粒子物理學、核物理學、原子物理學與量子力學

沈威宇

2025年3月18日

目錄

第一章 粒子物理學(Particle Physics)、核物理學(Nuclear Physics)、原子物理學(Atomic Physics)與量子力學(Quantum Mechanics)	1
第一節 標準模型(Standard Model, SM)	1
第二節 自然界的四種基本交互作用(Four basic interactions in nature)	2
一、 強交互作用/強核力/強力/核力	3
二、 弱交互作用/弱力/弱核力	3
三、 電弱交互作用	3
第三節 核物理學(Nuclear physics)	3
一、 核種	3
二、 原子量	4
三、 莫耳	4
四、 電子伏特(Electron volt, eV)	4
五、 核子與電子質量	4
六、 原子與原子核的大小	5
七、 穩定原子核質子數和中子數關係	5
八、 衰變(Decay)	6
(一) 三種自然放射線的比較	6
(二) 衰變(Decay)	6
(三) 輻射曝露	7
(四) 放射衰變定律	7
(五) 平均壽命(Mean life)	8
(六) 釷系/釷-232(Thorium-232, Th-232)的衰變鏈	8
(七) 錼系/錼-237(Neptunium-237, Np-237)的衰變鏈	8
(八) 鈾系/鈾-238(Uranium-238, U-238)的衰變鏈	9
(九) 錒系/鈾-235(Uranium-235, U-235)的衰變鏈	9

	(十) 鈾-239(Uranium-239, Pu-239)	10
	(十一) 鈾-233(Uranium-233, U-233)的衰變鏈	10
	(十二) 鈾-232(Uranium-232, U-232)	10
	(十三) 常見衰變的半衰期	11
九、	、 核分裂(Nuclear fission)	11
	(一) 核分裂反應	11
	(二) 核分裂的原料	12
	(三) 核電廠	13
+、	、 核融合(Nuclear fusion)	13
	(一) 核融合反應的條件	13
	(二) 太陽的核融合反應	13
	(三) 核融合的應用	13
+-	-、 原子核束縛能(Binding energy, B.E.)	14
	(一) 原子核束縛能	14
	(二)核子平均束縛能與質量數的關係	14
第四節	元素週期性	15
<u> </u>	、 元素週期表(Periodic table)	15
= \	、 原子半徑(Atomic radius)	16
	(一) 原子半徑	16
	(二) 不同元素的原子半徑比較	
三、	、 熔沸點	16
四、	、 游離能(Ionization energy, IE)	17
	(一) 游離能	17
	(二) 影響因素	17
	(三) 不同元素同序游離能比較	17
	(四) 同元素不同序游離能比較	18
五、	· 電子親和力(Electoron affinity, EA)	19
	(一) 電子親和力	19
	(二) 不同元素同序電子親和力比較	19
	(三) 同元素不同序電子親和力比較	19
六、	、 電負度(Electronegativity, EN)	20
	(一) 電負度	20

	(二) 不同元素同序電負度比較	20
	(三) 電負度與鍵結	20
七、	金屬與非金屬	21
八、	· 原子容	21
九、	價(US: Valence, UK: Valency)/價電子(Valence electron)/價數	21
第五節	原子光譜(Atomic spectrum)	22
_ `	· 光譜	22
	(一) 光譜/光學頻譜(Spectrum)	22
	(二) 原子光譜/特徵光譜(Characteristic spectrum)	22
	(三)原子發射光譜(明線光譜)	22
	(四) 焰色測試(Flame test)	22
	(五)原子吸收光譜(暗線光譜)	23
= \	分子光譜(帶狀光譜)	23
	(一) 電子能階	23
	(二) 振動能階	23
	(三) 旋轉能階	23
	(四) 光譜類型	23
三、	· 氫原子光譜與波耳模型	23
	(一) 巴耳末公式(Balmer's formula)	23
	(二) 芮得柏公式(Rydberg formula)	23
	(三) 氫原子光譜的系列譜線/光區	24
	(四) 波耳模型(Bohr Model)	24
	(五) 波耳模型之假設	24
	(六) 氫原子電子躍遷能量	24
	(七) 單電子離子(似氫離子) 適用波耳模型之修正	25
	(八) 波耳半徑(Bohr radius)	25
四、	· 激發電子	25
	(一) 生命期(lifetime)	25
	(二) 雷射/激光(Light application by stimulated emission pf radiation, Laser) 2	25
第六節	原子軌域理論	26
_ \	· 原子軌域	
	(一) 原子軌域	26

(二) 電子雲/電子密度圖 (electron density map)	26
二、 量子數	27
(一) 主量子數(main quantum number)	27
(二) (軌域)角量子數((orbital) azimuthal quantum number)	27
(三) 磁量子數(magnetic quantum number)	28
(四) 軌域數目	28
(五) 自旋量子數(spin quantum number)	28
(六) 可容納電子數	28
(七) 總自旋角動量量子數(total spin angular momentum)	28
(八) 自旋多重度(multiplicity).........................	28
(九) 總角動量量子數(total angular momentum)	28
(十) 副殼層與軌域的名稱	28
三、 電子組態 (electron configuration)	28
四、 電子裝填原子軌域之原則	29
(一) 軌域能階	29
(二) 遞建原理(Aufbau principle)	29
(三) 包立不相容原理(Pauli exclusion principle)	29
(四) 罕德最大自旋多重度定則(Hund's rule)	29
(五) 異常穩定狀態	30
(六) 離子態之電子組態	30
五、 元素週期規則	30
六、 不同種粒子的能階比較	30
七、 元素週期表與電子組態之關係	31
第七節 量子論(Quantum Theory)與波粒二象性(Wave-particle duality)	31
一、 黑體輻射(Black body radiation)與普朗克量子論	31
·	
(二) 普朗克(Planck)的量子論(Quantum Theory).............	
(三) 普朗克定律(Planck's law)....................................	
(四) 史蒂芬-波茲曼定律(Stefan-Boltzmann Law)................	
(五) 維恩位移定律(Wien's displacement Law)	
二、 光電效應(Photoelectric effect)與愛因斯坦光量子論(Light Quantum Theory)	
(一) 外光電效應	
\cdot ,	

	(二) 內光電效應	32
	(三) 雷納(Lenard)實驗	33
	(四) 光量子論	33
三、	· 康普頓效應(Compton effect)/康普頓散射(Compton scattering)	33
	(一) 康普頓效應/康普頓散射	33
	(二) 逆康普頓效應	34
四、	· 德布羅意的物質波學說	34
	(一) 瓊森(Claus Jönsson)電子雙狹縫實驗	34
第八節	發展中	34

第一章 粒子物理學(Particle Physics)、核物理學(Nuclear Physics)、原子物理學(Atomic Physics)與量子力學(Quantum Mechanics)

第一節 標準模型(Standard Model, SM)

粒子	種類	世 代 (Genera-	反 粒 子 (Antiparti-	色 (Colors)	總計
		tions)	cles)		
夸克(Quark)	2	3	成對	3	36
輕子(Lepton)	2	3	成對	無色	12
膠子(Gluon)g	1	1	自身	8	8
W 玻色子(W boson)	1	1	成對	無色	2
W					
Z 玻色子(Z boson)	1	1	自身	無色	1
Z					
光子(Photon)γ	1	1	自身	無色	1
希格斯玻色子	1	1	自身	無色	1
(Higgs boson) H					
總計					61

- 夸克:分為三代,包含正三分之二基本電荷的上(Up, u)、魅(Charm, c)、頂(Top, t) 夸克,與負三分之一基本電荷的下(Down, d)、奇(Strange, s)、底(Bottom, b) 夸克,每一味(Flavor) 夸克都具有紅、綠及藍三種色的版本。夸克之反粒子為反夸克。
- 質子(Proton, p):二個上夸克與一個下夸克組成的粒子。
- 中子(Neutron, n):一個上夸克與二個下夸克組成的粒子。
- 核子(Nucleon):中子和質子的合稱。
- 強子(Hadron):夸克或反夸克通過強作用力綑綁在一起的複合粒子。
- 色荷(Color charge):強交互作用中一種類似電磁交互作用中電荷的荷,存在於夸克與膠子。

- 色禁閉(Color confinement):指夸克和膠子無法以單獨的形式存在於自然界,其中對於夸克 又稱夸克禁閉(Quark confinement)。
- 費米子(Fermion):所有夸克與輕子與任何由奇數個夸克或輕子組成的複合粒子。
- 重子(Baryon):由三個夸克或三個反夸克組成的複合粒子,自旋總是半整數。
- 輕子:不參與強交互作用、自旋為 1/2 的基本粒子。包括帶負或正基本電荷的:電子 (Electron) e^- 、正電子 (Positron) e^+ 、緲子 (Muon) μ^- 、反緲子 (Antimuon) μ^+ 、陶子 (Tauon) τ^- 、反 陶子 (Antitauon) τ^+ ;與電中性的微中子 (Neutrino) 與反微中子 (Antineutrino):電子微中子 v_e 、反電子微中子 \overline{v}_e 、繳子微中子 v_u 、反緲子微中子 \overline{v}_u 、陶子微中子 v_τ 、反陶子微中子 \overline{v}_τ 。
- 玻色子(Boson):不是費米子的基本粒子。
- 規範玻色子(Gauge boson):作為交互作用媒介的玻色子。標準模型中的規範玻色子包含膠子,強交互作用的媒介、光子,作為電磁交互作用的媒介、W玻色子與Z玻色子,作為弱交互作用的媒介。
- 純量玻色子(Scalar boson):自旋為零的玻色子,如希格斯玻玻色子。

第二節 自然界的四種基本交互作用(Four basic interactions in nature)

力(Force)或交互作用(Interaction),即粒子間發生的造成粒子狀態改變的作用。

基本交互作用	相 對 強 度(以兩 質子相距 2×10 ¹⁵ m 時的強 力為一)	作用範圍 (m)	提出者
強(核)力(Strong force)/強 交互作用(Strong interaction) /核力(Nuclear force)	1	$[0, 10^{-15}]$	1935 年湯川秀樹(Yukawa Hideki)
電磁力(Electromagnetic force)	10 ⁻²	[0, ∞]	厄斯特(Ørsted)、安培 (Ampere)、法拉第(Faraday)、 馬克思威(Maxwell)等
弱(核)力(Weak force)/弱 交互作用(Weak interaction)	10 ⁻¹³	[0, 10 ⁻¹⁸]	1934 年費米(Fermi)
重力(Gravity)	10^{-38}	[0, ∞]	1687 年牛頓(Newton)

