

CHAPTER 4

原子結構

Atomic Structure

4.1帶有核心的原子 The Nuclear Atom

- 西元1898年時，英國的物理學家湯姆森(J.J. Thomson)提出一個假設，認為**原子其實只是一團帶正電的物質**，而**電子埋在這些物質裡面**，好像**水果蛋糕裡面的葡萄乾一樣**（圖4.1）。

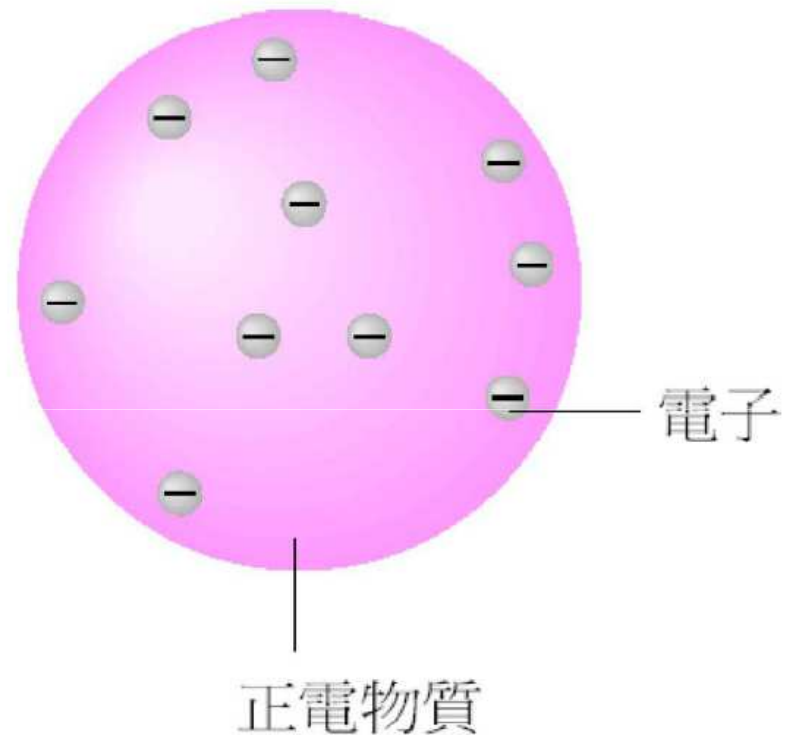


圖4.1 湯姆森原子模型。
拉塞福散射實驗證實其謬誤。

1911 年蓋格(Hans Geiger)和馬士丹(Ernest Marsden)正是採用這個方法。在拉塞福(Ernest Rutherford)的建議之下，他們利用一些輻射性元素輻射出來的高速 α 粒子當作探針， α 粒子是失去兩個電子的氦原子，帶 $2e$ 個正電。蓋格和馬士丹在具有一個小洞的鉛製屏幕後面放置了一個會放射 α 射線的材料，如圖 4.2，如此可以得到一個很窄的 α 粒子束。這個粒子束會打向一個很薄的金箔，而硫化鋅的屏幕則裝置在金箔的另一邊。

(薄金屬箔片)

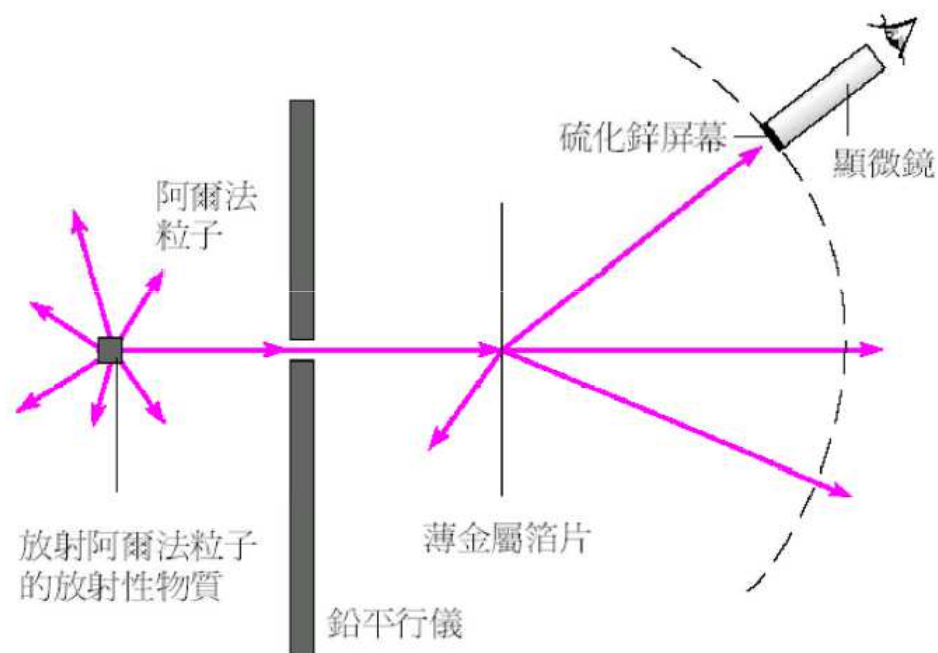


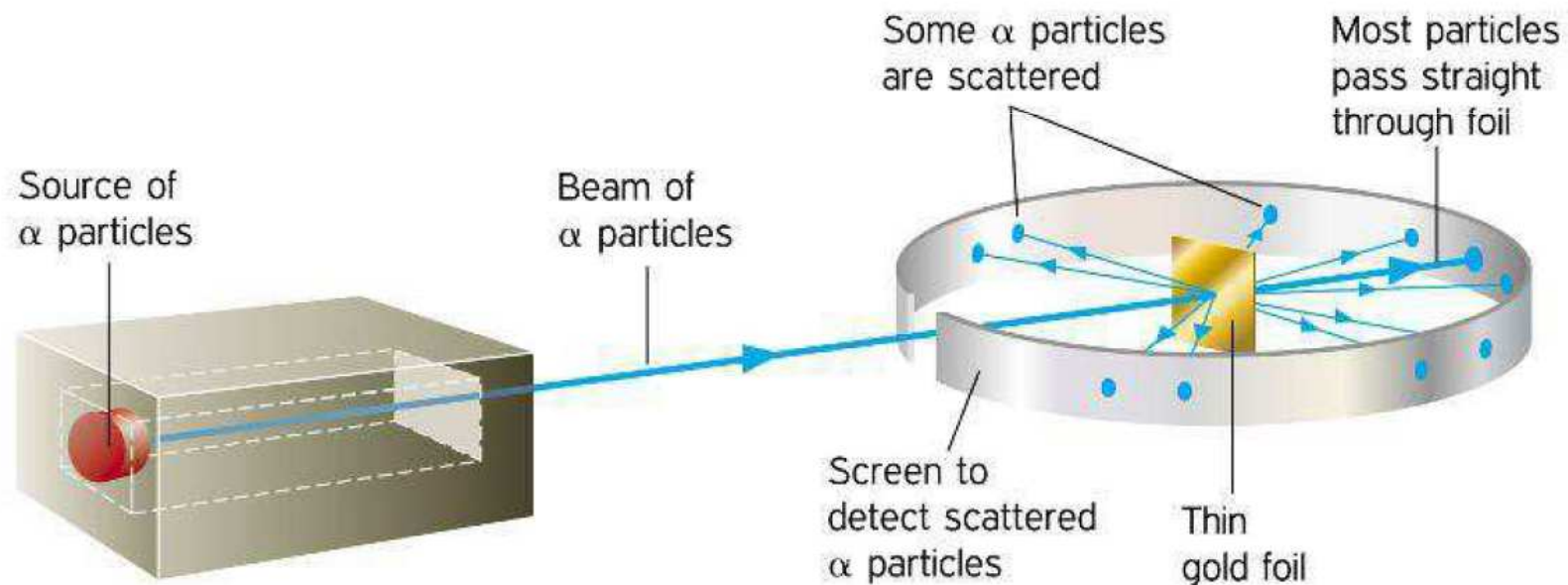
圖4.2 拉塞福散射實驗。



Ernest Rutherford (1871-1937)

蓋格和馬士丹發現，實際上雖然大部分的 α 粒子的確沒有太大的偏折，但有一些 α 粒子出現大角度的散射，部分甚至往反方向散射。如同拉塞福所說，「真是不可思議，這就好像當你對著一張面紙發射一顆 15 英吋的子彈，而子彈竟然反彈打中你。」

α 粒子屬於比較重的粒子（約電子質量的 8000 倍），而且在實驗時以高速行進（基本上為 $2 \times 10^7 \text{ m/s}$ ），顯然需要相當強大的力量才足以造成這麼顯著的偏折。



拉塞福發現，對於這樣的結果唯一的解釋，就是想像原子的組成包括了結構緊密的正電原子核，整個原子的質量大都集中於此且帶正電，而電子則圍繞在核外的某距離範圍內（圖 4.3）。既然原子內大部分的區域都是空無一物，所以很容易就可以瞭解為什麼大部分的 α 粒子會直接穿過金箔。然而，當某一個 α 粒子碰巧通過原子核附近的時候，強大的電場造成的散射則會使它以較大的角度偏折。原子中的電子質量很輕，並不足以對 α 粒子產生影響。

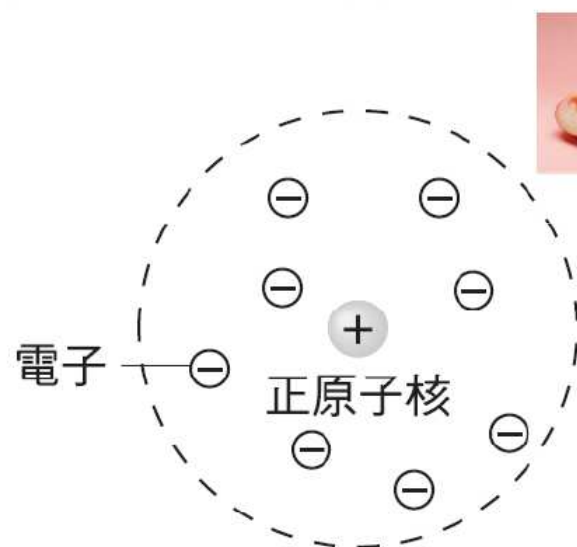


圖4.3 拉塞福原子模型。

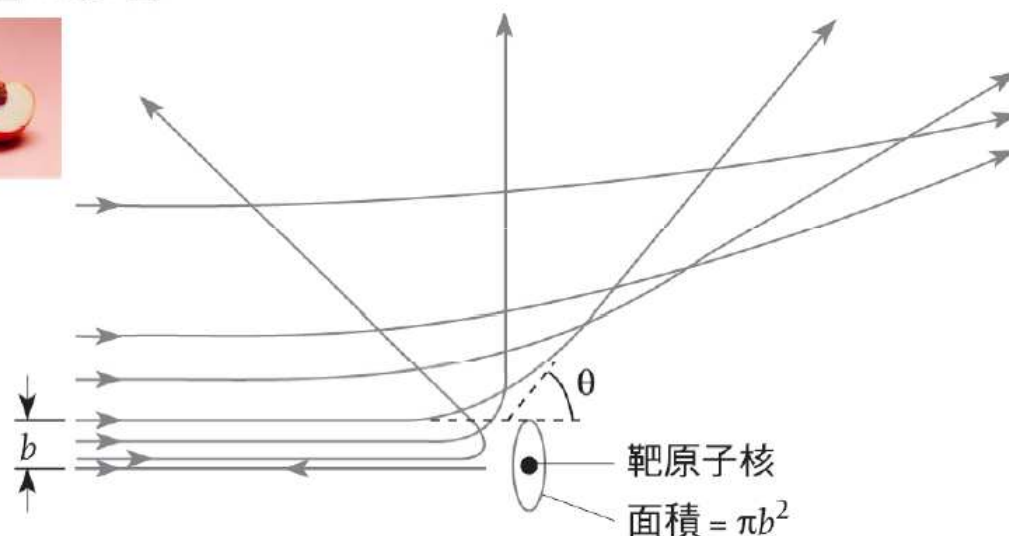


圖4.32 散射角隨著撞擊參數 b 的增加而遞減。

Rutherford Scattering Formula

The formula that Rutherford obtained for alpha particle scattering by a thin foil on the basis of the nuclear model of the atom is

