

**中国科学技术大学物理学院**  
School of Physical Sciences, University of Science and Technology of China

**Quantum Physics**  
PHYS1010.04  
Spring 2022

## Lesson 6. 原子光谱与原子模型

### Introduction

- 要回答的问题
  - 形而上：物质世界的基本组成
  - 形而下：芯片制程的极限在哪
- **还原论**研究思想（对应于整体论）
 

一种哲学思想，认为复杂的系统、事务、现象可以通过将其化解、拆解各部分的方法来加以理解和描述；通常和**整体论**相对，后者认为系统是有机整体，并非简单的物理组合。



INTERIOR OF VAUCANSON'S AUTOMATIC DUCK.  
A, clockwork; B, pump; C, mill for grinding grain; F, intestinal tube;  
J, bill; H, head; M, feet.

The predominant approach is reductionist: Questions in physical chemistry can be understood in terms of atomic physics, cell biology in terms of how biomolecules work, and organisms in terms of how their component cell systems interact.

Richard Gallagher & Tim Appenzeller, **Beyond Reductionism**, *Science* **284**, 79(1999)

主要的方法是还原论:物理化学的问题可以用**原子物理学**来理解, **细胞生物学**可以用**生物分子**如何工作来理解, **有机体**可以用它们的组成部分**细胞系统**如何相互作用来理解。



**中国科学技术大学物理学院**  
School of Physical Sciences, University of Science and Technology of China

Quantum Physics

2

## Introduction

### ■ 要回答的问题

- 形而上：物质世界的基本组成
- 形而下：芯片制程的极限在哪

### ■ 还原论研究思想（对应于整体论）

一种哲学思想，认为复杂的系统、事务、现象可以通过将其化解、拆解各部分的方法来加以理解和描述；通常和**整体论**相对，后者认为系统是有机整体，并非简单的物理组合。

#### Part 1: 还原论<sup>1</sup>

物理是一门极具野心的学问，大到宇宙小到原子，它的研究好像就是要弄清楚整个世界。可是现实却是，每一个系统的状态都是互不相同的，我们这个世界拥有千奇百怪的人和物。

面对这一困境，我们的第一想法是，先去研究组成这个世界最基本的事物，弄清楚他们之后，其他事物自然就不攻自破（因为他们都由基本事物组成），这就是还原论的主要思想。

所以，物理学<sup>2</sup>研究的问题其实就只有两个：首先，（形而上学的问题）我们这个世界有哪些东西？也就是组成这个世界最基本的那些东西是什么？其次，（力学问题）这些基本事物如何运动？

研究完这些问题，根据还原论，整个世界就被我们准确地掌握了！但是就像有科学实在论者，就会有反科学实在论者一样；有还原论者，就会有反还原论者。

#### Part 2: More is Different

我们先看反还原论者所举出的两个反例：

第一，社会学家研究的范围是人类社会，人类社会是由人组成的。根据还原论，只要我们弄清楚人的行为，就能知道社会的运转规律，也就是说，社会学就是**应用心理学**<sup>3</sup>。可是，社会学的研究方法、思维方式与心理学迥乎不同，实际上并不能简单地将社会学当作应用心理学。

第二，在热力学与统计物理中，复杂系统由一个个粒子组成，每一个粒子都遵循经典力学的运动规律。根据还原论，因为我们对经典力学已经有了充分的认识，那么**热力学**<sup>4</sup>的研究就仅仅是经典力学的推广。但是，热力学的研究思路却是宏观的，与经典力学完全是两条不同的思路。

反还原论者认为，还原论的主要错误在于，还原论假设绝没有蕴含“建构论”假设：将万物还原为简单基本定律的能力，并不蕴含从这些定律出发重建整个宇宙的能力。事实上，基本粒子物理学家关于基本定律的性质告诉我们的越多，它们对于我们理解科学其余领域中的真正问题越不相关，对于解决社会问题就更不相关了。

反还原论的思想被诺贝尔得主P. W. Anderson总结为一句话：多则异也（More is different），这句话也被当做**凝聚态物理**<sup>5</sup>的“政治正确”。

#### Part 3: 研究的不同层次

物理学家研究的对象是组成这个世界最基本的物质及其相互作用，这是万事万物的本源。但是当我们将一个粒子的运动后，根据“more is different”这个信条，我们没有什么好理由认为我们也清楚了1000个粒子的运动（科幻迷都知道哪怕是**三体问题**<sup>6</sup>都没有解析解）。

当系统越来越复杂的时候，我们就要采用热力学与统计物理的方法。复杂度再高便是化学，然后依次是**生命科学**<sup>7</sup>、心理学、社会学……这些学科每一门都有自己独特的思路与思维方式，不能简单地认为前者是后者的理论，后者是前者的应用。

编辑于 2021-02-18 13:39

## Introduction

### ■ 古代朴素原子论（基于信念和哲学）

#### ■ 大约在两千五百年前，希腊先贤就物质的组成问题争论不休：

- 原子派认为物质在被无数次地分割之后，最终会小到无法分割——**德谟克利特**
- 原子论：古希腊语ἄτομον→atomos→atomism，涵义是“不可分割”
- 宇宙的本原是原子和虚空，原子不可构造且永恒不变。原子有两种属性：大小和形状。它们在数量上是无限的。原子按一定的形状、次序和位置，在空无（empty）中通过移动和碰撞，结合和分离，与一个或多个其他原子相钩结而形成聚簇（cluster）。不同形状、排列和位置的聚簇构成世界上各种宏观物质（substance）  
——From Wikipedia

这种朴素的哲学思想影响深刻：在1803年到1807年之间，英国化学家道尔顿发展了这些观点并将它用在它的原子学说中。他相信原子既不能被创造也不能被消灭。任何一个元素里所含的原子都是一样的

#### ■ 反对派则认为物质是连续的，可以无限地分割——**亚里士多德**

## Introduction

### ■ 古代朴素原子论（基于信念和哲学）

#### ■ 中国古代哲学思考和认识

- 不可无限分割：存在最小的结构单元：“端，体之无序最前者也。”——《墨子》  
序：次序、大小；最前：最初始的。端是物质的最小结构单元。
- 可无限分割：一尺之锤，日取其半，万世不竭——庄子《天下篇》
- 道生一，一生二，二生三，三生万物  
——老子（公元前571年~）《道德经》

道可道，非常道；名可名，非常名。无，名天地之始；有，  
名万物之母。故常无，欲以观其妙；常有，欲以观其徼(jiào)。  
此两者，同出而异名，同谓之玄。玄之又玄，众妙之门。



