第一次习题课： Bohr类氢原子模型三部曲

- Rutherford原子模型&Planck能量量子化→ 定态假设
- 光谱实验Ritz公式&Einstein光量子→ 频率条件
- Bohr对应原理→ 角动量量子化

Bohr对应原理:

经典规律和量子规律虽然在形式和内容上均有不同，看起来似乎是矛盾的，但这种矛盾只是它们运用在不同条件和场合之下才出现，它们在各自的领域中均是正确的，因此，经典的和量子的物理量之间应该有一一对应的关系，在极限条件下，彼此趋于一致，**即量子规律在极限条件下转化为经典规律.**

2022.10.11 scd

- 1.1 Bohr 原子模型三部曲: 定态假设---经典轨道+定态条件

  - 经典轨道: Rutherford核式模型中轨道的概念.

  - 定态条件: 借鉴Planck能量量子化观点, 假设氢原子能量也是量子化的:

$$E = T + V = -\frac{1}{2} * \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

  - 要使上式E(r)是分立的, 即要求r是分立的. 恰好对应"轨道"的概念.

  - Bohr将这些轨道称为定态, 并且假设电子在这些轨道上运动时不发射电磁波.

- 1.2 Bohr 原子模型三部曲: 频率条件---Ritz公式+光量子假设
  - Ritz公式: $\frac{1}{\lambda} = \tilde{\upsilon} = T(m) - T(n), \quad where\ T(n) = \frac{R_H}{n^2}$
  - 上式乘hc, 具有能量量纲: $\hbar\upsilon = \hbar cT(m) - \hbar cT(n), \quad let\ \hbar cT(n) \triangleq -E(n)$
  - -hcT(n)记作E(n), 则上式右侧意义为定态n的能量-定态m的能量:
  - 定态跃迁: 原子能量的改变是从一个定态跃迁(突变)到另一个定态, 跃迁过程放出或吸收一个光子, 其能量为: $\hbar\upsilon = |E(n) - E(m)|$ 注意正负号的定义: 之所以加上负号是因为取无穷远点为势能0点, 内部轨道的能量事实上是低于0的: 这种情况下, 假设n=3的轨道跃迁回到m=1的轨道, 能量变化(正值)为E(3)(负)-E(1)(更负)
  - Bohr频率规则即: $\upsilon = |E(n) - E(m)|/\hbar$

• 1.3 Bohr 原子模型三部曲: 角动量量子化---Bohr对应原理

- 角动量量子化要求: $L = L_n = n\hbar = \frac{nh}{2\pi}, \qquad n = 1, 2, 3 \ldots$? ? ?

- Rmk: Bohr对应原理:**量子规律在极限条件下转化为经典规律.** Bohr重点研究了经典的和量子的辐射频率规律, 推导了它们能够发生转化的条件.

- H原子辐射频率:

  经典理论: $$f = \frac{e}{2\pi}\sqrt{\frac{1}{4\pi\varepsilon_0 m_e r^3}}$$

  Bohr量子理论: $$\begin{cases} E_n = -hcT(n) = -\frac{hcR_H}{n^2} \\ E_n = -\frac{1}{2}\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_n} \end{cases} \Rightarrow \boldsymbol{r_n = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{2hcR_H}n^2} \quad (1)$$

• 1.3 Bohr 原子模型三部曲: 角动量量子化---Bohr对应原理

- Bohr频率规则: $\upsilon = \dfrac{|E_n - E_m|}{\hbar} = R_H c\left(\dfrac{1}{m^2} - \dfrac{1}{n^2}\right) = \dfrac{R_H c(n+m)(n-m)}{m^2 n^2}$

- Rmk: Bohr对应原理:**量子规律在极限条件下转化为经典规律.**

  大量子数极限(n很大, 能级接近连续)下, 相邻能级间跃迁的频率应该与经典计算一致:

$$\frac{R_H c(n+m)(n-m)}{m^2 n^2} \xrightarrow{n=m+1\to\infty} R_H c\frac{2}{n^3} = \frac{e}{2\pi}\sqrt{\frac{1}{4\pi\varepsilon_0 m_e r^3}} \quad (2)$$

