

第二章 复习要点, by Y-J Ma, 2017-04-10

一 关于氢原子光谱的里德伯公式, 莱曼系 和 巴尔末系 公式

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (1) \quad (\text{里德伯常数 } R_H \approx 1.097 \times 10^7 \text{ m}^{-1}, \text{ 其数值不需要记住})$$

莱曼系 $m=1, n=2,3,4,\dots$ 。 紫外区

巴尔末系 $m=2, n=3,4,5,\dots$ 。 可见光区

二 经典物理对氢原子运动的描述:

$$\text{圆周运动, 向心力} = \text{库仑力} \quad m \frac{v^2}{r} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r^2} \quad (2) \quad (\text{不需要记住, 但众所周知})$$

能量函数 (以无穷远为势能参考面)

$E =$ 动能 (从②得到动能关于 r 的表达式) + 势能 (众所周知的力学电磁学公式)

$$= -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{2r} \quad (3)$$

依经典物理, 电子因为存在向心加速度会以电磁波形式向外辐射能量 (韧致辐射), 电子轨道半径连续减小, 最后会碰到原子核上, 同时辐射谱为连续谱。与原子半径恒定在 \AA 量级以及原子光谱为线状光谱的实验事实矛盾。

三、玻尔的氢原子模型

1 定态, 能量不随时间改变的状态。氢原子处于定态, 不遵循经典物理的韧致辐射的预期。突破了宏观经典物理的桎梏来寻求微观世界的规律及其根源。

2 借鉴爱因斯坦光量子思想, $E = h\nu = hc/\lambda = hc\tilde{\nu}$, 原子发光释放的能量来自于原子内部两个状态的能量差, 联想式①式, 则 状态能量表达为

$$E_n = -\frac{hcR}{n^2} \times Z^2, \quad (4)$$

其中 普朗克常数 $h = 6.626 \times 10^{-34}$ 焦耳·秒。数值需要记住。以及 $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, 为微观物理中常用的角动量的单位。

3 角动量量子化条件

对应原理: 在适当极限条件下, 微观世界里的量子性过渡为宏观世界里德连续性。例如 氢原子中相邻能级的间隔, 随 n 增加, 越来越小, 能级趋于连续。

依对应原理, 设 两个能级间的跃迁频率 = 韧致辐射的频率 = 电子圆周运动的频率, 最终可推出, 电子必须在满足下列角动量量子化条件的轨道上运动。

$$2\pi r m v = n h \quad (5)$$

②⑤ 联立, 两个未知数 r 和 v , 均可求出。其中

$$r_n = n^2 \times a_1 / Z \quad (6)$$

其中 $a_1 = 0.53 \text{\AA}$, 为玻尔半径, 数值不需要记住, 表达式可通过②⑤ 联立求得, 也不需要记住。将 ⑥ 代入 ③, 得到能量公式

$$E_n = -\frac{2\pi^2 m e^4 Z^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 n^2 h^2} \quad (7)$$

注意 ④和⑦是相通的, 并能因此给出里德伯常数的表达式。

四，本章常用到的几个汉语词汇：能级，跃迁，激发，退激，电离，基态，第一激发态（除基态外能量最低的状态，在目前玻尔模型框架下， $n=2$ ），系限，系限跃迁，系限波数，可见光，紫外，红外，发射光谱，吸收光谱，连续光谱，线状光谱，简并，能级劈裂或分裂，简并解除（退简并）。

五，非量子化轨道和连续光谱

对于氢原子，当电子轨道半径增大时，电子的势能增大，动能减小。当半径为无穷大时，动能为 0（同时势能由负势能增大到 0）。而对于一个具有不为 0 的初动能 E_0 的电子，当它从无穷远处（这时势能为 0）出发，靠近一个孤立的质子时，二者间存在库仑相互作用。有两种可能性。第一，在库仑相互作用下，视质子近似不动，电子的轨迹为双曲线的一支，电子从无穷远来，飞向无穷远去，就如同什么也未发生过一样。二者间虽然有相互作用，但并未发生能量传递，只是电子自身的动能与势能的相互转化，电子总能量始终为 E_0 不变，既不吸收也不放出能量，无光谱产生。第二种可能性，电子略过质子时，被质子俘获，形成氢原子。氢原子中电子的轨道和能量是确定的，被俘获的电子必须具有相应的提前确定好了的能量。

假设电子被俘获到 m 态，它在这个态的能量必须是 $-\frac{hcR}{m^2}$ 。那么由于俘获，电子会释放能量为 $(E_0 + \frac{hcR}{m^2})$

