

# 原子物理學

沈威宇

2025 年 4 月 15 日

# 目錄

第一章 原子物理學 (Atomic Physics)	1
第一節 原子論 (Atomic theory)	1
一、 拉瓦節的質量守恆 (Conservation of mass) 定律	1
二、 普魯斯特的定比定律 (Law of definite proportions)	1
三、 道耳頓的原子論 (Atomic theory)	1
四、 道耳頓的倍比定律 (Law of multiple proportions)	1
五、 給呂薩克的氣體化合體積定律 (Law of combining volumes)	1
六、 亞佛加厥的分子說	1
七、 亞佛加厥定律 (Avogadro's law)	2
第二節 原子的粒子結構	2
一、 尺寸	2
(一) 核子與電子質量	2
(二) 原子的大小	2
(三) 原子核的大小	2
二、 J. J. 湯姆森的陰極射線 (Cathode ray) 實驗發現電子 (electron) 與測得其荷質比	2
(一) 氣體放電管 (Gas discharge tube) / 陰極射線管 (Cathode ray tube) / 真空管 (Vacuum tube)	2
(二) J. J. 湯姆森的陰極射線實驗	3
(三) 葡萄乾布丁模型 (Plum pudding model)	3
(四) 亥姆霍茲線圈電子荷質比實驗	4
三、 密立坎的油滴實驗 (Oil-drop experiment) 測得電子電量	4
四、 拉塞福的 $\alpha$ 粒子金箔散射實驗	4
(一) 實驗裝置	4
(二) 實驗結果	4
(三) 行星模型 (Planetary model)	5

五、 拉塞福以 $\alpha$ 粒子撞擊氮原子核發現質子 . . . . .	5
六、 查兌克以 $\alpha$ 粒子撞擊鈹原子核發現中子 . . . . .	5
第三節 原子光譜 (Atomic spectrum) 與波耳模型 (Bohr Model) . . . . .	5
一、 約定 (Convention) . . . . .	5
二、 光譜/光學頻譜 (Spectrum) . . . . .	6
三、 原子光譜 (Atomic spectrum) . . . . .	6
四、 分子光譜 . . . . .	6
五、 光譜之獲得 . . . . .	6
(一) 分光儀 (Spectroscope or spectrograph) /光學光譜儀 (Optical spectrometer)	6
(二) 氣體放電發射光譜 . . . . .	6
(三) 焰色測試 (Flame test) 發射光譜 . . . . .	6
(四) 氣體吸收光譜 . . . . .	6
六、 氫原子光譜 . . . . .	7
(一) 弗朗和斐的弗朗和斐線 (Fraunhofer lines) . . . . .	7
(二) 埃格斯特朗的太陽光譜研究 . . . . .	7
(三) 巴耳末公式 (Balmer's formula) . . . . .	7
(四) 氫原子光譜的芮德伯公式 (Rydberg formula) . . . . .	7
七、 原子光譜 . . . . .	7
(一) 類氫原子/似氫原子 (Hydrogen-like atom) . . . . .	7
(二) 類氫原子光譜的芮德伯公式 . . . . .	7
(三) 芮德伯-瑞茲組合原理 (Rydberg-Ritz combination principle) . . . . .	8
(四) 莫斯利定律 (Moseley's law) . . . . .	8
八、 波耳模型 (Bohr Model) . . . . .	8
(一) 第一假設：存在定態 (stationary state) . . . . .	8
(二) 第二假設：角動量與能量量子化 . . . . .	8
(三) 第三假設：電子躍遷 . . . . .	9
(四) 考慮原子核運動修正波耳模型解釋芮德伯公式 . . . . .	10
九、 氫原子光譜的譜線系列 . . . . .	10
(一) 來曼 (Lyman) 系列 . . . . .	10
(二) 巴耳末 (Balmer) 系列 . . . . .	11
(三) 帕申 (Paschen) 系列/瑞茲-帕申 (Ritz-Paschen) 系列 . . . . .	11
(四) 布拉克 (Brackett) 系列 . . . . .	11

(五) 蒲芬德 (Pfund) 系列 . . . . .	11
十、 能態 (Energy state) . . . . .	11
(一) 基態 (Ground state) . . . . .	11
(二) 激發態/受激態 (Excited state) . . . . .	12
(三) 游離態 (Ionized state) . . . . .	12
十一、 激發電子 . . . . .	12
(一) 激發電子之方法 . . . . .	12
(二) 生命期 (Lifetime) . . . . .	12
(三) 雷射/激光 (Light application by stimulated emission of radiation, Laser) . . . . .	12
十二、 定態電子為環上駐波 . . . . .	12
第四節 原子軌域 (Atomic orbital) . . . . .	13
一、 原子軌域理論 . . . . .	13
(一) 電子雲/電子密度圖 (electron density map) . . . . .	13
二、 量子數 . . . . .	14
(一) 主量子數 (main quantum number) . . . . .	14
(二) (軌域) 角量子數 ((orbital) azimuthal quantum number) . . . . .	14
(三) 磁量子數 (magnetic quantum number) . . . . .	15
(四) 軌域數目 . . . . .	15
(五) 自旋量子數 (spin quantum number) . . . . .	15
(六) 可容納電子數 . . . . .	15
(七) 總自旋角動量量子數 (total spin angular momentum) . . . . .	15
(八) 自旋多重度 (multiplicity) . . . . .	15
(九) 總角動量量子數 (total angular momentum) . . . . .	15
(十) 副殼層與軌域的名稱 . . . . .	15
三、 電子組態 (electron configuration) . . . . .	15
四、 電子裝填原子軌域之原則 . . . . .	16
(一) 軌域能階 . . . . .	16
(二) 遞建原理 (Aufbau principle) . . . . .	16
(三) 包立不相容原理 (Pauli exclusion principle) . . . . .	16
(四) 罕德最大自旋多重度定則 (Hund's rule) . . . . .	16
(五) 異常穩定狀態 . . . . .	17
(六) 離子態之電子組態 . . . . .	17

五、	元素週期規則 . . . . .	17
六、	不同種粒子的能階比較 . . . . .	17

# 第一章 原子物理學 (Atomic Physics)

## 第一節 原子論 (Atomic theory)

### 一、 拉瓦節的質量守恆 (Conservation of mass) 定律

反應前後各物質的總質量相等。(不適用於核反應，僅適用於物理與化學反應)

