

第 1 章



原子结构

当代著名物理学家、诺贝尔物理学奖得主理查德·费曼(Richard Feynman)曾在他著名的《费曼物理学讲义》中提到：“如果有一天灾难突然降临,所有的科学知识都将被毁灭,我们仅能留给后人一句话,哪句话能包括最多的信息?我相信是原子学说——万物由原子构成,它是一种永远运动着的粒子,它们之间遥遥相望时互相吸引,彼此接近时却又互相排斥。只要对这句话稍加品味,就会发现这句话包含着整个物质世界的海量信息。”希望读者阅读本章内容之后,能对这句话有一点新的认识。

第一节 原子模型

一、原子学说

我们所熟悉的世界是由原子构成的。尽管原子至少是由质子、电子组成的(除 ^1H 原子外,其他原子中还含有中子),而质子和电子也是由更小的粒子

所组成,但我们熟悉的世界仍然可以认为是由原子组成的,在地球上还没有什么与我们生活相关的物质是由不经过原子的基本粒子而直接组成的。上述观点早已被每一位读者所熟知,而这个观点该如何证明呢?

科学不相信“理所当然”,科学只相信严谨的论证。如果对上面这个问题一时没有思路,还可以换个角度进行思考——如果不存在组成物质的基本粒子,那么世界应该是什么样子?

物质是否由原子组成意味着物质的多种属性是否是连续的,物质是否可以无限细分的。如果存在组成物质的基本颗粒,那么物质的一些属性只能是不连续的,我们只能获得由 1 单位基本颗粒构成的物质、2 单位基本颗粒构成的物质,而无法获得 1.001 单位基本颗粒的物质、1.002 单位基本颗粒的物质;反之,如果不存在组成物质的基本颗粒,那么物质的性质将是连续的,物质也是可以无限细分的,无论获得了多么小的一点物质,都能获得比它再小一点点的物质。人们从物质属性是否连续及物质是否可以无限细分两个角度对物质的组成进行了长达几千年的思考和探索。

在公元前 450 年前后,古希腊哲学家德谟克利特(Democritus)发展了其老师留奇波斯(Leucippus)的学说,系统地提出了世界由不可细分的基本粒子组成这一哲学观点,并以 α (否定前缀)和 $\tau\omicron\mu\omicron\varsigma$ (可近似理解为切割)构建了单词 $\alpha\tau\omicron\mu\omicron\varsigma$ (英文 atom 即源自该词,中文译为原子)来指代这种粒子。这里称其观点为哲学观点是因为目前认为该观点来自于思辨,而非类似于现代科学体系的实验或理论研究。

接下来的两千年中,构成物质的基本颗粒存在与否吸引了很多科学家、哲学家的兴趣。人们从多个角度对这个问题进行了大量的研究,但进展缓慢。人眼所能察觉的物体通常需要在某个维度上大于 $100\mu\text{m}$,经过简单的

计算即可知一个长 $100\mu\text{m}$ 、宽 $10\mu\text{m}$ 、高 $10\mu\text{m}$ 的椰壳活性炭颗粒中约含有 2.5×10^{14} 个碳原子。显然,想从无限细分角度验证基本粒子的存在对于当时的人们来说几乎不可能实现。

另一方面,对物质某些属性的连续性方面的研究在 18 世纪后期开始获得一些进展。此时,研究人员已能够分析一些简单化合物的元素组成及其中各种元素的质量。1806 年,法国化学家约瑟夫·普鲁斯特(Joseph Proust)基于一系列实验结果提出了定比定律:化合物中所含不同元素的质量比值为定值。尽管这一定律很容易证伪,但其提供的思路促进了科学的前进。1808 年,英国化学家约翰·道尔顿(John Dalton)提出了倍比定律:若两种元素 A、B 能形成化合物的种类超过一种,则与相同质量的 A 元素形成不同种化合物所需 B 元素的质量之间具有简单整数比。

虽然基于这条定律并不能直接推断物质是由原子构成的,但其强烈地暗示着这一点。道尔顿经过深入研究,最终提出了原子学说(图 1-1)。其内容包括:①物质由极小的原子组成;②同种元素原子大小、质量及其他性质相同,不同种元素原子大小、质量及其他性质不同;③原子不能再分为其他粒子,不能被生成或破坏;④不同元素原子以简单整数比结合为化合物;⑤化学反应中,原子可以结合、分离或重新组合。尽管在现在,读者可以很容易地举出倍比定律的反例,指出道尔顿原子学说的局限,但道尔顿的相关研究和学说对原子理论的发展,以及对物理、化学两个学科的发展都产生了深远的影响。

倍比定律的提出在一定程度上得益于其研究对象均为常见的简单分子。这也提示着我们在一个全新的领域开展研究时,最好从一个简单的问题入手,逐渐深入;否则,纷繁复杂的现象或许会让我们迷失在其中。

