

原子與電子理論的建立和發展 (下)

李啟讓^{1,*}、陳文靜²

¹ 國立屏東女子高級中學

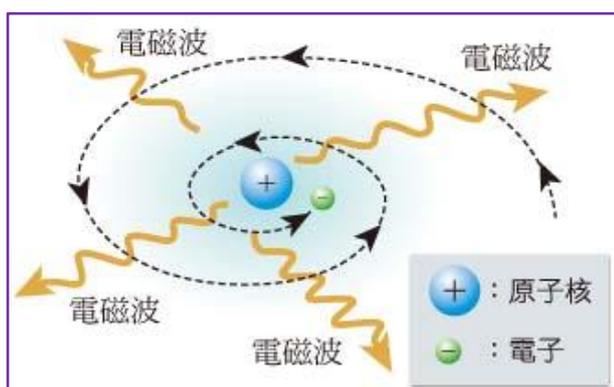
² 高雄市立高雄女子高級中學 (退休)

*li483739@yahoo.com.tw

【續 [《原子與電子理論的建立和發展 \(上\)》](#)】

■ 波耳的氫原子模型

拉塞福原子模型認為電子繞核做圓周運動，如同行星繞著太陽運轉一樣。隨著科學的發展，依據古典電磁學理論，當電子繞原子核做圓周運動時，必然產生向心加速度，電子就會不斷輻射電磁波而釋放能量，使電子做螺旋運動，最後墜落在原子核上 (圖十二)。但事實上，大部分的原子是相當安定的，與自然的事實不符合，因此必須重新修正原子模型。



圖十二：電子在核外運動的示意圖

(圖片來源：龍騰文化·選修化學上)

丹麥物理學家波耳 (Niels Henerik David Bohr, 1885~1962) (圖十三) 認為：按照拉塞福原子模型，原子結構問題和天體問題很

相似，然而詳細的考慮就會發現到，在一個原子和一個行星體系之間是存在一個很根本的區別。原子必須具有一種穩定性，這種穩定性顯示出一種完全超出力學理論之外的特點。



圖十三：丹麥物理學家波耳

(圖片來源：Wikipedia,

http://en.wikipedia.org/wiki/Niels_Bohr)

在 1913 年，波耳為了解釋氫原子放射光譜是具有特定波長的譜線，因而提出氫原子模型，其中兩個基本假設如下：

第一個假設：氫原子的電子只能在原子核外特定距離的軌道做圓周運動，此時電子不輻

射電磁波而呈穩定態。

每一個符合第一個假設之條件不同軌道運動的電子，都給予一個 n 值， $n=1、2、3\dots$ 都相當於一個穩定態。這些軌道由內向外分別以 $n=1、2、3\dots$ 等正整數表示。 $n=1$ 的軌道最接近原子核，其半徑最小，是能量最低的能階； n 值愈大的軌道，離原子核愈遠，半徑愈大，能階的能量愈高。氫原子在各能階中所具有的能量，可以下列公式[式 3]表示：