### 二、 普魯斯特的定比定律 (Law of definite proportions)

一種化合物無論其來源或製備方法如何，其組成元素間有固定的質量比例。

### 三、 道耳頓的原子論 (Atomic theory)

- 一切物質由稱為原子的微小粒子所組成，這種粒子不能產生，不會消滅，也不能再分割。(錯誤)
- 相同元素的原子，其質量與性質均相同；不同元素的原子，其質量與性質均不同。(同位素質量與性質不同；不同元素可以有相同質量)
- 化合物是由不同種類的原子以簡單整數比結合而成。(除具有晶格缺陷之晶體外正確)
- 化學反應中，原子重新排列組合形成新物質，過程中原子不會改變其質量或性質，也不會產生新的原子或消失。(對今定義之化學反應正確，但另有核反應會改變核種)

### 四、 道耳頓的倍比定律 (Law of multiple proportions)

若兩種元素可以生成多種化合物，則在這些化合物中，若固定其中一元素的質量，另一元素的質量比為簡單整數比。(大致正確，但對於晶體有晶格缺陷者為誤) 道耳頓成功解釋質量守恆定律、定比定律和倍比定律。

### 五、 給呂薩克的氣體化合體積定律 (Law of combining volumes)

在化學反應中，反應物與生成物的氣體物質在同溫同壓下，其體積變化量恆為簡單整數比。

### 六、 亞佛加厥的分子說

- 一切物質由稱為原子的微小粒子所組成，這種粒子不能再分割。(下半句為誤)
- 相同元素的原子，其質量與性質均相同；不同元素的原子，其質量與性質均不同。(質量部分為誤)

- 化合物是由不同種類的原子以簡單整數比結合而成。(正確)
- 化學反應中，原子重新排列組合形成新物質，過程中原子不會改變其質量或性質，也不會產生新的原子或消失。(對今定義之化學反應正確，但另有核反應會改變核種)

## 七、 亞佛加厥定律 (Avogadro's law)

同溫、同壓時，同體積的任何氣體含有相同數目之分子。

## 第二節 原子的粒子結構

### 一、 尺寸

#### (一) 核子與電子質量

電子質量  $m_e$ 、中子質量  $m_n$ 、質子質量  $m_p$  ( $c$  為真空光速)：

$$u = \frac{1}{N_A}g = 931.5 \text{ MeV}/c^2 = 1.6606 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

$$m_e = 0.511 \text{ MeV}/c^2 = 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg} = 0.000549 u$$

$$m_n = 1.6749 \times 10^{-27} \text{ kg} = 1.008665 u = 1839m_e$$

$$m_p = 1.6726 \times 10^{-27} \text{ kg} = 1.007277 u = 1836m_e$$

質子荷質比  $9.566 \times 10^7 \text{ C/kg}$ 、質荷比  $1.045 \times 10^{-8} \text{ kg/C}$ ；電子荷質比  $1.759 \times 10^{11} \text{ C/kg}$ 、質荷比  $5.685 \times 10^{-12} \text{ kg/C}$ 。

#### (二) 原子的大小

原子直徑約  $0.3 \times 10^{-10}$  到  $3 \times 10^{-10} \text{ m}$ 。氫原子最小，直徑約  $0.031 \text{ nm}$ ；氫原子次之，直徑約  $0.053 \text{ nm}$ ；元素週期表上元素以鉀原子最大，直徑約  $0.298 \text{ nm}$ 。

#### (三) 原子核的大小

原子核直徑約  $1 \times 10^{-15}$  到  $1 \times 10^{-14} \text{ m}$ ；密度約  $10^{17} \text{ kg/m}^3$ 。氫核最小，直徑約  $1 \text{ fm}$ ；氦核次之，直徑約  $1.9 \text{ fm}$ ；鈾核直徑約  $7.4 \text{ fm}$ 。

原子核半徑  $R$ 、質量數  $A$ ， $R_0 \approx 1.2 \text{ fm}$ ：

$$R = R_0 A^{\frac{1}{3}}$$

## 二、 J. J. 湯姆森的陰極射線 (Cathode ray) 實驗發現電子 (electron) 與測得其荷質比

### (一) 氣體放電管 (Gas discharge tube) /陰極射線管 (Cathode ray tube) /真空管 (Vacuum tube)

一密閉玻璃管，內置二金屬極板，加以數千伏特之高壓直流電源，測量其電流，以抽氣機抽氣：

- 氣體壓力較高時電子撞擊氣體分子機會較高，故難順利打至對面。
- 管內壓力降至約  $6 \times 10^{-2}$  atm 時，氣體開始發出光輝，即氣體電子躍遷產生的原子發射光譜，並測得電流。
- 當壓力降至  $2.6 \times 10^{-5}$  atm 以下，無光輝，但仍測得電流通過。

該自陰極射出、使測得電流之射線，稱陰極射線，即電子束。

## (二) J. J. 湯姆森的陰極射線實驗

- 湯姆森在氣體放電管正極後方管壁塗以螢光劑為螢幕，將之接通高壓直流電源，並抽成真空（指將壓力降至  $2.6 \times 10^{-5}$  atm 以下），測得電流，且管壁出現青色螢光。
- 湯姆森在玻璃管中設障礙物（十字形金屬片），在螢幕形成相同形狀陰影，顯示有未知直線前進之射線自陰極射出，故名之陰極射線（Cathode ray）。
- 赫茲提出陰極射線是電磁波。
- 湯姆森在玻璃管中設轉輪，其轉動，顯示陰極射線為粒子束。
- 湯姆森使陰極射線通過小洞，沿軸前進，進入電場與/或磁場中，發現其偏折：

- 其在電場中的偏轉方向顯示陰極射線的粒子帶負電。
- 其先經均勻磁場與電場的速度選擇器或以相同加速電壓發射，速率  $v$ ，再經寬度  $L$  偏向板提供均勻電場量值  $E$ ，接著自離開偏向板至螢幕長度  $D$ ，測量其到達螢幕時的偏向位移量值  $Y$ ，其荷質比  $\frac{e}{m}$  可由下式得出：

$$Y = \frac{1}{2} \frac{eE}{m} \left( \frac{L}{v} \right)^2 + \frac{eE}{m} \frac{L}{v} \frac{D}{v} = \frac{eEL}{mv^2} \left( \frac{L}{2} + D \right)$$