一、 強交互作用/強核力/強力/核力

強子間的交互作用力,將夸克或反夸克結合成強子、將核子結合成原子核,作用範圍小,力大於電磁力而小於重力。一般質子或中子裡,大部份的質能是以強交互作用場能量的形式存在,夸克只提供了 1% 的質能。

二、 弱交互作用/弱力/弱核力

弱力是由玻色子的發射或吸收所造成的,非接觸力,作用範圍較強力小,力小於電磁力。這種發射 中最有名的是 β 衰變。

三、 電弱交互作用

是電磁力與弱交互作用的統一描述,而這兩種作用都是自然界中四種已知基本力。雖然在日常的低能量情況下,電磁作用與弱作用存在很大的差異,然而在超過統一溫度,即數量級在 100 GeV 的情況下,這兩種作用力會統合成單一的電弱作用力。

第三節 核物理學(Nuclear physics)

一、核種

- 原子序(Atomic number, Z):特定來源的原子之質子數。
- 質量數(Mass number, A):特定來源的原子之質子數 Z 與中子數 N 之和。
- 核種(Nuclide): 一核種為一類質量數 A 、原子序 Z 與能階(Energy level)均相同的原子。
- 核種/元素符號表示法:可將核種記為記作 AX,其中 X 為該核種所屬的元素的符號。此符號亦可用於 X 為費米子(Fermion)時,對於夸克、強子或輕子, A 指質量數, Z 指電荷數。對於元素離子,又可在右上加以電荷,符號在印度—阿拉伯數字後。對於化合物的組分元素,又可在其右下加以該化合物中該組分元素的數量。
- 同位素(Isotope):指同一元素之下的不同核種。同位素有相似的化學性質與不同的物理性質。
 可使同位素離子射流通過質譜儀測量之。
- •元素(Element):一元素 X 為一類原子序 Z 相同的原子,記作 X 或 ZX。
- 天然豐度(Natural abundance, NA): 一元素的一同位素的天然含量占該元素全部天然含量之 比例。
- 同量素(Isobar):原子量相同且原子序不同的原子。
- 同系物(Homologue):同系列(Homologous series)指結構與化學性質相似,相鄰成員的組成相差相同化學單元的一系列化合物,常為有機化合物。如直鏈烷烴系列、直鏈飽和一元伯醇系列。同系列中的化合物互為同系物。
- 同素異形體(Allotropy): 指由相同的化學元素組成,而結構形態卻不相同的單質。
- 同分異構物(Isomer):指擁有相同分子式,但結構式卻不相同的多種分子。

二、 原子量

- IUPAC 相對原子質量(Relative atomic mass)1961 年起新定義:特定來源的元素的相對原子質量是該元素每個原子的平均質量與 12 C 原子質量的 $\frac{1}{12}$ 之比,無因次。
- 過去對原子量的定義:特定來源的元素的相對原子質量是該元素每個原子的平均質量與 ¹H 原子質量之比。
- 原子量(Atomic mass, m):特定來源的原子,其原子量之數值為其質量與 12 C 原子質量的 $\frac{1}{12}$ 之比,單位為道爾頓(Dalton, Da)或統一原子質量單位(atomic mass unit, u, amu),因次為質量。
- 平均原子量(Average atomic mass):以一元素的各同位素的天然豐度為權重的原子量加權平均。週期表上,天然元素之原子量指平均原子量。
- 分子量(Molecular mass): 分子式中各原子之原子量總和。
- 式量(Formula mass):實驗式中各原子之原子量總和。

三、 莫耳

- IUPAC 莫耳(Mole)新定義:1 莫耳的物質恰好包含 $6.02214076 \times 10^{23}$ 個基本實體。
- IUPAC 莫耳舊定義: 1 莫耳的物質包含的基本實體個數同 12.0000 克的碳-12 所包含的原子數量。
- 莫耳質量(Molar mass):每莫耳的質量,因次為質量除以物量。數值同式量(對於非分子)或分子量(對於分子)。
- 莫耳分率(Mole fraction):混合物中,某物質的莫耳分率等於混合物中該物質之莫耳數除以混合物中各物質之總莫耳數。
- 莫耳體積(Molar volume):每莫耳的體積,因次為長度的立方除以物量。STP 下氣體莫耳體 積為 22.4 公升,NTP 下氣體莫耳體積為 24.5 公升。
- 體積莫耳濃度(Volume molar concentration, C_M):每公升數所包含某物質的莫耳數,單位 $\operatorname{mol/L}$ 。

四、 電子伏特 (Electron volt, eV)

能量單位,等於電子電量乘以伏特,即 1.602176634× 10^{-19} J。

五、 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 :

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

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

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

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

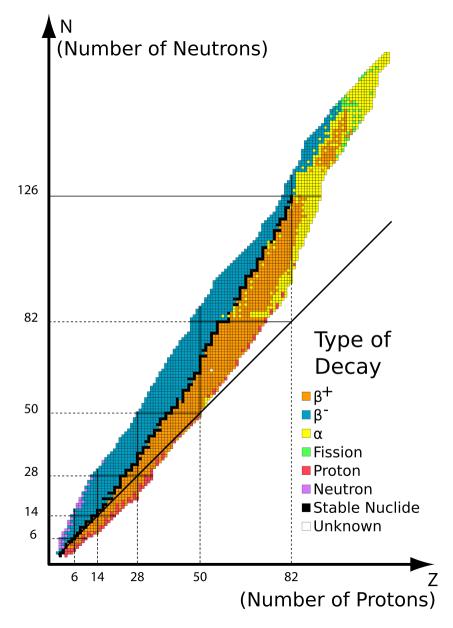
質子荷質比 9.566×10^7 C/kg,電子荷質比 1.759×10^{11} C/kg。

六、 原子與原子核的大小

- 原子直徑約 0.3×10^{-10} 到 3×10^{-10} m。氦原子最小,直徑約 0.031 nm;氫原子次之,直徑約 0.053 nm;銫原子最大,直徑約 0.298 nm。
- 原子核直徑約 1×10^{-15} 到 1×10^{-14} m;密度約 10^{17} kg/m³。氫核最小,直徑約 1 fm;氦核次之,直徑約 1.9 fm;鈾核直徑約 7.4 fm。
- 原子核半徑 R、質量數 A, $R_0 = \approx 1.2$ fm:

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

七、 穩定原子核質子數和中子數關係



Napy1kenobi & Sjlegg, 2009.

質子數 Z,中子數 N:

• Z < 20: $N \approx Z$

• Z > 20: N > Z,因為原子核內靜電排斥力增加,需要更多中子增加強核力。

八、 衰變 (Decay)

(一) 三種自然放射線的比較

	α 射線	β射線	γ 射線	高能量中子束
本體	氦核	電子	0.01 奈米以下	中子
			波長的電磁波	
電荷	+2e	-е	0	0
靜止質量	4 u	0.00055 u	0	1.008665 u
速度	<0.1 <i>c</i>	0.4 至 0.6 <i>c</i>	c	
能量	最少	次少	次多	最多
游離氣體能力	強	中	弱	中
感光能力	弱	中	強	否
穿透能力	弱,紙片即可	中,鋁箔或金	強,2毫米厚	強,厚鉛板難
	屏蔽	屬板即可屏蔽	鉛板難以完全	以完全屏蔽,
			屏蔽,足夠厚	富含氫核者可
			的鉛板可屏蔽	屏蔽,如混凝
				土、水
電場中偏折	負極,小	正極,大	否	否

(二) 衰變(Decay)

• 母核(Parent nucleus): 衰變前的發射性原子核。

• 子核(Daughter necleus):衰變後的原子核。

β 衰變:

$$n \rightarrow p + e^- + \bar{\nu}$$

中子轉變成質子;放出之電子稱 β 粒子,該射線稱 β 射線;反微中子質量極小(原先包立提出時以為沒有質量,實驗證實有之),有二分之一的自旋,其能量為 β 衰變放出之能量減去 β 粒子之能量,其中後者之最大值等於前者。

• γ 衰變: α 或 β 衰變後的子核常處於不穩定(meta-stable)激發態,放出 γ 射線躍遷到較低能量的狀態。原子核躍遷的能量可達 MeV 量級,為 γ 射線範圍;電子躍遷的能量僅約 eV 量級,範圍為紅外線到紫外線。

- 自然衰變(Spontaneous decay):原子序大於82(鉛)者皆具放射性,會自然衰變,其中天然存在者有Ra, Ac, Th, Pa, U(半衰期>4.5E9年),原子序大於92稱超鈾元素(Transuranics)皆人工合成。
- 衰變鏈(Decay chain):一些原子核經衰變後之子核仍會自發衰變,需經過多次衰變才能形成 穩定的原子核。
- 衰變的發生是一種機率性的過程,無法預測哪一個原子核、哪一個時刻會發生衰變,每一次的 衰變都是獨立事件,其機率與其半衰期屬於原子核本身的特性,不受化學作用、溫度、壓力等 影響。
- 放射性原子核的放射強度與實際所含該放射性原子核的密度有關,與其相與結合狀態無關。
- 半衰期(Half-life):母核數量減少一半所需的時間,常以 au 或 $T_{\frac{1}{2}}$ 表示,常用在放射性元素定年法(Radiative dating)。

(三) 輻射曝露

- 西弗(Sievert, Sv): 輻射曝露等效劑量之單位,每公斤生物組織吸收一焦耳輻射能稱一西弗。
- 碘片:服用足夠量三十分鐘後可發生阻塞游離碘集入甲狀腺的功能,放射性碘由曝露環境吸入 到甲狀腺約需要十到十二小時,故吸入後三到四小時服用碘片可阻擋約一半。日本福島核輻射 災害時,日本政府以福島電廠半徑 30 公里內民眾為發放碘片對象。
- 口腔 X 光攝影: 0.01 mSv/次。
- 中華民國核電廠界外年劑量法規限值 0.5 mSv/yr。
- 乳房 X 光攝影: 0.7 mSv/次。
- 臺灣人接受天然背景輻射劑量:1.6 mSv/yr。
- 腸胃鋇劑攝影: 8 mSv/次。
- 心臟冠狀動脈電腦斷層掃描:16 mSv/次。
- 輻射工作人員年劑量限值:20 mSv/yr。
- 全身一次急性曝露噁心、嘔吐:1000~2000 mSv。
- 鈷 60 遠隔治療: 2000 mSv。
- 全身一次急性曝露致死:6000 mSv。
- 癌症放射治療總劑量:20000~100000 mSv。

(四) 放射衰變定律

放射性強度/活性(activity)R:指單位時間內衰變的原子核數,單位居里(Curie)為一克鐳的衰變率,約為 3.7×10^{10} 衰變每秒,與母核數 N 呈正比。

