

## 二、原子结构模型的演进（1890—1925）

19 世纪末的物理学三大发现彻底动摇了原子不可再分的传统观念。这时候，原子和电子的新知识从各种不同的途径接踵而来：X 射线、放射性、光电效应和电子从热金属中发射等等的发现以及放电管中离子和电子的测量。原子可以分离成正离子和具有可测性质的普通电子。从 19 世纪末到 20 世纪的前 25 年，人们设计和检验了几种原子内部结构的图象，并衍生出多种化学键理论。

### （一）原子的结构（1890—1910）

19 世纪末，人们发现并研究了阴极射线和阳极射线。在充以低压气体的放电管中，强电场产生了两束粒子：

阴极射线。这些射线像是在阴极附近发出，它们飞过管子，并能穿过阳极上的小孔，好像是一束带电的粒子流。从电场和磁场导致的偏转表明，它们带负电，速度很快，不论用什么气体，它们的  $\frac{e}{m}$  都相同。

阳极射线。它们飞行的路线相反，并能穿过阴极上的小孔。电场和磁场偏转表明，它们带正电，速度很高，并有不同的  $\frac{e}{m}$  值，它们和阴极射线的  $\frac{e}{m}$  值相比，要小很多倍。

所有这些足以使英国物理学家 J·J·汤姆逊( Thomson, sir Joseph John, 1856—1940 ) 把阴极射线的负粒子称为电子，而且用许多方

法得到的电子都完全相同，它们的  $\frac{e}{m}$  也相等。它们可用热灯丝蒸发得到，可用光照金属而逸出，也可利用 X 射线从原子中激发出。它们也被某些放射性原子作为 射线放射出来。它们的  $\frac{e}{m}$  大约是电解中的氢离子的  $\frac{e}{m}$  的 1840 倍。根据可靠有力的间接证据，J·J·汤姆逊猜测，在气体或溶液中的电子和氢离子两者所带电荷  $e$  大小相等；因此 J·J·汤姆逊得出结论：

电子的质量大约是氢原子质量的  $\frac{1}{1840}$ 。看来电子都是相等的，并且是原子的共有组成部分，它们很容易用轰击等方法分离出来。

阳极射线粒子看来是原子失去一个或多个电子后剩下部分。它们的  $\frac{e}{m}$  与电解中相应离子的  $\frac{e}{m}$  相同。事实上，阳极射线不过是快速运动的离子而已，它们可以是原子团或单个原子，也可能带几个正电荷（例如  $H^+$ 、 $O^+$ 、 $O^{++}$ 、 $H_2O^+$ ）。

原子结构的早期模型就是用这两个部分。为了保持系统的稳定性，设想电子是被镶嵌在一个带正电物质的大球内，这球体把电子拘留在里面，就像葡萄干嵌在布丁面里一样。这里 J·J·汤姆逊提出的模型，它在 20 世纪初曾被广泛采用：一个直径为  $10^{-10}$  米或更大的、很重的、带正电的布丁，中间

嵌有很微小的、轻的负电子，使它恰好呈现中性。这样一个模型解释了在放电管中观察到的那些效应，并使人们容易理解为什么像  $\alpha$  射线、 $\beta$  射线这样的快速粒子能够笔直地穿过物质。它们将笔直地穿过布丁，因为在布丁的任何地方，它们都不会遇到相距很近、而使它们发生很大偏转的带有大电荷的大质量。与此同时 J·J·汤姆逊提出了化学键的电子理论，这个被称为正—负理论曾在 20 世纪初期风靡一时。

像考古学家修复碎片那样，J·J·汤姆逊和其他人根据在放电管中发现的被打破的原子碎片，从而建立了他们的模型。但是这些组份的简单组合，引起了一个严重问题。负电子不能自由地停在带正电的剩余部分的外面。由于在这样微小的距离上有着极大的作用力，电子会被拉进去，并会碰撞在正的核心上。也不能用正负粒子来安排这样同一种想象的模型，使它们在平方反比律的条件下，能互相保持平衡。电的引力和斥力虽有可能将它们保持在平衡中；但这种分布将是不稳定的，一个小小的扰动就会产生极坏的后果，从而导致模型的瓦解。

这种平衡也不适用于加速系统，例如像沿轨道运行的行星那样周而复始运动的电子；但那种运动要引起一个严重的缺点。绕轨道运动的电子具有加速度  $\frac{v^2}{r}$ ，并且已知加速的电荷要发射电磁波。所以，沿轨道运动的电子将产生辐射，损失能量，结果在极短的时间内，轨道将向核心收缩，最后导致崩溃。为了避免这一困难，汤姆逊设想，电子嵌在布丁里，它们依靠神秘的非平方反比力结合在一起，而保持稳定。