- 《易经》：“易有太极，始生两仪，两仪生四象，四象生八卦。”  
孔颖达疏：“太极谓天地未分之前，元气混而为一，即是太初、太一也。”
- 宋代理学家则认为“太极”即是“理”。《朱子语类》卷七五：  
“太极只是一个浑沦底道理，里面包含阴阳、刚柔、奇耦，无所不有。”清王夫之《张子正蒙注·太和》：“道者，天地人物之通理，即所谓太极也。”

对立统一的哲学思想



中国科学技术大学物理学院

Quantum Physics

5

## Introduction

### ■ 近代科学原子论（化学发展的推动）

- 1661年，自然哲学家罗伯特·波义耳出版了《怀疑的哲学家》一书，书中他声称物质是由不同的“微粒”或原子自由组合构成的，而并不是由诸如气、土、火、水等基本元素构成
- 1789年，既是法国贵族，又是科学家的拉瓦锡定义了元素一词，从此，元素就用来表示化学变化中的最小的单位
- 1803年，道尔顿创立科学原子论：1. 化学元素均由不可再分的微粒（原子）组成，原子在一切化学变化中不可再分；2. 同一元素的所有原子，在质量和性质上都相同；不同元素的原子，在质量和性质上都不相同；3. 不同的元素化合时，这些元素的原子按简单整数比结合成化合物（倍比定律）
- 1807年，Amedeo Avogadro (1776-1856, 意大利) 提出分子理论
- 1869年，Менделеев (俄)：元素周期律

原子不可分割，因此不具有或者不讨论其内部结构



中国科学技术大学物理学院

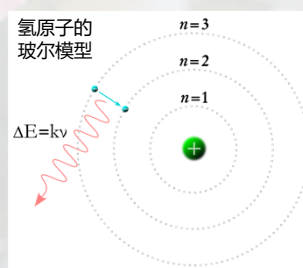
Quantum Physics

6

## Introduction

### ■ 现代原子理论（技术进步和物理理论的发展）

- 1897年，汤姆逊发现了第一个亚原子粒子——**电子**，打破了原子不可分割的观点，随后给出原子结构的**梅子布丁模型**：电子平均分布在原子上，从而与那些正电荷相互抵消，原子整体成电中性
- 1909年，卢瑟福进行了α粒子散射实验，并提出了**核式模型**：原子中大部分质量和正电荷都集中在位于原子中心的原子核当中，电子则像行星围绕太阳一样围绕着原子核（源于天文这种宏观层面的灵感）
- 1913年，玻尔受普朗克能量量子化、爱因斯坦光量子化及巴尔末公式的启发，提出**玻尔模型**，认为核外的电子应该处在分立的确定轨道中，电子在这些轨道之间跃迁会吸收或辐射能量——光子（注意仍然保留了**电子轨道**的经典概念），解释了氢原子光谱
- 1926年以后，**电子云模型**（薛定谔建立描述微观粒子运动规律的薛定谔方程以及海森堡提出不确定性原理，避免经典轨道概念）



## Introduction

### ■ 原子的内部结构

- 原子是物质结构的一个层次
- 介于分子和原子核之间
- 原子本身也是有结构的

固态，液态，气态，等离子态

↑

分子，离子，原子集团

↑

原子

↓

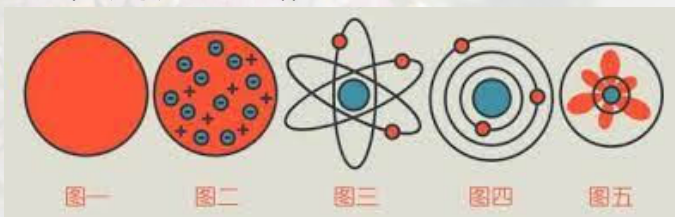
电子，原子核（质子、中子）

↓

基本粒子

谁都没有亲眼见过原子，你心目中的原子应该长什么样？

.....



图一

图二

图三

图四

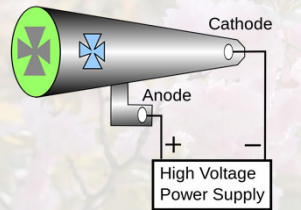
图五



## 电子的发现和汤姆逊“梅子布丁模型”

### ■ 电子的发现

- 十九世纪，广泛开展的**阴极射线**（光电效应）实验为发现电子奠定了关键基础（注意此时还没有电子的概念）
- 1891年，George Johnstone Stoney从研究电解现象获得结论，电解物质所涉及的电量是以离散的形式呈现，引入“**electron**” **电子的概念作为电荷的基本单位**



克鲁克斯管示意图，从阴极直线发射出的阴极射线撞击玻璃壁，会在玻璃壁上显示出磷光，而管内放置的蒙片会形成阴影区域——From Wikipedia

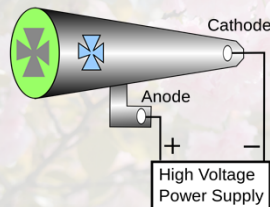
注意：1. 这个时期知道阴极射线的存在，但不知道它是什么 2. 电子的概念是从化学实验中总结提出的

## 电子的发现和汤姆逊“梅子布丁模型”

### ■ 电子的发现

首先要强调的是：电子的发现并不是偶然的，而是有广泛的实验经验积累，主要是**电解实验**（化学）和广泛开展的**阴极射线**（光电效应）实验，这些实验为发现电子奠定了关键基础（注意此时还没有电子的概念）

- 1833年，法拉第 (M.Faraday) 提出电解定律，1mol任何原子的单价离子永远带有相同的电量-即法拉第常数
- 1859年，普吕克发现了阴极射线，发现真空放电管中阴极射线在电场、磁场中的偏转
- 1891年，George Johnstone Stoney从研究电解现象获得结论，电解物质所涉及的电量是以离散的形式呈现，引入“**electron**” **电子的概念作为电荷的基本单位**



克鲁克斯管示意图，从阴极直线发射出的阴极射线撞击玻璃壁，会在玻璃壁上显示出磷光，而管内放置的蒙片会形成阴影区域——From Wikipedia

注意：1. 这个时期知道阴极射线的存在，但不知道它是什么 2. 电子的概念是从化学实验中总结提出的

## 电子的发现和汤姆逊“梅子布丁模型”

### ■ 电子的发现

- 1897年，约瑟夫·汤姆逊在剑桥大学卡文迪许重做了赫兹的阴极射线实验，观察到阴极射线的偏转，主要发现：
  1. 阴极射线速度比光速小两个数量级；
  2. 测量计算得到阴极射线“粒子”的荷质比，粒子的带电量等于电解单位电荷，而质量则为氢原子的千分之一；
  3. 这种粒子在各种元素的原子中均存在，是物质的一个组成部分