放射衰變定律指出:

$$R = -\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}t} = \lambda N = \lambda N_0 e^{-\lambda t}$$

其中 λ 為衰變常數。

衰變常數 λ 乘以半衰期 τ 等於 $\ln(2) \approx 0.693$ 。

(五) 平均壽命(Mean life)

平均壽命 < t > 定義為:

$$< t > = \frac{-\int_{\infty}^{0} t \cdot N(t) \, \mathrm{d}t}{N_{0}}$$

$$= -\lambda \int_{\infty}^{0} t e^{-\lambda t} \, \mathrm{d}t$$

$$= -\left(e^{-\lambda t} \left(t - \frac{1}{\lambda}\right)\right)\Big|_{\infty}^{0}$$

$$= \frac{1}{\lambda}$$

(六) **針系/針-232 (Thorium-232, Th-232)** 的衰變鏈

原子核質量數為四的倍數。自然中存在。

- 1. Th-232 → Ra-228 (經 α 衰變,半衰期:1.405 億年)
- 2. Ra-228 → Ac-228 (經 β 衰變,半衰期:5.75 年)
- 3. Ac-228 → Th-228(經 β 衰變,半衰期:6.15 小時)
- 4. Th-228 → Ra-224 (經 α 衰變,半衰期:1.91 年)
- 5. Ra-224 → Rn-220(經 α 衰變,半衰期:3.66 天)
- 6. Rn-220 → Po-216(經 α 衰變,半衰期:55.6 秒)
- 7. Po-216 → Pb-212(經 α 衰變,半衰期:0.145 秒)
- 8. Pb-212 \rightarrow Bi-212(經 β 衰變,半衰期:10.64 小時)
 - 64%:
 - (i) Bi-212 → Tl-208(經 β 衰變,半衰期:61 分鐘)
 - (j) TI-208 → Pb-208 (經 β 衰變,半衰期:3.05 分鐘)
 - 36%:
 - (i) Bi-212 → Po-212 (經 α 衰變,半衰期:61 分鐘,36%)
 - (j) Po-212 → Pb-208(經α衰變,半衰期:0.3微秒)
 - Pb-208(穩定)

(七) 錼系/錼-237(Neptunium-237, Np-237)的衰變鏈

原子核質量數除以四餘一。自然中罕見。

- 1. Np-237 → Pa-233(經 α 衰變,半衰期:2,144 萬年)
- 2. Pa-233 \rightarrow U-233(經 β 衰變,半衰期:27 天)

- 3. U-233 → Th-229 (經 α 衰變,半衰期:15.68 萬年)
- 4. Th-229 → Ra-225(經 α 衰變,半衰期:7,340 年)
- 5. Ra-225 → Ac-225(經 β 衰變,半衰期:14.9 天)
- 6. Ac-225 → Fr-221(經 α 衰變,半衰期:10.0 天)
- 7. Fr-221 → At-217(經 α 衰變,半衰期:4.8 分鐘)
- 8. At-217 → Bi-213(經 β 衰變,半衰期:32.3 毫秒)
- 9. Bi-213 → Po-213 (經 α 衰變,半衰期:45.6 分鐘)
- 10. Po-213 → Pb-209(經 α 衰變,半衰期:4.2 微秒)
- 11. Pb-209 → Bi-209(經 β 衰變,半衰期:3.25 小時)
- 12. Bi-209 (穩定)

(八) 鈾系/鈾-238 (Uranium-238, U-238) 的衰變鏈

原子核質量數除以四餘二。自然中存在。

- U-238 → Th-234 (經 α 衰變,半衰期:4.468 億年)
- 2. Th-234 → Pa-234m(經 β 衰變,半衰期:24.1 天)
- 3. Pa-234m → U-234(經 β 衰變,半衰期:1.17 分鐘)
- 4. U-234 → Th-230(經 α 衰變,半衰期:24.5 萬年)
- 5. Th-230 → Ra-226 (經 α 衰變,半衰期:7,538 年)
- 6. Ra-226 → Rn-222(經 α 衰變,半衰期:1,600 年)
- 7. Rn-222 → Po-218(經 α 衰變,半衰期:3.8 天)
- 8. Po-218 → Pb-214 (經 α 衰變,半衰期:3.1 分鐘)
- 9. Pb-214 → Bi-214(經 β 衰變,半衰期:26.8 分鐘)
- 10. Bi-214 → Po-214(經 β 衰變,半衰期:19.9 分鐘)
- 11. Po-214 → Pb-210(經 α 衰變,半衰期:164 微秒)
- 12. Pb-210 → Bi-210(經 β 衰變,半衰期:22.3 年)
- 13. Bi-210 → Po-210(經 β 衰變,半衰期:5 天)
- 14. Po-210 → Pb-206(經 α 衰變,半衰期:138.4 天)
 - Pb-206(穩定)

(九) 錒系/鈾-235 (Uranium-235, U-235) 的衰變鏈

原子核質量數除以四餘三。自然中存在。鈾-235 是今核電廠主要燃料。

U-235 → Th-231 (經 α 衰變,半衰期:7.04 億年)

- 2. Th-231 → Pa-231 (經 β 衰變,半衰期:25.52 小時)
- 3. Pa-231 → Ac-227 (經 β 衰變,半衰期:3.28 萬年)
- 4. Ac-227 → Th-227 (經β衰變,半衰期:21.77年)
- 5. Th-227 → Ra-223(經 α 衰變,半衰期:18.68 天)
- 6. Ra-223 → Rn-219(經 α 衰變,半衰期:11.43 天)
- 7. Rn-219 → Po-215 (經 α 衰變,半衰期:3.96 秒)
- 8. Po-215 → Pb-211(經 α 衰變,半衰期:1.78 毫秒)
- 9. Pb-211 → Bi-211(經 β 衰變,半衰期:36.1 分鐘)
- 10. Bi-211 → Tl-207(經 α 衰變,半衰期:2.14 分鐘)
- 11. TI-207 → Pb-207(經 β 衰變,半衰期:4.77 分鐘)
 - Pb-207 (穩定)

(十) 鈾-239 (Uranium-239, Pu-239)

- 1. U-239 → Np-239(經 β 衰變,半衰期:23.45 分鐘)
- 2. Np-239 → Pu-239(經 β 衰變,半衰期:2.36 天)
- 3. Pu-239 → U-235 (經 α 衰變,半衰期:24,110 年)
 - 進入錒系/U-235 的衰變鏈。

(十一) 鈾-233 (Uranium-233, U-233) 的衰變鏈

- 1. U-233 → Th-229 (經 α 衰變,半衰期:159,200 年)
- 進入錼系/Np-237 的衰變鏈

(十二) 鈾-232 (Uranium-232, U-232)

- 1. U-232 → Th-228(經 α 衰變,半衰期:68.9 年)
- 進入釷系/Th-232 的衰變鏈。

(十三) 常見衰變的半衰期

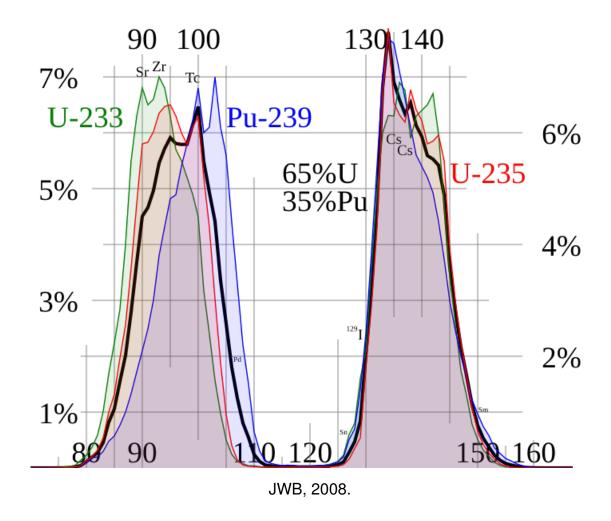
母核	子核	衰變形式	半衰期
自由中子	質子	β	615 秒,平均壽命
			887 秒
¹⁴ ₆ C	¹ 4 ₇ N	β衰變	5730 年
⁶⁰ ₂₇ Co	⁶⁰ ₂₈ Ni	β衰變	5.27 年
131 53	¹³¹ ₅₄ Xe	β衰變	8.04 天
¹⁹⁰ ₇₈ Pt	¹⁸⁶ Os	α衰變	6.5×10 ¹¹ 年
²²⁶ ₈₈ Ra	²²² ₈₆ Rn	α衰變	1600 年

九、 核分裂 (Nuclear fission)

核分量指一個原子核分裂成兩個較輕的原子核,反應後總質量減少釋出能量。

(一) 核分裂反應

- 核分裂的反應物:由一中子轟擊一原子核為反應物。
- 慢中子/熱中子:約等於室溫下的氣體分子的速率,能量約40電子伏特,較高能量的快速中子 轟擊原子誘發核分裂更有效。
- 核分裂的產物:核分裂時,分裂成兩個原子核,並放出快中子,產物每次並不相同,可觀察到 在質量數-產量比圖一有兩個高峰的分布。



- 核分裂的核能:核分裂反應後總質量減少,服從愛因斯坦質能互換公式 $E=mc^2$ 轉換成能量。
- 連鎖反應(Chian reaction):核分裂產生的中子可用於參與其他核分裂反應,故核分裂可持續不斷地進行。

(二) 核分裂的原料

• U-235 核分裂最高比例之反應之一為

$$^{235}_{92}$$
U $+^{1}_{0}$ $n \rightarrow ^{143}_{56}$ Ba $+^{90}_{36}$ Kr $+ 3^{1}_{0}$ n

質量約減少 0.1%,1 個 U-235 原子分裂放出的可用能量約 202.5 MeV $\approx 3.24 \times 10^{11}$ J ,即約 19.54 TJ/mol \approx 83.14 TJ/kg,其中兩個分裂出的核共約有動能 169.1 MeV,中子約共有動能 4.8 MeV, γ 射線約有能量 7.0 MeV,另外又約 8.8 MeV 給反微中子逃逸而不可用。單位質量放出能量約是石油的 2M 倍、煤炭的 3M 倍。

- 天然鈾中 U-238 占 99.3%, U-235 占 0.7%。
- U-238 會吸收中子但不會核分裂,而是形成 U-239 的激發態,而後 β 衰變成 Np-239,再 β 衰變成 Pu-239。 Pu-239 與 U-235 較易分離,U-238 與 U-235 則較難。
- 最常用的核分裂材料為 U-235,用於核電廠(濃度約 3%)、原子彈(Atomic bomb)等;次之為 Pu-239,用於原子彈等。