然而，到了 1910 年，这一设想被证明是不能令人满意的。用作探索原子结构的  $\alpha$  粒子，所给出的结果，表明不能用布丁原子来进行解释。卢瑟福 (Rutherford, Ernest, 1871—1937) 提出了一个新的原子模型：布丁主要是空心的而不是实心的，电子围绕其中很小的核运动——关于那个令人遗憾的辐射问题则未说什么。

## (二) 散射和卢瑟福原子模型 (1910—1915)

一束  $\alpha$  粒子流能直接穿过诸如金箔这样的原子薄层。但有些  $\alpha$  粒子偏离原来路线构成一个小角度，设为  $5^\circ$ ， $10^\circ$ ；而少数  $\alpha$  粒子则偏离  $60^\circ$  或  $80^\circ$  的大角度，极少数  $\alpha$  粒子偏离很大的角度，譬如说  $150^\circ$ 。在研究了散射的实验数据之后，卢瑟福看出，汤姆逊原子模型无法解释这种罕见的大偏转。发生反弹回去这种情况，需要某种很重的物体(质量要比已知的  $\alpha$  粒子为大)发生碰撞，并需要强大的作用力。卢瑟福猜想这力可能来源于  $\alpha$  粒子的电荷和金原子带正电部分的电荷之间的斥力，这是服从平方反比定律的。如果是这样，则  $\alpha$  粒子因经受斥力的作用而减速，并非常非常地靠近那个正电荷，小于 1 或  $2\text{\AA}$  (“一个原子的大小”)时，反弹回来。此外，该力必须是未被负电子屏蔽的金原子的正电荷的斥力。因此卢瑟福提出一个新的原子模型：一个很小的带正电的核，几乎集中了原子的全部质量；远离核的外围，有一组电子绕核在轨道上运动，就像行星绕太阳运动一样。他假定：

氢原子具有带一单个电荷  $+e$  的核，核外有一个带电  $-e$  的电子；氦原子具有带二个电荷  $+2e$  的核，核外有二个带电  $-e$  的电子；锂原子具有带三个电荷  $+3e$  的核……顺着周期表的次序这样类推下去。

他认为以“原子序数” $Z$ 表示它在周期表中的位置的第 $Z$ 个原子，它有 $+Ze$ 的核电荷和 $Z$ 个核外电子。

然后卢瑟福提出以下几个数学问题：

“如果一个带 $++$ 电荷的 $\alpha$ 粒子轰击这样的原子，则在电子层内时 $\alpha$ 粒子的轨道将是什么形状，当它靠近核时，轨道又是什么形状？

如果金箔包含有这种原子，当一束 $\alpha$ 粒子流击中金箔时，散射的 $\alpha$ 粒子在各个方向上将怎么分布？

假定在 $\alpha$ 粒子和原子的核心之间是平方反比的斥力。假定金原子核带电荷 $+Ze$ 。

盖革和马斯登(Marsden)的 $\alpha$ 粒子金箔散射实验[见《哲学杂志》第25卷(1913年)第610页表]以明确有力的证据，支持在金原子内部很大的范围内，是平方反比定律在起作用的论点，轨道将是双曲线(它适用于斥力)。

卢瑟福甚至能估计出核电荷。他首次计算得到的数值等于原子序数。这个序数，对于较轻元素来说，差不多等于其原子量的一半，这一论断在处理原子问题时曾是一个流行的有用概念。这样，原子中的电子数似乎也可能是原子量的一半左右。氢是一个例外，所有迹象表明它只有一个可以失去的电子。

而且，既然已经肯定作用力服从平方反比定律，并且知道核电荷的数值，就能计算 $\alpha$ 粒子通过核近旁时距离有多近。我们发现最近的距离大约是 $10^{-14}$ 米，即 $0.0001\text{\AA}$ 。该值比我们估计的原子大小即 $1-2\text{\AA}$ ，要小10000倍。

看来原子的 $\frac{9999}{10000}$ 部分好像是空的。

这样，我们就有了一幅清晰的原子图象：一个很小而又很重的核，带有 $Z$ 个电子电量的正电荷 $+Ze$ ，在核外很远处有 $Z$ 个电子绕核旋转。氢原子的 $Z=1$ ，具有一个正电荷 $+$ 的核和一个电子；氦原子的 $Z=2$ ，核带2个正电荷 $++$ ，核外有2个电子，等等。失去电子后，氢原子变成氢离子，现称质子。失去两个电子后，氦原子就成 $\alpha$ 粒子 $\text{He}^{++}$ 。