- 1899年，约瑟夫·汤姆逊在光电效应实验与热离子发射实验中测到和先前在阴极射线中一致的荷质比，他提议“电子”为组成物质的基础粒子，被公认为是电子的发现者

- 经过后期一系列努力，确认电子的电荷为 $-e$

$$e = 1.602 \times 10^{-19} \text{C}$$

静止质量为

$$m_e = 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg} = 0.511 \text{ MeV}/c^2$$

约为氢原子质量的 $1/1836$



Sir Joseph Thomson  
1856-1940

电子是人类发现的第一种亚原子粒子和基础粒子，也打开了原子内部结构的大门



中国科学技术大学物理学院

Quantum Physics

11

## 电子的发现和汤姆逊“梅子布丁模型”

### ■ 实验现象的启发

- 汤姆逊及同期的一系列实验证明，电子是原子的组成部分，**原子中存在一定数量的电子，带有负电荷**
- 原子呈电中性，因此**内部存在相同电量的正电荷，并承担原子的绝大部分质量**

问题：它们如何组成原子？相应的运动规律又是怎样？

### ■ “梅子布丁模型”

- 1903年，汤姆逊提出自己关于原子结构的见解：原子中的正电荷均匀分布在一个半径约为1埃（ $10^{-10} \text{m}$ ）的球内，电子镶嵌在其中
- 汤姆逊还认为，电子分布在分离的同心环上，每个环上的电子容量都不相同，电子在各自的平衡位置附近做微振动。可以发射电磁辐射，而且各层电子绕球心转动时也会发光。这对于解释当时已有的实验结果、元素的周期性以及原子的线光谱，似乎是成功的。



中国科学技术大学物理学院

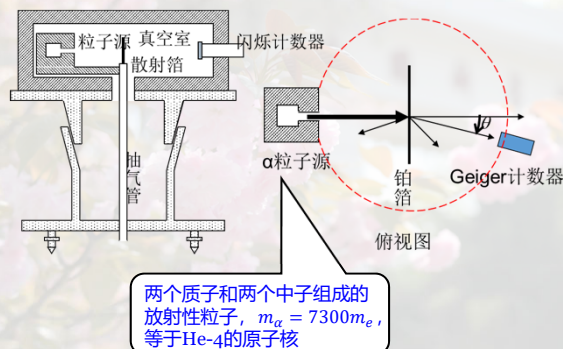
Quantum Physics

12

## α粒子散射实验与汤姆逊模型的失效

### ■ α粒子散射实验

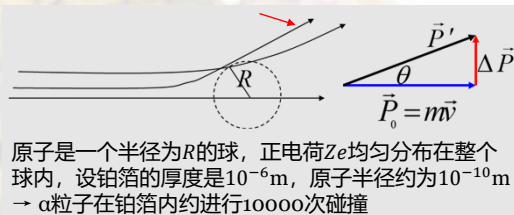
- 1909年在卢瑟福的指导下，Geiger和Marsden进行α粒子照射金箔纸的实验，发现：经过散射后的散射角大于90°的概率约为1/8000，而按汤姆逊模型的计算这一概率应该是小于 $10^{-2000}$



## α粒子散射实验与汤姆逊模型的失效

### ■ α粒子散射实验

#### ■ 汤姆逊模型中大于90°散射角的概率估算



原子是一个半径为 $R$ 的球，正电荷 $Ze$ 均匀分布在球内，设铂箔的厚度是 $10^{-6}\text{m}$ ，原子半径约为 $10^{-10}\text{m}$  → α粒子在铂箔内约进行10000次碰撞

#### 1. 计算每次碰撞的散射角

电子的质量很小，对α粒子（ $2e$ ）运动的影响可以忽略只考虑原子中均匀分布的正电荷对α粒子的影响

$r < R$ 处，α粒子收到的库伦排斥力

$$F_c = \frac{2Ze^2r}{4\pi\epsilon_0 R^3}$$

随 $r$ 减小，库仑力减小，因此在接近原子中心处，α粒子几乎不偏转

$r > R$ 时，由于原子时电中性，α粒子不受力

$r = R$ 时，α粒子受力最大

$$F_{\max} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2Ze^2}{R^2}$$

α粒子在原子表面处的散射角达到最大值

动量改变量 $\Delta p \approx p_0 \theta$ ， $\theta$ 为偏转角，根据牛顿定律

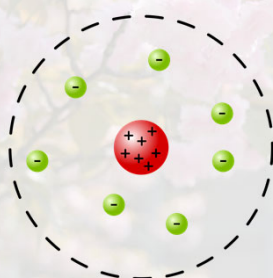
$$\begin{aligned} \Delta p &= F_{\max} \Delta t = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2Ze^2}{R^2} \frac{R}{v} \\ \theta &\approx \frac{\Delta p}{p_0} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2Ze^2}{R^2} \frac{R}{mv} \quad v \text{ 是 } \alpha \text{ 粒子的速度} \\ &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{R} \frac{1}{mv^2/2} \quad \alpha \text{ 粒子用非相对论理论处理} \\ &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{RE} \quad E = mv^2/2 \\ &= 1.5 \times 10^{-5} \frac{Z}{E} \quad \text{对于铂 (Pt) } Z=78, R \sim 1\text{\AA} \text{ 取 } E=5\text{meV} \\ \implies \theta &= 10^{-4} \text{rad} \end{aligned}$$

#### 2. 多次散射后的累积散射角

考虑在1微米厚度内多次散射，每次偏转方向随机（服从正态分布），理论上经过10000次散射后，累计散射角大于90°的概率小于 $10^{-2000}$

## 卢瑟福的核式模型

- $\alpha$ 粒子散射实验的结论
  - 大多数 $\alpha$ 粒子直接穿过去，说明原子不是均匀的，存在“空隙”
  - 有很小的概率被大角度散射，说明存在一个比 $\alpha$ 粒子更重且很小的核
- 1911年，卢瑟福为解释 $\alpha$ 粒子散射实验，就原子结构提出自己的见解



原子中心有一个极小的原子核，它集中了全部的正电荷和几乎所有的质量，所有电子都分布在它的周围，电子绕核运动就如同行星绕太阳运动一样（保留有轨道概念）



“就像一枚15英寸的炮弹打在一张纸上又被反射回来一样”

E. Rutherford  
(1871-1937)

## 卢瑟福的核式模型

- $\alpha$ 粒子散射实验的结论
  - 大多数 $\alpha$ 粒子直接穿过去，说明原子不是均匀的，存在“空隙”
  - 有很小的概率被大角度散射，说明存在一个比 $\alpha$ 粒子更重且很小的核
- 1911年，卢瑟福为解释 $\alpha$ 粒子散射实验，就原子结构提出自己的见解
- 卢瑟福散射微分截面公式