其中在離開偏向板後的偏向角  $\theta$  服從：

$$\tan \theta = \frac{eEL}{mv^2}$$

- 其先經均勻磁場與電場的速度選擇器篩選出速率  $v$  或以相同加速電壓  $V$  發射，接著進入均勻磁場  $B$  無電場行迴旋運動，由其迴旋半徑  $r$  知其荷質比  $\frac{e}{m}$ ：

$$\frac{e}{m} = \frac{v}{Br}$$

或

$$\sqrt{\frac{e}{m}} = \frac{\sqrt{2V}}{Br}$$

- 湯姆森發現不同氣體的放電管及不同金屬的陰極板其陰極射線之性質皆相同，顯示為同一粒子所構成，並測得此粒子之荷質比為  $1.759 \times 10^{11}$  C/kg，命名此粒子為電子（electron），顯示原子並非物質結構的最小單位而是還有其他內部結構，因此獲得 1906 年諾貝爾物理獎。

## (三) 葡萄乾布丁模型（Plum pudding model）

湯姆森提出，原子是一個直徑約 0.1 奈米、質量約為原子質量的圓球，如布丁，正電荷均勻分布於球體內，帶負電的電子散布其中，如葡萄乾，圓球的正電荷與電子的負電荷量值相等。



#### (四) 亥姆霍茲線圈電子荷質比實驗

電子荷質比實驗裝置有塗有螢光的劑真空玻璃球、玻璃球兩側的亥姆霍茲線圈、玻璃球下方以一加速電壓射出電子的電子槍、玻璃球旁測量迴旋運動半徑的標尺，測量時，開啟電源，調整加速電壓  $V$ 、亥姆霍茲電流  $I$ ，半徑  $R$ 、 $N$  匝之亥姆霍茲線圈提供平行於軸的均勻磁場，量值  $B$ ：

$$B = \frac{8\mu_0 NI}{\sqrt{125}R}$$

可見一圓周，該圓周半徑即電子迴旋運動之半徑，由其迴旋半徑知其荷質比  $\frac{e}{m}$ ：

$$\sqrt{\frac{e}{m}} = \frac{\sqrt{2V}}{Br}.$$

### 三、 密立坎的油滴實驗 (Oil-drop experiment) 測得電子電量

- 平行金屬極板分別接直流電源正負極，以噴霧器噴出微小油滴，通過金屬板中央的小孔進入極板間，照明光自一側射入，觀察者觀察油滴運動。
- 油滴通過噴霧器噴嘴時因摩擦而易帶電，欲使之更易帶電可由一側以 X 射線照射兩極板間，使氣體游離，使電子吸附於油滴上。
- 令  $k = 6\pi\eta a$ ，其中  $a$  為油滴半徑、 $\eta$  為油滴黏滯性係數/動力黏度 (Kinematic viscosity)。切斷極板電源時，質量  $m$  油滴受重力  $g$  以速度  $v$  運動，空氣阻力  $F = -kv$ ，測量終端速度  $u = \frac{mg}{k}$ ，質量  $m$  即：

$$m = \frac{4\pi\rho}{3} \left( \frac{9\eta u}{2\rho g} \right)^{\frac{3}{2}}$$

- 接通極板電源  $E$  (向下為正) 時，質量  $m$ 、電荷  $q$  (負值) 油滴終端速度  $w = \frac{mg + qE}{k}$ 。
- 發現油滴帶電荷均為一值之整數倍，油滴帶電荷的最大公因數即電子電荷量值，今測得為  $1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$ ，得電子質量  $9.107 \times 10^{-31} \text{ kg}$ ，再由法拉第電解定律指出 1 莫耳電子電量為 96485 C 可得亞佛加厥常數為  $6.02 \times 10^{23}$  個/莫耳。

### 四、 拉塞福的 $\alpha$ 粒子金箔散射實驗

#### (一) 實驗裝置

一真空暗室內，鐳放射源裝於鉛座內，放射出的  $\alpha$  粒子 (即  ${}^4_2\text{He}^{2+}$ ) 通過小孔形成細窄粒子束，打在約 1 微米的薄金箔  ${}^{197}_{79}\text{Au}$  上，金箔後置硫化鋅螢光屏，一  $\alpha$  粒子打在其上產生一亮點，鉛座、金箔與螢光屏經一傳動軸連接至真空室外用於更換，螢光屏後一望遠鏡用於觀察螢光屏上的亮點，望遠鏡和真空室可繞傳動軸轉動以觀測不同角度散射的  $\alpha$  粒子。

#### (二) 實驗結果

- 多數穿透，表示原子內部大部分空間必空無一物。
- 約每 8000 顆中有一顆做超過直角的大角度散射，有些甚至  $180^\circ$  反彈，表示原子內部有電子以外的物質與  $\alpha$  粒子發生強烈相互作用而排斥之。

- $\alpha$  粒子可將電子撞開，使原子電離而帶正電，表示原子內部電子以外的物質帶正電荷。

與葡萄乾布丁模型預測不符。

### (三) 行星模型 (Planetary model)

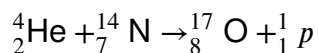
拉塞福提出行星模型：

- 原子中心存在帶正電的原子核，原子的質量幾乎都集中在原子核上，原子核的直徑僅約原子直徑的萬分之一。
- 電子在原子核外繞之運動，類似行星繞恆星運動。
- 原子核所帶正電量與原子內所有電子的電量量值和相等。
- 原子內除原子核與電子外其餘空間無物質存在。

無法解釋之處：

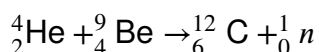
- 電子環繞原子核為變速度運動，依古典電磁理論應逐漸失去動能並放出電磁波，軌道半徑逐漸縮小，而非實際的穩定情況。
- 光源中大量原子中的大量電子軌道半徑不同，故因加速度而放出的電磁波頻率不同，故應放出連續光譜，而非實際的離散特徵光譜。
- 當  $\alpha$  粒子能量太高時發現散射結果與拉塞福散射預測有偏差。

## 五、 拉塞福以 $\alpha$ 粒子撞擊氮原子核發現質子



是史上首次人工核反應，也是史上首次用人工方法改變核種。

## 六、 查兌克以 $\alpha$ 粒子撞擊鈹原子核發現中子



## 第三節 原子光譜 (Atomic spectrum) 與波耳模型 (Bohr Model)

### 一、 約定 (Convention)

- 電子伏特 (Electron volt, eV)：能量單位，等於基本電荷乘以伏特。
- $\pi$ ：圓周率  $\approx 3.14159265359$
- $h$ ：普朗克常數 (Planck constant)  $= 6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J s} = 4.135667696 \times 10^{-15} \text{ eV s}$
- $\hbar$ ：約化普朗克常數 (reduced Planck constant)  $= \frac{h}{2\pi}$
- $e$ ：基本電荷 (Elementary charge)  $= 1.602176634 \times 10^{-19} \text{ C}$
- $c$ ：真空光速 (Speed of light in vacuum)  $= 299792458 \text{ m/s}$
- $\epsilon_0$ ：真空電容率 (Vacuum permittivity)  $= 8.854187817 \times 10^{-12} \text{ A}^2 \text{ s}^4 \text{ kg}^{-1} \text{ m}^{-3}$