- 反解出r, 同时注意前(1)式:

$$r_n = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{2hcR_H}n^2 \quad (1) \qquad r = \sqrt[3]{\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{(4\pi R_H c)^2 m_e}n^2} \quad (2)$$

• 1.3 Bohr 原子模型三部曲: 角动量量子化---Bohr对应原理

$$r_n = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{2hcR_H}n^2 \quad (1)$$

$$r = \sqrt[3]{\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{(4\pi R_H c)^2 m_e}n^2} \quad (2)$$

- 得到R_H的表达式!

$$R_H = \frac{m_e e^4}{(4\pi\varepsilon_0)^2 4\pi\left(\frac{h}{2\pi}\right)^3 c}$$

理论值: $R\infty = 1.097{,}373{,}156 \times 10^7 \mathrm{m}^{-1}$

实验值: $RH = 1.096{,}775{,}8 \times 10^7 \mathrm{m}^{-1}$

- 符合得很好. 实验得出的里德堡常数可以化成基本常数的组合, 非常不可思议.

- 1.3 Bohr 原子模型三部曲: 角动量量子化---Bohr对应原理

$$r_n = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{2hcR_H}n^2 \quad (1) \qquad R_H = \frac{m_e e^4}{(4\pi\varepsilon_0)^2 4\pi\left(\frac{h}{2\pi}\right)^3 c}$$

- 将红色式带入回(1)式, 得到:

$$r_n = \frac{4\pi\varepsilon_0}{e^2}\frac{\left(\frac{h}{2\pi}\right)^2}{m_e}n^2$$

又有: $\frac{m_e v^2}{2} = \frac{1}{2}\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}$ => $v = \sqrt{\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 m_e r}}$

therefore: $L = m_e v r = \sqrt{\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}m_e r} = \sqrt{\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}m_e\frac{4\pi\varepsilon_0}{e^2}\frac{\left(\frac{h}{2\pi}\right)^2}{m_e}n^2} = n\left(\frac{h}{2\pi}\right)$

- 1.3 Bohr 原子模型三部曲: 角动量量子化---Bohr对应原理

$$\text{therefore:}\ \ \boldsymbol{L = m_e v r = \sqrt{\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} m_e r} = \sqrt{\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} m_e \frac{4\pi\varepsilon_0}{e^2} \frac{\left(\frac{h}{2\pi}\right)^2}{m_e} n^2} = n\left(\frac{h}{2\pi}\right)}$$

- 也即在大量子数下得到角动量量子化的结论. Bohr假设小n也成立.

- 定态假设和频率规则都有坚实的理论基础和实验支持, 而Bohr仅凭他的对应原理(假设), 即给出了里德堡常数的理论值, 甚至给出了超出当时实验的结论---角动量量子化. 因此, 角动量量子化(或者对应原理)被称为Bohr原子模型的最后一块拼图.

- *N. Bohr, 1922 Nobel Prize in Physics*

- 2.1 Bohr 原子模型三部曲: 小结

  - 定态假设: 经典轨道+定态条件:

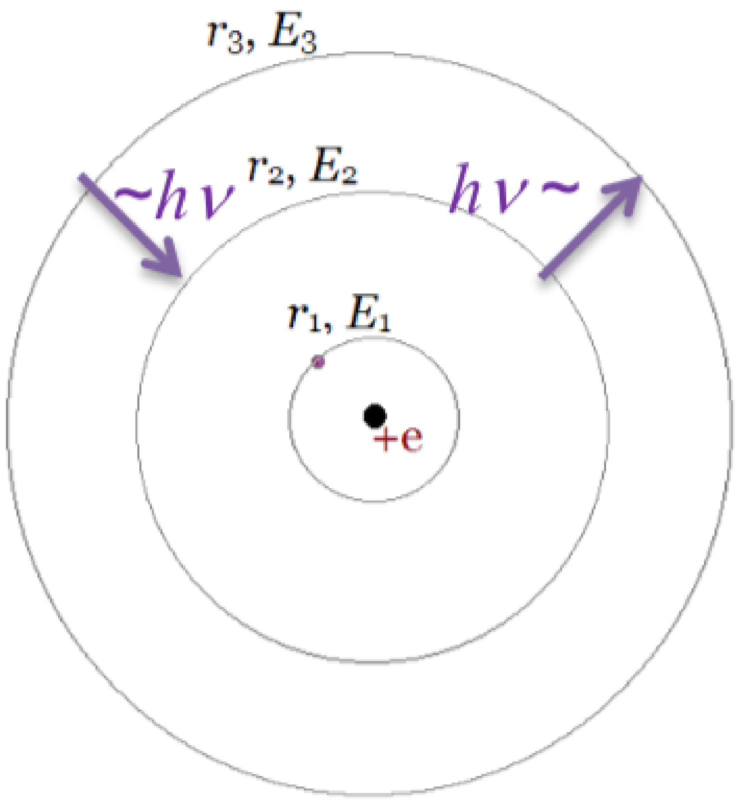
    1) H原子中的电子绕原子核做圆周运动;