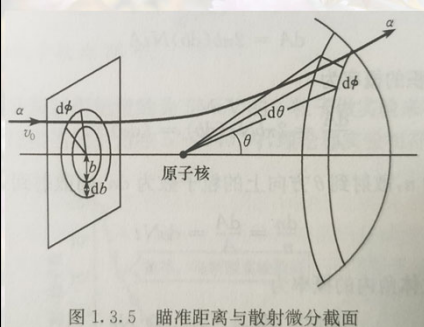


图 1.3.5 瞄准距离与散射微分截面

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left( \frac{Zze^2}{16\pi\epsilon_0 E} \right)^2 \frac{1}{\sin^4(\theta/2)}$$

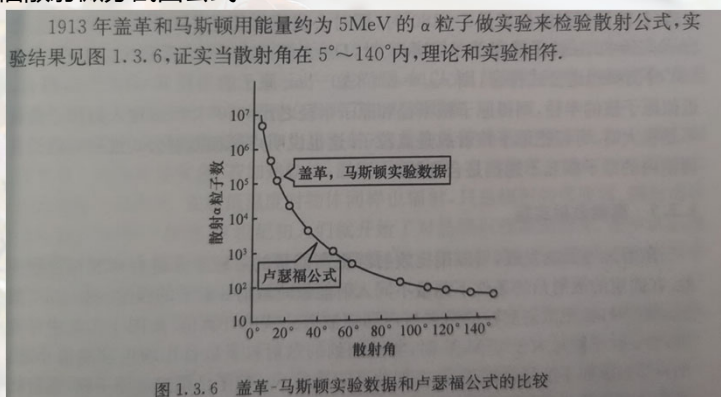
其中，

- $d\sigma$ 代表入射粒子被一个靶原子散射到 $\theta$ 方向的 $d\Omega$ 立体角内的概率
- 两者比值即为散射到 $\theta$ 方向上单位立体角内的概率
- $Z$ 为靶原子的电荷量， $z$ 为 $\alpha$ 粒子的电荷量， $E$ 为 $\alpha$ 粒子入射前的能量



## 卢瑟福的核式模型

- $\alpha$ 粒子散射实验的结论
  - 大多数 $\alpha$ 粒子直接穿过去, 说明原子不是均匀的, 存在“空隙”
  - 有很小的概率被大角度散射, 说明存在一个比 $\alpha$ 粒子更重且很小的核
- 1911年, 卢瑟福为解释 $\alpha$ 粒子散射实验, 就原子结构提出自己的见解
- 卢瑟福散射微分截面公式



## 卢瑟福的核式模型

- 估算原子核的大小
  - 根据卢瑟福散射公式与实验数据相符的角度范围, 可以对原子核的大小进行估计: 散射角越大意味着入射粒子离原子核越接近, 假设最小距离为 $r_{\min}$ , 这个最小距离给出了原子核半径的上限

由角动量守恒

$$mv_0 b = mv' r_{\min}$$

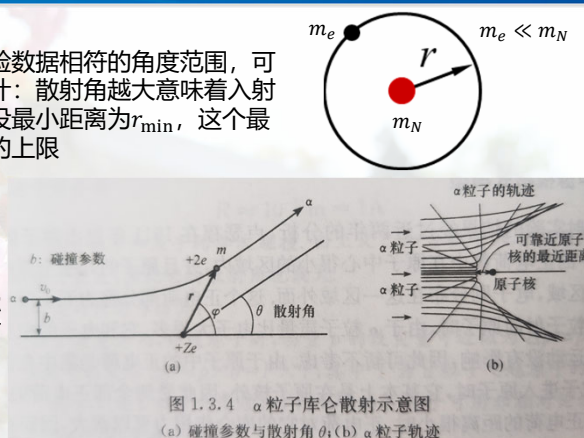
$$v' = \frac{v_0}{r_{\min}} b = \frac{v_0}{r_{\min}} \frac{D}{2} \cot \theta / 2$$

这里只考虑弹性散射, 且只考虑重核散射, 即忽略掉散射过程对核的影响, 由能量守恒

$$\frac{1}{2} m (v')^2 + \frac{zZe^2}{4\pi\epsilon_0 r_{\min}} = \frac{1}{2} m v_0^2$$

联立两式, 有

$$r_{\min} = \frac{D}{2} \left( 1 + \frac{1}{\sin \theta / 2} \right)$$



$D$ 就是 $\theta = 180^\circ$ , 即对心碰撞时的最小距离, 对于金靶,  $Z = 79$ ,  $\alpha$ 粒子能量5.3MeV,  $D = 4.3 \times 10^{-12} \text{cm}$ , 弱散射实验数据在 $150^\circ$ 散射角时仍和理论相符, 那么 $r_{\min} = 4.4 \times 10^{-14} \text{m}$ , 原子半径为1埃, 则由 $r_{\min}$ 给出的原子核半径为原子半径的 $10^{-4}$

## 原子核式模型的困难

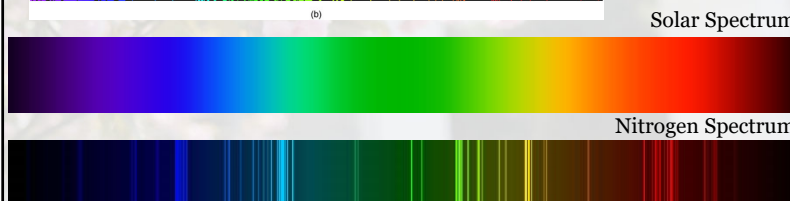
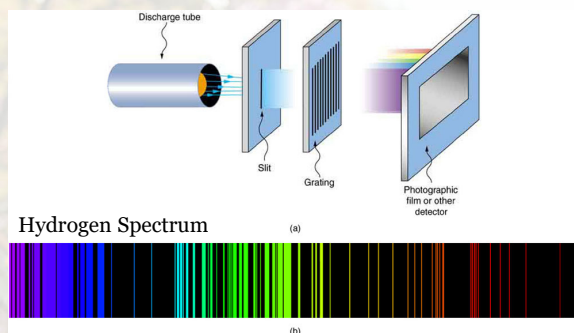
- 尽管卢瑟福原子模型可以解释 $\alpha$ 粒子散射实验，但仍面临很多无法解决的困难
  - 无法解释**为什么原子具有确定的大小**（根据电磁学，电子的势能为 $\frac{m_e v^2}{r} = \frac{Z e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$ ，电子绕核运动的动能为 $\frac{1}{2} m_e v^2 = \frac{1}{2} \frac{Z e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$ ，总能量 $E = -\frac{1}{2} \frac{Z e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$ ，电子与原子核的距离可以连续取值）
  - 原子的**稳定性难题**，电子绕核运动是圆周运动，具有加速度，会不断辐射电磁波，损失能量，最终电子落入核中
  - 按照电磁学理论，电子绕核圆周运动辐射的光频率应为

$$f = \frac{v}{2\pi r} = \frac{e}{2\pi} \sqrt{\frac{Z}{4\pi\epsilon_0 m_e r^2}}$$