**Rutherford
scattering formula**

$$N(\theta) = \frac{N_i n t Z^2 e^4}{(8\pi\epsilon_0)^2 r^2 KE^2 \sin^4(\theta/2)} \quad (4.1)$$

This formula is derived in the Appendix to this chapter. The symbols in Eq. (4.1) have the following meanings:

$N(\theta)$ = number of alpha particles per unit area that reach the screen at a scattering angle of θ

N_i = total number of alpha particles that reach the screen

n = number of atoms per unit volume in the foil

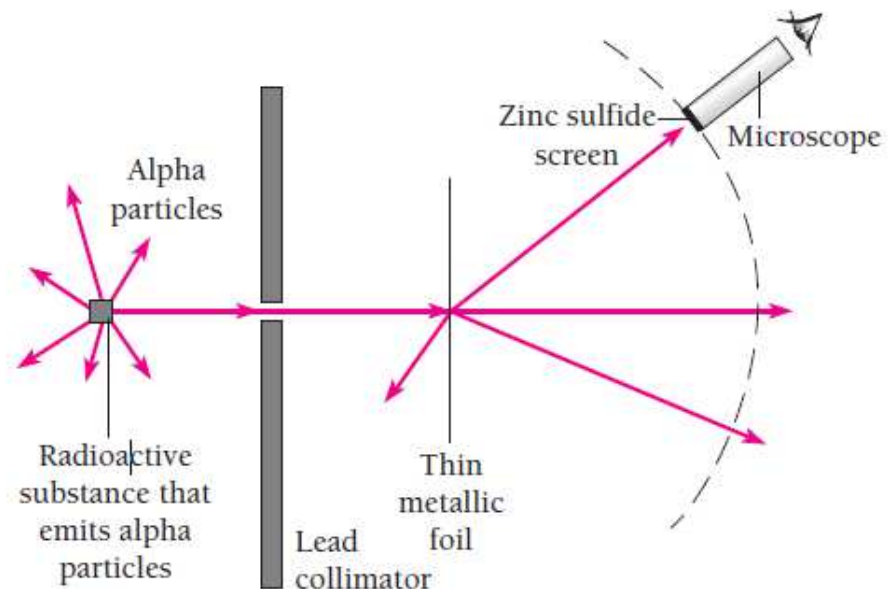
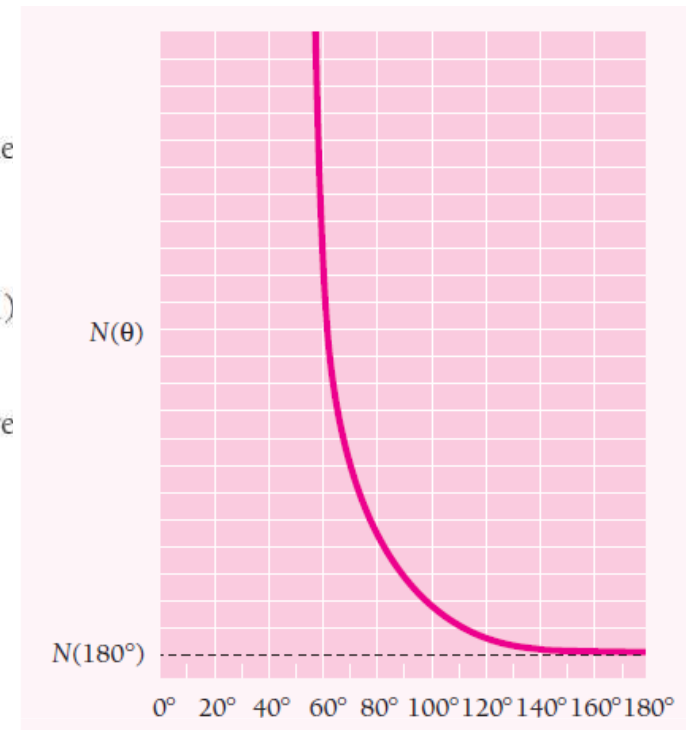
Z = atomic number of the foil atoms

r = distance of the screen from the foil

KE = kinetic energy of the alpha particles

t = foil thickness

Because $N(\theta)$ is inversely proportional to $\sin^4(\theta/2)$ the variation of $N(\theta)$ with θ is very pronounced only 0.14 percent of the incident alpha particles are scattered by more than 1° .



原子核的尺寸

式 (4.1) 的推導過程中，拉塞福假設原子核的尺寸小於 α 粒子入射到原子核但尚未發生散射之前與原子核的最近距離。

讓我們看看之前的實驗中，大部分的高能量 α 粒子與原子核接近時的最小距離為何。當 α 粒子正面靠近原子核的時候，會造成 180° 的散射，此時會有最小距離。
最小距離發生的時候， α 粒子的初始動能 KE 會完全轉換為電位能，所以

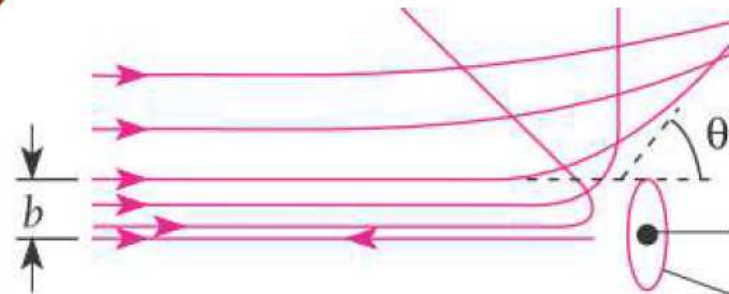
$$KE_{\text{initial}} = PE = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2Ze^2}{R}$$

因為 α 粒子的電量為 $2e$ 而 原子核的電量為 Ze ，因此

最小距離

$$R = \frac{2Ze^2}{4\pi\epsilon_0 KE_{\text{initial}}}$$

(4.2)



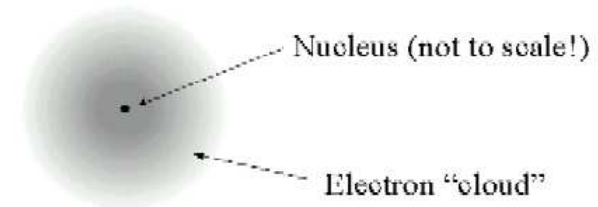
在自然原始情況下， α 粒子的最大動能為 7.7 MeV，即 1.2×10^{-12} J。而 $1/4\pi\epsilon_0 = 9.0 \times 10^9 \text{ N} \cdot \text{m}^2 / \text{C}^2$ ，所以

$$R = \frac{(2)(9.0 \times 10^9 \text{ N} \cdot \text{m}^2 / \text{C}^2)(1.6 \times 10^{-19} \text{ C})^2 Z}{1.2 \times 10^{-12} \text{ J}}$$
$$= 3.8 \times 10^{-16} Z \text{ m}$$

$$R = \frac{2Ze^2}{4\pi\epsilon_0 KE_{\text{initial}}}$$

對於典型的金箔材料而言，原子序 $Z = 79$ ，所以

$$R(\text{Au}) = 3.0 \times 10^{-14} \text{ m}$$



因此金的原子核半徑會小於 $3.0 \times 10^{-14} \text{ m}$ ，比所有的原子半徑小了大約 10^4 倍以上。

$$r \approx 1.0 \times 10^{-10} \text{ m}$$

最近幾年人類利用加速的方法已經可以產生能量高於 7.7 MeV 的粒子，並且已經證實拉塞福散射公式終究會違反實驗結果。這些實驗和他們所提供關於實際原子核尺寸的資訊將在第 11 章討論。最後發現金的原子核半徑大約為上面求得 $R(\text{Au})$ 值的三分之一。

因此原子的直徑約為原子核直徑的10000倍。

4.2 電子軌道 Electron Orbits

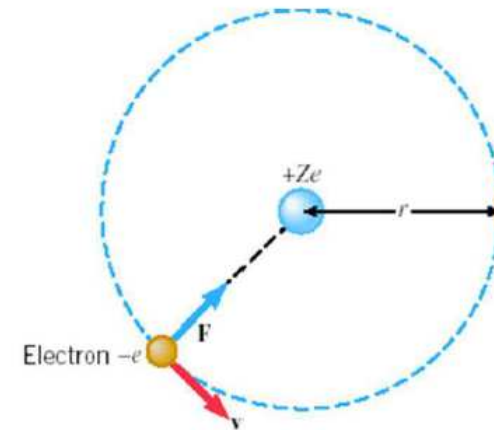
原子的行星模型

氫原子是最簡單的原子，只有一個電子。並且我們假設電子運動的軌道是圓週運動，依據克卜勒的行星運動第一定律，行星的軌道一般而言是橢圓，但是我們先從最簡單的軌道出發。電子進行圓週運動時所需要的向心力為：

$$F_c = \frac{mv^2}{r}$$

向心力來自於電子與原子核之間的庫倫靜電力

$$F_e = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2}$$



$$F_c = \frac{mv^2}{r}$$

$$F_e = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2}$$

動態平衡的軌道必須滿足

$$F_c = F_e$$

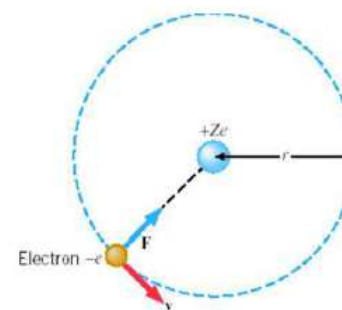
$$\frac{mv^2}{r} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2}$$

(4.3)

電子速度

$$v = \frac{e}{\sqrt{4\pi\epsilon_0 mr}}$$

(4.4)



氫原子中電子的總能量 E 為電子動能和位能的總和，其動能和位能分別為

$$\text{KE} = \frac{1}{2} m v^2 \quad \text{PE} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

(負號表示當 $r = \infty$ 時，也就是電子和原子核相距無窮遠處， $\text{PE} = 0$)。因此

$$v = \frac{e}{\sqrt{4\pi\epsilon_0 m r}}$$

以式 (4.4) 之 v 代入得到

$$E = \text{KE} + \text{PE} = \frac{m v^2}{2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

$$E = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

$$\frac{m v^2}{r} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2}$$

氫原子的總能量

$$E = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r} \quad (4.5)$$

每個原子內的電子總能量為負，代表在原子內的電子受到原子核的束縛。如果 E 大於零，電子將不會遵循一個封閉的軌道繞行原子核。

Example 4.1

Experiments indicate that 13.6 eV is required to separate a hydrogen atom into a proton and an electron; that is, its total energy is $E = -13.6$ eV. Find the orbital radius and velocity of the electron in a hydrogen atom.