的光。这个能量在 m 态对应的系限能量 $\frac{hcR}{m^2}$ 之外。大量这种俘获事件发生时，由于 E_0 的随机性，会在系限外形成连续光谱。

六 类氢离子（核外只有一个电子的离子，例如 $He^+, Li^{2+}, Bi^{3+}, B^{4+}$ 等）

根据玻尔模型提出的过程容易知道，结论性公式 ⑥和⑦对类氢离子成立。但推演过程中，一直暗含一个近似，即视原子核质量无穷大、原子核静止。放弃这种近似，精确推到玻尔模型，只需要把⑦中的电子质量 m 更换为体系的折合质量 μ ， $\mu = \frac{mM}{m+M}$ ，其中 M 是原子核的质量。

$$E_n = -\frac{2\pi^2 me^4 Z^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 n^2 h^2} = -\frac{R_\infty hc}{n^2} \times Z^2 \quad \textcircled{7}=\textcircled{4}$$

$$E_n = -\frac{2\pi^2 \mu e^4 Z^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 n^2 h^2} = -\frac{R_\infty hc}{n^2} \times Z^2 \times \frac{M}{M+m} = -\frac{R_A hc}{n^2} \times Z^2 \quad \textcircled{8}$$

注意，当把这种非近似的精确化处理也应用于公式⑥时，第一玻尔半径 a_1 表达式中的电子质量 m 换为折合质量 μ ，会带来 a_1 数值的微小变化。我们可以忽略这种微小变化。另一方面，这时什么叫作半径，也会出现汉语上的争议。例如是质心到电子的距离还是原子核与电子的距离？公式⑥所给出的是后者。考虑到玻尔轨道本身干脆不存在的，所以我们不必要做精确区分，笼统使用公式⑥即可。

七，夫兰克-赫兹实验，（玻尔模型提出的次年）

玻尔成功解释了近 30 年的光谱之谜并同时首次提出了“量子态”概念。原子光谱的线状特征为原子能级的存在提供了坚实的实验证据。思维活跃的夫兰克-赫兹试图通过独立于原子光谱的方法证明原子能级的存在（并因此获得了 Nobel Prize）。

他们利用电子撞击（汞）原子，观察到了非弹性碰撞过程，即电子的动能转化为目标原子的内能。并且所转化的能量具有特定值，不具备连续性。从而证明了目标原子内部能量的量子化特征。

实验过程中设计了电路系统，当电子与原子发生非弹性碰撞时，因为这样的电子不能穿越气体区对电流的形成做出贡献，电路中的电流强度会相应减小。实验中观察到了电流强度出现脉冲式的降低，证明了传递能量的量子性以及进一步证明了原子能级的存在。

实验思想提供了测量原子能级、激发电势、电离电势的手段。

八 电子的椭圆轨道，索莫菲对玻尔模型的拓展

电子与核之间存在库仑力，与距离平方成反比。根据力学、以及太阳系现象，电子绕核运动的轨道不必然是圆，也可以是椭圆。核位于椭圆的一个焦点处。

椭圆长半轴 $a = n^2 \times a_1/Z$ ，短半轴 $b = n n_\phi \times a_1/Z$

这两个公式 不必须记住。但它们的存在，必须知道。

轨道角动量 $P_\phi = n_\phi \hbar$

⑨

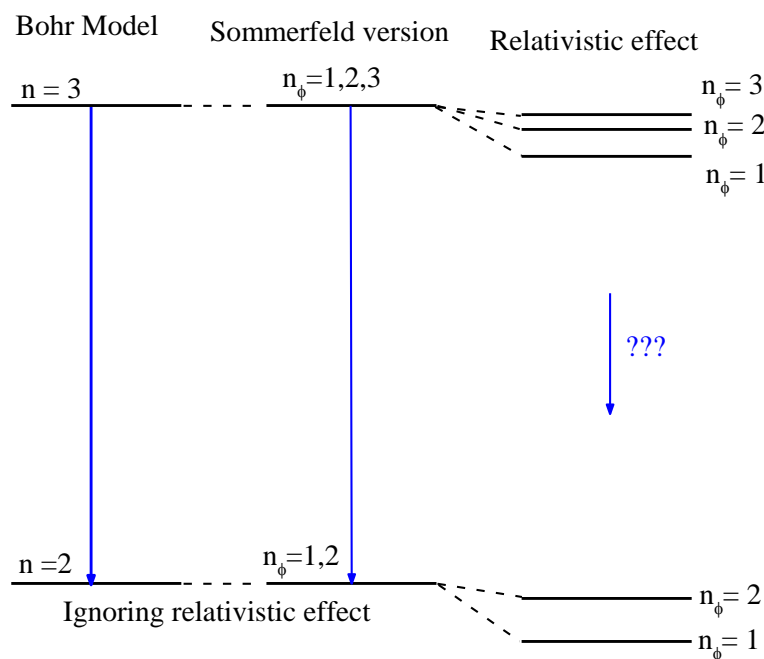
暂不考虑其它效应时，能量公式依然为 公式 ⑦。与主量子数有关，而与角量子数 n_ϕ 无关。

对给定的 n ， $n_\phi = 1, 2, 3, \dots, n$

主量子数 n 确定后，则能级确定，长半轴确定，短半轴因 n_ϕ 不同而不同，而 n_ϕ 有 n 种。这时， n 种不同的短半轴对应 n 种不同的椭圆轨道（包含圆轨道），也相当于 n 种不同的状态。不同状态具有相同能量的现象称为简并。