    2) 电子在特定轨道上运动时, 不发射电磁波.

  - 频率条件: $E_n = -hcT(n) = -\frac{hcR_H}{n^2}$,

    $\upsilon_{n\rightarrow m} = \frac{E_n - E_m}{h}$

  - 角动量量子化: $L = m_e vr = n\left(\frac{h}{2\pi}\right)$



- 2.2 Bohr 原子模型三部曲: Bohr模型下的核外电子特征参量

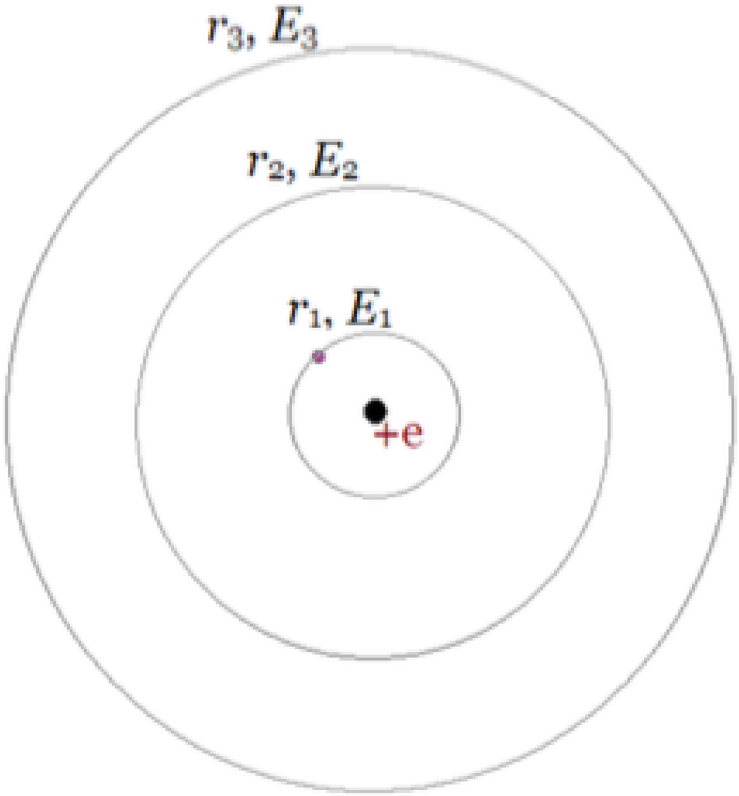
1. 速度: $v_n = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 n\left(\frac{h}{2\pi}\right)} = \frac{\alpha c}{n}$, where $\alpha = \frac{1}{137}$

2. 轨道半径:

$$r_n = \frac{4\pi\varepsilon_0}{e^2}\frac{\left(\frac{h}{2\pi}\right)^2}{m_e} n^2 = n^2 a_{0,H},\quad \text{where } a_{0,H} = 0.053nm$$

3. 能量:

$$\begin{cases} E_n = -hcT(n) = -\frac{hcR_H}{n^2} \\ E_n = -\frac{1}{2}m_e\frac{\alpha^2c^2}{n^2} \end{cases} \quad \text{where } E_{1,H} = -13.6eV$$



- 2.3 Bohr 原子模型三部曲: Bohr模型的检验

1. 解释了H原子的大小;
2. 完美(?)解释了H原子光谱;
3. 理论上精确计算了里德堡常数.

