

玻尔分子模型

——一个世纪之后

(吉林大学 郭昂、罗嗣佐、丁大军 编译自 Anatoly Svidzinsky, Marlan Scully, Dudley Herschbach. *Physics Today*, 2014, (1): 33, 原文详见 <http://ptonline.aip.org>)



图1 尼尔斯·玻尔(左)与欧内斯特·卢瑟福(右)

在无穷维度的极限下和经过适当的扩展，玻尔模型最近表现出与量子力学的一致性，能够对氢和其他小分子做出令人惊讶的准确预言。

尽管现代计算机拥有巨大的能力和广泛的适用性，人们依然渴望用说教式的、直观并吸引人的方式去理解原子、分子或更复杂系统的电子结构。百年历史的尼尔斯·玻尔模型至今依然保留着这种魅力。在这一模型中，电子是绕着原子核行进，类似于行星围绕太阳的运动。历史上，玻尔模型设法阐明了氢原子光谱，因而极大地促进了量子力学诞生，但是它却被证明与量子力学是不能同时成立的。因为量子力学发现，氢原子的基态是球对称的并且轨道角动量为零，这与玻尔的用普朗克常数定义的角动量为 $h/2\pi$ 的平面圆形电子轨道假设相悖。

从早期到现在，人们一直认为玻尔模型与玻尔所期盼的为化学成键提供一个物理基础的愿望相差甚远。然而几年前出现了转机，人们发现，在无穷维度极限下，玻尔模型可以由薛定谔方程产生，此时量子力学转变成经典力学。

本文中我们将重提玻尔氢原子模型，从而来展示他的假设在无穷维度极限下是如何与量子理论相一致。从这个角度我们也将重新审视玻尔对氢分子的处理，仅需要初等代数对这一分子模型简单扩展，就能够给出与在超级计算机上通过高精度的量子力学从头算方法得到符

合很好的氢分子电子基态和一些激发态的势能曲面。进一步的例子是，一个初步的类玻尔模型就能够为多电子原子的电子几何结构给出相当不错的结果。所有这些告诉我们，在它诞生一百周年时，玻尔模型最近受到了应得的赞美：“玻尔又回来了。”

玻尔的氢原子

在他1911年处理金属电子理论的博士论文中，玻尔推断经典物理解释不了在原子中束缚的电子与那些承载电流的电子的行为不同的现象。这促使他到电子发现者、英国剑桥大学J. J. 汤姆孙处从事博士后研究。当他质疑汤姆孙经典理论的论文在剑桥没有引起关注时，天真而傲慢的玻尔觉醒了。1912年3月，玻尔回到曼彻斯特与欧内斯特·卢瑟福合作进行了探测 α 粒子穿过物质的能量损失实验，从此俩人开始了密切、互助的终生友谊。(图1是二人在一次运动会中的合影。)大约一年前，卢瑟福已经发表了发现原子核的文章，但并没有引起重视。那时汤姆孙的“葡萄干蛋糕”原子模型十分盛行。到了5月，当玻尔意识到为什么之前对 α 粒子能量损失的处理不准确时，他转而进行理论工作。他的论文使他能够找出错误所在：以往电子被认为是自

由的而不是束缚在原子中。因此，几乎是无意，玻尔开始寻找一种可以与核原子模型相容的电子结构。

7月份玻尔交给了卢瑟福一篇后来被称为曼彻斯特或卢瑟福备忘录的7页手稿。先于一年后玻尔发表的被称为三部曲的三篇长论文，备忘录强调了两个关于原子核的关键问题。在经典力学中，一个绕轨道而行的电子所受的离心力与其受到的核的库仑吸引力是相互平衡的，但是经典轨道在布居多于一个电子时会变得不稳定。而且在经典物理中没有什么能够决定轨道的半径或者频率。玻尔提出引入一个尽管尚为猜测但包含了普朗克常数的假设，由此可以确定具体的被允许轨道。玻尔坦率地承认他认为证明这个假设是不可能的。