但是，原子的图象像一个微型太阳系，这样也许过于明白了：进一步的研究证明电子并不以行星式椭圆轨道绕核旋转，而且也不像家庭主妇所要求的那样，整整齐齐放在架子上似被限定在轨道上。这个早期的原子模型包含太多的臆测的图象。但是， $\alpha$ 粒子散射给出某种明确的情报：原子绝大部分是空的，中心有一个小而重的带电核，它在旧式的“原子”区域的很大范围内，产生按平方反比律变化的电场。卢瑟福的原子模型显然是不完善的，甚至在它最初提出时已经描述得过头了。这需要更深的思索和更多探索的实验。由玻尔开创的想法，导致新的原子模型的产生。

### (三) 玻尔原子模型(1915—1925)

卢瑟福原子模型是成功的原子模型——它促进了思维和实验的发展，但它仍留下似是而非的问题。原子在其核的周围确有一个反平方定律的场(由 $\alpha$ 粒子的散射所证实)，而负电子确实位于此场内而远离核(也由 $\alpha$ 粒子散射所证实，并由后来的X射线光谱所证实。)但是这些电子难于在反平方定律的场中处于稳定平衡下的静止状态；可是如果电子处于运动状态，则将辐

射电磁波，最终使原子瓦解。这是自相矛盾的！而且，有时原子产生辐射。来自受激原子光谱线的这些频率，明显地排列成许多组，对于每种元素的原子，有若干特征光谱系。在 1905 年之前，人们已经知道若干光谱系的普遍公式，并把某些光谱系的测量频率归纳为一个简单的定律，但理论对此未能作出满意的解释。

1885 年，一位瑞士中学教师巴尔末 (Johann Jakob Balmer, 1825—1898) 发现了氢的光谱线的一个简单的公式——经验关系式，它给出了那时已知的氢的谱线的波长。这个公式是：

$$\lambda = b \left( \frac{n^2}{n^2 - 2^2} \right)$$

式中的  $b$  是巴尔末由实验数据确定的一个常数，它等于 3645.6 埃 ( $\text{\AA}$ )， $n$  是常数，它对于各条谱线是不同的。对应于氢发射光谱的第一条线 (红线，命名为  $H$ )， $n$  必须是 3；对应于第二条线 (绿线， $H$ )， $n=4$ ；对应于第三条线 (蓝线， $H$ )， $n=5$ ；对应于第四条线 (紫线， $H$ )， $n=6$ 。

1890 年，瑞典隆德大学的里德贝格 (Rydberg, Johannes Robert, 1854—1919) 对巴尔末公式加以修正，他引进了波数 ( $\frac{1}{\lambda}$ ) 的概念，就把巴尔末公式换成更有用的形式：

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

这个公式能从前面的公式导出，式中  $R_H$  是一个常数，等于  $4/b_0 R_H$  称为对于氢的里德贝格常数。当波长用厘米 (cm) 表示时， $R_H=109720\text{cm}^{-1}$ 。

如果将里德贝格公式加以推广，根据巴尔末的推测，它可写成：

$$\frac{1}{\lambda} R_H \left( \frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

式中  $n_f$  是一个整数，对于待求波长的任何一个线系， $n_f$  是固定的 (例如，对于巴尔末系的所有谱线  $n_f=2$ )。字母  $n_i$  代替整数，在给定线系中，对于相继的各条谱线， $n_i$  取  $n_f+1$ ， $n_f+2$ ， $n_f+3$ .....对于所有这些氢的线系， $R_H$  应有相同的值。

1908 年，德国的帕邢 (Friedrich Paschen, 1865—1947) 在红外区发现了氢的两条谱线，而这两条谱线的波数由里德贝格公式当  $n_f=3$ 、 $n_i=4$  和  $n_i=5$  时准确无误地算出。