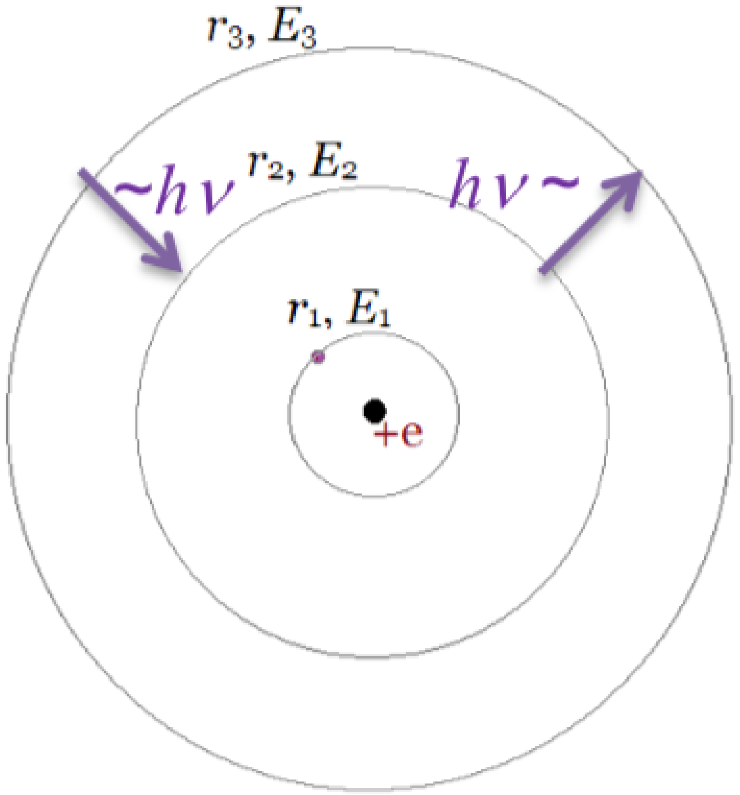
- 问题1: Pickering Series:

天文学家Pickering在观察弧矢增二十二(Zeta Puppis)的光谱时, 发现了一个新线系, 一直被当做H原子的一个系:

$$\tilde{\upsilon} = R\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{k^2}\right), \quad where\ k = 2.5,\ 3,\ 3.5,\ 4 \ldots$$

- 问题2: Fowler's question:

光谱实验精度已经优于1/10000, 但理论和实验的里德堡常数差别大于5/10000. Pickering线系的R更接近理论值



- 3.1 Bohr 原子模型的推广与修正: Pickering线系与类氢离子光谱

  - 类氢离子: +Ze的原子核和核外的一个电子组成

  - 原子模型: 库伦力部分的核电荷用+Ze代替:

1. 轨道半径:

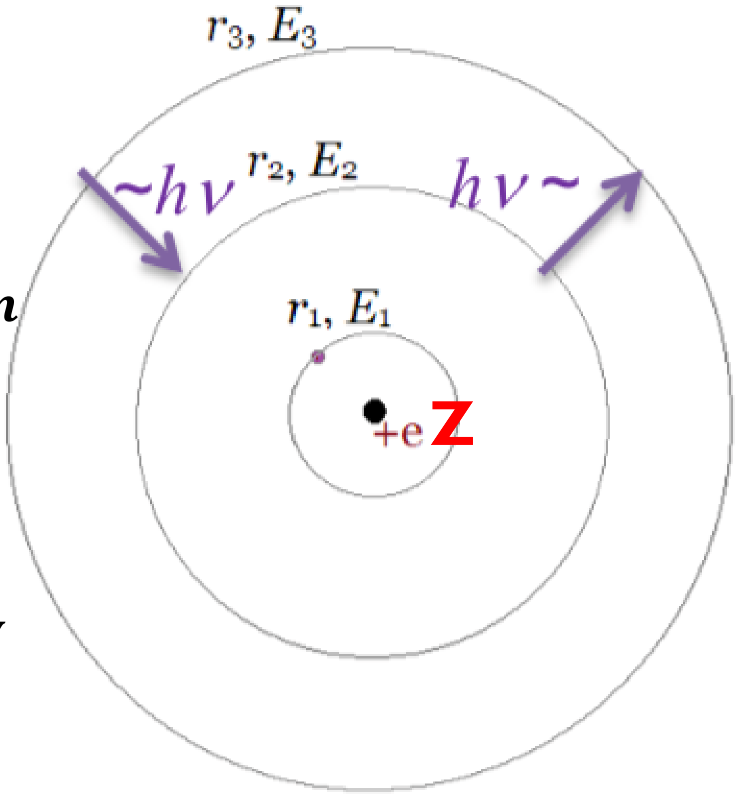
$$r_n = \frac{4\pi\varepsilon_0}{Ze^2}\frac{\left(\frac{h}{2\pi}\right)^2}{m_e}n^2 = \frac{n^2 a_{0,H}}{Z}, \quad where\ a_{0,H} = 0.053nm$$