(三) 核電廠

• 反應器/原子爐:內含燃料棒、減速劑、控制棒、冷卻劑。

• 燃料棒:U-235。

• 減速劑:重水或石墨,使快中子變成慢中子。

• 冷卻劑:水,吸熱蒸發。

• 控制棒:硼或鎘,可吸收中子,故用於控制反應速率。

• 發電機組:水受熱蒸發,推動渦輪機,帶動發電機發電。

十、 核融合 (Nuclear fusion)

核融合指兩個原子核融合成一個較重的原子核,反應後總質量減少釋出能量。

(一) 核融合反應的條件

- 一千萬度以上的高溫,使核有足夠動能得以克服電斤力,此種溫度下所有電子均已遊離,形成 核與電子檔混合體,稱等離子態或電漿。因為核融合需要此種高溫,故稱熱核反應。
- 很大的粒子密度,使碰撞機率增加。
- 足夠長的拘束時間。

(二) 太陽的核融合反應

太陽的核融合反應為:

$$2_{1}^{1}H \cdot {}_{1}^{2}H + {}_{1}^{0}e + {}_{0}^{0}v$$

 ${}_{1}^{2}H + {}_{1}^{1}H \cdot {}_{2}^{3}He + \gamma$
 $2_{2}^{3}He \cdot {}_{2}^{4}He + 2{}_{1}^{1}H$

故淨反應為:

$$4_1^1 \text{H } !_2^4 He + 2_1^0 e + 2_0^0 v + 2\gamma$$

放出能量約 26.7MeV 或 4.27×10⁻¹² J。

太陽每日約消耗 5.13×10^{16} kg 的氫融合成氦,放出約 3.4×10^31 J 的能量,功率約 3.9×10^{29} W,每秒約有五十兆個微中子穿過人體,但微中子與其他物質交互作用極弱。

太陽之各核融合反應為逆β衰變反應。

(三) 核融合的應用

- 氫彈(Hydrogen bomb):由小型原子彈開啟無控制核融合反應,其威力可達原子彈千倍。
- 能源:核融合無輻射汙染,碳排放亦遠低於燃燒化石燃料,故未來可能用於發電。目前主要嘗 試使用氘核和氚核變成氦-4 核與中子,所需燃料氘和氚只需從海水提煉。

十一、 原子核束縛能(Binding energy, B.E.)

(一) 原子核束縛能

原子核內受有強力束縛,將所有核子分開所需加入的最小能量稱該原子核的束縛能。因加入的能量轉換為系統質量的增加 Δm ,故 B.E. = $(\Delta m)c^2$ 。

設 m_X 為 $^{A}_{Z}X$ 原子之質量, m_H 為氫原子的質量, m_n 為中子之質量,則 $^{A}_{Z}X$ 原子核之束縛能 B.E. 為:

B.E. =
$$(Zm_H + (A - Z)m_n - m_X)c^2$$

其中 Zm_H 與 m_X 均有 Z 個電子可抵銷。

以 4_2 He 為例, $m_{
m H}=1.007825{
m u}$, $m_{
m He}=4.002604{
m u}$, $m_n=1.008665{
m u}$:

B.E. =
$$(2 \times 1.007825 \text{u} + 2 \times 1.008665 - 4.002604 \text{u})c^2 = 0.030376 \text{u}c^2 = 28.30 \text{MeV}$$

 $_{Z}^{A}X$ 原子核的核子平均束縛能為其原子核束縛能除以其質量數。 如 $_{\gamma}^{4}$ He 中核子平均束縛能為

$$\frac{\text{B.E.}}{A} = \frac{28.30}{4} \text{MeV} = 7.075 \text{MeV}$$

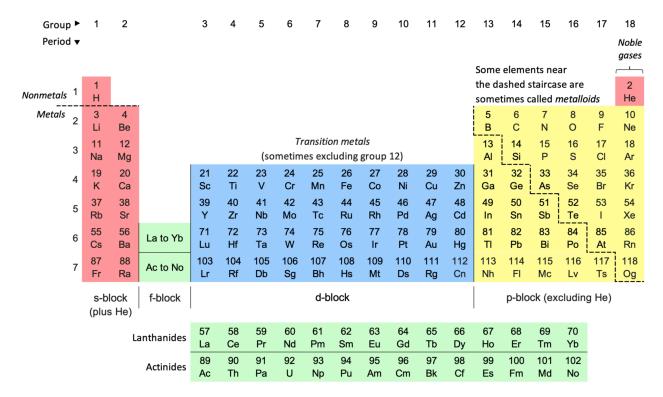
(二) 核子平均束縛能與質量數的關係

若每個原子核中兩個核子之間的束縛能均同,則原子核束縛能應正比於 $\frac{A(A-1)}{2}$,故核子平均束縛能與質量數完全正相關,但實際上強力作用距離短,較遠的核子間交互作用和為斥力,故核子平均束縛能-質量數曲線在 56 Fe 的 8.75MeV 附近達到最大後開始緩降,到 238 U 時為 7.6MeV。

因此,質量數遠小於 62 的核融合放能,質量數遠大於 62 的核融合吸能,這解釋了為何當恆星核融合產生鐵後開始降溫。

第四節 元素週期性

一、 元素週期表(Periodic table)



Sandbh, 2023.

根據原子序排列,同族價電子數相同(除氦)、化學性質相似,同週期主量子數相同,共 7 週期 18 族 118 元素。

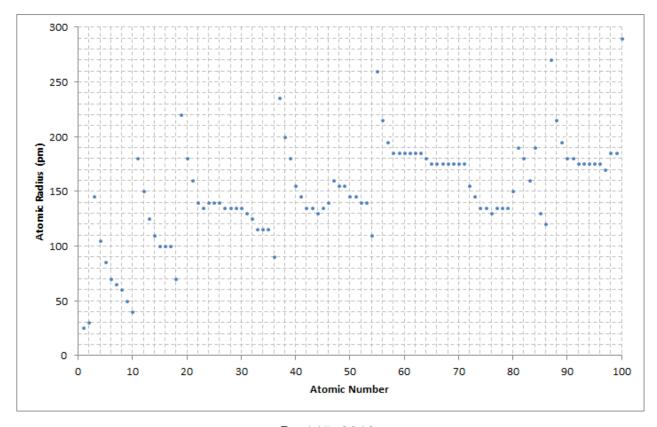
族:

- 新式分類法:IUPAC 制定,由左至右編號 1 至 18。

舊式分類法稱某 A 者稱主族元素,稱某 B 者稱過渡元素,鑭系與錒系元素稱內過渡元素。

二、 原子半徑(Atomic radius)

(一) 原子半徑



Dot145, 2010.

原子半徑通常指共價半徑與金屬半徑。共價半徑與金屬半徑分別指共價鍵或金屬鍵結之兩原子之原 子核距離(核間距)之一半。原子核間距離可用 X 射線繞射法測得。共價單鍵之鍵長約等於兩原子 半徑和。

凡得瓦半徑:元素分子晶體中相鄰未鍵結原子間距之一半。

(二) 不同元素的原子半徑比較

- 同族者隨原子序增而增,同族週期增減一的影響約為同週期減增 0.5-1.5 個副殼層的影響。
- 同週期者隨原子序增而減,過渡元素不太符合,第十族反彈向上,第十二或十三族反彈向下。
- 同原子隨電子數增而增,增減一個電子的影響約為增減 1.25-2.25 個週期或副殼層的影響。
- 同電子數隨質子數增而減。
- 略可近似為:先看週期,週期大半徑大,中性次看質/電子數,多者半徑小,等電子數次看電荷,負越多半徑大。

三、 熔沸點

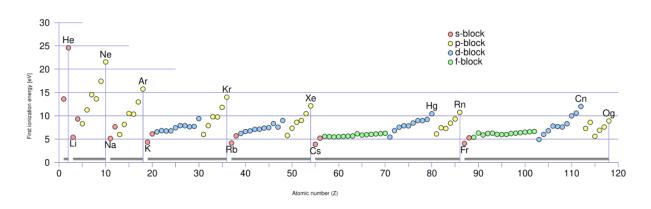
第三週期元素熔沸點:

熔點:Si>Al>Mg>Na>S₈>P4>Cl2>Ar

• 沸點:Si>Al>Mg>S₈>Na>P4>Cl2>Ar

四、游離能(Ionization energy, IE)

(一) 游離能



First ionization energies. Double sharp, 2021.

- 游離能:指氣體原子移去束縛力最弱的電子到無窮遠處所需之能量。非陰離子者,必大於零; 陰離子者,稱電子親和力,另討論。
- 連續游離能:基態氣體原子,由外向內依序游離,第 i 個游離的電子的游離能為第 i 游離能(IE_i)。未指定者,通常指 IE_1 。如:Na(g)+496 kJ \rightarrow Na⁺(g)+e⁻,故 Na 之 IE_1 = 496 kJ mol⁻¹。
- 測定方法:在陰極射線管裝入少量氣體原子,加以電壓,測電流。若提高電壓到某一值時電流強度劇增,該電壓稱游離電位,所相當之能量即游離能,第一次電流劇增為 IE_1 ,以此類推。

(二) 影響因素

- 週期愈大,電子離核愈遠,IE 愈小。
- 核電荷愈大,對電子束縛力愈大, IE 愈大。
- 電子組態全滿、半滿較穩定,增加 IE。
- 激發態 IE 較小。
- 遮蔽效應:內層電子會減弱原子對外層電子的吸引力,使 IE 降低。同一元素,每進一副殼層, 游離能劇增,因遮蔽效應劇增。

(三) 不同元素同序游離能比較

同族元素游離能隨原子序(週期)增而減,因外層電子離核較遠,且內層電子數較多(遮蔽效應)。

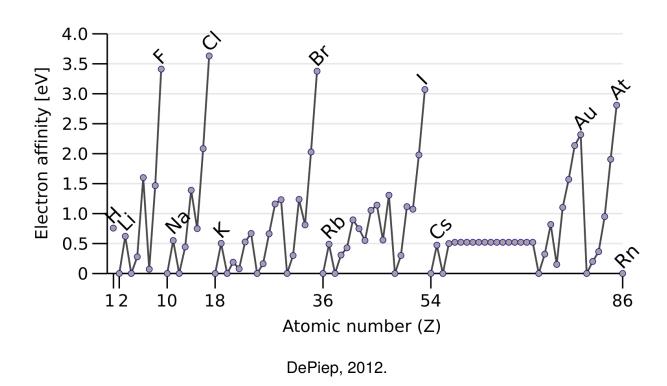
- 同週期元素游離能隨原子序增而增,因外層電子距核距差不大,但質子數增故核與電子吸引力增,但過渡元素增勢較緩且多例外。通常,族差一較週期差負一之游離能增加小。
- - 同週期游離能二個價電子者 > 三個價電子者 , 因為 ns^2 較 np^1 穩定。
 - 二週期之 $IE_1 imes IE_2$ 及三週期之 IE_1 中,五個價電子者 > 六個價電子者,因為五個價電子之 np 副殼層半填滿,較穩定。
- He 為 IE 最大之元素;Cs 為自然界 IE 最小之元素。
- 第一列過渡元素:
 - $-IE_1$: Zn 最大、Sc 最小、前九相近。
 - IE2: Cu 最大、Sc 最小。
 - IE₁: Zn 最大、Sc 最小。