巴尔末取得成功后的 30 年中，物理学家试图创作能够辐射适当波长光的原子模型来说明光谱未获成功。

因为与光子有关，这个简单定律或许以某种方式包含了量子限制 (每条谱线是单色或单一频率的光，因此它必然是由能量相同的光子流所形成)。这个简单定律看来包含一个许多光谱所具有的常数。谁要是能用其他的普适常数，例如电子的电荷  $e$ ，光速  $c$ ，量子常数  $h$  等等构成这个光谱常数 (可插入  $1/Z$  或  $\sqrt{Z}$  等因子以便于构成)，谁就能作出了一个振奋人心的发现。假如还能对公式中的各个组成部分的选择给出明确的见解，这将是一个伟大的发现。历史上有许多尝试成功的创见——从毕达哥拉斯到开普勒，一直到今天，科学家们已经发现，许多重要数据的搭配是一种令人神魂颠倒的

游戏，其结果是，从毫无意义的凑合到卓越的发现。玻尔不仅发现了光谱常数的组合，并且推动了理论的发展，这使他享有很高的声望。

N·玻尔(Niels Bohr, 1885—1962)的原子模型的提出，是量子论的又一伟大胜利。

1911年，卢瑟福确定原子有核，并提出他的行星式模型，是年10月，卢瑟福在卡文迪什实验室举行的年会上报告了他的原子模型。已经得到了博士学位的年仅26岁的N·玻尔聆听了他的报告，并于11月到曼彻斯特和卢瑟福会晤，这不仅是20世纪科学界两位科学伟人建交之始，而且也促使N·玻尔下决心于翌年3月到曼彻斯特跟随卢瑟福研究原子模型。在这次会晤中卢瑟福向N·玻尔谈到刚刚在布鲁塞尔开过的以“辐射理论和量子”为议题的第一届索尔未会议，给后者以深刻印象。这或许是促使N·玻尔把量子论引入他的原子模型的契机。另一促使N·玻尔开启心智的是巴尔末公式，许多年之后，N·玻尔这样说过：“一当我看到巴尔末公式，一切都豁然开朗了。”

### 1. 玻尔原子

N·玻尔决定用量子理论的观点来处理原子结构问题，并且假定：无论电子在一个正确的轨道上运转多久都不发生能量辐射；只有当电子脱离该轨道落到另一轨道时才辐射能量。以上是N·玻尔的两条著名假设。第一条假设是，在所有经典力学定律允许的轨道中，存在一些定态；原子系统运动状态的改变伴随着从一个定态到另一个定态的跃迁。第二条假设是，当这种跃迁发生时，原子会发出电磁辐射，辐射频率完全由这两个定态之间的能量差决定；定态间的能量差和辐射频率之间的比例系数即为普朗克常数

(即  $\frac{\Delta E}{\nu} = h$ )。从上述两条假设中便可以得出一个重要推论，即原子核外

电子运行的轨道也是不连续的。因为连续的轨道要求辐射连续光谱，然而事实上原子所辐射的是线光谱，因此原子中电子运行的轨道是不连续的。由此引出N·玻尔的第三条假设，即电子在核外轨道上运动的角动量  $mvr$  不能取任意值，而只能取某些分立的值。这些值由下面的关系式来决定：

$$mvr = n \frac{h}{2\pi}$$

式中  $h$  是普朗克常数， $n$  是正整数，即  $n=1, 2, 3, 4, \dots$  (但不能为零)。当  $mvr$  的可能值按这种方式受限制时，量  $mvr$  称为被量子化了。出现在公式中的整数  $n$  称为量子数。主要之点在于每一量子数 ( $n=1$  或  $2, 3, \dots$ ) 相应于电子的一个允许的轨道。如问 N·玻尔根据什么来做出他的第三条假设，似乎 N·玻尔主要是由他的直觉来指导的。

按照经典力学，轨道半径可以有任意的值。但是，我们已经看到经典力学似乎否认氢原子可以有任何稳定轨道。由 N·玻尔的第一个假设意味着允许有某些稳定轨道。所以，N·玻尔需要找到一个法则，用来决定可能的稳定轨道。这样，N·玻尔立刻就能用轨道半径描述可能允许的状态。N·玻

尔把量子化的法则  $mvr = \frac{nh}{2\pi}$  同向心力与离心力关系式  $\frac{mv^2}{r} = \frac{e}{r^2}$  结合起来

就能得到允许半径的表示式： $r_n = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m e^2}$  或  $r_n = n^2 r_1$ ，式中  $r_1$  是第一轨

道 ( $n=1$  的轨道) 的半径值，为  $5.29 \times 10^{-9} \text{cm}$ 。如果选择把电子离核无限远时 ( $n=$  )，因此是自由电子这个状态为起点点级，把其它任意定态的能量和

