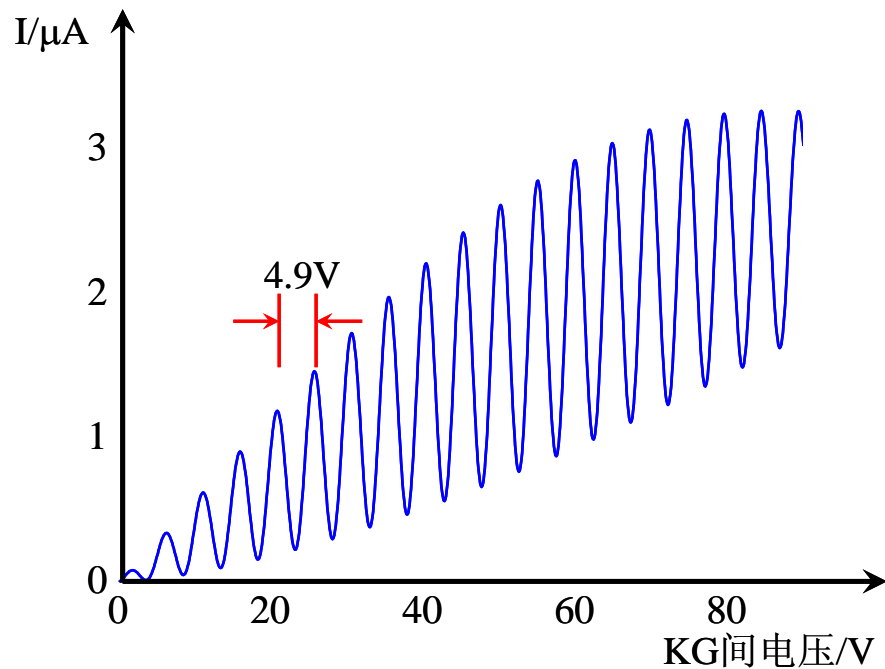
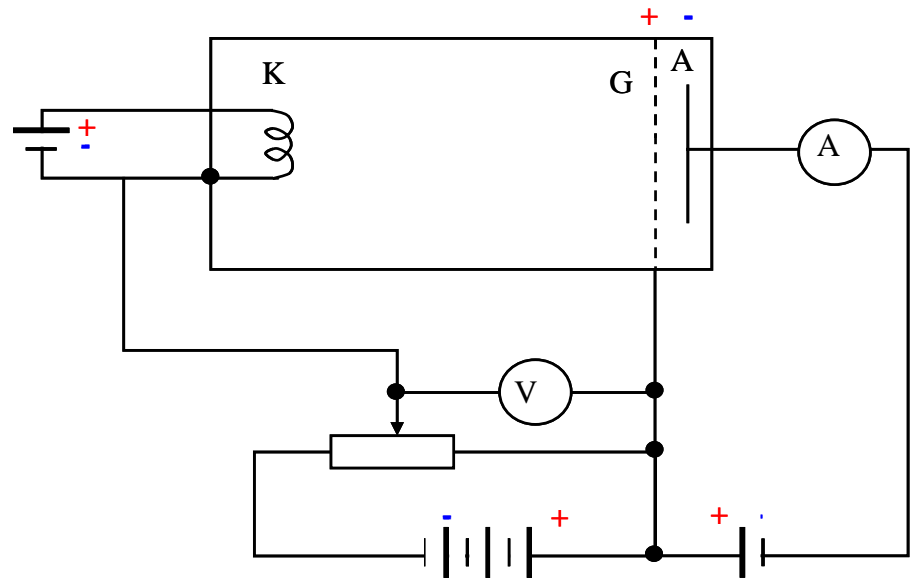
1.6.1 弗兰克-赫兹实验