(四) 同元素不同序游離能比較

- 因價電子數多斥力較大,游離最後填入的兩顆電子的 IE 大約正比於 $\frac{Q^+Q^-}{r}$,其中 Q^+ = 質子數, Q^- = 當下之電子數,但對於該二電子不在同一副殼層者不適用。如:IIA 之 $\frac{IE_2}{IE_1} \approx 2$,IIIA 之 $\frac{IE_3}{IE_2} \approx \frac{3}{2}$,但 IIIA 之 $\frac{IE_2}{IE_1} >> 2$ 。
- $\forall i < j$, $IE_i < IE_j$ (即包含 EA < IE)。
- 自半滿、全滿等穩定態游離電子者,較前一游離能劇增更多,自同惰性氣體價電子者游離者較 前一游離能劇增尤多。
- IE_{i+1} 對原子序之圖形略同 IE_i 對原子序之圖形向原子序正向移一單位、能量正向移一些之圖形。

五、 電子親和力(Electoron affinity, EA)

(一) 電子親和力



- 一原子 EA_i 為該原子的負 i 價離子放出一個電子變成負 i-1 價離子所須吸收的能量, EA_i 可 視為 IE_{-i+1} 。電子親和力過去的定義為現今定義(以上所述之定義)之相反數。
- EA 多為正(放出電子須吸熱),但 2A 部分、8A 和 5A 部分(N 等)為負值(因軌域全滿或半滿)。
- 不論是否同一原子 EA 均小於 IE ,因為 IE 最小之 Cs 的 IE = 377kJ/mol > EA 最大之 Cl 的 EA = 349kJ/mol 。

(二) 不同元素同序電子親和力比較

- EA 在週期表上的趨勢略同 IE。連續電子親和力一次向原子序移負一單位、能量向負移一些。但同族週期增之電子親和力無明顯減勢。以 EA_1 為例,同週期中,1A 正,2A 降(第一二週期負),3、4A 升,5A 降(第一週期負),6A 次大,7A 最大,8A 負。
- 大略趨勢:在元素週期表上,1/原子半徑、電負度、游離能均為右上大左下小之趨勢。
- EA 有氟斥效應。氟斥效應指第三週期半徑較小,電子間斥力較大,故 EA:Cl>F>Br>I、S>O;鍵能:Cl₂>Br₂>F₂>I₂。

(三) 同元素不同序電子親和力比較

略同 IE,將 EA_i 視為 IE_{-i+1} ,同一原子 $\forall i < j$, $IE_i < IE_i$ 。

六、 電負度 (Electronegativity, EN)

(一) 電負度

V•T•E				Perio	odic t	able	of ele	ectro	nega	tivity	using	g the	Paul	ing s	cale			
\rightarrow	Atom	ic rad	ius de	ecrea	ses →	loniz	ation	energ	y inc	rease	s → E	lectr	onega	tivity	incre	ases	→	
$\textbf{Group} \rightarrow$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
↓ Period																		
1	H 2.20																	He
2	Li	Be											В	С	N	0	F	Ne
2	0.98	1.57											2.04	2.55	3.04	3.44	3.98	
3	Na	Mg											Al	Si	Р	S	CI	Ar
•	0.93	1.31											1.61	1.90	2.19	2.58	3.16	
4	K	Ca	Sc	Ti	٧	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
	0.82	1.00	1.36	1.54	1.63	1.66	1.55	1.83	1.88	1.91	1.90	1.65	1.81	2.01	2.18	2.55	2.96	3.00
5	Rb	Sr	Υ	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	1	Xe
	0.82	0.95	1.22	1.33	1.6	2.16	1.9	2.2	2.28	2.20	1.93	1.69	1.78	1.96	2.05	2.1	2.66	2.60
6	Cs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	lr	Pt	Au	Hg	TI	Pb	Bi	Po	At	Rn
	0.79	0.89		1.3	1.5	2.36	1.9	2.2	2.20	2.28	2.54	2.00	1.62	1.87	2.02	2.0	2.2	2.2
7	Fr	Ra	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	FI	Uup	Lv	Uus	Uuo
	0.7	0.9																
* L	antha	noids	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Но	Er	Tm	Yb	Lu	
			1.1	1.12	1.13	1.14	1.13	1.17	1.2	1.2	1.1	1.22	1.23	1.24	1.25	1.1	1.27	
,	** Acti	noids	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	
			1.1	1.3	1.5	1.38	1.36	1.28	1.13	1.28	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	e.

DMacks, 2013.

電負度指原子對鍵結電子之相對吸引力。1923 年,鮑林(Pauling)設定氟的電負度為 4.0(電負度最大,最活潑非金屬),以之為基準得其他之電負度。Cs 為自然界電負度最小(0.7),即最活潑金屬。密立坎之電負度公式:電負度等於第一游離能與第一電子親和力之和的二分之一。

(二) 不同元素同序電負度比較

- 鈍氣除外,同週期的電負度略隨原子序增而增,同族的電負度略隨原子序增而減,即略為:鈍氣除外,愈右上電負度愈大、金屬性愈小、非金屬性愈大,反之亦然,即略同第一游離能趨勢但無因半滿或全滿軌域顛倒順序。過渡元素較不守此原則。
- 主族元素,n 週期 m 族元素電負度約在 n-1 週期 m-2 族電負度與 m-1 族電負度之間。
- 第二週期電負度約恰為鋰為 1.0, A 族數每加一, 電負度加 0.5。

(三) 電負度與鍵結

- 非極性共價鍵(Nonpolar covalent bond):均等共用,電子在兩原子附近出現之機率相等。
- 極性共價鍵(Polar covalent bond):非均等共用,電子在兩原子附近出現之機率不等,出現機率高者略帶負電,為 δ^- ,反之略帶正電,為 δ^+ 。

• 電負度差 <0.4 視為非極性共價鍵,電負度差 <1.9 且 >=0.4 視為極性共價鍵,餘者視為離子 鍵。鍵兩側,電負度大者視為得到電子(氧化數減少),反之亦然。

七、 金屬與非金屬

- 金屬性(還原性):在化學反應中原子、分子或離子失去電子的能力。金屬性愈大,氧化物愈 鹼。
- 非金屬性(氧化性):在化學反應中原子、分子或離子得到電子的能力。非金屬性愈大,氧化物愈酸。
- 另有定義金屬性為延展性、導電性(因自由電子流動)、導熱性(因自由電子碰撞)者,非金屬性反之,但趨勢同上之定義。
- 導電性: Ag 最大, Ag>Cu>Au>Al>Fe, Hg 最小。
- 氫氧化物水溶液酸鹼性:非金屬氫化物、氧化物溶於水為酸性,但氨溶於水為鹼性;金屬氫化物、氧化物、氫氧化物溶於水為鹼性;酸度略與電負度正相關。以第三週期為例:鈉、鎂溶於水得氫氧化物,為鹼;鋁不溶於水,氫氧化物為兩性;矽不溶於水,矽酸微酸;磷、硫、氯溶於水為酸。
- 類金屬:已知包括 B, Si, Ge, Sb, Te, Po。導電程度介於金屬與非金屬間,隨溫度(因高溫自由電子更多)與微量雜質占比增(與金屬相反,金屬因高溫陽離子振動加劇故電子傳遞不易,且雜質增導電減),加 3A 族元素可製成 p 型半導體,加 5A 族元素可製成 n 型半導體。

八、 原子容

一莫耳原子在固或液態的體積。第一週期 He>H2。第二週期 8A 最大 1A 次之 3A 最小。三到六週期 1A 最大 8A 次之 3A 最小。不規律。

九、 價(US: Valence, UK: Valency)/價電子(Valence electron)/價數

- 使一個原子可有不同價數的定義:可以與二元氫化物中的元素結合的氫原子數,或與其氧化物中的元素結合的氧原子數的兩倍。
- 只取最大價數的定義(IUPAC 使用):可與所考慮元素的原子、片段或該元素的原子可被取代的單價原子(最初為氫或氯原子)的最大數量。
- 價(數)以印度-阿拉伯數字表示,並不省略正號。
- 價軌域(Valence orbital):指價電子所在的軌域。

價電子判斷:

- 主族元素:最外主殼層之所有電子。
- 過渡元素:無簡單方法判斷。

第五節 原子光譜 (Atomic spectrum)

一、光譜

(一) 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。分為連續光譜(Continuous spectrum)、發射光譜(Emission spectrum)與吸收光譜(Absorption spectrum)。

(二) 原子光譜/特徵光譜(Characteristic spectrum)

指原子發射光譜與吸收光譜,前者之明線與後者之暗線重合,各元素不同,可用光譜儀鑑定元素。 外加磁場或電場會影響之。

(三) 原子發射光譜 (明線光譜)

由某元素之低壓氣體($1\times10^{-4}\sim1\times10^{-2}$ atm)經高壓放電管(1×10^{4} V)放出之光,或某元素受熱燃燒之焰色光,經狹縫(Slot)與稜鏡(Prism)所得到的明線光譜。

(四) 焰色測試 (Flame test)

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。

- 鋰:深紅
- 鈉:黃
- 鉀:淡紫
- 銣:紫紅
- 銫:藍紫
- 鈣:橘紅
- 鍶:鮮紅
- 鋇:黃綠
- 銅:藍綠
- 鐵:橙紅
- 鈷:銀白
- 鎳:銀白
- 鋁:銀白
- 砷:藍紫
- 鉛:淡藍
- 硼:黃綠

• 鎂:無色

鋅:淡藍綠

(五) 原子吸收光譜(暗線光譜)

連續光譜通過某元素之低溫氣體後,經狹縫與稜鏡所得到的暗線光譜。

二、 分子光譜(帶狀光譜)

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。明者又稱明帶光譜,暗者又稱暗帶光譜。第一組交互作用可依能量數量級降序分為三類:電子交互作用、振動交互作用和旋轉交互作用。