Solution

Since $13.6 \text{ eV} = 2.2 \times 10^{-18} \text{ J}$, from Eq. (4.5)

$$\begin{aligned} r &= -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 E} = -\frac{(1.6 \times 10^{-19} \text{ C})^2}{(8\pi)(8.85 \times 10^{-12} \text{ F/m})(-2.2 \times 10^{-18} \text{ J})} \\ &= 5.3 \times 10^{-11} \text{ m} \end{aligned}$$

An atomic radius of this magnitude agrees with estimates made in other ways. The electron's velocity can be found from Eq. (4.4):

$$\begin{aligned} v &= \frac{e}{\sqrt{4\pi\epsilon_0 m r}} = \frac{1.6 \times 10^{-19} \text{ C}}{\sqrt{(4\pi)(8.85 \times 10^{-12} \text{ F/m})(9.1 \times 10^{-31} \text{ kg})(5.3 \times 10^{-11} \text{ m})}} \\ &= 2.2 \times 10^6 \text{ m/s} \end{aligned}$$

Since $v \ll c$, we can ignore special relativity when considering the hydrogen atom.

古典物理的失敗

- 以上的分析結果是基於**牛頓運動定律**和**庫侖定律**——古典物理的兩大棟樑——並且按照實驗的觀察，原子會處於穩定狀態。然而，**這樣的分析並不能滿足電磁理論**——古典力學的另一個棟樑——所預測**加速運動中的電荷會以電磁波的形式輻射出能量**。電子沿著曲線軌道加速行進，因此會持續地失去能量並且很快地以螺旋形的軌跡向內墜落至原子核（圖4.6）。
- 但實際上原子並沒有崩潰。這個矛盾進一步說明了前兩章所看到的問題：**在巨觀世界裡適用的物理定律，在微觀世界裡不一定成立**。

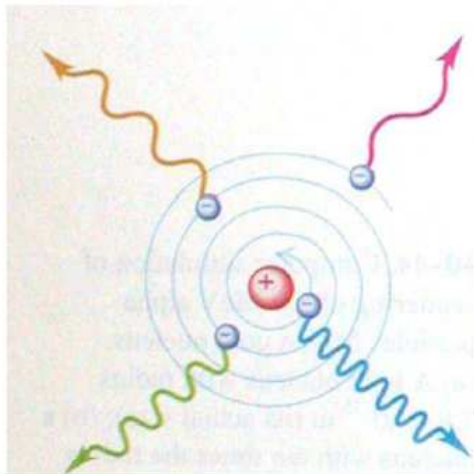
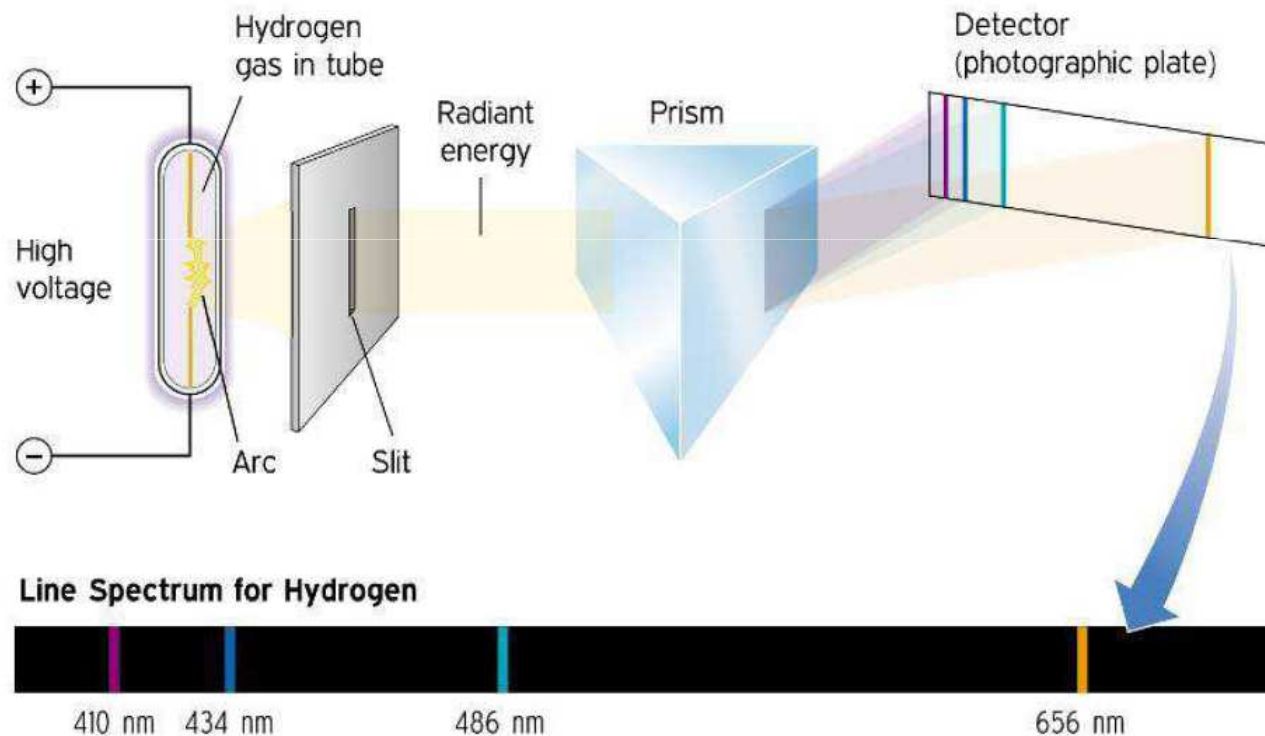


圖4.6 因為原子內的電子在加速度運動過程中會向外輻射能量，根據古典物理的觀念，電子會以螺旋形的軌跡快速地墜落至原子核。

4.3 原子光譜 Atomic Spectra

原子氣體或蒸氣壓力只要略小於大氣壓力均適於被激發。通常以施加電流的方式產生的輻射，其輻射光譜僅包含一些特定的波長。



當白色的光穿過氣體時我們發現氣體會吸收某些出現在輻射光譜中的波長，此時產生的光譜稱之為**吸收光譜**，看起來是明亮的背景加上一些代表著被吸收光其波長位置的暗線。**輻射光譜**則是在暗的背景中具有一些亮線。

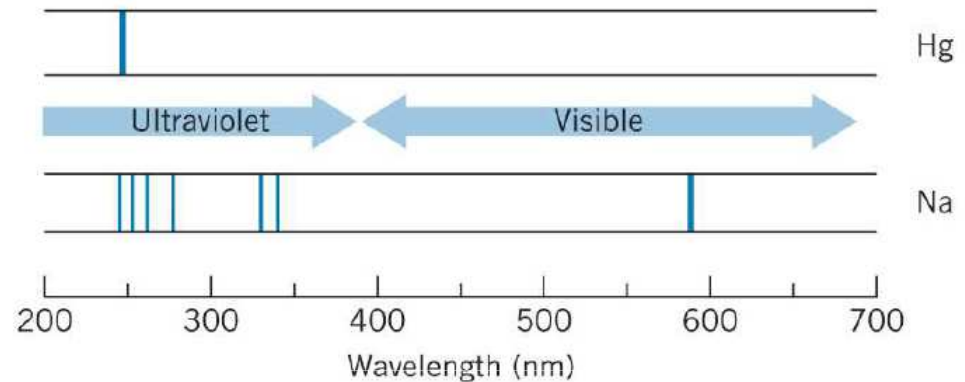
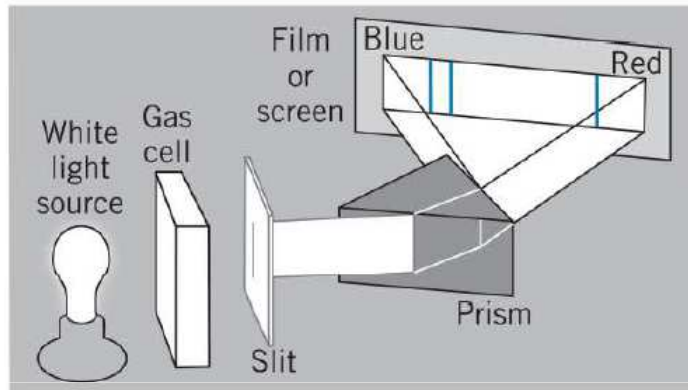
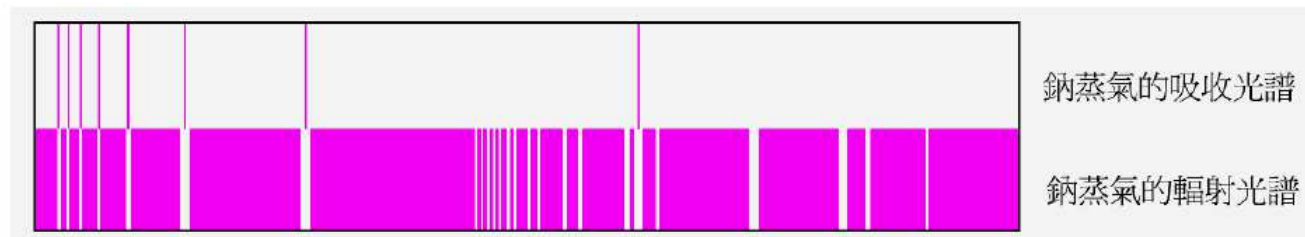
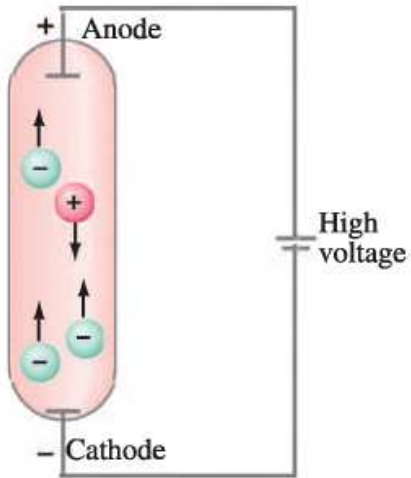


FIGURE 6.15 Apparatus for observing **absorption spectra**. A light source produces a continuous range of wavelengths, some of which are absorbed by a gaseous element. The light is dispersed, as in Figure 6.14. The result is a continuous “rainbow” spectrum, with **dark lines** at wavelengths where the light was absorbed by the gas.