电子离核距离连续变化，**辐射频率也会连续变化**

## 原子光谱

- 通过光的色散过程可以分析物体发光的光谱：光强按频率或波长的分布，可以表示为 $I(\lambda)$ 或 $I(\nu)$



## 氢原子光谱

- 1853年，瑞典物理学家埃格斯特朗 (A. J. Angstrom) 测出了氢原子在可见光和近紫外波段的光谱
- 1885年，瑞典的一位中学教师巴尔末 (Johann Jacob Balmer) 根据实验给出了经验公式

$$\lambda = 3645.6 \frac{n^2}{n^2 - 2^2}, \quad n = 3, 4, 5, \dots$$

尽管只用了一个拟合常数  
但是与实验结果符合极好

- 1889年，瑞典物理学家里德伯 (J. R. Rydberg) 把公式改写为波数  $1/\lambda$ :

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

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

$$\text{里德伯常数 } R_H = 1.0967758 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$$



Handwritten formula from Rydberg's 1888 record:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{(m_1 + c_1)^2} - \frac{1}{(m_2 + c_2)^2}$$

Johannes Rydberg 及出现在1888年11月的里德堡公式记录



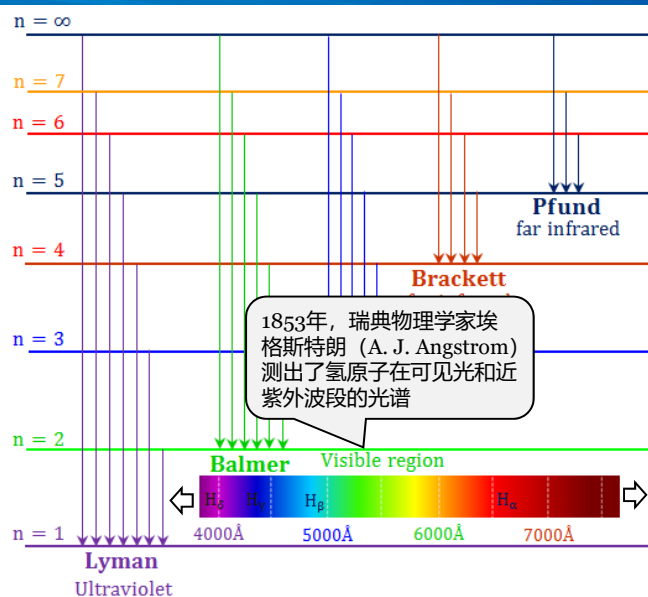
中国科学技术大学物理学院

Quantum Physics

21

## 氢原子光谱

- 发现历史



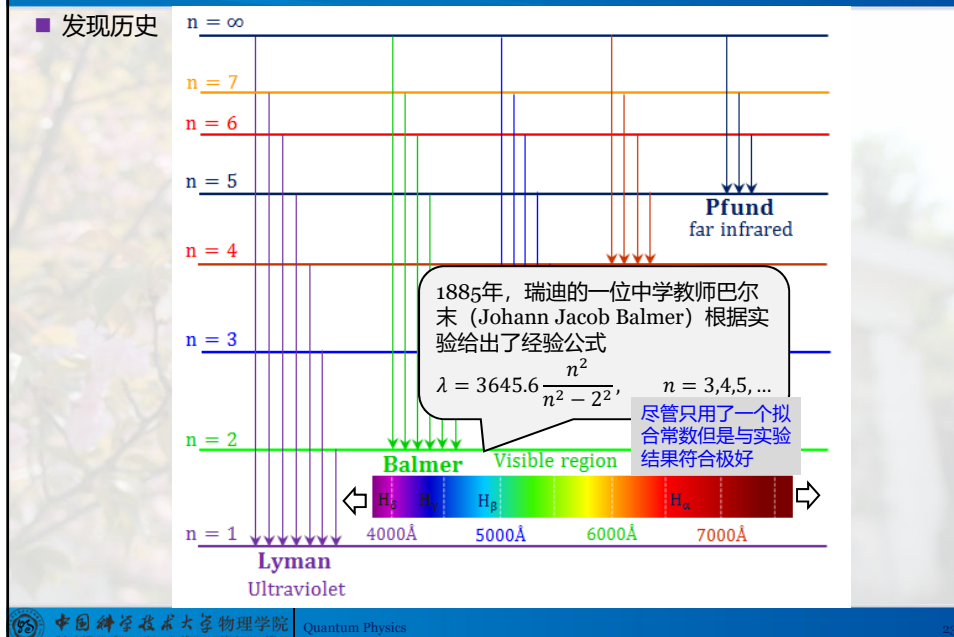
中国科学技术大学物理学院

Quantum Physics

22

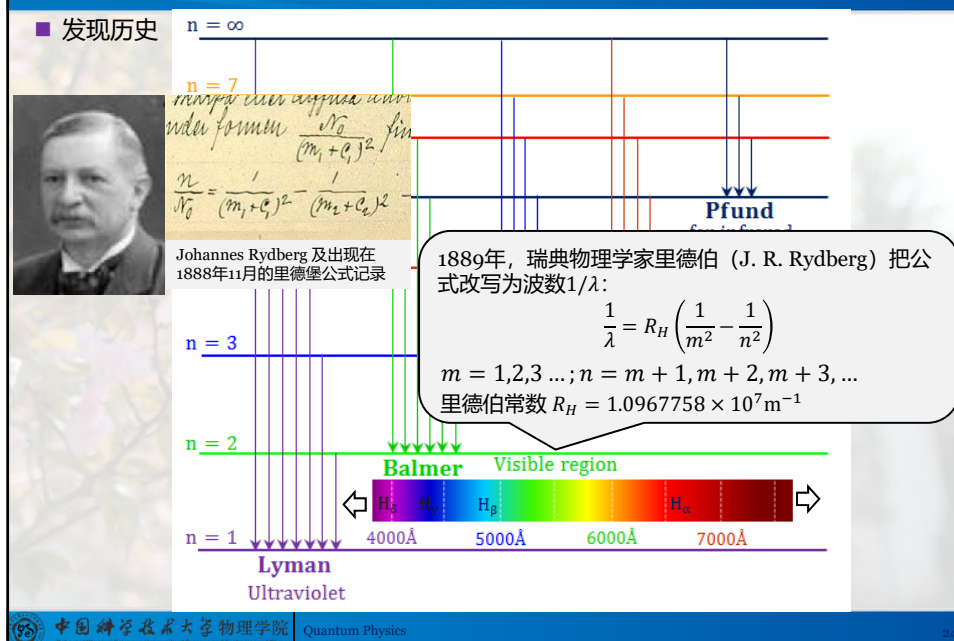
## 氢原子光谱

### 发现历史

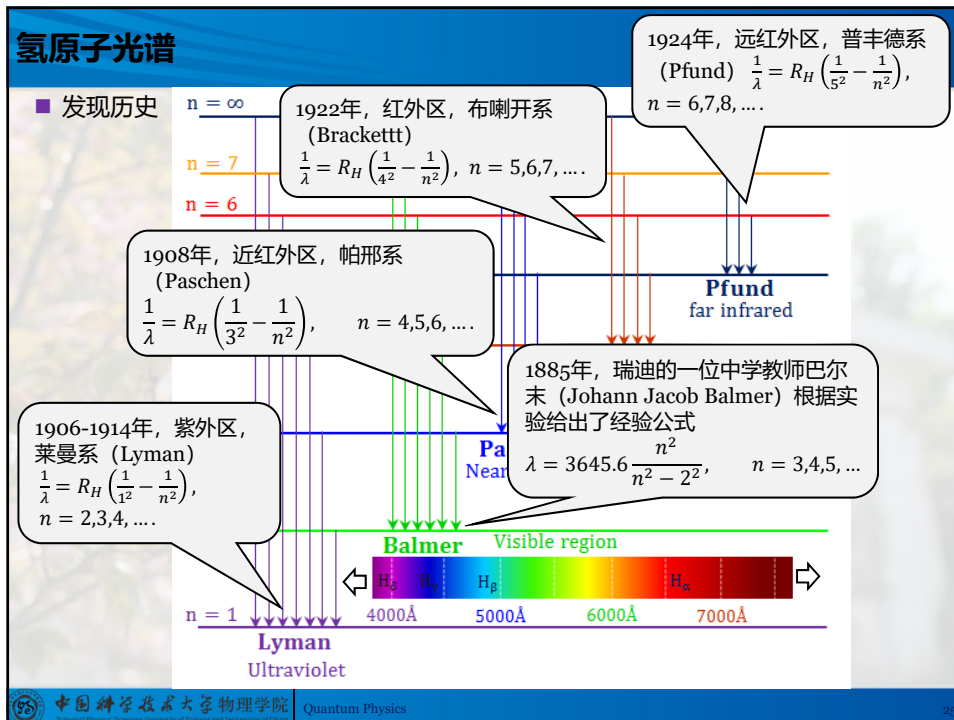


## 氢原子光谱

### 发现历史







### 氢原子光谱

■ 氢原子谱线的发现历史

- 1906-1914年, 紫外区, 莱曼系 (Lyman)  $\frac{1}{\lambda} = R_H \left( \frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right), n = 2, 3, 4, \dots$
- 1885年前, 可见光区, 巴尔末系 (Balmer)  $\frac{1}{\lambda} = R_H \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right), n = 3, 4, \dots$
- 1908年, 近红外区, 帕邢系 (Paschen)  $\frac{1}{\lambda} = R_H \left( \frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2} \right), n = 4, 5, 6, \dots$
- 1922年, 红外区, 布喇开系 (Brackett)  $\frac{1}{\lambda} = R_H \left( \frac{1}{4^2} - \frac{1}{n^2} \right), n = 5, 6, 7, \dots$