弗兰克 (J. Franck, 1882-1964) 和赫兹 (G. L. Hertz, 1887-1975)。

1925年诺贝尔物理学奖

- ✓ 揭示出汞原子的能量是量子化的
- ✓ 独立于光谱实验、证实原子能量量子化
- ✓ 开创了电子碰撞谱学这一新领域



例1.6.1 试估算真空环境下灯丝温度为**2000K**时发射的电子束的能量分散。

解：

电子在金属中的速率分布为：

$$f_1(v)dv = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right)v^2 dv$$

考虑电子单位时间的碰壁数：

$$f_2(v)dv = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right)v^3 dv$$

把速率换算为能量：

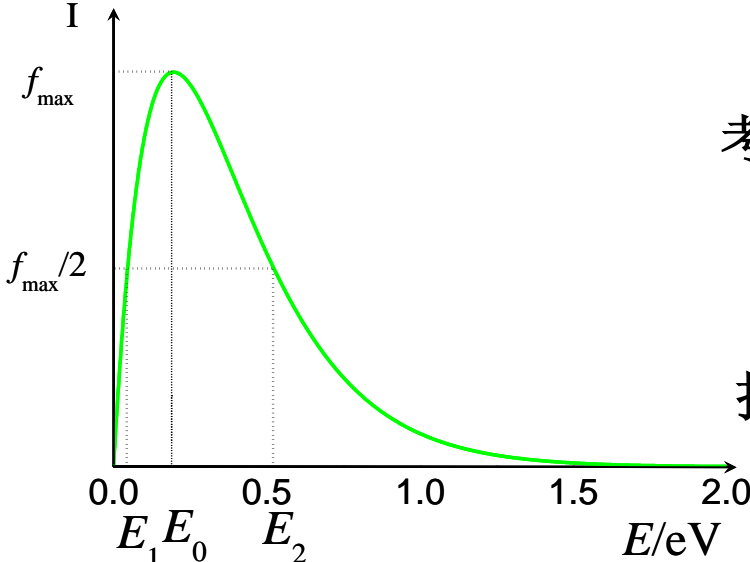
$$f(E)dE = \frac{E}{\pi kT \sqrt{2\pi mkT}} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)dE$$

对能量求偏导：

$$\frac{\partial f(E)}{\partial E} = \frac{1}{\pi kT \sqrt{2\pi mkT}} \left(\exp\left(-\frac{E}{kT}\right) - \frac{E}{kT} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \right) = 0$$

计算出最大束流强度为：

$$f_{\max} = \frac{1}{\pi \sqrt{2\pi mkT}} \frac{1}{e}$$



电子束的能量分散及半高全宽定义

计算最大强度一半所对应的能量值：

$$\frac{f_{\max}}{2} = \frac{E}{\pi kT \sqrt{2\pi kTm}} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)$$