- $\mu_0$ ：真空磁導率 (Vacuum permeability)  $= 1.25663706127 \times 10^{-6} \text{ N A}^{-2}$
- $m_e$ ：電子質量  $= 0.511 \text{ MeV}/c^2 = 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg} = 0.000549 \text{ u}$
- $f$ ：頻率
- $\lambda$ ：波長
- $Z$ ：原子序 (Atomic number)
- $n$ ：主量子數 (Principal quantum number)

## 二、 光譜/光學頻譜 (Spectrum)

指複色光經稜鏡分光後，依照光的頻率排列成之圖案。分為頻率連續分布的連續光譜 (Continuous spectrum) 與頻率離散分布的特徵光譜 (Characteristic spectrum)。

## 三、 原子光譜 (Atomic spectrum)

指原子發射光譜 (Emission spectrum) /明線光譜與吸收光譜 (Absorption spectrum) /暗線光譜，前者之明線與後者之暗線重合，各元素不同，故可用光譜儀鑑定元素。外加磁場或電場會影響之。來自電子向較低能階躍遷。

## 四、 分子光譜

除了原子既有的電子躍遷，各個原子核之間以及與電子之間的相互作用造成更多譜線，故略呈帶狀，發射光譜/明帶光譜之明帶與吸收光譜/暗帶光譜之暗帶重合。

## 五、 光譜之獲得

### (一) 分光儀 (Spectroscope or spectrograph) /光學光譜儀 (Optical spectrometer)

1821 年，弗朗和斐利用稜鏡、狹縫繞射光柵與凸透鏡組合，發明第一臺分光儀。

### (二) 氣體放電發射光譜

由某元素之低壓氣體 ( $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-2} \text{ atm}$ ) 經高壓放電管 ( $1 \times 10^4 \text{ V}$ ) 放出之光，經光譜儀可得明線光譜。

### (三) 焰色測試 (Flame test) 發射光譜

當加熱到高溫時，電子受到激發，回到基態時釋放特定波長的光，形成焰色，經光譜儀可得明線光譜。

### (四) 氣體吸收光譜

連續光譜通過某元素之低溫氣體後，經光譜儀可得暗線光譜。

## 六、 氫原子光譜

### (一) 弗朗和斐的弗朗和斐線 (Fraunhofer lines)

1814：弗朗和斐造大型稜鏡行色散實驗，發現太陽光譜中存在 500 多條暗線，稱弗朗和斐線。該等譜線為氫原子吸收光譜。

### (二) 埃格斯特朗的太陽光譜研究

1868：埃格斯特朗著「太陽光譜研究」，其中發表標準太陽光譜圖表，以  $10^{-10}$  m 為單位，精確至六位有效數字。後人將  $10^{-10}$  m 稱為埃格斯特朗/埃/Ångström/Angstrom/Å 以紀念之。

埃格斯特朗在氣體放電光譜中找到氫原子巴耳末系列光譜中的  $H_\alpha$   $n=3 \rightarrow 2$  波長 6562.10Å 紅光、 $H_\beta$   $n=4 \rightarrow 2$  波長 4860.74Å 藍綠光、 $H_\gamma$   $n=5 \rightarrow 2$  波長 4340.1Å 藍紫光、 $H_\delta$   $n=6 \rightarrow 2$  波長 4101.2Å 紫光譜線並精確測量其波長。

### (三) 巴耳末公式 (Balmer's formula)

1885 年巴耳末提出氫原子光譜可見光區前四條譜線 ( $H_\alpha$   $n=3 \rightarrow 2$  波長 6562.10Å 紅光、 $H_\beta$   $n=4 \rightarrow 2$  波長 4860.74Å 藍綠光、 $H_\gamma$   $n=5 \rightarrow 2$  波長 4340.1Å 藍紫光、 $H_\delta$   $n=6 \rightarrow 2$  波長 4101.2Å 紫光譜線) 遵循巴耳末公式：

$$\lambda = \frac{\lambda_0 \cdot n^2}{n^2 - 4}$$

其中  $\lambda_0 = 364.56$  nm,  $n = 3, 4, 5, 6$ 。

### (四) 氫原子光譜的芮德伯公式 (Rydberg formula)

1888 年芮德伯提出之經驗公式，指出氫原子光譜的所有譜線均符合：

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right), \quad n_1 < n_2 \in \mathbb{N} \cup \{\infty\}$$

其中  $R_H$  稱芮德伯常數 (Rydberg constant)，測量值為：

$$R_H \approx 1.09678 \times 10^{-2} \text{ nm}^{-1} \approx \frac{1}{91.2 \text{ nm}}$$

## 七、 原子光譜

### (一) 類氫原子/似氫原子 (Hydrogen-like atom)

指  ${}_2\text{He}^+$ ,  ${}_3\text{Li}^{2+}$  等具有一個電子的原子或離子。

### (二) 類氫原子光譜的芮德伯公式

對於原子序  $Z$  的類氫原子：

$$\frac{1}{\lambda} = R_H Z^2 \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right), \quad n_1 < n_2 \in \mathbb{N} \cup \{\infty\}$$

### (三) 芮德伯-瑞茲組合原理 (Rydberg-Ritz combination principle)

任何原子光譜的譜線頻率，要麼是另外兩條譜線的頻率之和，要麼是另外兩條譜線的頻率之差。

### (四) 莫斯利定律 (Moseley's law)

1913 年莫斯利提出的經驗定律，X 射線特徵輻射頻率  $f$ 、原子序  $Z$ ，常數  $A$ 、 $b$ ，則：

$$f = A(Z - b)^2$$

其中  $A$  可以表示成：

$$A = \frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2}, \quad m, n \in \mathbb{N}, \quad m \leq n$$

## 八、 波耳模型 (Bohr Model)

1913 年，波耳提出原子的波耳模型，成功解釋氫原子與類氫原子光譜，但不適用於多電子原子之光譜。

### (一) 第一假設：存在定態 (stationary state)

電子在某些特定橢圓軌道上作迴旋運動（後修正為環上駐波從而解釋定態的存在與主量子數），稱穩定態/定態 (stationary state)，此時不吸收或放出能量與電磁波。最內之定態稱  $n = 1$  或 L，向外每層  $n$  增加 1 或後一個大寫字母，其中  $n$  稱主量子數 (principal quantum number)。