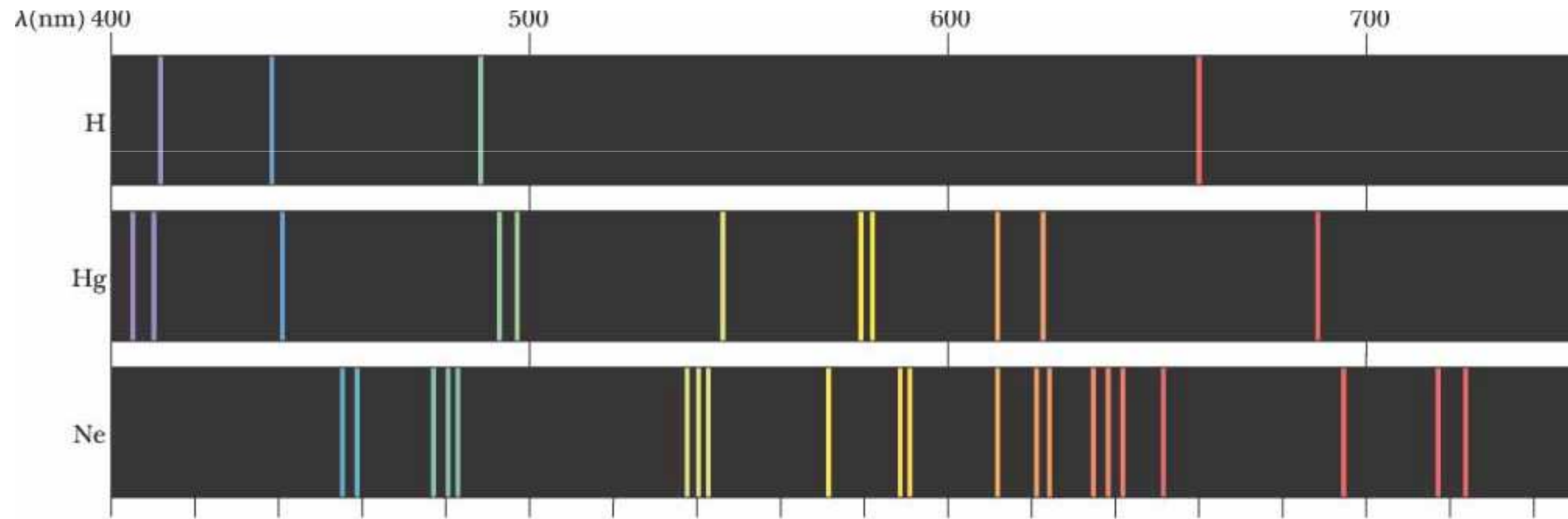


一個元素的吸收光譜中的暗線對應到其輻射光譜中的亮線。



Emission Spectra Examples

Rarefied gases can also be excited to emit light. This is done by intense heating, or more commonly by applying a high voltage to a “discharge tube” containing the gas at low pressure.



The **emission spectrum** is characteristic of the material and can serve as a type of “fingerprint” for identification of the gas.

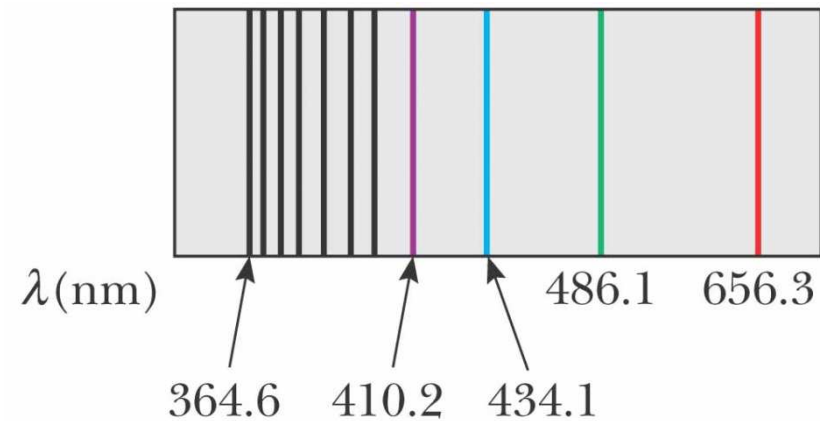
In 1885, Johann Balmer found an empirical equation that correctly predicted the four visible emission lines of hydrogen

–H_α is red, λ = 656.3 nm

–H_β is green, λ = 486.1 nm

–H_γ is blue, λ = 434.1 nm

–H_δ is violet, λ = 410.2 nm



©2004 Thomson - Brooks/Cole

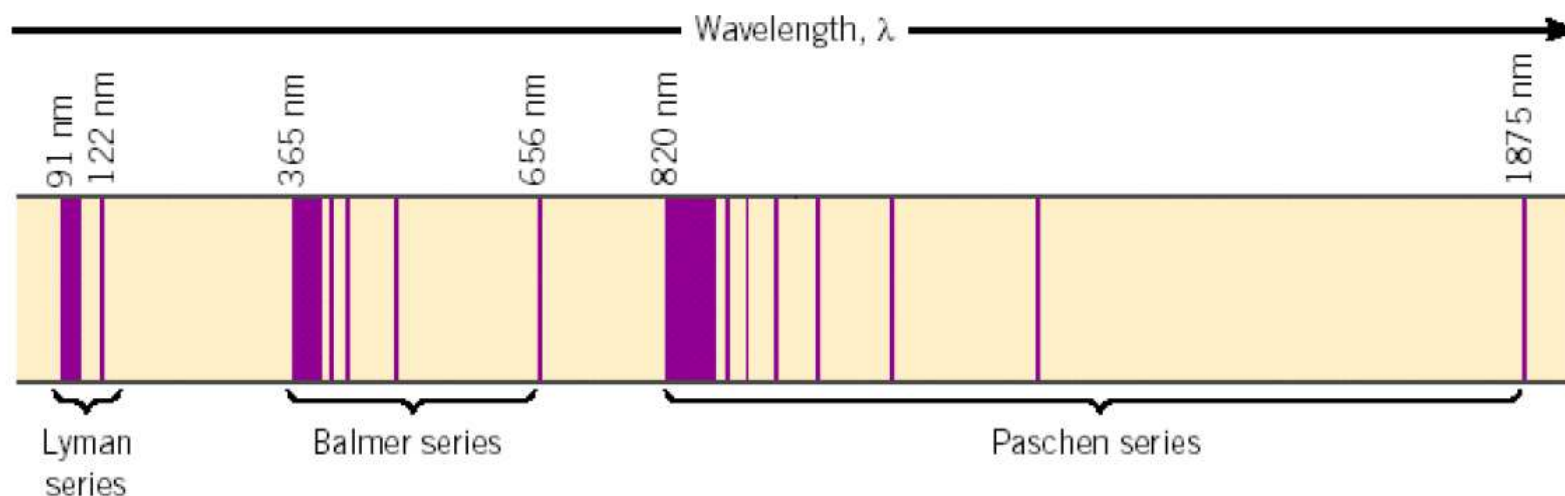
$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

n is an integer, $n = 3, 4, 5, \dots$. The spectral lines correspond to different values of n . R_H is the **Rydberg constant**,

$$R_H = 1.097\,373\,2 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$$

$$n \gg 2, \quad \lambda = 4/R_H = 3.646 \times 10^{-7} = 364.6 \text{ nm}$$

氫原子光譜



Lyman 系列：
(紫外光的部分)

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad n = 2, 3, 4, \dots \quad (4.7)$$

Balmer 系列：
(可見光的部分)

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad n = 3, 4, 5, \dots \quad (4.6)$$

Rydberg 常數 $R = 1.097 \times 10^7 \text{ m}^{-1} = 0.01097 \text{ nm}^{-1}$

紅外光的部分，已發現三個系的光譜線，
由以下的公式可以得到波長

$$\text{Paschen} \quad \frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad n = 4, 5, 6, \dots \quad (4.8)$$

$$\text{Brackett} \quad \frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad n = 5, 6, 7, \dots \quad (4.9)$$

$$\text{Pfund} \quad \frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{5^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad n = 6, 7, 8, \dots \quad (4.10)$$

為什麼氫原子光譜是“線光譜”
而非“連續光譜”？

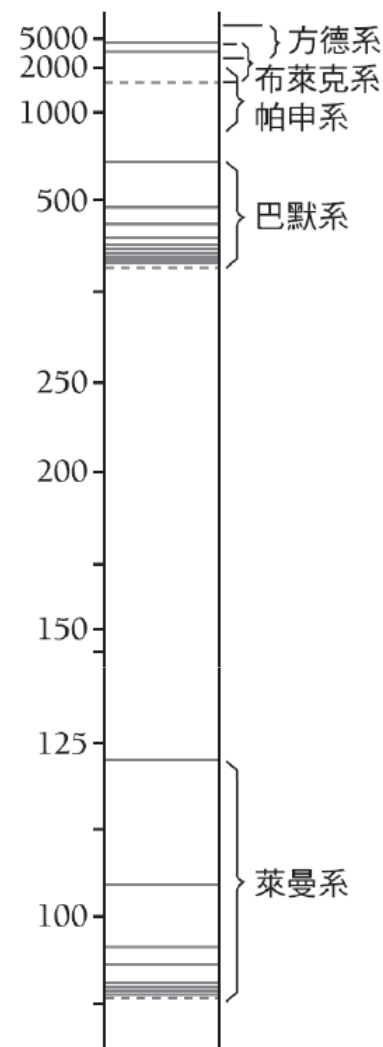


圖4.11 氫原子的光譜系。每個系中的波長可以用簡單的公式表示。

4.4 波耳原子 The Bohr Atom



Bohr 的假設：

- 1、電子繞原子核行圓周運動，
其中作用力和力學能符合古典物理的規範。
- 2、電子的軌道運動存在特別的穩定態 (stationary state)。
當處於穩定態時，電子的圓周運動不會輻射出電磁波。
- 3、電子只有在穩定態之間躍遷時才會輻射電磁波。
電磁波 (光子) 的能量等於穩定態之間的能量差，
亦即 $h\nu = hc / \lambda = E_i - E_f$ 。
- 4、電子軌道運動的角動量只能是 $h / 2\pi$ 的整數倍，
亦即角動量是量子化的。