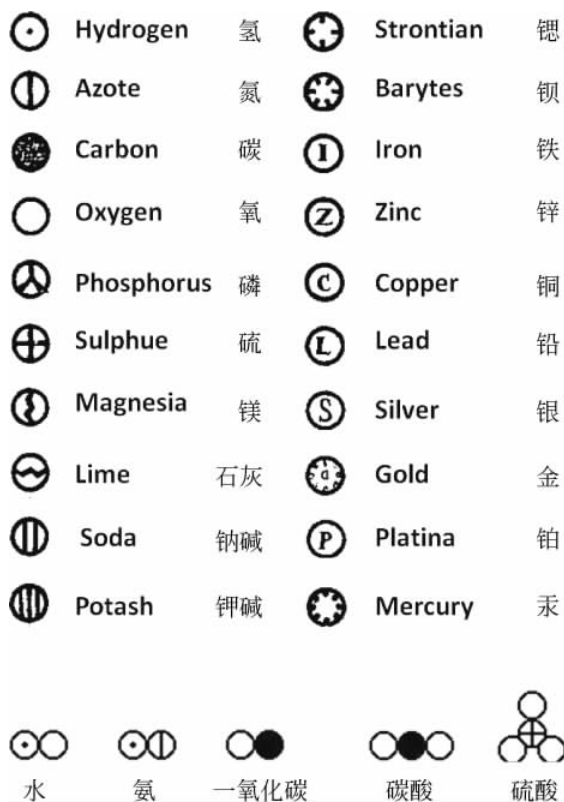


图 1-1 道尔顿所设计的元素符号和分子示意图

二、原子模型

限于实验手段的缺乏,道尔顿原子学说在提出之后的很长时间里都未受到严重的挑战。

道尔顿的原子学说明确地指出了不同元素原子的不同点,但没有明确指出不同元素原子的联系。1815年,英国化学家威廉·普劳特(William Prout)根据当时所测定的元素原子质量均是氢元素原子质量的整数倍这一现象提

出猜想：所有原子均由氢原子组成，氢原子是组成原子的基本粒子。同时，他将这种基本粒子命名为 protyle。这一猜想的提出显示科学家们试图用更简单的粒子将多种不同的原子统一起来。19 世纪 20 年代末一系列更为精确的原子量测定结果使这种猜想受到了越来越多的怀疑。当氯元素原子量被确定为 35.45 时，这种猜想显然无法继续为科学家所接受。科学家关于原子是否是构成物质的最小颗粒的探究再次告一段落。

在直接组成原子的粒子已经基本明确的今天，回头看普劳特的猜想，其实他错得并不严重。1917 年，欧内斯特·卢瑟福(Ernest Rutherford)用 α 粒子(^4He 原子核)将 ^1H 原子核从氮原子中轰击出来，并意识到这种粒子是参与组成了所有原子的基本粒子。他后来建议用 protyle 的词干加上粒子后缀“-on”来命名这种粒子，即 proton(质子)。

19 世纪末，随着科学家对阴极射线等实验现象研究的深入，道尔顿原子学说的准确性开始受到了挑战。

1. 电子

故事要从电弧说起。读者们对电弧现象可能并不陌生，北方的读者在秋冬季节脱下外衣时可能就会观察到电弧现象。18 世纪初时人们发现在稀薄空气中的电弧会比通常气压时所能观察到的电弧长(这是为什么?)。随着气体压强的降低，放电现象逐渐发生了改变。

1869 年，德国物理学家约翰·希托夫(Johann Hittorf)发现在真空管内阴极(负极)与阳极(正极)间存在较高电势差时，阴极会发出一种射线，该射线能够激发一定的材料(如阴极对面的玻璃)，使材料发出荧光。到 1876 年，德国物理学家欧根·戈尔茨坦(Eugen Goldstein)将这种现象命名为阴极射

线现象。在同一时期,英国物理学家、化学家威廉·克鲁克斯(William Crookes)与同事在前人研究的基础上共同发明了气压更低(专业说法为:真空度更高)的实验设备,即克鲁克斯管(图 1-2),进一步推进了科学界对相关现象的研究。大约 20 年后,有关阴极射线现象的研究取得突破。