(一) 電子能階

分子中的電子由於其運動而具有動能,並且由於原子核的吸引和電子相互排斥而產生位能,再加上原子核靜電互斥力所產生的位能一起構成了分子的電子能。

(二) 振動能階

分子框架內原子核的運動會產生振動能階。

(三) 旋轉能階

在氣相中,分子相對於它們的尺寸被廣泛分離,可以進行自由旋轉,具有量子化的旋轉能量。

(四) 光譜類型

電磁輻射與這些分子能階的相互作用構成了電子光譜、可見光、紅外線 (IR) 和紫外線 (UV) 光譜、拉曼(Raman)光譜。第二組分子交互作用構成了核磁共振(NMR)光譜、電子自旋共振(ESR)光譜,以及核四極共振(NQR)光譜,前兩者分別是由原子核與電子的磁矩與外部磁場的相互作用所產生,後者是由於核電四極矩與周圍電子產生的電場相互作用所致,這種相互作用高度依賴原子核或電子所在的分子環境。

三、 氫原子光譜與波耳模型

(一) 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符合巴耳末公式:

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

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

(二) 芮得柏公式(Rydberg formula)

1888 年萊得柏提出氫原子所有譜線均符合芮得柏公式:

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

其中 R_H 稱為芮得柏常數(Rydberg constant),其值為 $1.0973731568527 \times 10^{-2}$ nm⁻¹ = $1.0973731568527 \times 10^7$ m⁻¹; $n_1 \in \mathbb{N}$, $n_2 \in \mathbb{N} \cup \{\infty\}$, $n_1 < n_2$ 。

(三) 氫原子光譜的系列譜線/光區

依發現者命名:

- 來曼(Lyman)系列: $n_1 = 1$,紫外光區
- 巴耳末 (Balmer) 系列: $n_1 = 2$,可見光區 (末為紫外光區)
- 帕申 (Paschen) 系列: $n_1 = 3$,紅外光區
- 布拉克(Brackett)系列: $n_1 = 4$,紅外光區
- 蒲芬德 (Pfund) 系列: $n_1 = 5$,紅外光區

每一系列,第一條光譜線為頻率最低者(主量子數差最小),最後一條為頻率最高者($n = \infty$ 回來)。

(四) 波耳模型 (Bohr Model)

1913 年,波耳(N. Bohr)提出波耳模型(只適用於氫原子,似氫離子,如 He⁺, Li²⁺ 等,可修改之 後用之,不適用於多電子者)。

(五) 波耳模型之假設

- 第一假設:電子在某些特定軌道,稱定態(stationary state),即(主)殼層(shell),最內為 n=1 或 L,向外每層 n+=1、大寫字母下一個,作橢圓周運動,此時不吸收或放出能量而成 穩定態。
- 第二假設:在軌道中運動的電子的角動量大小 L 被量子化為正整數乘以約化普朗克常數 $(\hbar = \frac{h}{2\pi})$ 。
- 第三假設:電子在各軌道上具有特定能量,稱能階(energy level)。電子由低能階躍遷(transition)到高能階吸收能量(以熱、電或光),以光即暗線光譜,反之以光子釋放能量,即明線光譜,其能量為兩能階之能階差 $E_{high}-E_{low}$ 。

(六) 氫原子電子躍遷能量

氫原子游離成氫離子所需能量 $(H(g) \to H^+(g) + e^- \ge \Delta H)$ 即 $n = \infty$ 與 n = 1 能階之能量差(稱游離能)。

無電子躍遷之原子或無躍遷之電子稱基態(ground state),如 $_9F=(2,7)$;有電子躍遷之原子或躍遷至較高能階之電子稱激發態(excited state),如 $_9F=(2,6,1)$ 。

最低能階之主量子數(principal quantum number,又稱主殼層數)n=1,自內而外之能階依序增加一; $n=\infty$ 時,游離,能量最高,其值為 0。最內主殼層稱 K,後依序為 L, M, N, ...。

電子能階之能量符合電子能階公式:

$$E_n = -\frac{k}{n^2}$$

其中 k 為氫原子的游離能,= 2.18×10^{-18} J/個 = 1312kJ/mol = 13.6 eV/個 = 313.6 kcal/mol。電子躍遷之能量差符合公式:

$$\Delta E = k \left(\frac{1}{n_I^2} - \frac{1}{n_H^2} \right) \text{ J/B}$$

推導得

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{91.2} \left(\frac{1}{n_L^2} - \frac{1}{n_H^2} \right) = 1.097 \times 10^{-2} \left(\frac{1}{n_L^2} - \frac{1}{n_H^2} \right)$$

即芮得柏方程式。故波耳氫原子模型可解釋氫原子發射光譜之芮得柏方程式,即芮得柏方程式表示自 n_2 能階躍遷至 n_1 能階所放電磁波。其中 n_i 後發現代表主量子數。

(七) 單電子離子(似氫離子)適用波耳模型之修正

如₂He+,₃Li²⁺ 等單電子離子(似氫離子):

$$E_n = -\frac{Z^2 k}{n^2}$$

其中 Z 為原子序。

(八) 波耳半徑(Bohr radius)

氫原子 n=1 的半徑為波耳半徑 a_0 ,其餘者之半徑為 n^2a_0 :

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

其中 ϵ_0 是真空介電常數, \hbar 是約化普朗克常數, m_e 是電子的質量,e 是電子的電荷。

四、 激發電子

激發電子之方法如:加熱、以電子撞擊、以光子撞擊。以電子撞擊者,可將部分能量(等於能階差的能量)給予躍遷。以光子撞擊者,需光子能量(E=hf)剛好等於能階差才能激發,故有吸收光譜。普朗克常數 $h=6.62607015\times10^{-34}\,\mathrm{J\,s}$ 。

能量幫浦:使物質空出基態進入激發態的手段。

(一) 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 $10^{-9}~{\rm s}$,生命期較長者(可能幾 $10^{-3}~{\rm s}$),即去激發(de-excitation)延遲較久者,稱介穩狀態(metastable state)。

居量反轉(population inversion):介穩態原子數較基態原子數。

(二) 雷射/激光(Light application by stimulated emission pf 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。

第六節 原子軌域理論

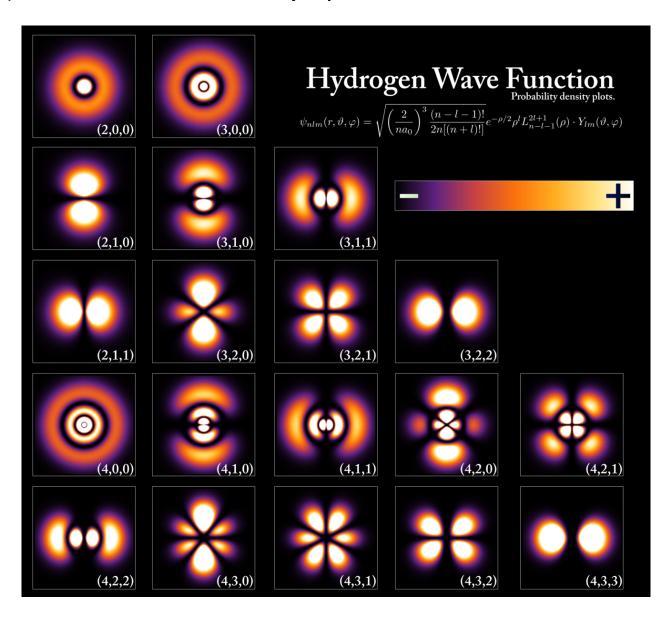
一、 原子軌域

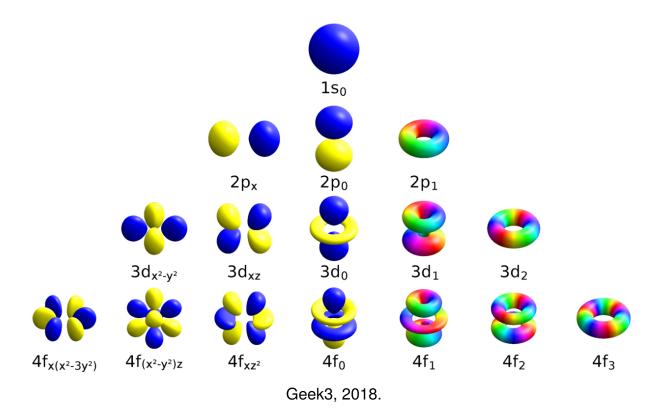
(一) 原子軌域

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 $n \cdot \ell$)定義軌域的種類,後者(給定 $n \cdot \ell \cdot m_{\ell}$)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。

(二) 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。

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 ℓ 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_{ℓ} 描述電子產生的磁場方向,即軌域的位向。在角量子數 ℓ 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:

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

(四) 軌域數目

角量子數 ℓ 之副殼層的軌域數目 = 其位向種數 = $\left|\{m_\ell\}\right| = 2\ell + 1$ 主量子數 n 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)

一個副殼層的自旋多重度 = 2S + 1 = 不成對電子的數量 + 1

(九) 總角動量量子數(total angular momentum)

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,ℓ,m_ℓ) ;一個核外電子可記為 (n,ℓ,m_ℓ,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。

「_{原子序 Z,可省略}元素符號 X^{電荷數,0 省略}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 ↑ 或 ↓ 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:

$$[_{15}P] = 1s^{2}2s^{2}2p^{6}3s^{2}3p^{3}$$

$$= [Ne]3s^{2}3p^{3}$$

$$= (2, 8, 5)$$

$$= [Ne]3s^{2}3p_{x}^{1}3p_{z}^{1}3p_{z}^{1}$$

$$[_{20}Ca] = 1s^{2}2s^{2}2p^{6}3s^{2}3p^{6}4s^{2}$$

$$= [Ar]4s^{2}$$

$$= (2, 8, 8, 2)$$

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,能階號增):

(二) 遞建原理(Aufbau principle)

雷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:

$$_{24}$$
Cr = [Ar] $3d^54s^1$,
 $_{42}$ Mo = [Kr] $4d^55s^1$.

全滿者如:

$$_{29}$$
Cu = [Ar] $3d^{10}4s^{1}$,
 $_{47}$ Ag = [Kr] $4d^{10}5s^{1}$,
 $_{79}$ Au = [Xe] $4f^{14}5d^{10}6s^{1}$.

其他者如:

$$_{57}$$
La = [Xe] $5d^{1}6s^{2}$,
 $_{58}$ Ce = [Xe] $4f^{1}5d^{1}6s^{2}$,
 $_{89}$ Ac = [Rn] $6d^{1}7s^{2}$,
 $_{90}$ Th = [Rn] $6d^{2}7s^{2}$,
 $_{78}$ Pt = [Xe] $4f^{14}5d^{9}6s^{1}$.