在他的三部曲的第一部分，玻尔建立了这个假设的四种表述。他的最为人熟知的结论性表述是使用了由量子化的轨道角动量， $L=n\hbar$ ，其中 $n=1,2,3,\dots$ ，定义的静止圆形轨道。将这一量子限制引入经典表达式中，玻尔推导出了单电子原子的允许轨道半径

$$\rho_n = (n^2/Z) a_0,$$

和能量 $E_n = -(Z^2/2n^2)(e^2/a_0)$ 。其中的 $a_0 = \hbar^2/me^2$ 很快被命名为玻尔半径。

玻尔给定的能级 E_n 简单表达式是一个巨大的成功。由此计算出的氢原子光谱线系与实验室及星际观测到的定量相符，预言的其他光谱线也很快被证实，并辨认出了在星际光谱线中一直被误认为是原子氢的 He^+ 离子。

被量子理论取代

玻尔氢原子模型在之后十几年里享受了更大的成功。特别令人印象深刻的是，阿诺德·索末菲在1916年引入了椭圆轨道对模型的扩展。同样显著的是，奥托·施特恩和沃尔特·盖拉赫在1922年用来检验玻尔模型的关于银原子磁矩测量的著名实验结果。这个与经典电动力学以角动量为 \hbar 在圆形轨道中旋转的电子的预言相一致的结果被认为是玻尔模型的有力证据。直到1926年量子力学的到来和自旋的发现，玻尔模型才开始被怀疑。但是，对于电子处于激发态(大 n) 的里德伯原子或者分子，玻尔模型仍然适用。这样的原子可以被认为是类氢的，因为单独被激发的电子将远离它的原子实，而由于核周围的电子对核的屏蔽效应，其原子实拥有一个正一价的净有效电荷。对于大 n ，特别是有较少的半径节点的态，薛定谔方程实际上给出了与玻尔图像相同的结果，即被激发的电子在一个平面轨道上运动，其轨道半径与 n^2 成正比，能量与 n^{-2} 成正比。

维度的标度

虽然借鉴于量子电动力学，应用于电子结构的维度标度并不是舶来品。标度过程是在一个所有矢量都有 D 个笛卡尔坐标的空间中进行的，它包含了将薛定谔方程推广到 D 个空间维度以及重标定坐标和能

量使之具有通用的 D 依赖性。对氢原子的简单情况， D 依赖性准确已知的且主量子数成为 $n+(D-3)/2$ 。因此对于大 D ，电子半径与 D^2 成正比，同时能量与 D^{-2} 成正比。于是，固定 n 且趋于大 D 的情况等价于构造一个固定的 $D=3$ 、大 n 的真实里德伯态。

当 $n=1$ 且 D 趋于无穷时，波动方程转变为基态玻尔模型能量函数。特别地，即使是对没有轨道角动量的态，代表玻尔给出的绕轨道运动电子的离心力项会在无穷维度的极限下自然地出现。这个看上去的悖论(也许会使玻尔非常开心!) 被维度标度所包容。在大 D 极限下，电子不做轨道运动，而是在一些固定位置上保持不动，这些位置对应着能量函数的最小值。这并不违反海森伯的不确定原理。当维度标度因子被引入到坐标轴中时，倒数因子进入了共轭的动量中。因此，坐标—动量的积会保持不变。此外，玻尔1913年漫不经心且被认为是离谱的假设(一个处于 $n=1$ 态的电子不会发生辐射，即使它相对于质子来说在做加速运动)在大 D 值极限下被证实了。因为在极限下它的组态对应于能量函数的最小值，能量守恒定律不允许这个电子发射光子。

初看无穷维度极限似乎过于远离 $D=3$ 的“真实世界”，然而在典型的动力学问题中，通过合适选择标度因子来克服各个奇异点之后，感兴趣的量主要维度依赖性将与 $1/D$ 成比例。因此，相对于经常使用的 $D=1$ 的形式， $1/D$ 趋于零的大 D 极限更加接近真实世界($1/D=1/3$)。实际上，在大 D 条件下得到的结果经常类似于 $D=3$ 的结果，因此它提供了一个很好的一级近似。对于氢

原子，维度依赖性已知，所以将其结合标度因子可以使大 D 极限对于标度后的能量和最可能的电子位置给出与 $D=3$ 相同的结果。

玻尔的氢分子

玻尔在三部曲第三部中简单地给出了对基态氢分子的计算。就像在图2(a)和3(a)中的组态 I 所描述，假设两个电子(标记为1和2)各自以 \hbar 的角动量在一个位于质子(A和B)正中间的常见圆形路径中绕分子轴运动，这一计算相当于对固定的核间距 R 通过原子单位下的能量函数

$$E(R) = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\rho_1^2} \right) + \left(\frac{1}{\rho_2^2} \right) +$$

$$V(r_{1A}, r_{1B}, r_{2A}, r_{2B}, r_{12}, R),$$

来确定电子的能量和几何构造。这里 ρ_1 和 ρ_2 是电子轨道半径， r_{ij} 是两个粒子 i 和 j 之间的距离，而 V 是包含了电子—核之间相互吸引($1/r_{1A}, \dots$)、电子—电子之间相互排斥($1/r_{12}$)和核—核之间相互排斥作用(Z^2/R)的库仑势。