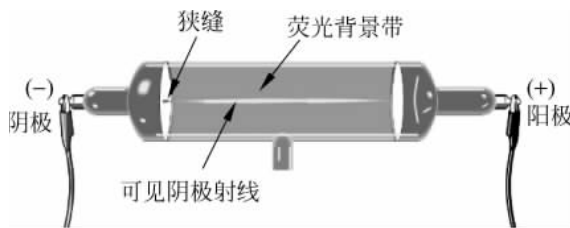


图 1-2 一种克鲁克斯管

阴极射线在磁场中会发生偏转,这说明阴极射线由带电粒子组成。与此相对,同期发现的 X 射线不会在磁场中发生偏转。英格兰物理学家约瑟夫·汤姆森(Joseph Thomson)对这种射线的体积、电量、质量进行了系统的研究。1897 年,他报告了一系列研究结果:①这种射线由带负电的粒子构成;②这种粒子的体积明显小于原子的体积(依据是这种粒子在空气中飞行的距离比假想的原子大小的粒子飞行的距离要长);③这种粒子的质量小于氢原子的 $1/1000$;④能从多种原子中获得这种粒子,且得到的粒子质量彼此相同。以上结果说明,这种粒子是原子的组成部分。他将这种粒子命名为 corpuscles (微粒,小颗粒),但后来人们使用 electron 来指代这种粒子,其中文名为电子。electron 一词由爱尔兰物理学家乔治·斯托尼(George Stoney)在 1891 年提出,由电(electricity)的词根和粒子后缀“-on”组成,用以指代电荷的最小组成单位。一般认为,乔治·斯托尼指出了电荷存在最小单位并估算了其电量的大小,但并未将电荷的最小单位与原子的组成联系在一起。

约瑟夫·汤姆森研究阴极射线时利用带电粒子在磁场中的偏转规律精

确测定了电子的荷质比。有兴趣的读者可以尝试对图 1-2 进行适当的改造以使其可以用来测定荷质比,并将自己设计的装置与约瑟夫·汤姆森的进行对比,分析优势与不足。需要注意的是,要尽量保证粒子飞越的电场、磁场的均匀性。约瑟夫·汤姆森还根据电子流轰击热电偶使热电偶升温的程度估算了电子的质量。

2. 原子核

当明确所有原子都包含电子之后,一个棘手的问题摆在科学家面前:原子呈电中性而电子带负电荷,同时电子的质量不足原子的千分之一;那么正电荷和绝大部分质量的存在形态是什么样的呢?当时的科学家仍未彻底相信物质世界是不连续的。1904 年,约瑟夫·汤姆森提出洋李布丁模型(plum pudding model,常被意译为葡萄干布丁模型或枣糕模型)。该模型认为正电荷和质量连续地分布在每个原子所占据的空间里,电子镶嵌于其中。该模型完全符合人们在现实生活中总结出的规律:物质彼此相连才能构成一个整体,正负电荷均匀分散的体系才能稳定。1900 年时,德国理论物理学家马克思·普朗克(Max Planck)已经提出了能量量子化(可以暂时理解为能量是不连续的)的观点并取得了初步成功。但量子理论尚不成熟,其背后的理念或思维方法尚无法被应用到原子结构的探究之中。此时,主导各种研究的还是牛顿力学(经典力学)及相应的思维方法。这种情况下,几乎没有比洋李布丁模型更“合理”的原子模型了。

直到 1911 年,新西兰物理学家、化学家欧内斯特·卢瑟福(Ernest Rutherford)报告的实验结果改变了人们对原子模型的认识。卢瑟福早年主要从事核物理的研究。1899 年,他根据射线穿透能力的不同将放射性射线分

为无法穿透薄纸片或薄铝片的 α 射线和能够穿透薄铝片的 β 射线。1903 年, 他确认元素 Ra 所释放的一种穿透性比 β 射线更强的射线为新类型射线, 定名为 γ 射线。1907 年前后, 卢瑟福的一系列研究进展为其接下来的创举铺平了道路: 他确认了 α 射线是由带两单位正电荷的粒子构成; 建立了检测这种粒子的方法; 初步猜测这种粒子可能是 He 元素的原子核。

为分析原子结构, 卢瑟福用高能 α 粒子轰击薄的金箔(图 1-3)。关于当时所用 α 粒子的能量及金箔的厚度目前说法不一。 α 粒子能量在 $5 \sim 9 \text{ MeV}$ ^① 间; 金箔厚度比较可信的数值为 $10^{-7} \sim 10^{-6} \text{ m}$ 。金原子半径约为 134 pm ($1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$)。读者可以自行计算, 如果金原子的 79 个正电荷与 79 个负电荷均匀地分散在边长为 268 pm 的正方体内, 那么 α 粒子的出射角度应该呈现何种分布。实验结果显示: 几乎全部 α 粒子未发生明显偏转; 有约 $1/8000$ 的 α 粒子发生了超过 90° 的偏转。这两种现象均不能使用洋李布丁模型进行解释, 它们说明粒子的质量与正电荷可能集中在一个很小的区域(原子核)里。下面采用一个粗略的计算方法来估算原子核的尺寸^②。根据金箔的厚度