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

為何存在穩定軌道？

de Broglie：可形成穩定的駐波！

$$n\lambda = 2\pi r_n \quad n=1, 2, 3, \dots \quad (4.12)$$

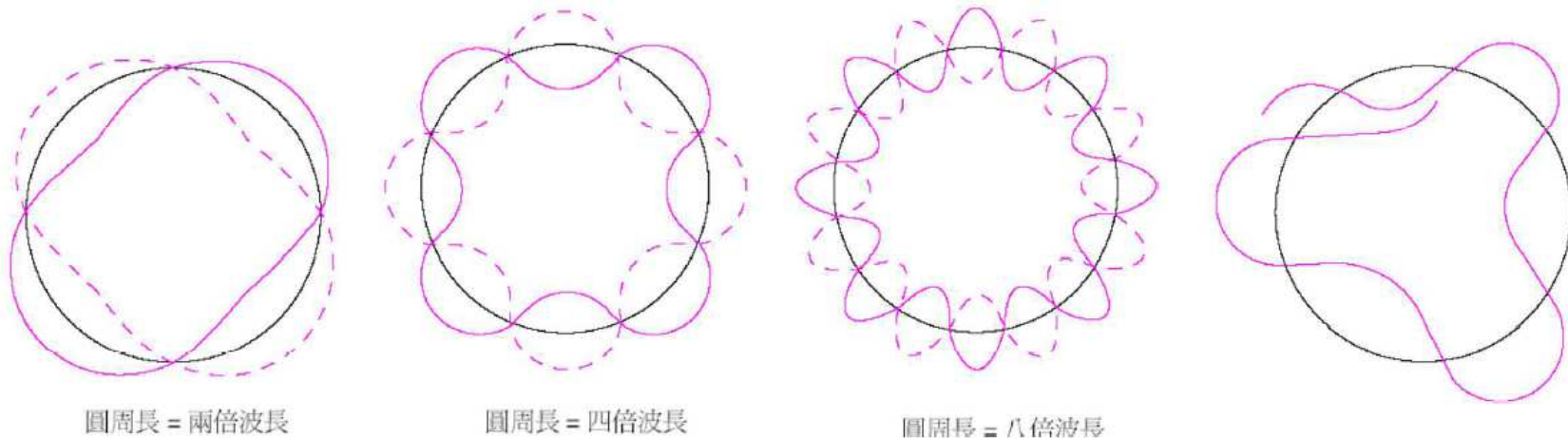


圖4.13 線圈的一些振動模式。在每個情況下線圈的圓周長正好為波長的**整數倍**。

圖4.14 非整數倍波長的情況**不能**持續存在，因為會產生破壞性干涉。

動態平衡的軌道必須滿足

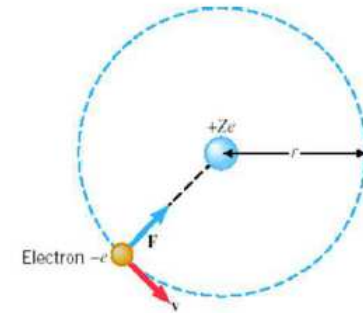
$$\underline{F_c = F_e}$$
$$\boxed{\frac{mv^2}{r} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2}}$$

電子速度

$$v = \frac{e}{\sqrt{4\pi\epsilon_0 mr}} \quad (4.4)$$

又 de Broglie 波長： $\lambda = h / mv$

$$\Rightarrow \text{軌道上的電子波長} \quad \lambda = \frac{h}{e} \sqrt{\frac{4\pi\epsilon_0 r}{m}} \quad (4.11)$$



穩定軌道條件

$$n\lambda = 2\pi r_n \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (4.12)$$

r_n 表示包含 n 個波長的軌道半徑。整數 n 稱為軌道的量子數。電子波長 λ 以式 (4.11) 的結果代入，得到

$$\frac{nh}{e} \sqrt{\frac{4\pi\epsilon_0 r_n}{m}} = 2\pi r_n$$

$$\lambda = \frac{h}{e} \sqrt{\frac{4\pi\epsilon_0 r}{m}}$$

所以可能的電子軌道半徑為

波耳原子的軌道半徑

$$r_n = \frac{n^2 h^2 \epsilon_0}{\pi m e^2} \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (4.13)$$

氫原子最內層的軌道半徑通常稱為波耳半徑(Bohr radius)，以 a_0 表示：

波耳半徑

$$a_0 = r_1 = 5.292 \times 10^{-11} \text{ m}$$

其他的軌道半徑可以 a_0 表示成以下的公式

$$r_n = n^2 a_0 \quad (4.14)$$

4.5 能階和光譜

$$E_n = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r_n} \quad \text{Energy Levels and Spectra}$$

： 電子能量 E_n 可以由式 (4.5) 以軌道半徑 r_n 表示

$$E_n = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r_n}$$

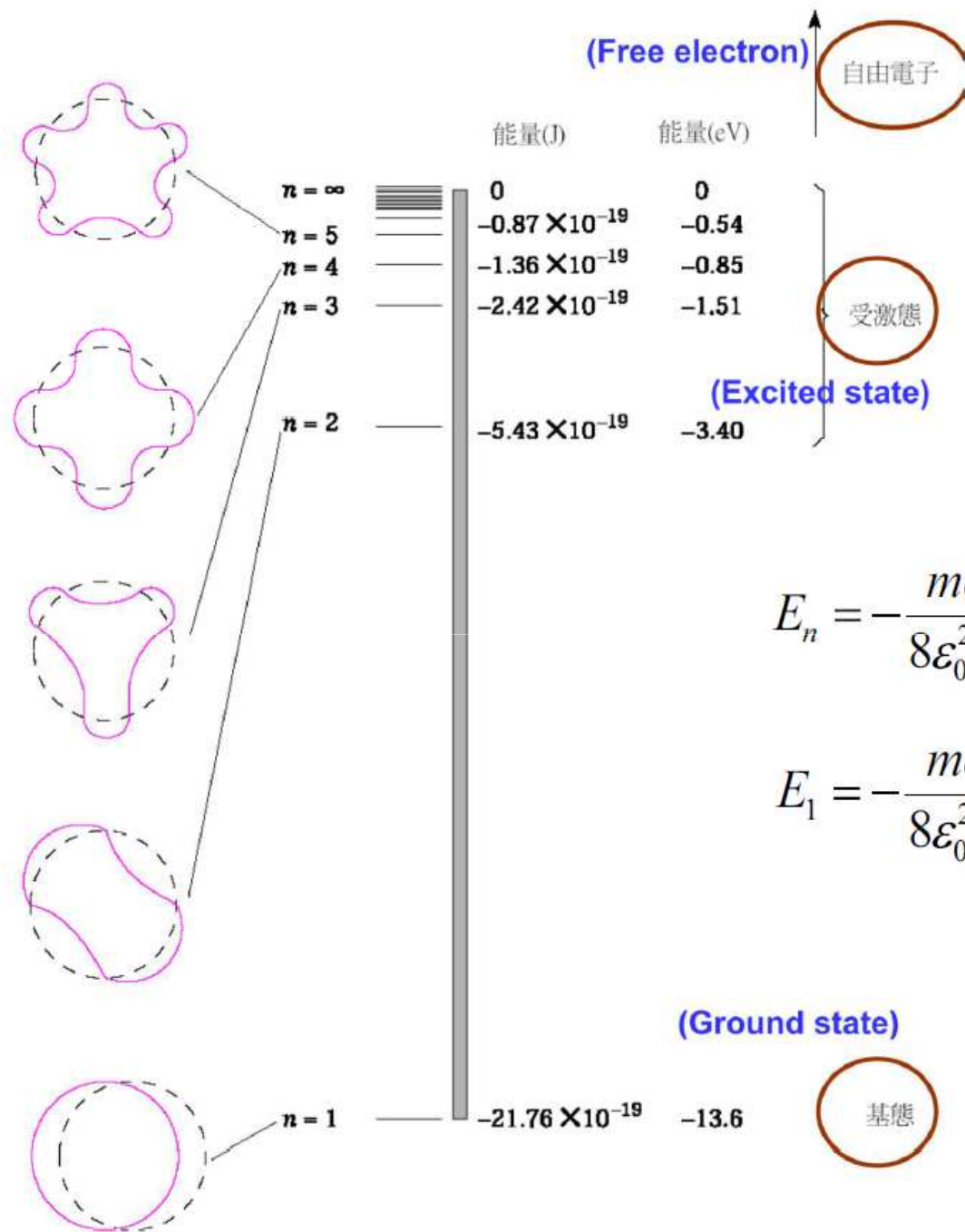
將式 (4.13) 的 r_n 代入可得

能階

$$E_n = -\frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \left(\frac{1}{n^2} \right) = \frac{E_1}{n^2} \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

$$E_1 = -2.18 \times 10^{-18} \text{ J} = -13.6 \text{ eV}$$

定義的能量稱為氫原子的能階(energy level)



$$E_n = -\frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \left(\frac{1}{n^2} \right) = \frac{E_1}{n^2} \quad (n=1, 2, 3, \dots)$$

$$E_1 = -\frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2} = -13.6 \text{ eV}$$

圖4.15 氫原子的能階。

Example 4.2

An electron collides with a hydrogen atom in its ground state and excites it to a state of $n = 3$. How much energy was given to the hydrogen atom in this inelastic (KE not conserved) collision?

Solution

From Eq. (4.15) the energy change of a hydrogen atom that goes from an initial state of quantum number n_i to a final state of quantum number n_f is

$$\Delta E = E_f - E_i = \frac{E_1}{n_f^2} - \frac{E_1}{n_i^2} = E_1 \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

Here $n_i = 1$, $n_f = 3$, and $E_1 = -13.6$ eV, so

$$\Delta E = -13.6 \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{1^2} \right) \text{ eV} = 12.1 \text{ eV}$$

Example 4.3

Hydrogen atoms in states of high quantum number have been created in the laboratory and observed in space. They are called **Rydberg atoms**. (a) Find the quantum number of the Bohr orbit in a hydrogen atom whose radius is 0.0100 mm. (b) What is the energy of a hydrogen atom in this state?

Solution

(a) From Eq. (4.14) with $r_n = 1.00 \times 10^{-5}$ m,

$$n = \sqrt{\frac{r_n}{a_0}} = \sqrt{\frac{1.00 \times 10^{-5} \text{ m}}{5.29 \times 10^{-11} \text{ m}}} = 435$$

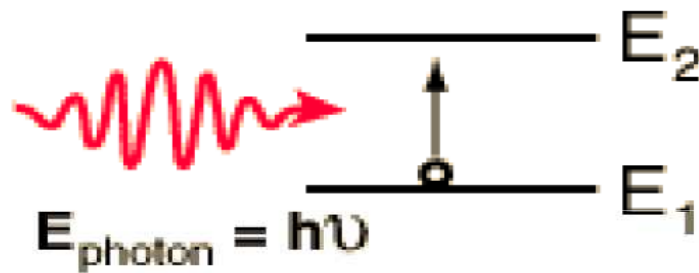
(b) From Eq. (4.15),

$$E_n = \frac{E_1}{n^2} = \frac{-13.6 \text{ eV}}{(435)^2} = -7.19 \times 10^{-5} \text{ eV}$$

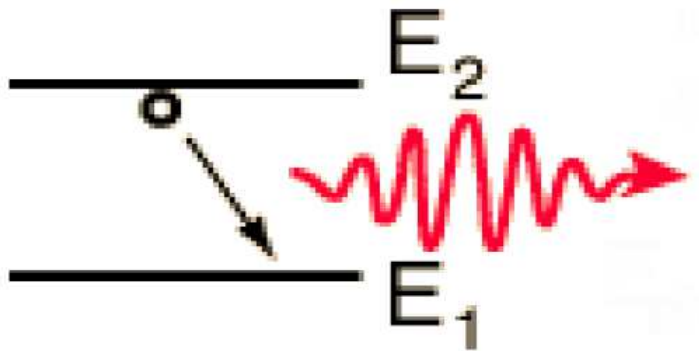
Rydberg atoms are obviously extremely fragile and are easily ionized, which is why they are found in nature only in the near-vacuum of space. The spectra of Rydberg atoms range down to radio frequencies and their existence was established from radio telescope data.