类似于氢原子，氢分子的玻尔能量函数 $E(R)$ 对应于无穷维度极限下的薛定谔方程。玻尔氢分子模型中一个致命概念错误是曾假设两个电子沿着相同方向同时围绕分子轴轨道运动。由此产生的磁偶极矩使氢分子基态呈顺磁性，而实际上它是弱反磁性的，并且没有电子轨道角动量。这个概念上的困难在大 D 极限下被克服，因为此时电子是不动的，因而不会产生磁偶极矩。从维度标度角度来看，这样的轨道不应被看作是追踪一个电子的轨迹，而应该是电子最可几位置。特别是，由于分子的圆柱对称，这些位置与玻尔轨道相重合。图2比较了在两个不同的核间距下玻尔轨道的电子分布和使用高质量波函数计算的分布。

玻尔只是对核间距对应 $E(R)$ 函数最小值的组态 I 给出了数值的结果。这个最小值对应于 $R=1.10a_0$ 和 $\rho_1=\rho_2=0.95a_0$ ，而且相对于 H+H 渐近线它会产生 $0.15e^2/a_0$ 或者 2.86 eV 的束缚解离能量(其中使用了现代 e^2/a_0 值来更新玻尔的结果)。虽然平衡键长和键能的准确值分别是 $1.40a_0$ 和 4.745 eV ，对于玻尔来说，更加公平的应该是与被称为第一个化学成键的推理计算的 Walter Heitler 和 Fritz London 于 1927 年使用近似波函数得到的结果 $1.51a_0$ 和 3.14 eV 相比较。

最小化玻尔能量函数允许存在其他两个组态(在图 3(a)中分别被标为 II 和 III)。在这两个组态中，两个电子有着相互分开的轨道。电子保持在质子中间，并位于分子轴的相对侧的组态 I 和 II 组成了单重基态 $^1\Sigma_g^+$ ；电子轨道处于质子外部，并且位于分子轴的同侧的组态 III 对应于三重态 $^3\Sigma_u^+$ 。玻尔意识到组态 I 将会最终解离成为 $2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ ，所以他相当暧昧地推测定会存在可以解离成为 H+H 的另外的组态(组态 II)。没有被玻尔意识到的组态 III 代表排斥

相互作用的氢原子。

图 3(b)画出了在三个组态下由玻尔 $E(R)$ 函数得到的电子能量。按照玻恩—奥本海默近似，这些曲线给出了分子振动的势能。图中蓝点给出严格量子变分方法对单重基态和最低三重态的计算结果。可以看到，玻尔模型相当准确地预言了位于小 R (组态 I 有最低能量)和大 R (组态 II 有最低能量)的单重基态能量。(对于 $R>1.20a_0$ ，组态 II 是最低能量组态，与组态 I 在小 R 处合并。)玻尔模型在整个 R 范围内准确地预测了排斥三重态(组态 III)，但未能很好预测单重态的吸引势阱深度。对玻尔模型进行简单改进就可明显地改善对单重态阱深的预测，最直接的改进(微扰方法)就是把能量函数对其最小值按 $1/D$ 次幂次展开。计入一阶 $1/D$ 微扰项给出了图 3(b)中接近于准确结果的红色曲线，其平衡键长和解离能分别是 $1.38a_0$ 和 4.50 eV 。