2. 能量:

$$\begin{cases} E_n = -hcT(n)Z^2 = -\frac{hcR_H Z^2}{n^2} \\ E_n = -\frac{1}{2}m_e\frac{\alpha^2 c^2 Z^2}{n^2} \end{cases} \quad where\ E_{1,H} = -13.6eV$$

3. 波数: $\tilde{\nu} = Z^2 R_\infty\left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2}\right)$

4. 绕核速度?



- 3.1 Bohr 原子模型的推广与修正: Pickering线系与类氢离子光谱

  - 事实上, Pickering线系是He+的谱线:

$$\tilde{\nu} = Z^2 R_\infty \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2}\right), \quad let\ Z = 2, m = 4$$

$$\tilde{\nu} = 4R_\infty \left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n^2}\right) = R_\infty \left(\frac{1}{(\frac{4}{2})^2} - \frac{1}{(\frac{n}{2})^2}\right), \quad where\ n = 5, 6, 7 \ldots$$

$$\tilde{\nu} = R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{k^2}\right), \qquad where\ k = 2.5,\ \ 3,\ \ 3.5,\ \ 4 \ldots$$

  - Pickering线系是He+的"布喇开线系".

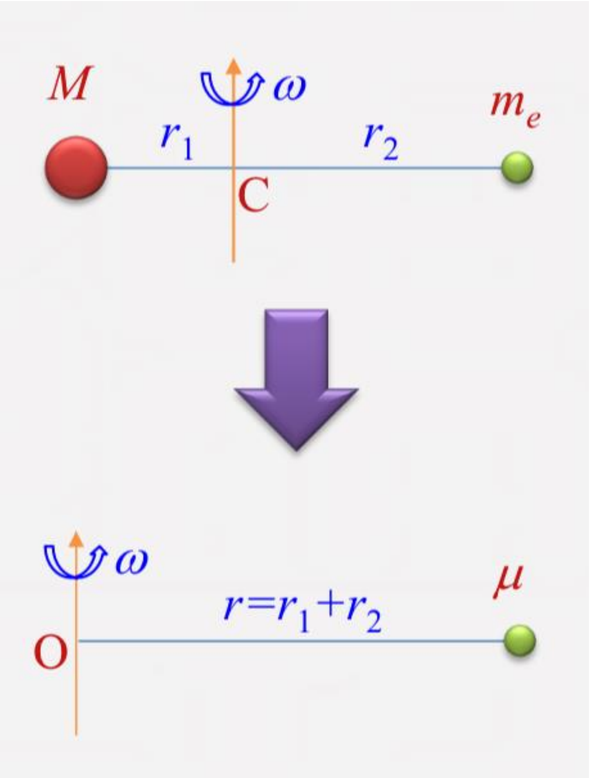
• 3.2 Bohr 原子模型的推广与修正：Fowler之间与质心系修正

- 当时，光谱实验精度已经优于1/10000，但理论和实验的里德堡常数差别大于5/10000. 且Pickering线系的R更接近理论值.

- 也即R不是定值?

- 这是因为在分析时，**没有考虑原子核质量的影响**.

- 回顾力学中的知识：M核与m粒子相距r的二体绕质心问题，可以等效成约化质量为Mm/(M+m)的粒子绕固定点、半径为r的圆周运动. 只需要将公式中**m改为约化质量**.



- 3.2 Bohr 原子模型的推广与修正: Fowler之问与质心系修正
  - 这里给出考虑约化质量的能量、绕核半径以及里德堡常数, 请同学们自行计算绕核速度以及光谱波数.