### (二) 第二假設：角動量與能量量子化

定態軌道運動的角動量值被量子化為約化普朗克常數的正整數倍。電子在每個定態軌道上時，原子都具有一個特定的能量，稱能階 (energy level)。假設原子核不動（後修正為原子核與電子互繞運動方與芮德伯常數測量值吻合）。

令一原子序  $Z$  的氫原子或類氫原子中，一處於主量子數  $n$ 、半徑  $r$  定態軌道的電子速率  $v$ 、頻率  $f$ ，相對於無限遠處之能量  $E$ 。

$$\text{庫倫定律：} \frac{m_e v^2}{r} = \frac{Z e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$

$$\text{角動量量子化假設：} m_e v r = n\hbar$$

速率、頻率與半徑：

$$\begin{aligned} v &= \frac{n\hbar}{m_e r} = \frac{Z e^2}{2\epsilon_0 h n} \propto \frac{Z}{n} \\ f &= \frac{nh}{m_e r^2} = \frac{Z e^2}{4\pi\epsilon_0 h n r} = \frac{m_e Z^2 e^4}{4\epsilon_0^2 h^3 n^3} \propto \frac{Z^2}{n^3} \\ r &= \frac{n^2 4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e Z e^2} = \frac{n^2 a_0}{Z} \propto \frac{n^2}{Z} \end{aligned}$$

其中  $a_0$  為波耳半徑 (Bohr radius)，即氫原子  $n = 1$  定態軌道半徑：

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} \approx 0.529 \text{ \AA}$$

能量：

$$\begin{aligned} E &= -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{m_e v^2}{2} \\ &= -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0 r} \\ &= -\frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0 r} \\ &= -\frac{m_e Z^2 e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2 n^2} \\ &= -\frac{m_e Z^2 e^4}{8\epsilon_0^2 h^2 n^2} \\ &= -\frac{Z^2 k}{n^2} \\ &\propto \frac{Z^2}{n^2} \end{aligned}$$

其中  $k$  為  $^1\text{H}$  的游離能 (Ionization energy)：

$$\begin{aligned} k &= \frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \\ &\approx 2.18 \times 10^{-18} \text{ J/個} \\ &\approx 1312 \text{ kJ/mol} \\ &\approx 13.6 \text{ eV/個} \\ &\approx 313.6 \text{ kcal/mol} \end{aligned}$$

靜電位能  $U$ 、動能  $K$ ：

$$E = \frac{U}{2} = -K = -\frac{\hbar^2}{2m_e r^2} = -\frac{m_e v^2}{2} = -\frac{nhf}{2}$$

### (三) 第三假設：電子躍遷

電子只允許在不同能階 (含游離)，即不同主量子數 (含無限大)，之間躍遷 (transition)，躍遷時吸收 (負指釋放) 之能量為躍遷後能階能量減去躍遷前能階能量。由較低能階躍遷到高能階以熱、電或光等形式吸收能量，以光即產生暗線光譜；電子由高能階躍遷到低能階以光釋放能量，產生明線光譜。以光吸收或放出能量時，以單一光子為之，其中單一光子之能量為  $hf$ 。

在原子核不動的假設下，電子躍遷自  $n_1$  至  $n_2$  吸收之能量  $\Delta E$  為：

$$\Delta E = Z^2 k \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

以之解釋芮德伯公式，預測：

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{\Delta E}{hc} = Z^2 \frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^3 c} \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

故波耳模型給出的芮德伯常數理論值為：

$$R_H = \frac{m_e e^4}{8 \epsilon_0^2 h^3 c} \approx 1.0973731568157 \times 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$$

但測量值為：

$$R_H \approx 1.09678 \times 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$$

此差別係因為原子核不動的假設是錯誤的。

#### (四) 考慮原子核運動修正波耳模型解釋芮德伯公式

若考慮原子核與電子的雙質點互繞運動：

令原子核質量  $M$ ， $\mu$  為原子核質量與電子質量的縮減質量 (reduced mass)，即：

$$\mu = \frac{1}{\frac{1}{M} + \frac{1}{m_e}} = \frac{M m_e}{M + m_e}$$

令原子核和電子距離  $r$ ，相對質心角速率  $\omega$ ，則角動量和量值  $L$  為：

$$L = m \left( \frac{Mr}{m+M} \right)^2 \omega + M \left( \frac{mr}{m+M} \right)^2 \omega = \mu r^2 \omega$$

代入角動量量子化假設：

$$\mu r^2 \omega = n \hbar$$

故修正後的理論值  $R'_H$  應為：

$$R'_H = \frac{\mu e^4}{8 \epsilon_0^2 h^3 c}$$

此一值即與測量值吻合。

令波耳模型給出的芮德伯常數理論值  $R_H$ 、考慮原子核運動的修正理論值  $R'_H$ ：

$$\frac{R'_H}{R_H} = \frac{m_e}{\mu} = \frac{M + m_e}{M}$$

對於氫原子：

$$\frac{R'_H}{R_H} \approx \frac{1840}{1839} \approx 1.005$$

## 九、 氫原子光譜的譜線系列

氫原子光譜的一個譜線系列的  $n_1$  相同，依發現者命名。每一系列中之排序自頻率低至頻率高，頻率最低者 ( $n_1$  與  $n_2$  之差最小) 為第一條光譜線、頻率最高者 ( $n_2 = \infty$ ) 為最後一條譜線。一系列中，頻率愈高，與下一譜線之頻率差愈小。

### (一) 來曼 (Lyman) 系列

$n_1 = 1$ ，紫外光區。

- $n_2 = \infty$ ：波長 = 91.2 nm
- $n_2 = 6$ ：波長 = 93.8 nm

- $n_2 = 5$  : 波長 = 95.0 nm
- $n_2 = 4$  : 波長 = 97.3 nm
- $n_2 = 3$  : 波長 = 102.6 nm
- $n_2 = 2$  : 波長 = 121.6 nm

## (二) 巴耳末 (Balmer) 系列

$n_1 = 2$  , 可見光區 (前七條) 與紫外光區 (剩餘的)。

- $n_2 = \infty$  : 波長 = 364.7 nm
- $n_2 = 6$  : 波長 = 410.3 nm ,  $H_\delta$
- $n_2 = 5$  : 波長 = 434.2 nm ,  $H_\gamma$
- $n_2 = 4$  : 波長 = 486.3 nm ,  $H_\beta$
- $n_2 = 3$  : 波長 = 656.5 nm ,  $H_\alpha$