自由状态的能级之差作为这一定态的能级  $E_n$ ，我们就可以写出氢原子的可能能级

能级  $E_n = \frac{1}{n^2} E_1$ ，式中  $E_1$  是电子在第一轨道上原子能级。

$E_1 = -13.6\text{eV}$ 。

通常认为玻尔模型最显赫的成功是用它来解释氢光谱内所有发射谱线（和吸收谱线）。也就是说，N·玻尔能用他的模型把巴尔末公式导出并解释它！由 N·玻尔的第二个假设  $h\nu = E_i - E_f$ ，经过一系列推导就可以得到：

$$\nu = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^3} \left( \frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right)$$

不难看出，当公式中  $n_i$  被 2 代替， $\frac{2\pi^2 m e^4}{h^3}$  同里德贝格常数一致时，它

就成了表示巴尔末光谱线系的里德贝格公式： $\frac{1}{\lambda} = R_H \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n_f^2} \right)$ 。当  $n_f$  用

3、4、5、6 等整数值代入时，公式同整个巴尔末线系相一致。

当 1913 年玻尔理论提出时，对于氢光谱只有巴尔末系和帕邢系的发射谱线是确定知道的。巴尔末曾提出，并且按玻尔模型也这样认为，应该存在另外的谱线系。对这些线系的实验研究导致了如下线系的发现，在光谱的紫外部分有莱曼系（1916 年），在红外部分有布莱开特系（1922 年）和普芬德系（1924 年）。在每一线系中，测得的谱线频率就是玻尔理论所预言的频率。同样，巴尔末所猜测的可能适用于氢光谱中所有谱线的一般公式也得到解释。莱曼系的谱线相应于从各种初态向  $n_f=1$  的终态的跃迁，帕邢系的谱线相应于从各种初态向  $n_f=3$  的终态跃迁等等。

此外，N·玻尔还根据对单个电离了的氢的谱线计算，鉴别了某些迄今令人伤脑筋的星体光谱线。这样就在原公式中引入了原子序数  $z$ 。在氢原子序数为 1 的情况下， $z^0$  就被忽略了。此时 N·玻尔有了可以计算所有单电子原子（H、 $\text{He}^+$ 、 $\text{Li}^{2+}$ 、 $\text{Be}^{3+}$  等）谱线波长的公式。后来，在强烈放电的情况下，人们制备出了氧以前所有元素的这种离子，它们的光谱线同玻尔公式是一致的。

所谓玻尔原子理论，集中为上述三条假设，它是与当时流行的电磁理论、经典力学理论严重地冲突着的。玻尔理论意味着原子内部的运动状态是不能用支配通常现象的一些定律来解释的。在物理学的许多领域中都涌现出了支持普朗克量子论的大量事实的时候，人们开始把它们联系起来进行综合考虑。N·玻尔提出的原子理论是这种新思想的杰出应用，同时也使量子化这种新思想得到强有力的支持和确立。

玻尔原子理论不仅消除了 E·卢瑟福原子模型缺陷，而且综合了原子光谱的大量经验数据。对于这些，经典理论已不能给出任何解释。解释巴尔末经验公式是玻尔原子理论的试金石。里德贝格已指出了在不同元素的光谱中存在着类似的光谱线系，这些线系可以用一个简单的公式表示出来，公式中包含一个对所有线系都保持不变的常数叫里德贝格常数。N·玻尔在这一领域中同样做出重大贡献。

N·玻尔对自己的理论做了进一步的发展，他提出了“对应原理”——即把经典理论进行适当的扩展和扩张，以便能与新理论所得出的一些结论相适应。N·玻尔三条假设可能就是这种对应原理的具体应用。尽管玻尔理论有

不完善之处，但它奠定了认识物质世界过程的全新基础。

## 2. 玻尔理论的发展

1915年，德国物理学家索末菲尔德(A. J. W. Sommerfeld, 1868—1951)通过自己的工作更加令人信服地证明了玻尔理论是正确的。他采用了椭圆轨道，把玻尔理论推广到了更加复杂的体系，并且根据爱因斯坦相对论所指明的质量和速度的关系而解释了谱线的精细结构，这种精细结构只有用极高分辨率的分光仪才能观察到。

处理多电子原子结构也不得不使用玻尔理论(但在定量计算上不能获得满意的结果)。对于像锂、钠这样的原子的说明，进展是迅速的，即可以把这类原子当单电子体系去处理。人们推断出锂的第3个电子和钠的第11个电子在高椭圆轨道上运转，这些电子远在内层电子所占区域之外，可把这些内层电子当作是屏蔽电子，它们削弱了正核对外层电子的吸引力。N·玻尔发现，如果把钠原子看成是由1个外层电子和由一个包括其余部分带1个正电荷的大核，则可以用相似的公式处理钠原子和氢原子。