量子躍遷 (quantum jump)

原子體系在兩個定態之間發生躍遷時，要發射或吸收光子，其頻率由兩定態的能量差決定



只有當 $h\nu = E_2 - E_1$
光子方可被吸收而
產生量子躍遷



當電子作量子躍遷
至較低的能階同時
放出 $h\nu = E_2 - E_1$ 的
光子

如果初始（能量較高）狀態的量子數為 n_i ，最終（能量較低）狀態的量子數為 n_f ，我們推斷

初始能量 - 最終能量 = 光子能量

$$\underline{E_i - E_f = h\nu} \quad (4.16)$$

其中 ν 為輻射出來的光子頻率。由式 (4.15) 得到

$$E_i - E_f = E_1 \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right) = -E_1 \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

之前提到 E_1 為負值（事實上為 -13.6 eV ），所以 $-E_1$ 為正值。因此在這個遷躍中放出的光子頻率為

$$\underline{\nu = \frac{E_i - E_f}{h} = -\frac{E_1}{h} \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)} \quad (4.17)$$

因為 $\lambda = c/\nu$ ， $1/\lambda = \nu/c$ ，所以

氫原子光譜

$$\frac{1}{\lambda} = -\frac{E_1}{ch} \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) \quad (4.18)$$

式 (4.18) 表示受激的氫原子釋放的輻射只包含某些波長。進一步說明，這些波長會以量子數為 n_f 的最終電子能階為依據，落在特定的序列上 (圖 4.16)。為了有多餘的能量可以放出一個光子，必須滿足 $n_i > n_f$ ，所以前五個序列的公式為

萊曼(Lyman)	$n_f = 1:$	$\frac{1}{\lambda} = -\frac{E_1}{ch} \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right)$	$n = 2, 3, 4, \dots$
巴默(Balmer)	$n_f = 2:$	$\frac{1}{\lambda} = -\frac{E_1}{ch} \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right)$	$n = 3, 4, 5, \dots$
帕申(Paschen)	$n_f = 3:$	$\frac{1}{\lambda} = -\frac{E_1}{ch} \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2} \right)$	$n = 4, 5, 6, \dots$
布萊克(Brackett)	$n_f = 4:$	$\frac{1}{\lambda} = -\frac{E_1}{ch} \left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n^2} \right)$	$n = 5, 6, 7, \dots$
方德(Pfund)	$n_f = 5:$	$\frac{1}{\lambda} = -\frac{E_1}{ch} \left(\frac{1}{5^2} - \frac{1}{n^2} \right)$	$n = 6, 7, 8, \dots$

這些序列的形式和之前討論之光譜系的經驗公式完全相同。萊曼系對應到 $n_f = 1$ ；巴默系對應到 $n_f = 2$ ；帕申系對應到 $n_f = 3$ ；布萊克系對應到 $n_f = 4$ ；方德系對應到 $n_f = 5$ 。

$$\frac{1}{\lambda} = -\frac{E_1}{ch} \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

$$E_1 = -\frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2} = -13.6 \text{ eV}$$

最後一個步驟，比較上面式子的常數項與式 (4.6) 到式 (4.10) 中的雷德堡常數，常數項的值為

$$\begin{aligned} -\frac{E_1}{ch} &= \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 ch^3} \\ &= \frac{(9.109 \times 10^{-31} \text{ kg})(1.602 \times 10^{-19} \text{ C})^4}{(8)(8.854 \times 10^{-12} \text{ C}^2 / \text{N} \cdot \text{m}^2)(2.998 \times 10^8 \text{ m/s})(6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s})^3} \\ &= 1.097 \times 10^7 \text{ m}^{-1} \end{aligned}$$

此值確實等於 R 。因此波耳的氫原子模型符合光譜的資料。

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

$$R = 1.097 \times 10^7 \text{ m}^{-1} = 0.01097 \text{ nm}^{-1} \quad \text{Rydberg constant}$$

4.8 原子激發 Atomic Excitation

原子如何吸收和釋放能量。

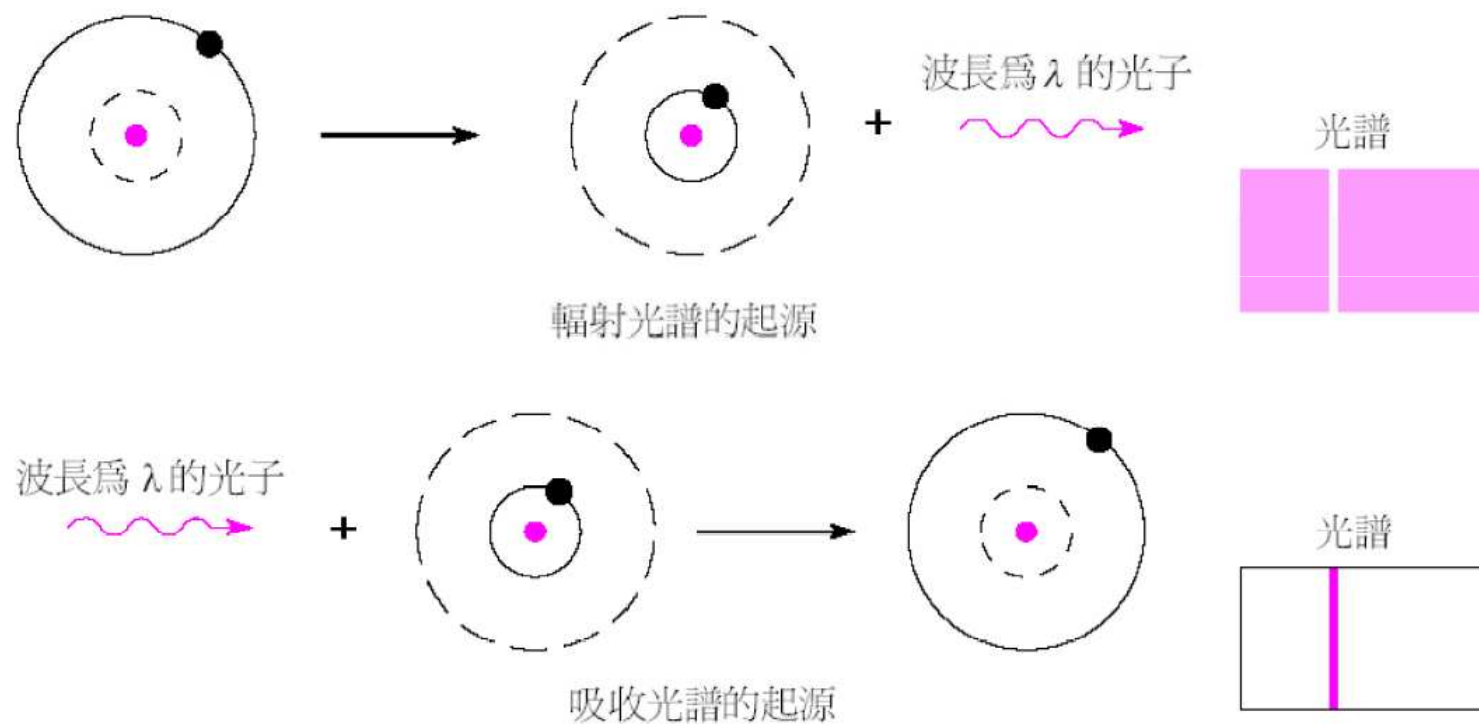
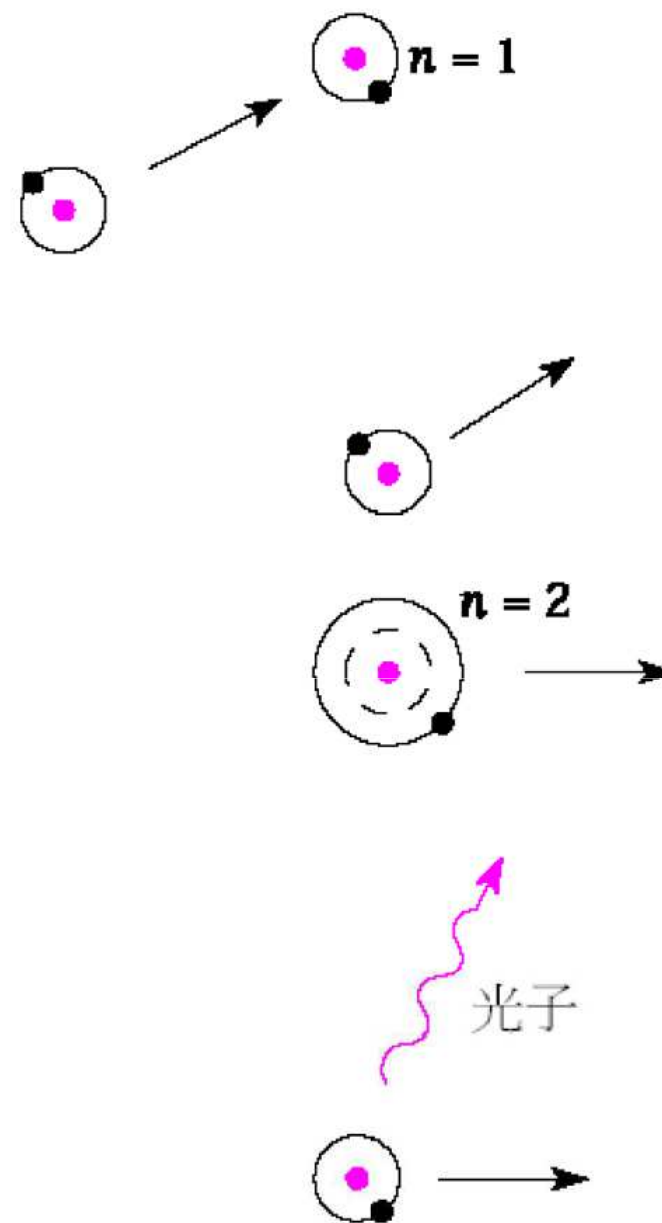


圖4.19 放射和吸收光譜的起源。

圖4.18 碰撞激發。

一些能量被其中一個原子吸收，使原子達到受激態。之後原子釋放出一個光子並回到基（正常）態。

LASER



法朗克－赫茲實驗

原子光譜不是探索原子內部能階的唯一方法。從 1914 年開始，由詹姆士·法朗克(James Franck)和古斯塔夫·赫茲 (Gustav Hertz；亨利希·赫茲(Heinrich Hertz)的姪子) 進行了一系列基於碰撞激發的實驗。這些實驗證明了原子能階的確存在，甚至和線光譜推導的結果相同。

法朗克和赫茲利用已知能量的電子轟擊多種不同元素的原子，使用的裝置如圖 4.21 所示。在柵極和極板之間施加電位差 V_0 ，防止能量低於某個底限值的電子通過安培計，使電流值增大。當加速電位差增加時，越來越多的電子到達極板使得電流增加（圖 4.22）。