## (三) 帕申 (Paschen) 系列/瑞茲-帕申 (Ritz-Paschen) 系列

$n_1 = 3$  , 紅外光區。

- $n_2 = \infty$  : 波長 = 820.6 nm
- $n_2 = 6$  : 波長 = 1094.1 nm
- $n_2 = 5$  : 波長 = 1282.2 nm
- $n_2 = 4$  : 波長 = 1875.6 nm

## (四) 布拉克 (Brackett) 系列

$n_1 = 4$  , 紅外光區。

- $n_2 = \infty$  : 波長 = 1458.8 nm
- $n_2 = 6$  : 波長 = 2625.9 nm
- $n_2 = 5$  : 波長 = 4052.3 nm

## (五) 蒲芬德 (Pfund) 系列

$n_1 = 5$  , 紅外光區。

- $n_2 = \infty$  : 波長 = 2279.4 nm
- $n_2 = 6$  : 波長 = 7459.9 nm

# 十、 能態 (Energy state)

## (一) 基態 (Ground state)

指無電子躍遷之原子或無躍遷之電子，如  ${}_9F = (2, 7)$ 。



## (二) 激發態/受激態 (Excited state)

指有電子躍遷之原子或躍遷至較高能階之電子，如  ${}_9\text{F} = (2, 6, 1)$ 。基態主量子數  $n$  的電子的第  $k$  受激態為主量子數  $n + k$ 。

## (三) 游離態 (Ionized state)

指有電子游離之原子或游離之電子，如  ${}_9\text{F}^+ = (2, 6)$ 。

# 十一、 激發電子

## (一) 激發電子之方法

- 以電子撞擊：可將恰等於能階差的部分能量給予電子供躍遷，剩餘則作為電子的動能帶走。
- 以光子撞擊：需光子能量  $E = hf$  恰等於能階差才能激發，故有吸收光譜。
- 加熱。

## (二) 生命期 (Lifetime)

停留在某一狀態的時間。典型激發態生命期多為幾  $10^{-9}$  s，生命期較長者（可能幾  $10^{-3}$  s），即去激發（de-excitation）延遲較久者，稱介穩狀態（metastable state）。居量反轉（population inversion）指介穩態原子數較基態原子數。

## (三) 雷射/激光 (Light application by stimulated emission of radiation, Laser)

透過另外光子誘導介穩態躍遷到基態的原子較從基態躍遷到介穩態的原子多，放出單一波長的光，且所有光子有相同相位與偏振性可疊加，且狹窄集中。

# 十二、 定態電子為環上駐波

根據德布羅意的物質波假說，電子的物質波波長  $\lambda$  為：

$$\lambda = \frac{h}{m_e v}$$

由於圓周長是波長的正整數倍時方能形成環上駐波，又駐波可以穩定儲存能量而不外傳，故令：

$$2\pi r = n\lambda, \quad n \in \mathbb{N}$$

代入角動量：

$$m_e v r = \frac{hr}{\lambda} = n\hbar$$

與波耳的角動量量子化假設相同，由此可知定態電子為繞核環上的物質波駐波，且圓周長除以其物質波波長即主量子數。

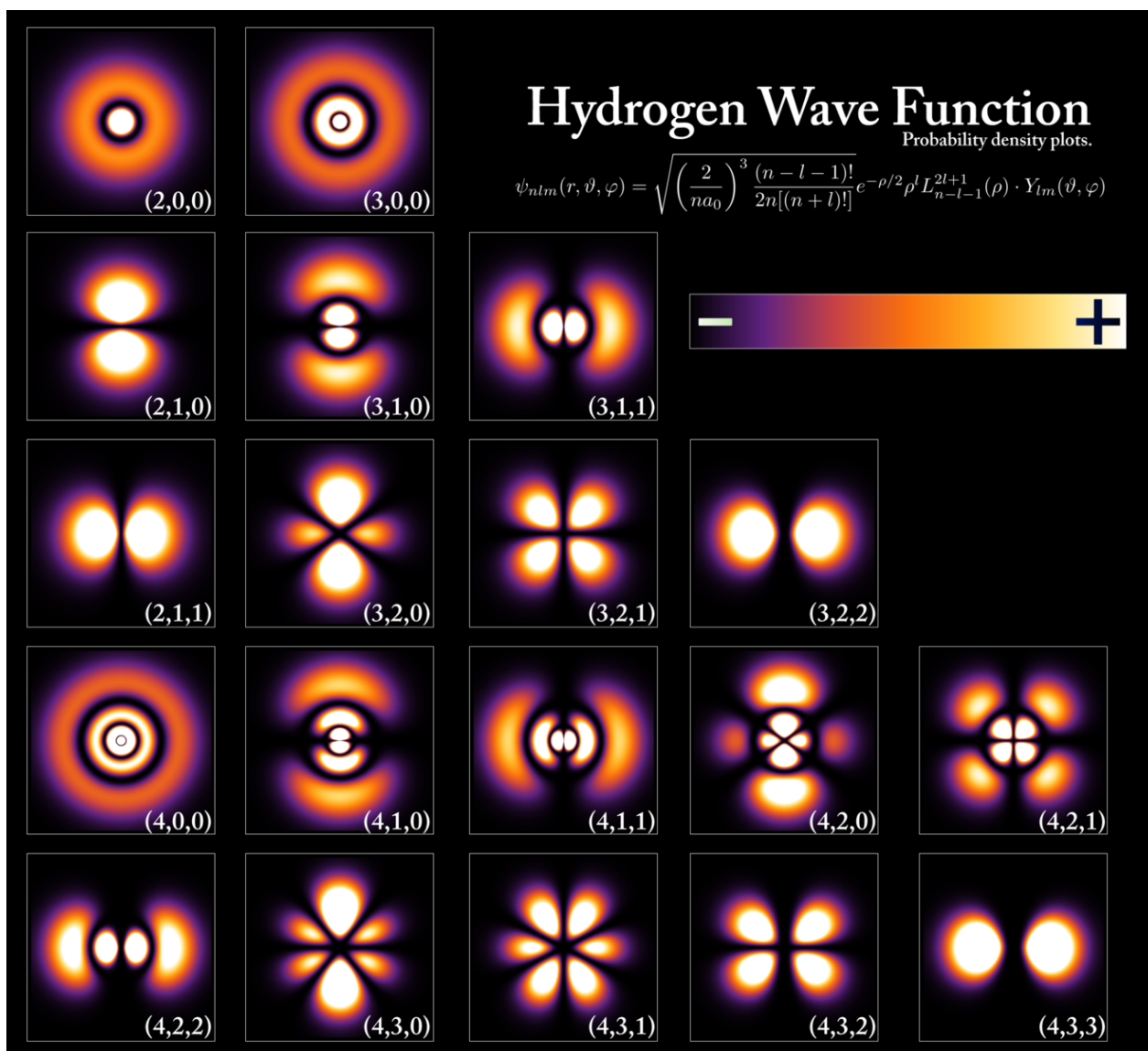
## 第四節 原子軌域 (Atomic orbital)