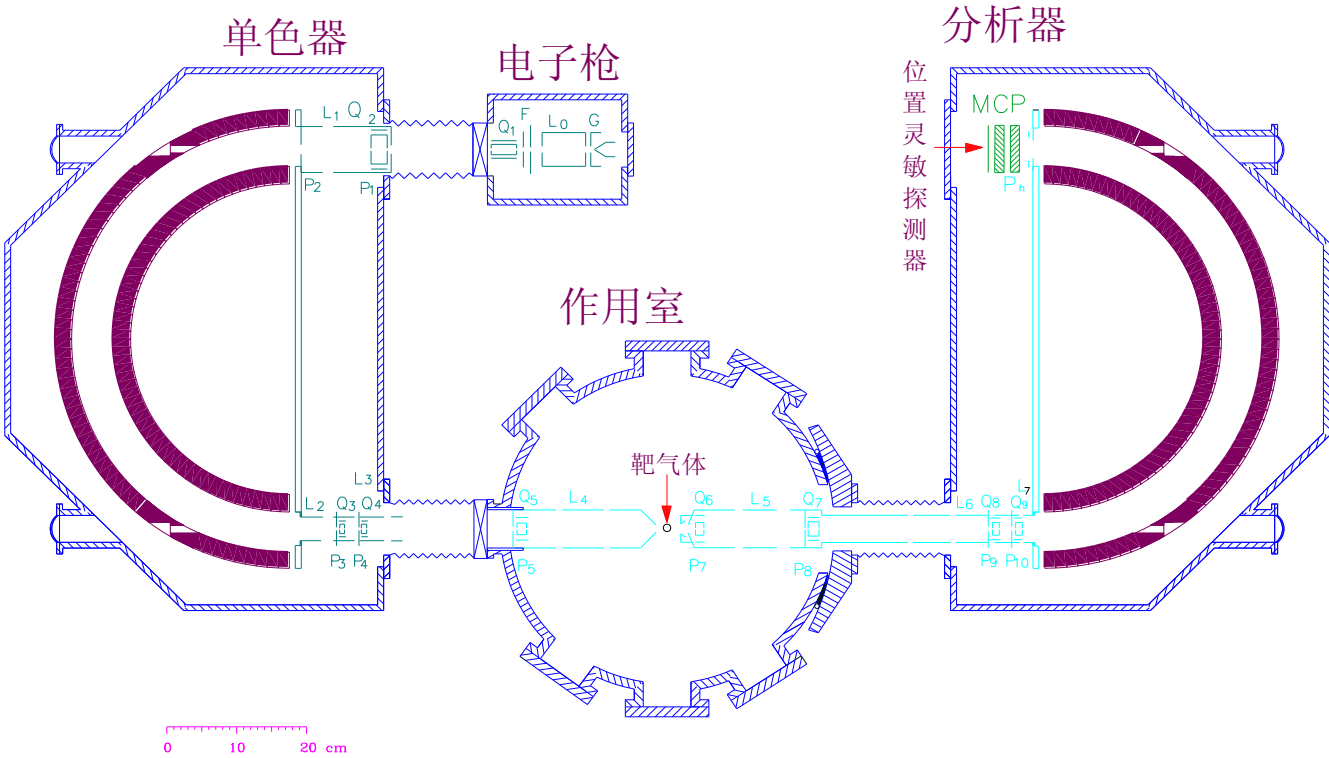
$$E_1 = 0.23kT$$

$$E_2 = 2.68kT$$

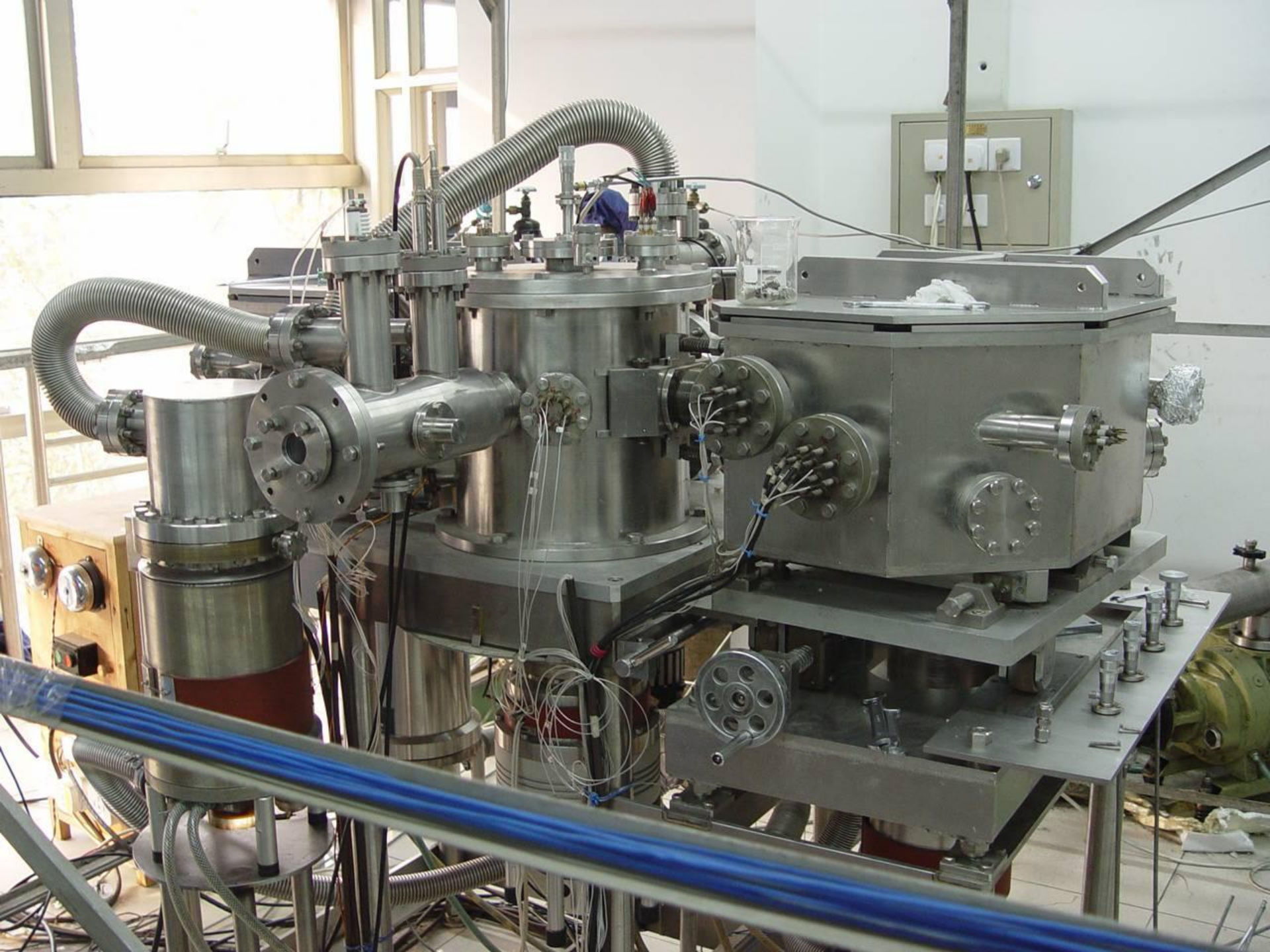
半高全宽：

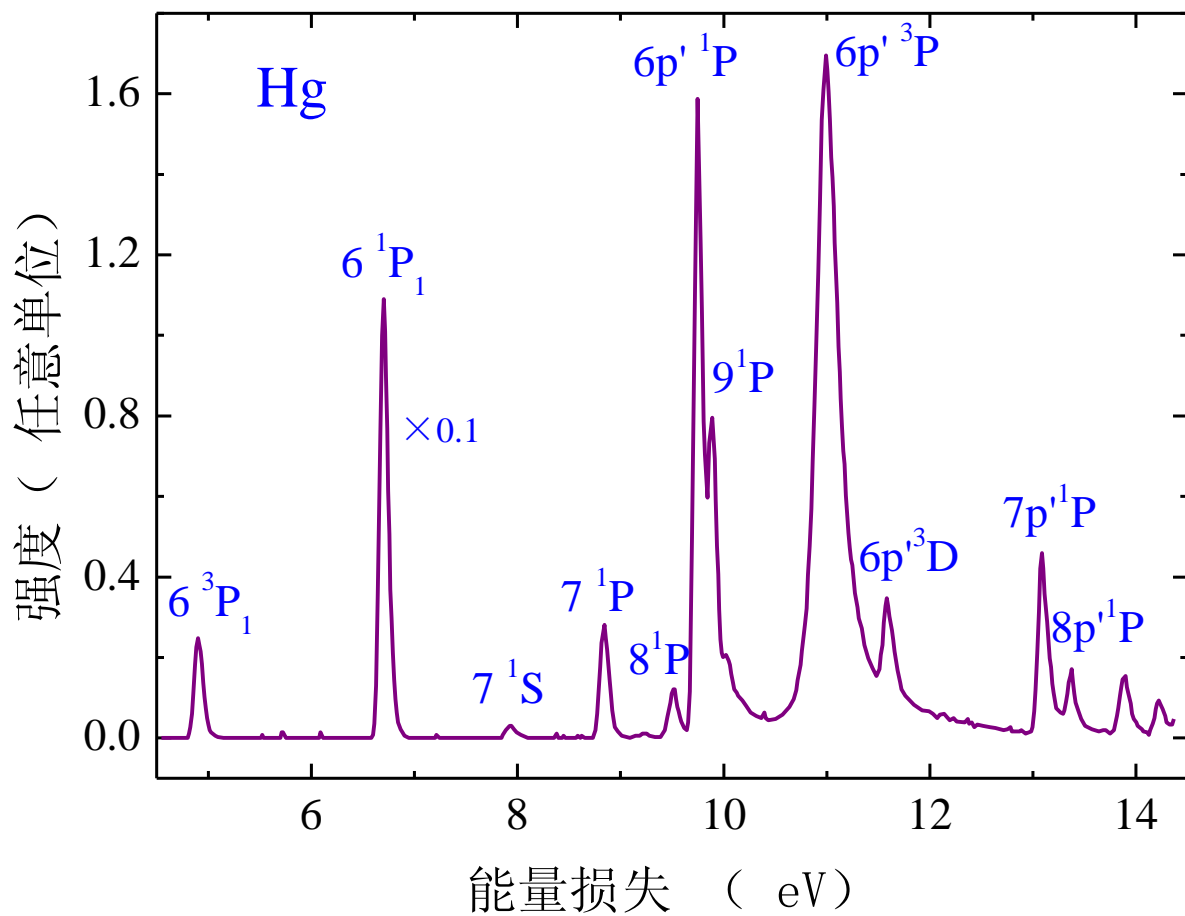
$$\Delta E = 2.45kT = 0.48\text{eV}$$

1.6.2 电子能量损失谱仪



中国科学技术大学的电子能量损失谱仪结构示意图





汞原子的电子能量损失谱

小结

一、玻尔的氢原子模型

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\mu v^2}{r} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r^2} \\ \mu v r = n\hbar \quad n = 1, 2, 3 \dots \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} E_n = -\frac{\mu}{m_e} \frac{Z^2}{n^2} Ry \\ r_n = \frac{m_e}{\mu} \frac{n^2}{Z} a_0 \end{array} \right.$$

学会判断是否是类氢系统及该类氢系统的组成！

二、卢瑟福散射

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{D^2}{16} \frac{1}{\sin^4 \frac{\theta}{2}} = \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \left(\frac{zZe^2}{4E_0} \right)^2 \frac{1}{\sin^4 \frac{\theta}{2}}$$

估算原子核的半径及散射截面！

考虑原子核反冲后 α 粒子的动能；

$$E = \left(\frac{m \cos \theta + \sqrt{M^2 - m^2 \sin^2 \theta}}{m + M} \right)^2 E_0$$