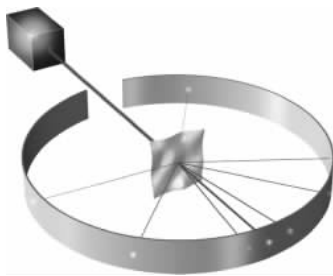


图 1-3 α 粒子散射实验

① $1 \text{ MeV} = 10^6 \text{ eV}$, $1 \text{ eV} = 1.6 \times 10^{-19} \text{ J}$; $5 \sim 9 \text{ MeV}$ 这个数值相当于 $(4.8 \sim 7.1) \times 10^8 \text{ kJ/mol}$ 。

② 本计算方法未在同类书籍中发现, 仅用来提供一种可能的思路。更为严谨的计算请查阅大学教材。

和金原子半径,可以估计金箔约包含 3700 层金原子。假设原子核很小,沿 α 粒子飞行方向金原子核彼此不重叠,因总计有 $\frac{1}{8000}$ 的 α 粒子被反弹,则每层金原子所能阻挡的 α 粒子占总 α 粒子的比例为 3.4×10^{-8} 。此数值相当于单层金原子核在二维平面内的投影面积占总面积的比例,说明金原子核的半径不足金原子半径的 $2/10\,000$ 。考虑到金原子的不同堆积形式,由此算出的金原子核半径为 $24.5 \sim 25.8 \text{ fm}$ ($1 \text{ fm} = 10^{-15} \text{ m}$),此数值与卢瑟福报告的 27 fm 基本相符。由于 1911 年时科学界并不确定金原子中所包含的正电荷数量,因此上述简易计算也未使用 79 这个数值。根据详细的 α 粒子出射角度分布数据除了可以计算得到核的尺寸以外,也可以得到金原子核中所包含的正电荷数,卢瑟福的计算结果为 100 ± 20 。接下来需要处理的问题是,上面得到的半径是否是真实的金原子核半径。上述半径本质上是使 α 粒子发生较大偏转的区域半径,或者说是 α 粒子无法进入的区域半径。这种无法进入是源自金原子核的质量还是源自金原子核的电荷需要研究。考虑到金原子核包含 79 个质子、118 个中子, α 粒子包含 2 个质子、2 个中子,金原子核半径为 25 fm ,则 α 粒子半径约为

$$r(\alpha) = \sqrt[3]{\frac{m(\alpha)}{m(\text{Au})}} \times r(\text{Au}) = \sqrt[3]{\frac{2+2}{79+118}} \times 25 \text{ fm} = 6.8 \text{ fm}$$

当两种粒子从无穷远运动至彼此“接触”时,静电排斥力总计对 α 粒子做功约为

$$E = \frac{kq_1q_2}{r_1 + r_2} = \frac{9.0 \times 10^9 \times 2 \times 79 \times (1.6 \times 10^{-19})^2}{(25 + 6.8) \times 10^{-15}} \text{ MeV} = 7.2 \text{ MeV}$$

此数值与 α 粒子能量相当,即静电作用力足以使 α 粒子速度降至 0 (并弹出)。 α 粒子速度降至 0 时,两种粒子并不需要真实接触。所以,金原子核半

径应小于 25fm。后续实验表明,金原子核半径准确值约为 7.3fm。

综上所述,卢瑟福通过散射实验证明原子中央存在一个原子核,它集中了原子全部正电荷和几乎全部质量。这一模型并不符合人们的一般经验。在半径不超过 25fm 的空间内放入 79 个正电荷,静电排斥力足以将正电荷以 $0.2c$ ^① 的速度抛出。但科学的一般准则是:无论你能否理解,实验结果都是对的;实验结果与理论预期不一致时,只能完善理论去适应实验结果^②。于是,人们接受了这个模型。

3. 质子和中子

由于在化学反应中原子核不会发生任何的变化,中子的数目几乎不影响原子或其所组成的化合物的化学性质,并且在大多数化学研究中将原子核视为一个带有相应数量电荷的质点并不影响最终的结果,因此绝大部分基础化学书籍并不介绍质子和中子的具体发现过程和详细信息。本书作为入门书籍,亦遵从此例。仅给出部分索引,供有兴趣的读者自行查阅。

在第一节第二部分的开端,本书已提及质子由卢瑟福在 1917 年发现。

中子的发现要比电子和质子的发现艰难一些。卢瑟福在发现质子之后猜想原子核中可能存在与质子质量相当的电中性粒子,但并未为科学界所接受。当时的科学界普遍认为原子由质子和电子组成,每个质子可能带 0.5 个单位正电荷。1930 年,苏联加盟共和国亚美尼亚科学家维克托·阿姆巴楚米扬(Виктор Амазаспович Амбарцумян)与乌克兰物理学家德米特里·伊万年科(Dmitri Ivanenko)共同发文从理论上证明原子核内除质子外一定存在电中

① c 代表光在真空中传播的速度。

② 当然,前提是实验的设计、操作及数据处理没有任何问题。