$$E_n = -2.179 \times 10^{-18}/n^2 \text{ (J)}$$

$$, n = 1、2、3\dots \quad \text{[式 3]}$$

第二個假設：電子從高能階 (n_H) [式 4] 躍遷回到低能階 (n_L) [式 5]，電子將以電磁波的形式釋出能量 (ΔE) [式 6]。

$$E_H = -2.179 \times 10^{-18}/n_H^2 \text{ (J)} \quad \text{[式 4]}$$

$$E_L = -2.179 \times 10^{-18}/n_L^2 \text{ (J)} \quad \text{[式 5]}$$

$$\Delta E = E_H - E_L$$

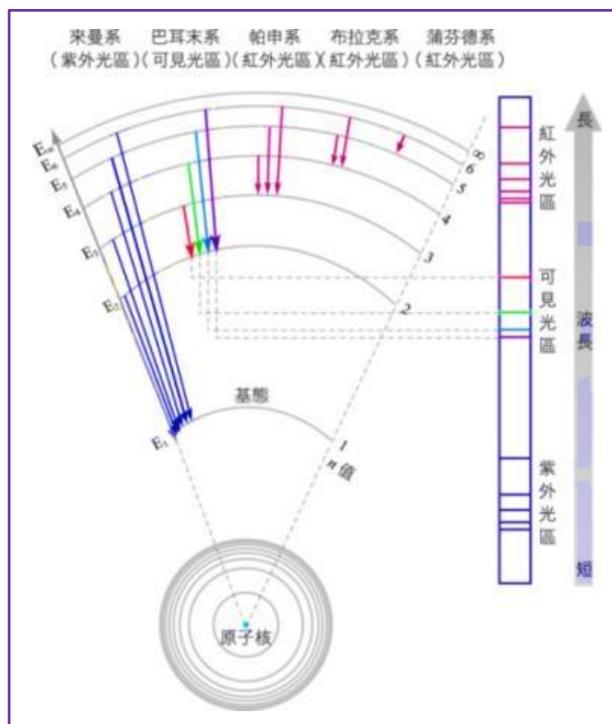
$$= \left(-\frac{2.179 \times 10^{-18}}{n_H^2}\right) - \left(-\frac{2.179 \times 10^{-18}}{n_L^2}\right)$$

$$= 2.179 \times 10^{-18} \left(\frac{1}{n_L^2} - \frac{1}{n_H^2}\right) \text{ (J)} \quad \text{[式 6]}$$

波耳首先引入量子化的能階觀念，明顯違背古典理論，遭致了許多科學家的不滿，但他在解釋氫原子放射光譜 (圖十四) 的規律性意外成功，使他贏得了很高聲譽，大大推動量子理論的發展。

波耳的軌道模型，僅能解釋單電子氫原子放射光譜，卻不能與多電子原子放射光譜吻合；因波耳只考慮電子的粒子性，而未考慮電子有波動性。波耳的軌道模型也無法合

理解釋電子可以穩定作圓周運動，因此必須再修正電子在原子中的運動模型。在 1925 年量子力學的創建，解答了原子的問題。



圖十四：氫原子的能階及電子躍遷時產生的放射光譜示意圖

(圖片來源：龍騰文化·選修化學上)

■ 量子力學的原子模型

奧地利物理學家薛丁格 (Erwin Rudolf Josef Alexander Schrödinger, 1887~1961) (圖十五) 及德國物理學家海森堡 (Werner Heisenberg, 1901~1976) (圖十六) 同時奠立了量子力學 (quantum mechanics) 的基礎後，量子力學成為 20 世紀到現在，用於建構原子模型的主流理論。量子力學可以清楚描述諸如電子、質子等量子尺寸粒子的特性，量子力學理論說明電子並非以軌道運動方式存在於原子核外，科學家發現原子核外電子的明確位置或運動的軌跡無法精確地描

述，只能以機率大小描述電子在核外空間出現的區域。將電子出現機率 90% 的區域畫成幾何形狀，稱為軌域(orbital)，電子的機率分布圖稱為電子雲(electron cloud)或電子密度圖(electron density map)。圖十七為電子雲示意圖，表示電子可能出現的範圍，亦稱為軌域。



圖十五：奧地利物理學家海森堡

(圖片來源：Wikipedia,

http://en.wikipedia.org/wiki/Erwin_Schr%C3%B6dinger)

量子力學以量子數 (quantum number) 及軌域兩種概念，描述原子核外電子的分布情形。描述原子軌域的能量、形狀與空間位向，由主量子數、角子數、磁量子數來表示。描述電子本身的自旋方向，以自旋量子數表示。如表一所示：