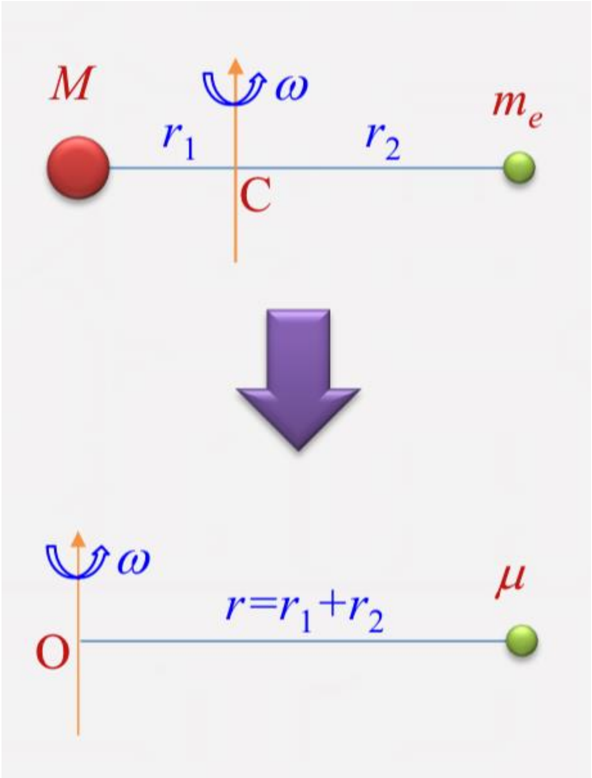
$$\begin{cases} E_n = -hcT(n)Z^2 = -\dfrac{hcR_H Z^2}{n^2} * \dfrac{\mu}{m_e} \\ E_n = -\dfrac{1}{2}\mu\dfrac{\alpha^2c^2Z^2}{n^2} \end{cases}$$

$where\ E_{1,H} = -13.6eV$

$$r_n = \frac{4\pi\varepsilon_0}{Ze^2}\frac{\left(\frac{h}{2\pi}\right)^2}{\mu}n^2 = \frac{m_e n^2}{Z\mu}a_{0,H},$$

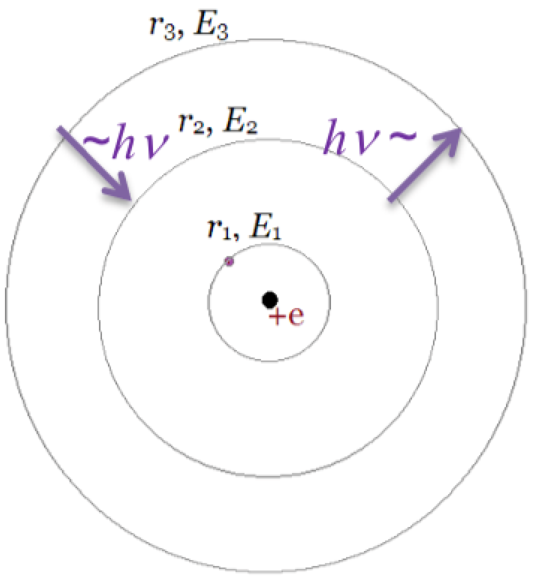
$where\ a_{0,H} = 0.053nm$

$$R_M = \frac{\mu e^4}{(4\pi\varepsilon_0)^2 4\pi\left(\frac{h}{2\pi}\right)^3 c} = \frac{\mu}{m_e}R_\infty$$



  - 对氢原子, 带入m/M=1836.15, 得到R(theo, H)=1.096,775,832×10^7m^-1;
    实验值R(exp, H)=1.096,775,8×10^7m^-1.

- 3.3 Bohr 原子模型到Bohr旧量子论: 局限性



  - 完全无法处理多电子原子.
  - 不能计算H原子光谱精细结构, 不能说明谱线偏振.
  - 不能解释原子如何组成分子, 特别是分子间共价键.
  - 两条假设以外, 描述原子内部电子运动均采用经典观点, 缺乏逻辑统一性和自洽性.

E.Rutherford → N.Bohr → W.K.Heisenberg, W.E.Pauli…

旧量子论→量子力学