多电子原子

玻尔在三部曲第二部中通过简单假设每个电子以轨道角动量 \hbar 绕原子核转动讨论了氦及较大的原

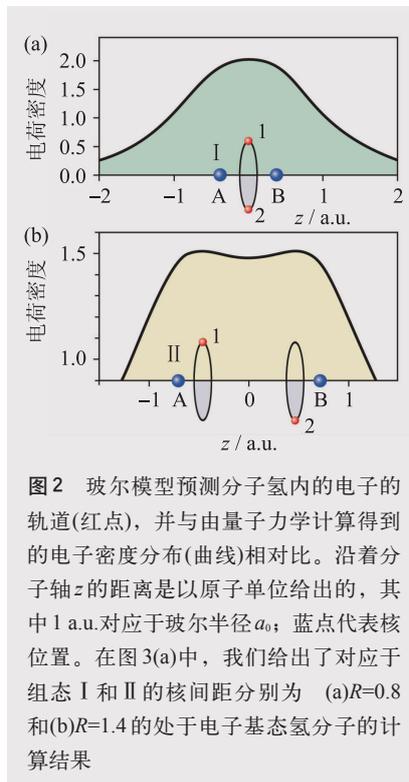


图 2 玻尔模型预测分子氢内的电子的轨道(红点)，并与由量子力学计算得到的电子密度分布(曲线)相对比。沿着分子轴 z 的距离是以原子单位给出的，其中 1 a.u. 对应于玻尔半径 a_0 ；蓝点代表核位置。在图 3(a)中，我们给出了对应于组态 I 和 II 的核间距分别为 (a) $R=0.8$ 和 (b) $R=1.4$ 的处于电子基态氢分子的计算结果

子。对于这些与氢原子、氢分子和里德伯原子和分子不同的原子，基于玻尔的假设的模型并不对应着大 D 极限下的薛定谔方程。多电子能量函数仅是由离心动能项加上库仑势组成，它类似于一个利用对多电子原子的激发电子态维度标度了的量子数的启发性近似。 N 个电子中的每一个的量子数 n_i 是按照对原子壳层 $n=1, 2, 3, \dots$ 最大填充 $2n^2$ 个的顺序指定的。在一个粗糙的近似水平下，将能量函数最小化可以给出维度标度空间内大 D 极限下的电子所处的固定位置，在 $D=3$ 时，这代表了最可几组态。

玻尔模型或许还能获取更多结果。本文和其他一些文献中所描述的典型例子展现了相当精确的结果，提供了对原子分子各种电子态(包括激发电子态和准静态)定性的深刻理解。其中所涉及计算和创新性概念都是基本的，并且是玻尔进取精神及勇于接纳悖论的范例。

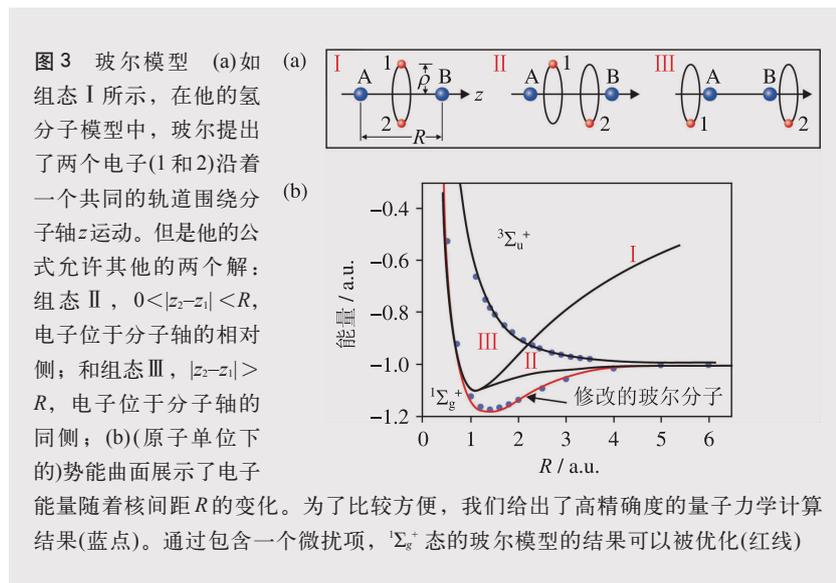


图 3 玻尔模型 (a) 如组态 I 所示，在他的氢分子模型中，玻尔提出了两个电子(1 和 2)沿着一个共同的轨道围绕分子轴 z 运动。但是他的公式允许其他的两个解：组态 II， $0 < |z_1 - z_2| < R$ ，电子位于分子轴的相对侧；和组态 III， $|z_1 - z_2| > R$ ，电子位于分子轴的同侧；(b)(原子单位下)的势能曲面展示了电子能量随着核间距 R 的变化。为了比较方便，我们给出了高精度的量子力学计算结果(蓝点)。通过包含一个微扰项， $^1\Sigma_g^+$ 态的玻尔模型的结果可以被优化(红线)