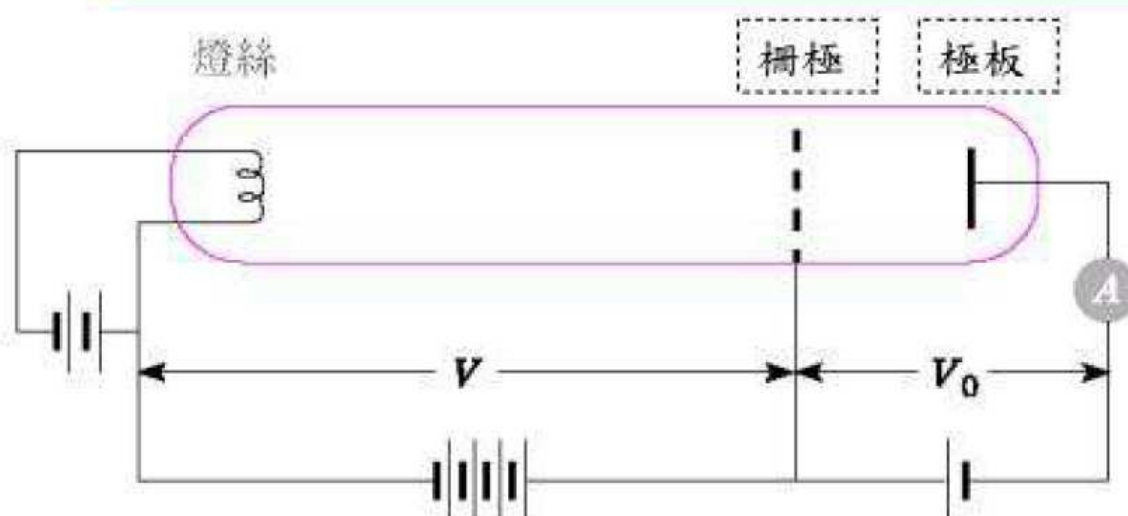


圖4.21 法朗克－赫茲實驗裝置圖。

如果在電子和蒸氣中的一個原子的碰撞過程中動能是守恆的，電子僅是反彈到另一個方向。因為原子遠比電子重的多，電子在這個過程中動能幾乎沒有損失。然而，到達某個臨界能量之後，極板的電流會突然下降。這表示電子碰撞原子時損失了部分或是全部的動能，使基態的原子激發到較高的能階。這樣的碰撞稱為非彈性碰撞，對比於彈性碰撞的守恆動能。這個電子臨界能量等於將原子激發到能量最低的受激態所需的能量。

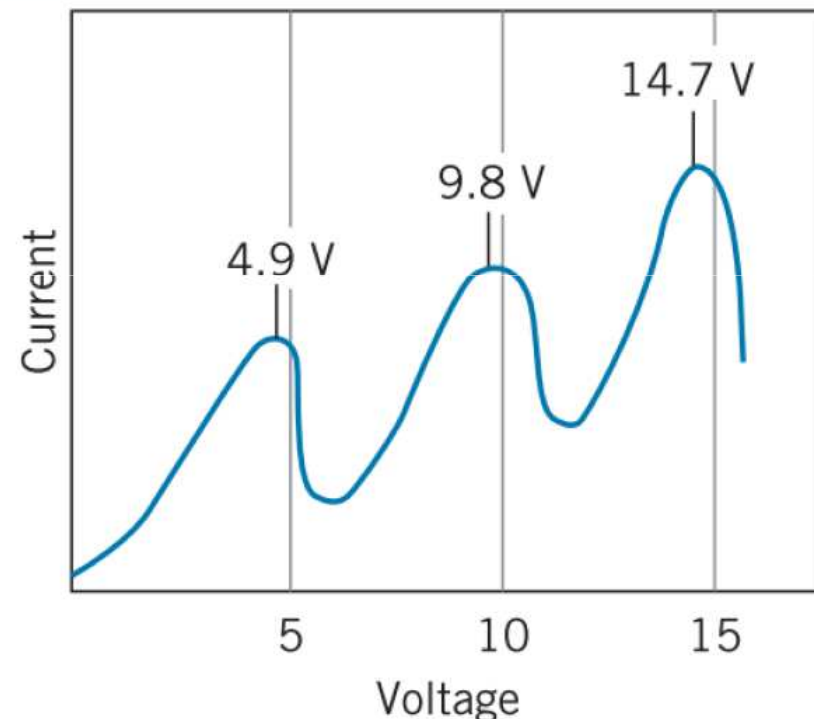
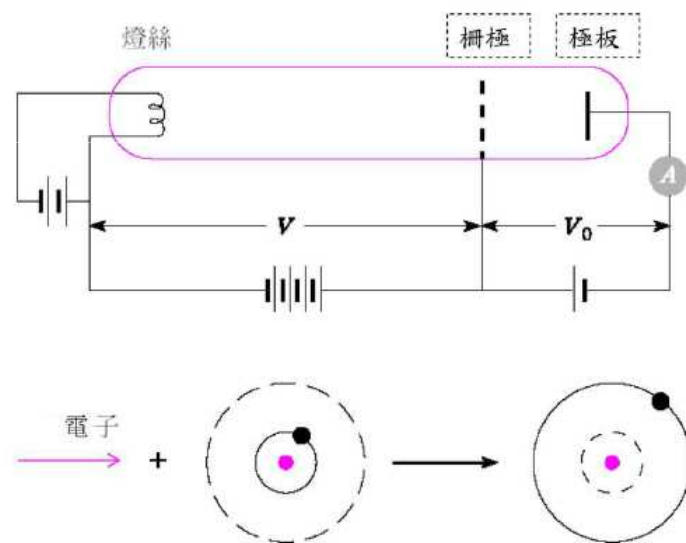


FIGURE 6.22 Result of Franck-Hertz experiment using mercury vapor. The current drops at voltages of 4.9 V, 9.8 V ($= 2 \times 4.9 \text{ V}$), 14.7 V ($= 3 \times 4.9 \text{ V}$).

因此，當加速電壓繼續增加時，極板電流會再度上升，因為這時候電子在途中經過非彈性碰撞後，仍有足夠的能量到達極板。最後極板上的電流會再次發生突降，因為有其他的原子也受到電子激發而到達相同的受激態。如圖 4.22 所示，可得到已知原子一系列的臨界電壓。因此較高的電壓導因於兩次以上的非彈性碰撞，電壓值為最低電壓的倍數。

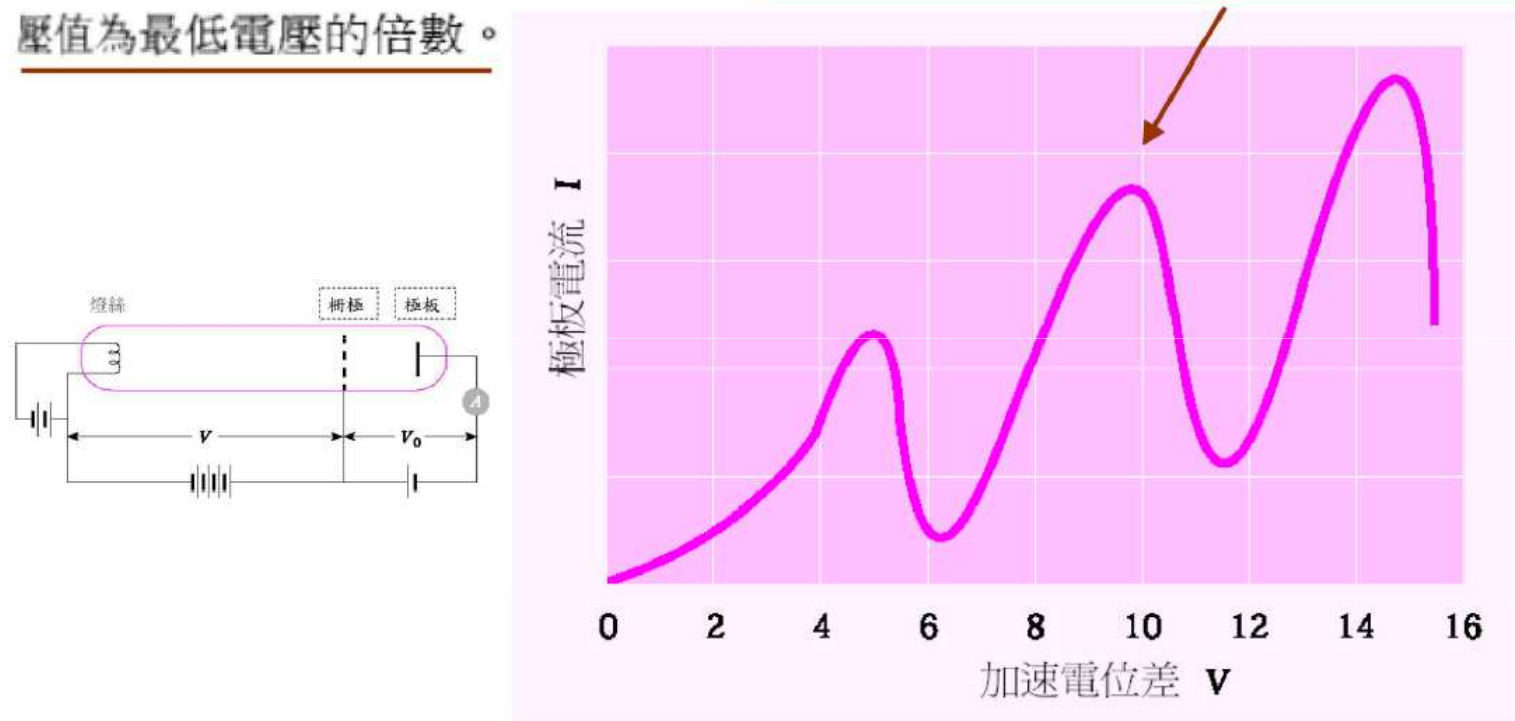


圖4.22 法朗克—赫茲實驗的結果，顯示出水銀蒸氣的臨界電壓。

為了驗證臨界電壓起因於原子能階，法朗克和赫茲觀察在電子轟擊過程中氣體的輻射光譜。以水銀蒸氣為例，他們發現激發水銀在波長為 253.6 nm 的光譜線所需的最小電子能量為 4.9 eV 。在波耳發表他的氫原子理論之後不久，法朗克—赫茲便著手進行實驗，最終以不同的方式驗證了波耳的基本觀念。