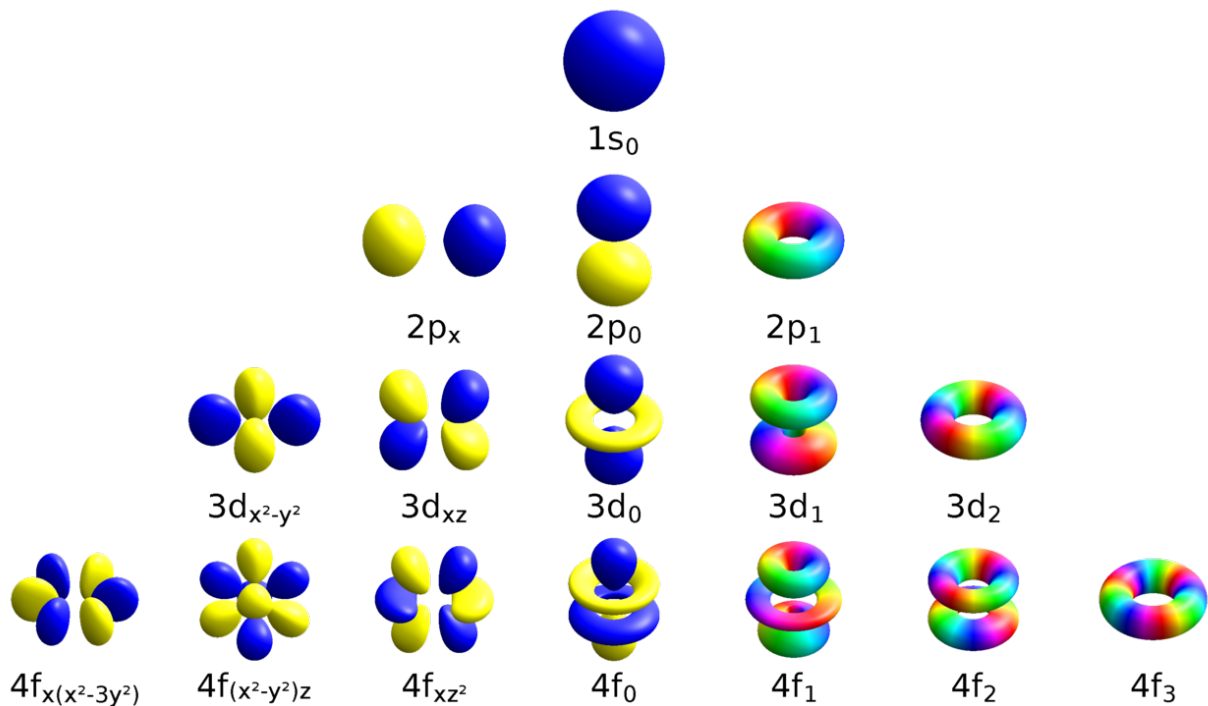
### 一、 原子軌域理論

原子軌域理論指出電子運動軌跡無法預測，但可預測電子在空間中某一點的機率，即以薛丁格方程式預測機率波函數。

角量子數定義的副殼層與磁量子數定義的軌域均稱軌域，前者（給定  $n$ 、 $\ell$ ）定義軌域的種類，後者（給定  $n$ 、 $\ell$ 、 $m_\ell$ ）定義指定的單一軌域，即一個主殼層中一個副殼層中的一個位向。

#### (一) 電子雲/電子密度圖 (electron density map)





將電子在原子核外出現機率高低以點狀之疏密表示。電子雲密度即電子在原子核外出現的機率。

簡化成軌域形狀而非機率時，一般繪製電子在原子核外出現的 90%（或 95%）機率區間範圍的區域，其形狀由機率波函數給出。

電子出現機率以節點（電子雲密度為零處）作為分層，每一層均為一上升下降之機率函數圖形，峰值向內逐層遞減，其中軌域中機率最大處必在最外層，故同角量子數與磁量子數下主量子數愈大，機率最大值處愈靠外。

1s 軌域 90% 邊界半徑 140 pm、95% 邊界半徑 160 pm、機率最大之處為距原子核 52.9 pm。

僅 s 軌域的電子分布機率沒有方向性，其餘軌域均有方向性。

## 二、 量子數

### （一） 主量子數（main quantum number）

主量子數  $n$  描述軌域的大小。決定（主）殼層（shell）/電子層名， $n = 1$  為 K、 $n = 2$  為 L，後依序遞增。

### （二） （軌域）角量子數（(orbital) azimuthal quantum number）

角量子數  $\ell$  又稱（軌域）角動量量子數（(orbital) angular momentum quantum number）、副量子數，描述軌域的形狀。決定副殼層/亞電子層名（英文字母）， $\ell = 0$  為 s 軌域、 $\ell = 1$  為 p 軌域、 $\ell = 2$  為 d 軌域、 $\ell = 3$  為 f 軌域、 $\ell = 4$  為 g 軌域，後依序遞增。

角量子數服從：

$$\ell \in \{x \in \mathbb{N} \mid x < n\}$$

### (三) 磁量子數 (magnetic quantum number)

磁量子數  $m_\ell$  描述電子產生的磁場方向，即軌域的位向。在角量子數  $\ell$  的軌域中，有不同位向的軌域，由磁量子數決定，且在沒有外加磁場或電場下，它們的能量均相同。磁量子數服從：

$$m_\ell \in \{x \in \mathbb{Z} \mid |x| \leq \ell\}$$

### (四) 軌域數目

$$\text{角量子數 } \ell \text{ 之副殼層的軌域數目} = \text{其位向種數} = |\{m_\ell\}| = 2\ell + 1$$

$$\text{主量子數 } n \text{ 之軌域數目} = n^2$$

### (五) 自旋量子數 (spin quantum number)

自旋量子數  $m_s$  又稱旋量子數，描述電子自旋狀態， $= \pm \frac{1}{2}$ ，或可用  $\uparrow$ 、 $\downarrow$  分別表示正方向與逆方向，即順時針與逆時針或 N 極在上與在下。