(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: $[Fe^{2+}] = [Ar]3d^6 \cdot [Cr] = Ar3d^54s^1$ 。

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 = 週期數。
- 過渡金屬(IB、IIB、IIIA VIIB、VIII):d 軌域。n = 週期數 1。
- 鑭系元素(La Lu):4f 軌域。n = 週期數 2。
- 錒系元素 (Ac Lr): 5f 軌域 n = 週期數 -2 n = 0

六、 不同種粒子的能階比較

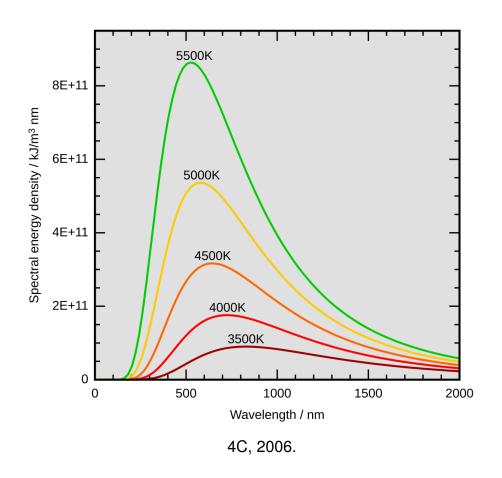
- 不同原子,同一軌域:原子序愈大,核引力愈大,能量愈低。
- 同一原子,不同電子數:電子愈多,半徑愈大,引力愈小,位能愈小,能量愈小。
- 有例外,如₇N之 2p<₈O之 2p,因為軌域半滿。

七、 元素週期表與電子組態之關係

- 週期數等於主量子數。
- 典型元素價電子數與其 A 族數相同。
- 第一、二族及氦最後裝填電子的副殼層為 ns,稱 s 區。第十三到十八族除了氦最後裝填電子的副殼層為 np 稱 p 區。過渡元素及 Lu, Lr 最後裝填電子的副殼層為 (n-1)d,稱 d 區。內過渡元素除了 Lu, Lr 最後裝填電子的副殼層為 (n-2)f,稱 f 區。

第七節 量子論(Quantum Theory)與波粒二象性(Wave-particle duality)

一、 黑體輻射(Black body radiation)與普朗克量子論



(一) 黑體輻射

- 熱輻射(Thermal radiation):具有內能的物體放出的輻射,為連續光譜,如白熾燈泡的光。
- 黑體(Black body):一個物體吸收落在它上面的電磁波輻射而完全沒有反射,並僅放出熱輻射。
- 有一小孔的空腔:入射輻射只能在空腔內不斷反射或被吸收,故近似黑體。

• 測量不同溫度時的黑體輻射波譜,該分布曲線為連續光譜,強度分布僅與溫度有關,溫度愈高,總能量愈高,即單位面積輻射功率(kW/nm m^2)對波長(nm)的自零至無限大定積分愈大,其中當波長趨近零或無限大,輻射強度趨近於零,功率密度最大時的波長 λ_{max} 與絕對溫度 T 早反比。

(二) 普朗克(Planck)的量子論(Quantum Theory)

1900 年普朗克提出振子振盪能量非連續的量子論,開創近代物理。

假設空腔腔壁有許多振子,為電偶極子,其各有振動頻率,可自輻射吸收能量及以輻射放出能量。振子的能量僅能為某一最小能量的整數倍,稱能量量子化,即 E = nhf,其中 h 為普朗克常數 = $6.62607015 \cdot 10^{-34} J \cdot s$, f 為頻率,n 為任意自然數。

(三) 普朗克定律(Planck's law)

描述任意溫度下,從一個黑體中發射出的電磁輻射的輻射率與頻率彼此之間的關係:

$$I_{v}(v, T) = \frac{2hv^{3}}{c^{2}} \frac{1}{e^{\frac{hv}{kT}} - 1}$$

其中:I 為功率密度,單位 J s^{-1} m^{-2} ;T 為絕對溫度;c 為真空光速;h 為普朗克常數;v 為頻率,單位 s^{-1} ;k 為波茲曼常數。

(四) 史蒂芬-波茲曼定律(Stefan-Boltzmann Law)

根據普朗克定律推導得總能量密度 1.:

$$I_t = \int_0^\infty I_v(v, T) \, dv = \frac{8\pi^5 (kT)^4}{15c^3 h^3}$$

(五) 維恩位移定律(Wien's displacement Law)

能量密度峰值之頻率與溫度之關係為:

$$\frac{T}{v_{peak}} \approx 2898 \mu m \cdot K$$

二、 光電效應(Photoelectric effect)與愛因斯坦光量子論(Light Quantum Theory)

狹義上的光電效應指外光電效應,廣義上包含內光電效應。

(一) 外光電效應

指在光的照射下,物質材料中電子逸出其表面成為光電子形成光電流的現象。常用於數位相機、光 控電路元件、條碼掃描器等。

(二) 內光電效應

電子吸收能量恰等於能隙的光子而從價帶躍遷到導帶。常用於太陽能發電。

(三) 雷納 (Lenard) 實驗

- 1. 光電流產生若且唯若入射光頻率大於該物質的底線頻率(threshold frequency) f_0 (或 $f_c \cdot f_{in}$)。 若入射光頻率足夠即立即產生。不同物質有不同的 f_0 。
- 2. 光電子的最大動能(用截止電壓測量)僅與入射光頻率相關。光電子最大動能 K_{\max} 、入射光頻 率 f:

$$K_{\text{max}} \propto (f - f_0)$$

3. 光電流強度正比於光強度,其中光強度指單位時間單位面積接受到光的能量,單位 W/m^2 ,巨觀下符合古典電磁理論所預測電磁波能量密度正比於其振幅平方。

與古典電磁理論預測無論頻率只要照射足夠時間即可提供足夠能量產生光電流不符。

(四) 光量子論

1905 年,愛因斯坦(Einstein)為解釋古典電磁理論無法解釋的外光電效應提出光量子論,主張:

- 1. 光有波粒二象性,粒子性指光由一個單位的能量團組成,稱光量子(light quantum),後稱光子(photon)。
- 2. 光電效應交互作用過程中一個光子會把其全部能量轉移給一個電子。
- 3. 當且僅當入射光頻率夠大時,一個光子的能量才足夠使一個電子克服金屬的束縛而逸出。
- 4. 光的強度與單位面積光子數目呈正比。

光子能量 $E \setminus \Lambda$ 射光頻率 $f \setminus \mathcal{H}$ 子動量 $p \setminus \mathcal{H}$ 普朗克常數 $h \setminus \mathcal{H}$ 速 c :

$$E = hf = \frac{hc}{\lambda}$$

$$E(eV) = \frac{1240(eV \text{ nm})}{\lambda(\text{nm})}$$

$$p = \frac{E}{c} = \frac{h}{\lambda}$$

紅光光子約 1.77eV, 綠光光子約 2.25eV, 紫光光子約 3.1eV。

使一個光電子逸出所需的最小能量稱該物質的功函數(Work function)W,未超過該能量則不發生光電效應。如銫的 W 為 2.1 eV。

$$W = h f_0$$

一個光子的動能 K 整個被一個光電子吸收,定量用於脫離表面的束縛,剩餘則為其動能。電子吸收光子後,若沒有再發生碰撞,則具有最大的動能 hf - W。

$$E = W + K$$

三、 康普頓效應(Compton effect)/康普頓散射(Compton scattering)

(一) 康普頓效應/康普頓散射

光子失去能量波長變長。

(二) 逆康普頓效應

光子獲得能量波長變短。

四、 德布羅意的物質波學說

認為任何具有動量的物體,均具有波粒二象性,其機率波,稱物質波,之波長,等於普朗克常數除以其動量。其中將電子的 $\lambda = \frac{h}{r}$ 代入波耳的角動量量子化條件 $L = n\hbar$ 得 $2\pi r = n\lambda$,其中 r 為電子繞核運動軌跡的曲率半徑,故電子為駐波。

(一) 瓊森(Claus Jönsson)電子雙狹縫實驗

電子槍向雙狹縫射出電子,電子在光屏上呈現亮點,較少時看似隨機,呈現粒子性,待累積至上萬 顆後類似光的雙狹縫干涉的圖形即慢慢顯現,呈現波動性。

第八節 發展史

- 1666:艾薩克・牛頓(Isaac Newton)進行三稜鏡散射實驗。
- 1672:牛頓發表光和色的新理論,並提出萬有引力定律。
- 1789:安托萬-洛朗·德·拉瓦節(Antoine-Laurent de Lavoisier)發表最早的元素列表,列出 33 種元素;並提出質量守恆定律:反應前後各物質的總質量相等。(不適用於核反應)
- 1799: 約瑟夫·普魯斯特(Joseph Proust)提出定比定律: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。
- 1803:約翰・道耳頓(John Dalton)提出原子論:
 - 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)
- 1804:道耳頓提出倍比定律: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)道耳頓原子論成功解釋質量守恆定律、定比定律和倍比定律。
- 1808:約瑟夫·路易·蓋呂薩克(Joseph Louis Gay-Lussac)提出氣體化合體積定律: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。
- 1811:阿梅代奥・亞佛加厥(Amedeo Avogadro)提出分子說,解釋氣體化合體積定律並解決 其與原子論的矛盾:
 - 具有物質特性的最小粒子是分子。
 - 同溫同壓下,同體積氣體具有相同的分子數。