电子椭圆轨道运动，角动量 $mr\mathbf{v}$ 守恒。为保证这个守恒，远核点 r 大 v 小，近核点反之。形成 v 的变化，进一步因相对论效应 $m = \frac{m_0}{\sqrt{1-v^2/c^2}}$ ， m 随 v 而变化，不同轨道的 m 变化情况不同，公式⑦与 m 有关。

与不考虑相对论效应比较， m 增大，则 E 降低（从公式⑦知道）。从平均效果上讲，给定 n 后， n_ϕ 越小，轨道越扁，相对论效应引起的能级下移越严重。



九 原子空间取向量子化，史特恩-盖拉赫实验

按玻尔理论，电子有轨道，平面二维，所以原子的外貌在三维空间里 不是各向同性，存在取向问题。

如果大量原子的取向 呈现出 向某些特定方向取向，即所谓取向量子化。

如果无外场影响，那么大量原子的取向 是无序随机的。不存在取向量子化现象。

如果在电场中，除非电场过强，那么由于原子呈现电中性，并且电偶极矩等也为 0，所以不受电场影响，也就不可能出现 取向量子化。

但大多数元素的原子 具有不为 0 的磁矩，如果把这样的大量原子置于磁场中，就会出现空间取向量子化现象。事实上，在宏观世界里，已经存在这种量子化现象，只是不使用 量子化这个词汇而已。设想大量磁矩为 $\vec{\mu}$ 的磁体处于外磁场 \vec{B} 中（注意，本课程不对电磁学中的 \mathbf{B} 和 \mathbf{H} 符号做细致区分），那么会受到力矩 $\vec{\tau} = \vec{\mu} \times \vec{B}$ ，在它的作用下， $\vec{\mu}$ 的方向发生扭转，转到 $\vec{\tau} = \vec{\mu} \times \vec{B} = 0$ 、即 $\vec{\mu} \parallel \vec{B}$ 的位置为止。除非最初 $\vec{\mu}$ 和 \vec{B} 恰好反平行，那么宏观世界里的这种量子化发生后，所有磁矩的方向只有一种。而在原子世界，我们将看到不同特点的取向量子化。其一，发生量子化；其二，取向不是一种，往往是多种；其三， $\vec{\mu}$ 和 \vec{B} 不是严格数学意义的平行。

原子取向量子化的重要前提是原子的磁矩不为 0。就目前而言，我们尚未接触电子自旋概念，暂不提及自旋磁矩。教材上详细推导了电子轨道运动产生的磁矩，其结果为

$$\vec{\mu} = -\frac{e}{2m} \vec{P}_\phi \quad (10)$$

借入公式⑨ 并只考察标量式，化为 $\mu = \frac{e}{2m} \times n_\phi \hbar = n_\phi \mu_B$ ，

其中 $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m} = 0.92732 \times 10^{-23}$ 焦耳/特斯拉，为原子的玻尔磁子，是微观物理中最方便最常用的磁矩的单位。如果依然有人画蛇添足、大材小用地用宏观物理里的磁矩单位，那么将扣分！

公式⑩中的角动量目前采用了玻尔-索莫菲模型的结论，即公式⑨。量子力学将给出不同的表达式。

通过原子空间取向量子化的原理可以预期，取向量子化的发生，并不依赖于原子的数目，尤其需要强调，也不依赖于磁场是均匀或是非均匀。在均匀磁场中取向量子化尽管发生着，但在实验上却难于证明。聪明的史特恩-盖拉赫设计利用了横向非均匀磁场，即在垂直于原子运行方向的（即横向）方向上，磁场梯度不为 0。在均匀和非均匀磁场中，有磁矩的原子都会受到力矩，并因此出现取向量子化。但这种量子化在实验上几乎找不到观察方法。而在非均匀磁场中，原子不仅受到力矩，还会受到力，使得原子出现新的可观察的运动。原子受力的方向决定于 原子磁矩与外磁场之间的夹角。当为钝角时，受力方向 反平行于磁场方向，而为锐角时，情况相反。当时的实验中，观察到银原子的受力情况有且只有两种，证明了银原子的磁矩取向与外磁场之间的夹角有且只有 2 种。从而证明了原子空间在磁场中的空间取向量子化。（事实上，原子在非均匀磁场中的取向量子化已经证明了均匀磁场情况时也会量子化，因为量子化的动力学原因在于力矩，而力矩并不依赖于磁场均匀与否，并且就目前讨论的问题而言，原子作为一个质点，所在位置的磁场强度只有一个值，谈不到均匀与否。）

十 玻尔理论的地位 （一般性了解）

解释了氢光谱之谜，给出了原子的轮廓，建立了量子态的概念

只能计算氢原子和类氢离子，只能计算这两类情况下光谱频率而不能计算强度，经典思维与量子思维混杂导致的逻辑上存在缺陷。

量子力学 将有能力给出更全面、更准确的描述。

玻尔模型起到了承前启后的作用。粗略定性分析时，用玻尔模型依然方便，特别是适合初学者建立图像。