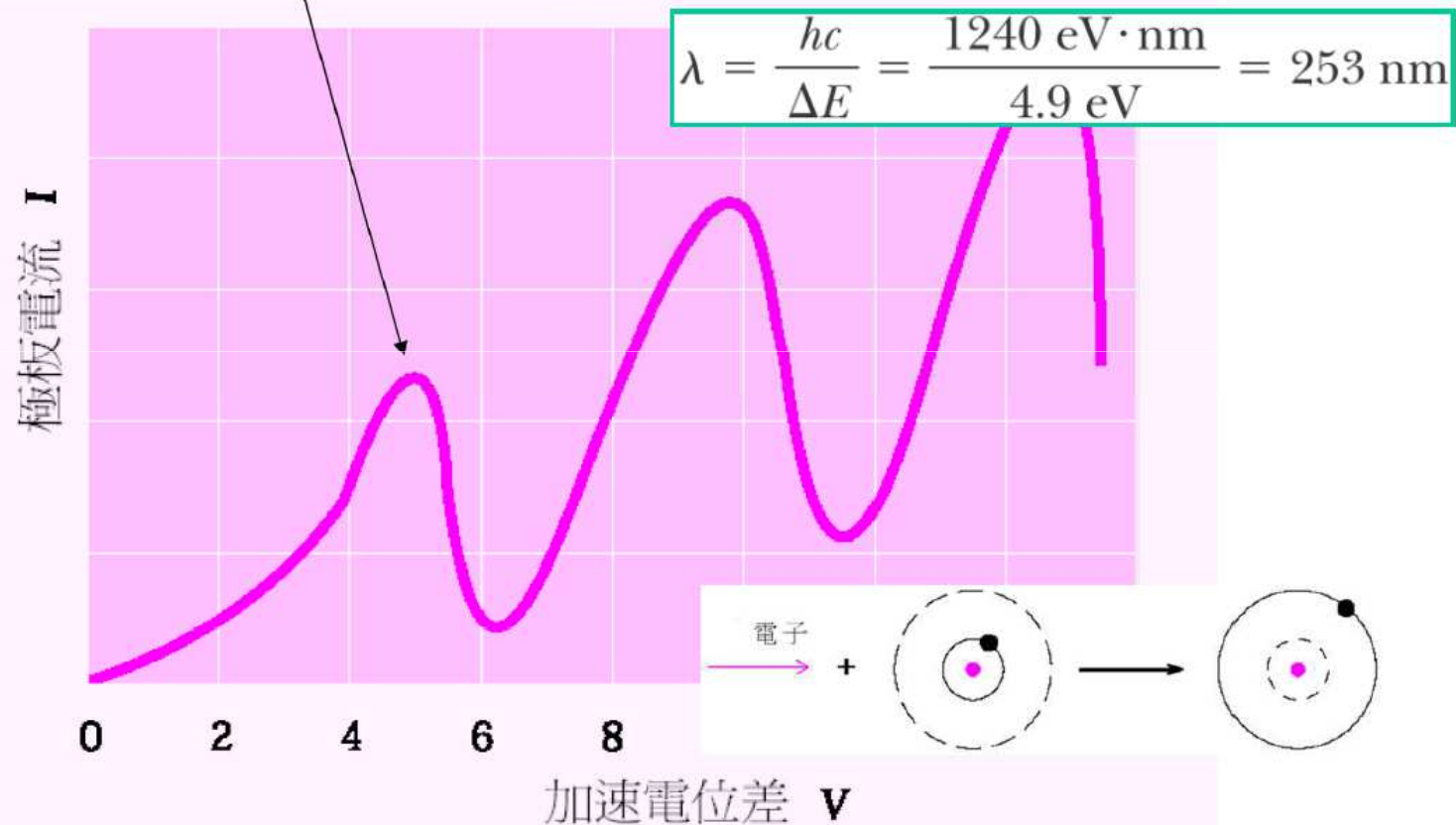


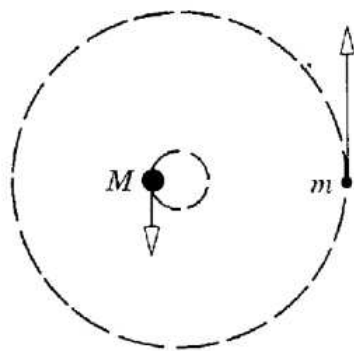
圖4.22 法朗克—赫茲實驗的結果，顯示出水銀蒸氣的臨界電壓。

4.7 原子核運動 Nuclear Motion

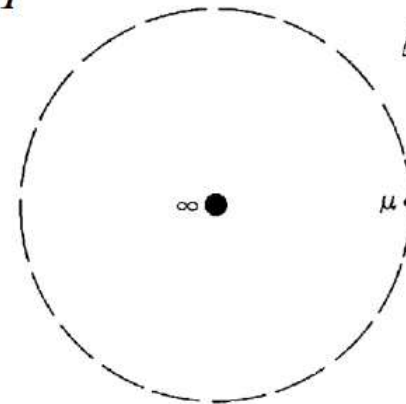
原子核質量影響光譜線的波長。

目前為止我們都假設軌道上的電子運轉時，氫原子核（質子）是靜止不動的。當然，實際情況則必須考慮原子核和電子其實是繞著它們共同的質量中心運轉，而由於原子核的質量遠大於電子質量，它們的質心會非常靠近原子核（圖 4.17）。這樣的系統等同於單一個質量 m' 的粒子繞著一個較重的粒子（這個對等關係將在 8.6 節中證明）。如果電子質量為 m 而原子核質量為 M ，則 m' 為

縮減質量 (reduced mass) $m' = \frac{mM}{m + M}$ (4.22) (推導見 Sec. 8.6)



Actual system



Model system

此分子由質量 m_1 和 m_2 的原子所組成且距離為 R ，如圖 8.16 所示。此分子相對於通過其質心且和連結原子的線垂直的轉動慣量為

$$I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2 \quad (8.3)$$

其中 r_1 和 r_2 為原子 1 和 2 分別與質心之間的距離。從質心定義

$$\begin{cases} m_1 r_1 = m_2 r_2 \\ r_1 + r_2 = R \end{cases}$$

$$\Rightarrow r_1 = \frac{m_2 R}{m_1 + m_2} \quad \text{and} \quad r_2 = \frac{m_1 R}{m_1 + m_2}$$

$$\Rightarrow I = m_1 \left(\frac{m_2 R}{m_1 + m_2} \right)^2 + m_2 \left(\frac{m_1 R}{m_1 + m_2} \right)^2 = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} R^2 \equiv m' R^2 \quad (8.5)$$

$$m' = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (8.6)$$

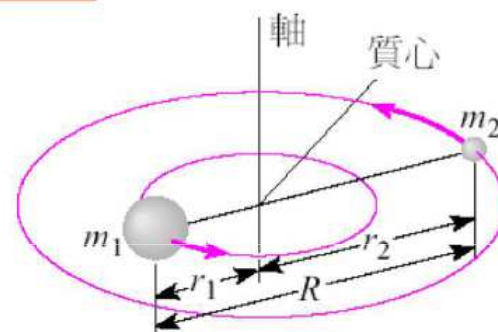


圖8.16 兩個粒子繞其質心轉動。

為分子的縮減質量(reduced mass)，式 (8.5) 描述了雙原子分子的轉動等效於質量 m' 的單一粒子相對於距離 R 軸之轉動。

(4.15)

$$E_n = -\frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \left(\frac{1}{n^2} \right) = \frac{E_1}{n^2}$$

考慮氫原子內原子核的運動，則我們需要做的是將電子用一個質量為 m' 的粒子取代。則原子的能階可改寫成

考慮原子核運動後修正的能階

$$E'_n = -\frac{m'e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \left(\frac{1}{n^2} \right) = \left(\frac{m'}{m} \right) \left(\frac{E_1}{n^2} \right) \quad (4.23)$$

由於原子核的運動，氫原子所有的能階都產生一個變化量

$$\frac{m'}{m} = \frac{M}{m+M} = \frac{1836m}{m+1836m} = 0.99945$$

因為 E_n 的絕對值變小而 E_n 值為負數，故相當於 0.055% 的增加量。

$$R = \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^3 c}$$

用式 (4.23) 取代式 (4.15) 可以消除氫原子光譜線的預測值與測量值之間的一個很小但確實存在的誤差。精確到 8 位小數的雷德堡常數 R ，在未經考慮原子核的運動前為 $1.0973731 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ 。減縮質量的修正對 deuterium(氘)的發現相當重要。

$$H_{\alpha,D} = 656.1 \text{ nm}$$

$$H_{\alpha,H} = 656.3 \text{ nm}$$

CHAPTER 4

1. $1.60 \times 10^{-19} \text{ C}$
3. (a) $9.58 \times 10^7 \text{ C/kg}$ (b) proton
(c) $2.19 \times 10^6 \text{ m/s} \sim 0.01c$
(d) For a speed of $0.01c$ there is no need to use relativity.
5. (b) speed $= 2.39 \times 10^8 \text{ m/s} = 0.795c$. Using $p = mv$ gives $r = 0.0769 \text{ m}$ and $y = 0.00408 \text{ m}$. Using $p = \gamma mv$ gives $r = 0.1267 \text{ m}$ and $y = 0.00243 \text{ m}$.
7. mass $= 8.418 \times 10^{-11} \text{ g}$, $mg/E = 25.96 \times 10^{-19} \text{ C}$,
 $\bar{q} = 1.661 \times 10^{-19} \text{ C}$
9. $6.00 \times 10^{-15} \text{ m}$
11. 656.112 nm, 486.009 nm, 433.937 nm
13. (a) 3 (b) no
15. (a) $E_n = (-13.6 \text{ eV}) Z^2/n^2 = (-54.4 \text{ eV})/n^2$
(b) 54.4 eV
17. $r_{\text{He}^+} = 0.0265 \text{ nm}$, $r_{\text{Li}^{2+}} = 0.0177 \text{ nm}$,
 $r_{\text{Be}^{3+}} = 0.0132 \text{ nm}$
19. (a) 1.89 eV (b) 658 nm (c) $4.56 \times 10^{14} \text{ Hz}$
21. (a) $\lambda_{\text{max}} = 1874.606 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{min}} = 820.140 \text{ nm}$
(b) $E_{\text{min}} = 0.6627 \text{ eV}$, $E_{\text{max}} = 1.515 \text{ eV}$
23. (a) 0.0529 nm (b) $1.99 \times 10^{-24} \text{ kg} \cdot \text{m/s}$
(c) $1.05 \times 10^{-34} \text{ kg} \cdot \text{m}^2/\text{s} = \hbar$ (d) 13.6 eV
(e) -27.2 eV (f) -13.6 eV
25. (a) $1.60 \times 10^{14} \text{ Hz}$ (b) For $n = 3$,
 $f = 2.44 \times 10^{14} \text{ Hz}$. For $n = 4$, $f = 1.03 \times 10^{14} \text{ Hz}$.
29. (b) $3.23 \times 10^{-8} \%$
33. (a) $3.1 \times 10^{-15} \text{ m}$ (b) -18.9 MeV
35. $r_{\text{positronium}} = 2r_{\text{hydrogen}}$, $E_{\text{positronium}} = \frac{1}{2}E_{\text{hydrogen}}$
39. (a) 4.9000134 eV (b) $1.31 \times 10^6 \text{ m/s} = 4.38 \times 10^{-3}c$
(c) 3.60 m/s (d) $3.68 \times 10^{-11} \text{ eV}$
41. $\lambda = 634 \text{ nm}$, red
43. (a) $\sim -10^6 \text{ m/s}^2$ (b) $\sim 1 \text{ m}$