- 1924年, 远红外区, 普丰德系 (Pfund)  $\frac{1}{\lambda} = R_H \left( \frac{1}{5^2} - \frac{1}{n^2} \right), n = 6, 7, 8, \dots$
- 1953年, 超远红外区, 韩福瑞系 (Humphreys)  $\frac{1}{\lambda} = R_H \left( \frac{1}{6^2} - \frac{1}{n^2} \right), n = 7, 8, 9, \dots$
- ?

左侧: 波数; 定义光谱项:  $T(m) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{R_H}{m^2}$ , 则波数可以表示为两个光谱项之差, 即

$$\frac{1}{\lambda} = T_m - T_n$$

尽管这些公式源自对实验经验的总结, 但是规律性极强, 似乎暗示着什么!

中国科学技术大学物理学院 Quantum Physics 46

## 玻尔模型

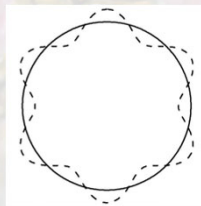
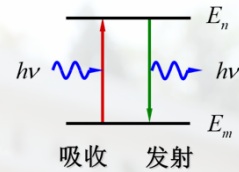
- 1913年, 玻尔受到普朗克能量量子化、爱因斯坦光量子化以及巴耳末公式的启发, 意识到微观系统不同于宏观系统, 应该引入量子化的概念:

- 定态假设:** 原子存在一系列确定的能量稳定状态, 即原子中的核外电子只能在一系列分立的轨道上绕核运动, 且不辐射电磁波

$$E_n = -\frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_n} \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

- 角动量量子化假设:** 原子在定态下, 电子轨道角动量满足量子化条件:  $m_e r_n v_n = n\hbar$ ,  $n = 1, 2, 3, \dots$ , 即电子的轨道角动量只能是约化普朗克常数的整数倍

- 跃迁假设:** 原子在不同定态之间跃迁, 吸收或放出能量符合频率规则:  $\pm h\nu = E_n - E_m$   
一般用一条水平线描述能量状态, 能量最低的为**基态** (Ground State), 其它的状态则称为**激发态** (Excited State)



角动量量子化来自电子的波动性 (注意玻尔提出原子模型时, 物质波的概念还未建立, 1924): 首尾位相相同的环波才能稳定存在, 否则会因为波的相干叠加而消失

$$2\pi r = n\lambda \Rightarrow L = rp = \frac{r\hbar}{\lambda} = n\hbar$$

可以由此结合行星模型导出诸如轨道半径、能量 (能级)、Rydberg常数, 等等

## 玻尔模型下的氢原子

有了理论就来计算最简单的原子——氢原子  
看看能不能解释已有实验现象, 最好能预言

- 氢原子的**大小和能量**

- 惯性离心力等于库仑力

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

考虑角动量量子化条件  $mvr = n\hbar$ , 有

$$\begin{cases} r = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2 n^2}{m_e e^2 Z} \\ v = \frac{e^2 Z}{4\pi\epsilon_0 \hbar n} \end{cases}$$

电子的轨道半径和速度都是不连续的, 与主量子数  $n$  有关

$$E = \frac{1}{2} m_e v^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r}$$