- 分子由數個原子組成。
- 1814:約瑟夫・馮・弗朗和斐(Joseph von Fraunhofer)發明分光鏡(繞射光柵),發現太陽 光譜中的暗線,稱為弗朗和斐線。
- 1827:羅伯特・布朗(Robert Brown)發現布朗運動。
- 1829:約翰・沃爾夫岡・德貝萊納(Johann Wolfgang Döbereiner)提出三元素組,列出四組 毎組三個化性相似的元素。
- 1849:讓・傅科(Jean Foucault)發現同種金屬的明線與暗線光譜相同。
- 1852:安德斯·埃格斯特朗(Anders Ångström)提出可以通過光譜分析辨識元素。
- 1853:埃格斯特朗提出電火花重疊光譜分別來自金屬電極和氣體。
- 1855:羅伯特·本生(Robert Bunsen)發明本生燈。
- 1859: 古斯塔夫・克希荷夫(Gustav Kirchhoff) 發明分光儀(光譜儀)。
- 1864:約翰·紐蘭(John Newlands)提出八度律,認為元素的原子量每相差八,其化學性質相似。
- 1868: 埃格斯特朗發現太陽光可見光譜中有上千條暗線。
- 1869: 德米特里・門得列夫(Dmitri Mendeleev)提出元素週期表,依照原子量排列當時已知 的六十三種元素,並成功預測部分元素,但部分元素的原子量所示位置與化學性質不符。
- 1876: 尤金·高德斯坦(Eugen Goldstein)發現陰極射線(負電子束)。
- 1878:威廉·克魯克斯(William Crookes)進行陰極射線實驗。
- 1887:赫茲(Heinrich R. Hertz)發現光電效應。
- 1895:侖琴(Wilhelm Röntgen)發現 X 射線。
- 1896:亨利·貝克勒(Henri Becquerel)發現鈾鹽可發出使底片感光的射線。
- 1881:喬治・約翰斯頓・斯托尼(George Johnstone Stoney)提出「電子」(electron)一詞。
- 1885:約翰·巴耳末(Johann Balmer)提出氫原子光譜的巴耳末公式,後稱為巴耳末系。
- 1886:高德斯坦發現陽極射線(陽離子束)。
- 1890:約翰內斯·里德伯(Johannes Rydberg)提出氫原子光譜的里德伯公式。
- 1897: J. J. 湯姆森(J. J. Thomson)進行陰極射線管實驗,發現陰極射線:遇障礙物形成陰影,顯示其直線前進;使轉輪轉動,顯示其為粒子束;在電場與磁場中的偏轉方向顯示其帶負電。湯姆森藉由電場與磁場的偏轉計算出電子的荷質比為 1.759×10¹¹ C/kg,並命名此粒子為電子(electron)。
- 1898:
 - 威廉・維恩(Wilhelm Wien)測定陽極射線的荷質比。
 - 歐內斯特・拉塞福(Ernest Rutherford)讓射線通過磁場分成兩種不同偏向。

- 瑪麗亞・居禮(Maria Curie)與皮耶・居禮(Pierre Curie)夫婦發現釷(Thorium)具有放射線、發現針(Polonium)元素、發現鐳(Radium)元素。

1900 :

- 馬克斯・普朗克(Max Planck)提出普朗克黑體輻射定律與量子論。
- 維拉得(Villard)發現一種穿透力強且不熟磁場偏折的射線,後由拉塞福命名為伽瑪射線 (Gamma ray)。
- 1902: 雷納(Philipp von Lenard)提出光電效應的底限頻率等特性。
- 1904:J. J. 湯姆森(J. J. Thomson)提出原子葡萄乾布丁模型,帶負電的電子像葡萄乾分布在 帶正電的布丁上。
- 1905:阿爾伯特·愛因斯坦(Albert Einstein)提出布朗運動理論解釋布朗運動、光量子理論解釋光電效應。
- 1906:萊曼(Theodore Lyman)發現氫原子萊曼系光譜。
- 1908:
 - 佩蘭(Jean Baptiste Perrin)以實驗證明愛因斯坦之布朗運動理論。
 - 帕申(Friedrich Paschen)發現氫原子帕申系光譜。

1909:

- 密立坎(Robert A. Millikan)做油滴實驗:以噴霧器將油滴噴入電場,X 光照射兩極板間 氣體使游離,得油滴帶電荷最大公因數即電子電荷量值,為 $1.602\times10^{-19}\,\mathrm{C}$,算得電子質量 $9.107\times10^{-31}\,\mathrm{kg}$ 。
- 拉塞福、蓋革(Hans Geiger)和馬士登(Ernest Marsden),以 α 粒子束打 1 微米金箔散射實驗,多數穿透,約每 8000 顆一顆做超過直角大角度散射,有些甚至 180 $^\circ$ 反彈,故發現帶正電原子核。
- 1911:拉塞福提出原子行星模型,電子繞原子核,但無法解釋為何不發出電磁波與存在不連續 之原子光譜。

1913:

- 波耳(Niels Bohr)提出波耳模型,引入量子論,認為氫原子的電子行星模型存在特定能 階使電子可以穩定繞行而不散失能量,成功解釋氫原子光譜。
- 亨利·莫斯利(Henry Moseley)利用水晶 X 射線繞射法觀察和測量了多種金屬化學元素的電磁波譜,發現元素的 X 射線光譜頻率與原子序 Z(後知為質子數)成正比,認為原子序才是決定元素化學性質的主要因素,並以之排列元素週期表。
- J. J. 湯姆森利用質譜儀發現同位素(isotope)。
- 1914: 莫斯利以原子序重新排序元素週期表。
- 1916:
 - 路易斯(Gilbert N. Lewis)發明路易斯電子點式,並提出八隅體規則。

- 科塞爾(Walther Kossel)提出離子鍵理論。
- 密力坎證愛因斯坦的實光量子理論。
- 1919:拉塞福以 α 粒子撞擊氮原子核發現質子, 4_7 He $+^{14}_7$ N \rightarrow^{17}_8 O $+^1_1$ p。
- 1920: 拉塞福預測中子存在。
- 1924:德布羅意(Louis de Broglie)提出物質波學說。
- 1925:沃夫岡・包立(Wolfgang Pauli)提出包立不相容原理。
- 1926: 薛丁格(Erwin Schrödinger)提出薛丁格波函數方程,以出現機率描述粒子。

1927:

- 海森堡(Werner Heisenberg)提出不確定性原理/測不準原理。
- 戴維森(Clinton Davisson)與革末(Lester Germer)以鎳盡數晶體電子繞射實驗證實電子波動性。
- G. P. 湯姆森(George Paget Thomson)以鋁箔電子繞射實驗結果和 X 射線圖案類似,證實電子波動性。
- 波耳提出波粒二象性的互補原理:兩特性一者明顯時另一者否,但都不足表達物質的全部 件質。
- 海特勒 (Walter Heitler) 與倫敦 (Fritz London) 提出海特勒—倫敦理論,為價鍵理論前身。
- 瓊斯(Lennard-Jones)提出分子軌域理論的許多內容。

1930 :

- 包立提出 β 衰變中會放出一沒有電荷、沒有質量、自旋 1/2 的粒子,後費米 1933 年命名 之為微中子(neutrino)。
- 保羅・狄拉克(Paul Dirac)預測正電子。
- 1931:包立提出價鍵理論,包含混成軌域。

1932 :

- 查兌克(James Chadwick)以 α 粒子撞擊鈹原子核發現中子, 4_2 He $+^9_4$ Be $→^{12}_6$ C $+^1_0$ n。
- 鮑林(Linus Pauling)依化學鍵中對共用電子的吸引能力提出電負度(electronegativity)。
- 恩里科·費米 (Enrico Fermi) 以中子轟擊各原子序的原子核,發現其會進入激發態後經 β 衰變轉變成原子序多一的原子核;並製得原子序 93 的首個超鈾元素。
- 卡爾・戴維・安德森 (Carl David Anderson) 發現正電子。

1934 :

- 費米提出弱核力(weak nuclear force)與完善 β 衰變的理論;發現中子源和銀金屬間放一塊石蠟激發的核反應更激烈(因變成慢中子);用中子撞擊鈾得到更小原子序的元素(核分裂)。

- 居禮夫婦以氦核轟擊鋁核得到不穩定 P-31,其快速放出中子變成 P-30,而 P-30 持續放射正電子(positron)和微中子,創人工誘發放射性(artificial induced radioactivity)之首。
- 契忍可夫(Pavel Cherenkov)發現介質中運動的電荷速度超過該介質中光速時,會發出的一種以短波長為主的電磁輻射,肉眼見之呈藍色,強度與頻率呈正比且頻譜連續。
- 湯川秀樹(Hideki Yukawa)提出介子(meson)。
- 1935:湯川秀樹提出強核力(strong nuclear force)。
- 1938 :
 - 奥托・哈恩(Otto Hahn)、莉澤・邁特納(Lise Meitner)、弗里茨・施特拉斯曼(Fritz Strassmann)與奥托・弗里施(Otto Frisch)確認中子撞擊鈾發生核分裂。
 - 費米提出核分裂連鎖反應的概念。
 - 居禮夫婦證實核分裂連鎖反應。
- 1939:波耳和惠勒(John A. Wheeler)發現 U-235 比 U-238 更容易發生核分裂反應。
- 1942:費米建造史上首座原子反應爐,證實受控核分裂反應可行。
- 1947: 鮑威爾 (Cecil Powell) \ Hugh Muirhead, César Lattes 和奧基亞利尼 (Giuseppe Occhialini) 發現介子。
- 1948: 理查・費曼 (Richard Feynman) 提出費曼圖 (Feynman diagram)。
- 1956:科溫(Clyde Cowan)與萊因斯(Frederick Reines)發現微中子。
- 1958:蓋爾曼(Murray Gell-Mann)、費曼、蘇達山(George Sudarshan)與馬沙克(Robert Marshak)發現了物理弱相互作用的手性結構,並發展了 VA 理論/矢量減軸向量理論(vector minus axial vector theory)。
- 1961:瓊森(Claus Jönsson)電子雙狹縫實驗,起初電子隨機分布,呈粒子性,待累積到一定數量後,顯現干涉條紋,呈波動性。
- 1964:蓋爾曼提出夸克 (quark)。
- 1965: 彭齊亞斯 (Arno Penzias) 與威爾遜 (Robert Wilson) 發現宇宙微波背景輻射。
- 1968:美國史丹佛線性加速器中心(Stanford Linear Accelerator Center, SLAC)證實夸克。
- 1974:格拉肖(Sheldon Glashow)、薩拉姆(Abdus Salam)與溫伯格(Steven Weinberg)提出電弱統一理論,描述電磁力和弱核力在高能下的統一性質,並成功預測了W、Z玻色子的存在。
- 1983:歐洲核子研究中心(European Organization for Nuclear Research, CERN)的實驗中, 卡洛・魯比亞(Carlo Rubbia)與西蒙・範德梅爾(Simon van der Meer)觀測到W、Z玻色子,證實了電弱統一理論。
- 1995:費米國家加速器實驗室(Fermilab)發現頂夸克(top quark),完成六種夸克的實驗證實。

- 1998:芮斯(Adam Riess)、施密特(Brian Schmidt)與裴穆特(Saul Perlmutter)發現宇宙加速膨脹。
- 2012:CERN 的大型強子對撞機(Large Hadron Collider, LHC)實驗中,發現希格斯玻色子, 證實希格斯場的存在,並為標準模型的最後一塊拼圖。
- 2020:重力波探測器觀測到中子星和黑洞併合的重力波。