### (六) 可容納電子數

因自旋量子數  $= \pm \frac{1}{2}$ ，故一個軌域可容納兩個電子、一個副殼層的可容納電子數  $= 2(2\ell + 1)$ 、主量子數為  $n$  之殼層可容納電子數  $= 2n^2$ 。

### (七) 總自旋角動量量子數 (total spin angular momentum)

總自旋角動量量子數  $S$  等於副殼層中所有電子的自旋量子數和。

### (八) 自旋多重度 (multiplicity)

$$\text{一個副殼層的自旋多重度} = 2S + 1 = \text{不成對電子的數量} + 1$$

### (九) 總角動量量子數 (total angular momentum)

$$\text{總角動量量子數 } J = \ell + S$$

### (十) 副殼層與軌域的名稱

主量子數、角量子數、磁量子數描述核外電子的分布，自旋量子數描述電子的自旋，故一個副殼層的名稱為主量子數加上副殼層的英文字母，如 1s；一個軌域的名稱可記為  $(n, \ell, m_\ell)$ ；一個核外電子可記為  $(n, \ell, m_\ell, m_s)$ 。

## 三、 電子組態 (electron configuration)

電子組態：電子在能階中分布的表示法，一般指基態原子的電子排列方式。

$$\left[ \begin{array}{l} \text{原子序 } Z, \text{ 可省略} \\ \text{元素符號 } X \\ \text{電荷數, } 0 \text{ 省略} \end{array} \right] \text{基態/激發態, 基態可省略}$$

電子組態依：「主量子數小者在前」、「主量子數相同，角量子數小者在前」之順序，寫下各副殼層及其中電子數，副殼層名稱以主量子數加上副殼層的英文字母表示，電子數以上標表示。

可在副殼層名稱上方以每個其中電子一個  $\uparrow$  或  $\downarrow$  的方式加註電子之自旋方向，有多個電子時，成對者先成對排於左起。

除惰性氣體外，若電子組態之前一定長度段等同於某惰性氣體基態的電子組態，則該段可改寫為 [該惰性氣體的元素符號]，價副殼層可分開寫各軌域。

電子組態又可簡寫為 (K 殼層電子數, L 殼層電子數, M 殼層電子數, ...)，主要用於前幾週期的元素。

不同表示法比較：

$$\begin{aligned}
 [_{15}\text{P}] &= 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3 \\
 &= [\text{Ne}] 3s^2 3p^3 \\
 &= (2, 8, 5) \\
 &= [\text{Ne}] 3s^2 3p_x^1 3p_y^1 3p_z^1 \\
 [_{20}\text{Ca}] &= 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 \\
 &= [\text{Ar}] 4s^2 \\
 &= (2, 8, 8, 2)
 \end{aligned}$$

## 四、 電子裝填原子軌域之原則

### (一) 軌域能階

單電子原子/離子，主量子數愈大軌域能階愈高；多電子原子/離子，如下（由左上而右下，由右上而左下，能階遞增）：

$$\begin{array}{ccccccc}
 1s & & & & & & \\
 2s & 2p & & & & & \\
 3s & 3p & 3d & & & & \\
 4s & 4p & 4d & 4f & & & \\
 5s & 5p & 5d & 5f & \dots & & \\
 6s & 6p & 6d & \dots & & & \\
 7s & 7p & \dots & & & & \\
 \vdots & \vdots & & & & & 
 \end{array}$$

### (二) 遞建原理 (Aufbau principle)

電子一個接一個進入最低能量（階）軌域。若違反者為激發態。

### (三) 包立不相容原理 (Pauli exclusion principle)

一個原子中，任兩個電子不會有完全相同的四個量子數，即一個軌域只能容納兩個自旋方向相反的電子。違反者不存在。

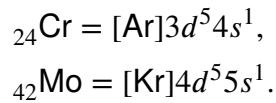
### (四) 罕德最大自旋多重度定則 (Hund's rule)

對於給定的電子組態，具有最大自旋多重度者的軌域具有最低的能量，即具有最多相同自旋方向電子者能量最低，故一副殼層已有電子且少於半填充，自旋相同者進入，半填充後才換相反自旋方向的電子進入。若違反者為激發態。

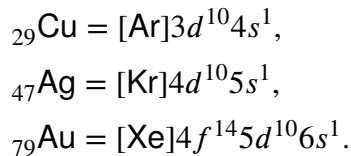
## (五) 異常穩定狀態

全滿/全空最穩定，半滿次穩定，口訣：逢四逢九，一五一十。亦有其他例外，通常主量子數愈大者，異常者愈多。

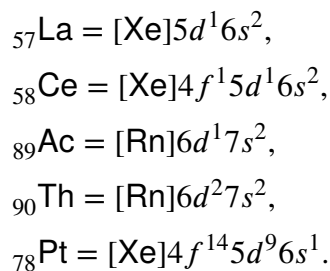
半滿者如：



全滿者如：



其他者如：



## (六) 離子態之電子組態

- 陰離子：遵循裝填原則。
- 陽離子：最外主殼層最外副殼層優先移去電子為原則。
- 典型元素（主族元素、A 族元素）若一離子與一原子電子數相同則電子組態相同。
- 過渡元素（B 族元素）若一離子與一原子電子書相同電子組態不必然相同，如： $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Ar}]3d^6$ 、 $[\text{Cr}] = \text{Ar}3d^54s^1$ 。

## 五、 元素週期規則

- 族數 = 最高電子軌域的電子數
- 週期數 = 最高電子軌域的主量子數  $n$
- 主族元素（IA - VIIIA）： $s$ 、 $p$  軌域。 $n = \text{週期數}$ 。
- 過渡金屬（IB、IIB、IIIA - VIIB、VIII）： $d$  軌域。 $n = \text{週期數} - 1$ 。
- 鑷系元素（La - Lu）： $4f$  軌域。 $n = \text{週期數} - 2$ 。
- 錒系元素（Ac - Lr）： $5f$  軌域。 $n = \text{週期數} - 2$ 。

## 六、 不同種粒子的能階比較

- 不同原子，同一軌域：原子序愈大，核引力愈大，能量愈低。
- 同一原子，不同電子數：電子愈多，半徑愈大，引力愈小，位能愈小，能量愈小。
- 有例外，如  ${}_7\text{N}$  之  $2p < {}_8\text{O}$  之  $2p$ ，因為軌域半滿。