N·玻尔发现了一种用他制作的模型来更好地理解元素周期表的途径。事实上，当N·玻尔开始他的研究时，他原来关心的正是周期表而不是怎样说明巴尔末光谱。他提出元素的化学和物理性质取决于绕核的电子是如何排布的。他认为原子中的电子是成群地处在一些绕核的层和壳里。每一壳层可容纳不多于某一确定数目的电子。化学性质和一个壳层是几乎填满或几乎是空着有关。例如，满壳应是和化学稳定性相联系的，而在稀有气体中电子壳层完全为电子所填满。接着N·玻尔设计了以2, 8, 18, 18和32为周期的方法来排，他所创立的宝塔式周期表以下述方式对元素进行排列：把21号和28号元素框起来跟第4周期其余的元素分开；在第5周期里，对相应的元素作了类似的处理；而把第6和第7(不完全)周期放在一长框子里，里面又含一个框子，框子里面是希土元素。

N·玻尔认识到第二电子壳层上的电子能级并不相同，因而产生了亚层，第三和第四壳层各自分成三个和四个亚层。但他没能确定电子在亚层上的分配数目，直到1920年，他还把电子平均分配给所在的亚层。这种排布证明同化学和光谱特性不一致。后来的研究人员发现，必须把电子重新分到每层能含有2、6、10和14个电子的亚层中去。

N·玻尔沿着这些线索把一个完整的分析进行到底，并且在1921年提出了一个完整的周期表。这个至今仍然有用的表是物理理论的结果，并为理解化学提供了一个根本性的物理基础。例如，如何从原子的壳层结构得到周期表结构。这是玻尔理论的另一个胜利。

## 3. 玻尔理论的困难

尽管玻尔理论在1913年到1924年间获得了巨大成功，证明玻尔理论有缺陷的问题还是提了出来。玻尔理论极好地说明了最外层有1个电子的原子光谱。但是，对于有2个或更多个外层电子的原子光谱，理论和实验出现了严重的差异。玻尔理论不能说明光谱线在磁场中观察到的分裂，也不能提供预言谱线相对强度的方法。除了不能预言原子的某些性质，玻尔理论还有两个缺点：一是它预言了某些和实验不符的结果(如有2个或3个外层电子的元素的光谱)；二是还有些预言是不能用已知方法进行检验的，如电子轨道的细节。

在没有像N·玻尔那样慎重的哲学家看来，这个模型将成为煞有介事的

真实东西。这些轨道变成清晰地描绘在空间的东西——正像它们至今还印在某些教科书的封面上一样！科学家们忘记了爱因斯坦的具有普遍意义的忠告：不要用不能核对的细节去修饰理论。我们永远看不见轨道。我们只能假定宏观（即大尺度）的行星适用的规则来构造这些轨道。我们实际上所知道的，只是原子有确定的能级，并且在能改变时发射或吸收光子。再者，关于选择轨道或能级的玻尔量子规则还没有一个合理的解释，并且也没有说明为什么电子保持在这些轨道上而不发生辐射的理由。

玻尔理论缺陷的一个突出的事实是，这个理论是从经典概念和量子概念的混合物开始的。它先假设原子按经典的物理定律活动，直到这些定律不能适用，于是就引入量子概念。从这种不协调的混合物中引出的原子图象是经典物理思想和在经典物理中所没有的概念的一种结合。电子轨道是由经典的牛顿定律决定的，但是在很多可能的轨道中，只有一小部分被认为是可能的，而这些可能轨道是按与经典力学相矛盾的法则中选择出来的。再者，对电子在轨道上转动计算出的频率完全不同于电子离开或到达这个轨道时所发射或吸收光的频率。还有， $n$  决不能取零的决定纯粹是任意的，这是为了防止玻尔模型会因允许电子落到核上而遭破坏。很明显，一个较好的原子结构理论必须建立在与量子概念更协调的基础上。

与很多其他的著名理论一样，玻尔理论的进一步应用就会暴露出许多弱点。因此，为了避免这种现象，需要改进理论，而且不久就取得了成功。这个改进是一个彻底的改革，是由法国物理学家路易斯·德布罗意（Louis de Broglie, 1892—）爵士所提出的非凡建议开始的。