以静止电子在无限远处, 即与原子核无相互作用时的能量为零点, 所以原子中电子的能量均为负值。

$$E = -\frac{m_e Z^2 e^4}{8\epsilon_0 \hbar^2 n^2} = -\frac{1}{2n^2} m_e Z^2 \alpha^2 c^2, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

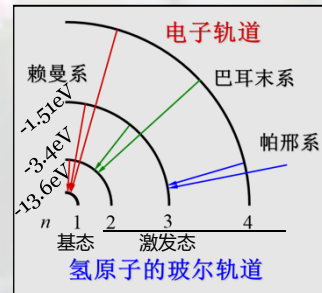
能量也是量子化的

- 对于氢原子,  $Z = 1$

$$E = E_n = -\frac{1}{2n^2} \alpha^2 m_e c^2 \approx -13.6 \text{ eV} \cdot \frac{1}{n^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

$$\begin{aligned} mvr &= n\hbar \Rightarrow r = \frac{n\hbar}{mv} \\ r_n &= \frac{1}{Z} n^2 a_0, \quad a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} \approx 0.529 \text{ \AA} \\ v_n &= Z \frac{\alpha c}{n} \end{aligned}$$

精细结构常数:  $\alpha \approx 1/137$   
玻尔半径:  $a_0 \approx 0.529 \text{ \AA}$   
非相对论近似



## 玻尔模型下的氢原子

### 氢原子的大小和能量

#### 惯性离心力等于库伦力

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

考虑角动量量子化条件  $mvr = n\hbar$ , 有

$$\begin{cases} r = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2 n^2}{m_e e^2 Z} \\ v = \frac{e^2 Z}{4\pi\epsilon_0\hbar n} \end{cases}$$

电子的轨道半径和速度都是不连续的, 与主量子数  $n$  有关

$$E = \frac{1}{2} m_e v^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r}$$

以静止电子在无限远处, 即与原子核无相互作用时的能量为零点, 所以原子中电子的能量均为负值。

$$E = -\frac{m_e Z^2 e^4}{8\epsilon_0 \hbar^2 n^2} = -\frac{1}{2n^2} m_e Z^2 \alpha^2 c^2, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

能量也是量子化的

#### 对于氢原子, $Z = 1$

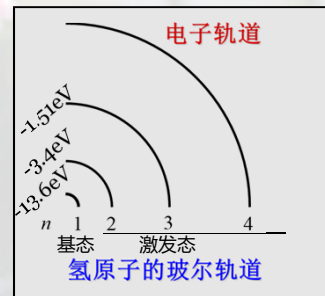
$$E = E_n = -\frac{1}{2n^2} \alpha^2 m_e c^2 \approx -13.6 \text{ eV} \cdot \frac{1}{n^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

精细结构常数:  $\alpha \equiv \frac{e^2}{2\pi\epsilon_0\hbar c} \approx 1/137$

玻尔半径:  $a_0 \equiv \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} \approx 0.529 \text{ \AA}$

$$\Rightarrow \begin{cases} r_n = \frac{1}{Z} n^2 a_0 \\ v_n = Z \frac{\alpha c}{n} \end{cases}$$

非相对论近似



## 玻尔模型下的氢原子

### 氢原子的光谱

按跃迁假设和频率规则: 氢原子高能级的激发态跃迁到低能量的定态, 发出能量为  $h\nu$  的光子 (里德伯)

$$h\nu = E_n - E_m = \frac{1}{2} \alpha^2 m_e c^2 \left( \frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad m > n$$

相应的波数为

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{h\nu}{hc} = R_\infty \left( \frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

可以得到里德伯常数

$$R_\infty \equiv \frac{m_e \alpha^2 c}{2h} = 1.0973731534(13) \times 10^7 \text{ m}^{-1}$$

注意这里已经不是经验总结而是推导出来的  
与实际的氢光谱实验值

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

非常接近

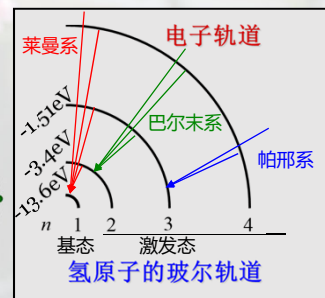
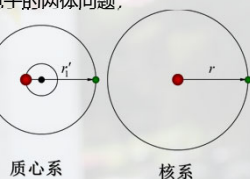
实际的氢原子问题是原子核和核外电子的两体问题, 电子质量应该为约化质量

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

这是的里德伯常数理论值为

$$R_H = \frac{\mu \alpha^2 c}{2h}$$

与实验的经验值完美符合



## 玻尔模型下的氢原子

### ■ 氢原子的光谱

- 按跃迁假设和频率规则：氢原子高能态的激发态跃迁到低能量的定态，发出能量为  $h\nu$  的光子（里德伯）

$$h\nu = E_n - E_m = \frac{1}{2} \alpha^2 m_e c^2 \left( \frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad m > n$$

- 相应的处于低能量状态的电子吸收光子后可以跃迁的高激发态，当白光照射原子时，有些波长的谱线会减弱或消失：吸收谱线

通常情况下，同一种原子的吸收谱线和发射谱线是重合的

例：处于基态的氢原子，吸收单色光后被激发，发出的光只有三条谱线。此单色光的波长是多少？

解：由于发出的光仅有三条谱线，激发态的主量子数  $n = 3$ ，

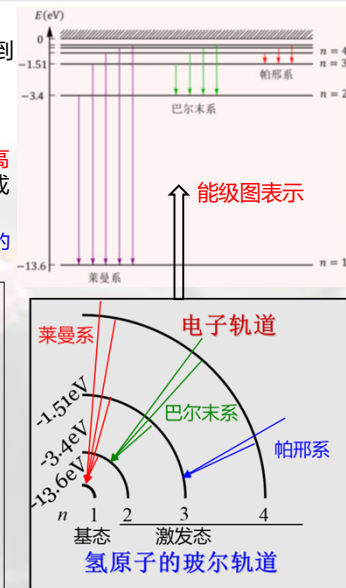
因此可能的跃迁有： $3 \rightarrow 2$ ， $3 \rightarrow 1$ ， $2 \rightarrow 1$