表一：量子數與軌域、電子的關係

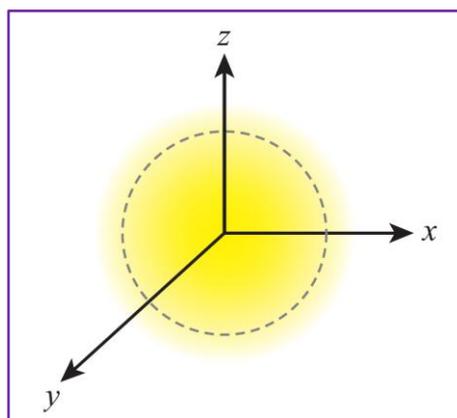
名稱	符號	性質	出現數值
主量子數 (principal quantum number)	n	又稱主殼層 (shell)，表示軌域之能量。	①. $n = 1、2、3、\dots、\infty$ 等正整數，依序代表 K、L、M、N、..... 等殼層 ②. n 值愈大，軌域的範圍愈大，所含的軌域種類及軌域數也愈多，其中的電子能量也愈高。



圖十六：德國物理學家薛丁格

(圖片來源：Wikipedia,

http://en.wikipedia.org/wiki/Werner_Heisenberg)



圖十七：電子雲示意圖，表示電子可能出現的範圍，亦稱為軌域

(圖片來源：泰宇文化·選修化學上)

角量子數 (angular momentum quantum number)	l	又稱副殼層 (subshell)，表示軌域之形狀。	①.主量子數 n 的主殼層會有 n 種形狀不同的軌域，分別對應角量子數 $l = 0, 1, 2 \dots (n-1)$ ，共 n 種。 ②.以 $l = 0, 1, 2, 3, \dots$ 等副殼層依序代表 s, p, d, f, \dots 等軌域。
磁量子數 (magnetic quantum number)	m_l	可表示軌域在空間位向及數目。	①.同一角量子數的副殼層中可有數個位向不同的軌域，對應不同的磁量子數 (m_l)。 ②.角量子數 l 的軌域共有 $2l+1$ 個，分別對應磁量子數 $m_l = +1, \dots, +1, 0, -1, \dots, -1$ 之整數。
自旋量子數 (spin quantum number)	m_s	代表電子順時針與逆時針兩種不同的自旋方向。	$m_s = +1/2$ 或 $-1/2$

(資料來源：龍騰文化·選修化學上)

原子內之所有電子，占有軌域的排列方式，稱為電子組態 (electron configuration)。將原子的所有電子填入軌域，建構原子在基態的電子組態，必須遵守三個原則：

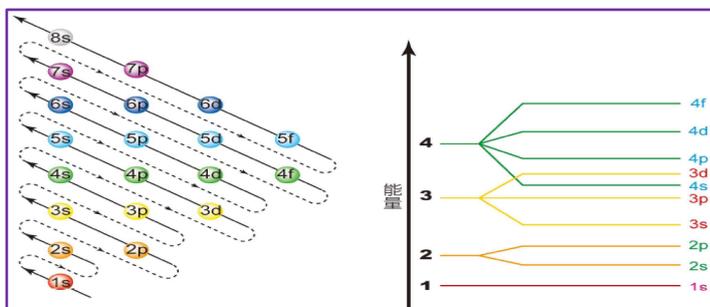
1. 遞建原理 (aufbau principle)：原子內之電子填入軌域時，先填入較低能階軌域，填滿後再填入較高能階軌域。多電子原子軌域能階高低，判斷原則：可由主量

子數與角量子數的和 ($n+l$) 來判斷。($n+l$) 值越大，能階愈高；($n+l$) 值相同，則由 n 值決定， n 越大，能階愈高 (圖十八)。

【例】 $1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s$

2. 在 1945 年，奧地利理論物理學家包立 (Wolfgang Pauli, 1900 - 1958) (圖十九) 提出包立不相容原理 (Pauli exclusion principle)：每一個原子軌域最多只能容納兩個電子，同一軌域內兩個電子的自旋方向相反 (圖二十)。

3. 自旋方向分別進入不同位向的軌域而不成對，待各軌域均有一個電子時，才允許自旋方向相反的電子進入而成對，這樣的電子組態才能得到最低能量狀態的基態。例如 p 軌域有三

