玻尔原子模型

玻尔原子模型（Bohr Model）（图 1）是量子力学发展的早期被提出的一种解释类氢原子光谱的模型. 该模型中，我们假设原子核具有 Z 个正电荷. 对于氢原子 H 有 $Z=1$，氦离子 He^{+} 有 $Z=2$，锂离子 Li^{++} 有 $Z=3$ 等等.

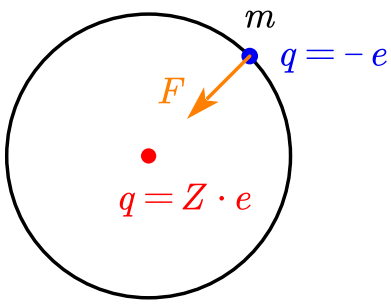

图 1: 玻尔原子模型

由于原子核质量远大于电子，我们先假设原子核固定不动，若要考虑原子核运动使用相对坐标和约化质量 μ 代替电子质量 m 即可（式 2 ）.

唯一的核外电子按照牛顿力学和库伦定律运动，再人为地加上一个条件（量子化条件）使电子的轨道角动量只能取一些特定的（离散的）值. 这样，轨道的半径也只能取离散的值，每个半径 r_n 对应一个机械能（动能加势能）E_n，我们把这些能量叫做能级. 如果电子从一条能量较高的轨道跃迁到另一条能量较低的轨道，那么一个光子将被产生，带走两个轨道的能量差. 反之，如果恰好有一个入射光子的能量是两条轨道机械能之差，那这个光子就可以被低能量轨道的电子吸收，使其跃迁到高能量轨道.

虽然这个模型成功地解释了氢原子各个能级的能量以及氢原子光谱，但它却并不是完全按照量子力学的的方法来计算的. 按照（现代的）量子力学，电子需要用波函数描述，波函数由薛定谔方程计算得到，所以不具有经典力学中“轨道”的概念.

根据玻尔模型，氢原子的各个能级的能量为

$$E_n = -\frac{me^4}{32\pi^2\epsilon_0^2\hbar^2}\frac{Z^2}{n^2} \approx -13.6\,\mathrm{eV}\frac{Z^2}{n^2} \qquad (n = 1, 2, \dots) \tag{1}$$

可见 n 越大，能级越高．我们把 $n = 1$ 的状态叫做基态，其他状态叫做激发态．公式中的常数因子（13.6 eV）叫做里德堡能量（Rydberg energy），也就是玻尔模型中的基态能量．　　各能级的轨道半径如下．特殊地，我们把氢原子基态（$Z = 1$，$n = 1$）的电子轨道的半径叫做玻尔半径（Bohr radius），记为 a_0．

$$r_n = a_0\frac{n^2}{Z} \qquad (n = 1, 2, \dots) \tag{2}$$

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} \approx 5.292 \times 10^{-11}\,\mathrm{m} \tag{3}$$

能级公式推导

所有原子或离子中最简单的一类叫类氢原子，类氢原子只有一个核外电子，以及一个带 Z 个元电荷的原子核．以下的计算假设二者为质点和点电荷，原子核不动，电子绕原子核做圆周运动．运用经典力学和库仑力公式，可求出电子在不同半径下做圆周运动的能量．库仑定律与牛顿定律（圆周运动）分别为

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}\frac{(Ze)e}{r^2} \qquad F = ma = m\frac{v^2}{r} \tag{4}$$

解得电子速度平方为

$$v^2 = \frac{e^2 Z}{4\pi\epsilon_0 mr} \tag{5}$$

动能与势能分别为

$$E_K = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{8\pi\epsilon_0}\frac{Ze^2}{r} \qquad E_P = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\frac{Ze^2}{r} = -2E_k \tag{6}$$

总能量为

$$E = E_K + E_P = -\frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0 r} \tag{7}$$

到此为止，我们还没有用到量子力学．然而这样的模型与真实的类氢原子相比有两个致命的缺陷：第一，根据电动力学，圆周运动的电子会向外辐射电磁波，能量减少，最终坠入原子核; 第二，该模型允许氢原子的能量具有连续值（因为 r 可连续变化），而实验中氢原子只能放出特定能量的光子，说明只能取特定的能量，即存在离散的能级，我们把能级由低到高记为 E $(n = 1, 2, 3\dots)$．

以上矛盾说明微观世界的粒子不遵守经典力学和电磁学．玻尔为了解释实验，在经典力学和电磁学上加入了一个条件：角动量量子化．

以原子核为原点，电子轨道平面的法向量为 z 轴，由于电子的位矢 $\mathbf{r}$ 与动量 $\mathbf{p}$ 始终垂直，电子的角动量为

$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} = mvr\hat{\mathbf{z}} \tag{8}$$

玻尔引入的角动量量子化条件为

$$L = mvr = n\hbar \tag{9}$$

其中 n 可以取任意正整数，$\hbar$ 为约化普朗克常量

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} \tag{10}$$

该条件也可以等效理解为驻波条件，即允许的圆形轨道长度是德布罗意波长的整数倍．

$$2\pi r = \frac{h}{mv}n \tag{11}$$

注意式 9 与式 11 等效．把式 5 代入了该条件，解得可能的轨道半径为式 2 ．注意轨道与 n^2 成正比，和 Z 成反比．

将 r_n（式 2 ）代入式 7 ，得到能级表达式为

$$E_n = -\frac{mZ^2e^4}{32\pi^2\epsilon_0^2\hbar^2}\frac{1}{n^2} \approx -13.6\,\mathrm{eV}\frac{Z^2}{n^2} \tag{12}$$

对氢原子，有 $Z = 1$，最低的能级为 $n = 1$，所以氢原子基态的能级 E_0 约为 $-13.6\,\mathrm{eV}$．这是一个著名的常数（若使用原子单位，这个值恰好是 $-1/2$）．

将 r_n 代入式 5 还可以得到电子速度为

$$v_n = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0\hbar}\frac{1}{n} \tag{13}$$