将氢原子从基态激发到  $n = 3$ ，需要吸收的光子能量为

$$h\nu = E_3 - E_1 = 12.1 \text{ eV}$$

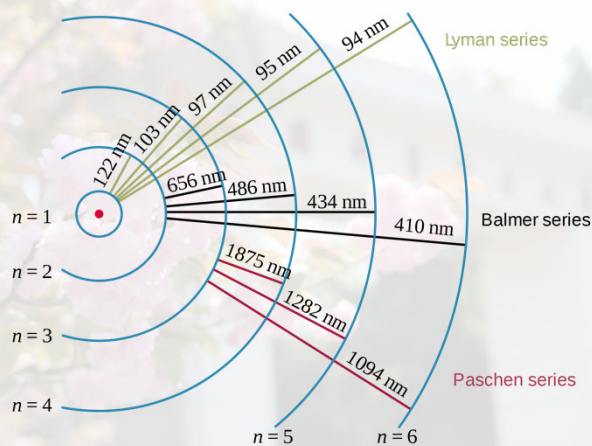
因此单色光的波长为

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{1.24 \mu\text{m} \cdot \text{eV}}{12.1 \text{ eV}}$$



## 玻尔模型下的氢原子

### ■ 氢原子的光谱



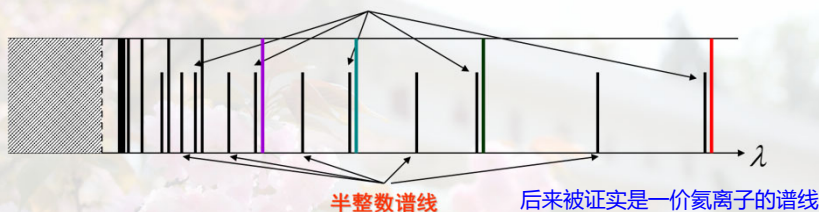


## 类氢原子

- 核外只有一个电子的粒子，原子序数  $Z$  如  $\text{He}^+$ ,  $\text{Li}^{2+}$ ,  $\text{Be}^{3+}$ ,  $\text{B}^{4+}$ , ...

- 毕克林线系：1897年，Pickering从星光中发现**类巴尔末系**

谱线位置偏移（蓝移）



- 玻尔类氢离子理论**  
核电荷  $e \rightarrow Ze$

$$E_n = -\frac{1}{2n^2} \frac{Z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} = -\frac{1}{2n^2} m_e Z^2 \alpha^2 c^2$$

能级跃迁的频率为：

$$\tilde{\nu} = \frac{E_n - E_m}{hc} = Z^2 R \left( \frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) = R \left[ \frac{1}{(m/Z)^2} - \frac{1}{(n/Z)^2} \right]$$



中国科学技术大学物理学院

Quantum Physics

33

## 弗兰克-赫兹实验：原子内部能量量子化的证据

- 问题：除了光谱学的手段，还有没有其他方法证明原子中分立能级的存在？

思路：除了光子，我们可以用什么去探测原子呢？答案很自然是第一个被发现的**亚原子粒子（也是基本粒子）——电子**

- 如何做？

可以用一定速度的电子与原子碰撞，通过测量电子损失的能量，可以得到原子获得的能量，假设原子被允许的能量状态是分立的，那么碰撞过程可以是：**原子被激发，电子有能量损失；原子不被激发，电子无能量损失**（建立在电子质量很小，原子质量很大时，弹性碰撞中不损失能量），可以**通过电子损失谱获得原子内部的信息**

- 1914年，也就是玻尔提出原子模型后，德国物理学家弗兰克和赫兹就设计了一个电子和汞原子的碰撞实验，证明了原子内部能级是分立的，1925年两人获得了诺贝尔物理学奖



The Nobel Prize in Physics 1925  
for their discovery of the laws governing  
the impact of an electron upon an atom



J. Franck  
(1882-1964)



G. Hertz  
(1887-1975)



中国科学技术大学物理学院

Quantum Physics

34

## 弗兰克-赫兹实验：原子内部能量量子化的证据

### 实验装置

K为热阴极，可以发射电子

K-G区域为电子加速区，可以和Hg原子发生碰撞

G-A区域为电子减速区，能量大于0.5eV的电子可以克服反向偏置电压，产生电流

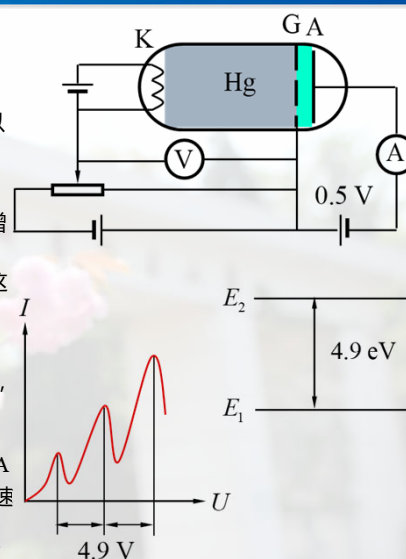
### 主要实验现象

- 总体上伏安曲线中的电流随栅极电压的增加而增加，大约正比于 $V^{3/2}$ ，符合经典理论预计
- 可以见到明显的周期结构，且周期约为4.9V，这不是经典理论可以预言的

### 结论

- 当电子能量小于4.9eV时，主要发生非弹性碰撞，而Hg原子质量远大于电子，电子不损失能量
- 当电子能量大于4.9eV时，发生非弹性碰撞，激发Hg原子，电子损失部分动能，不足以穿越G-A
- 后续的周期可以看成是电子被多次加速-碰撞减速

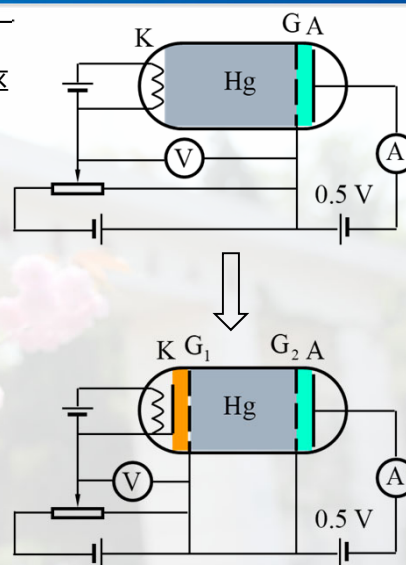
4.9eV是汞原子基态与第一激发态能级之间的能量间隔  
缺陷：无法触及更高的激发态



## 弗兰克-赫兹实验：原子内部能量量子化的证据

- 1920年，Franck改进了实验装置，将增加了一个阳极，K换成旁热式阴极，均匀发射电子，提高能量的测量精度；将电子加速区和碰撞区分开；

- 1924年，Hertz测到4.9eV以上的高能级激发



## 玻尔模型的不足

### 玻尔模型

量子化概念	{	定态假设	{	原子能级
核式模型		辐射跃迁假设		
光谱实验		角动量量子化假设		

解释氢光谱分立性、原子稳定性

半经典理论	{	电子绕核运动	经典力学处理
		电子轨道半径	量子条件限制

玻尔理论仍然是建立在经典粒子运动的概念上，  
其无法解释比氢原子更为复杂的原子的光谱现象