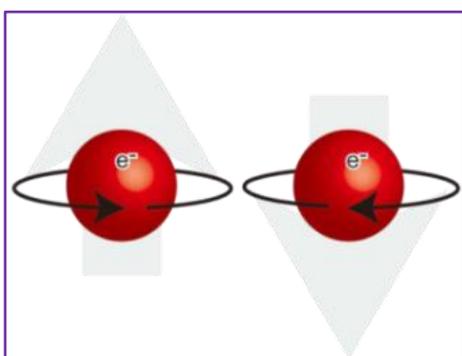


圖十八：多電子原子軌域能階高低順序示意圖

(圖片來源：泰宇文化·選修化學上)

圖十九：奧地利理論物理學家包立

(圖片來源：Wikipedia,

http://en.wikipedia.org/wiki/Wolfgang_Pauli)

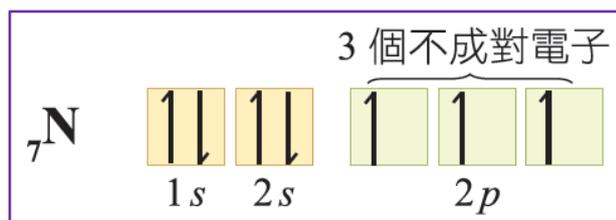
圖二十：同一軌域內兩電子自旋方向相反

(黑色箭頭所示)，產生相反的磁場

(陰影箭頭所示)

(圖片來源：泰宇文化·選修化學上)

個電子的電基態。例如 p 軌域有三個電子的電子組態為 $np_x^1 np_y^1 np_z^1$ ，而不是 $np_x^2 np_y^1$ 。以基態氮原子的電子組態為例 (圖二十二)。



圖二十二：氮原子的電子組態示意圖

(圖片來源：龍騰文化·選修化學上)

圖二十一：德國物理學家洪德

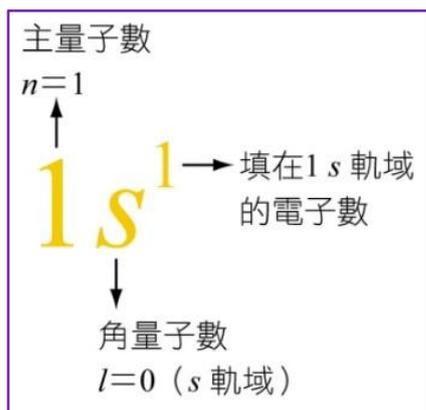
(圖片來源：Wikipedia,

http://en.wikipedia.org/wiki/Friedrich_Hund)

包立在說明原子構造時提出一個問題：在同一個原子中，任兩個電子能否可具有完全相同的四個量子數？

說明：我們知道在描述電子的 (n, l, m_l, m_s) 四個量子數中，若 (n, l, m_l) 有任一量子數不同，表示電子在不同的軌域中。若 (n, l, m_l) 皆相同，則自旋量子數 (m_s) 必定不相同，因 m_s 有 $+1/2$ 和 $-1/2$ 兩個不同數值。故量子力學描述原子的電子的特性，需要用四個量子數 n 、 l 、 m_l 、 m_s 表示。例如：氫原子的電子組態可表示為 $1s^1$ (圖二十三)，氫原子的電子四個量子數 $(n, l, m_l, m_s) = (1, 0, 0, +1/2)$ 或 $(1, 0, 0, -1/2)$ 均可。

量子力學建立以後，使一些傳統的科學概念發生了根本改變，例如軌道概念，在古典力學中，軌道是運動物體所遵循的固定路線；但在量子力學上，認為電子能量的不連續性，且電子的運動具有波動性，每個函數包括三個不同量子數代表原子內不同的電子軌域，用波函數可計算在原子內的不同位置電子的機率分



圖二十三：電子組態的表示法
(圖片來源：泰宇文化·選修化學上)

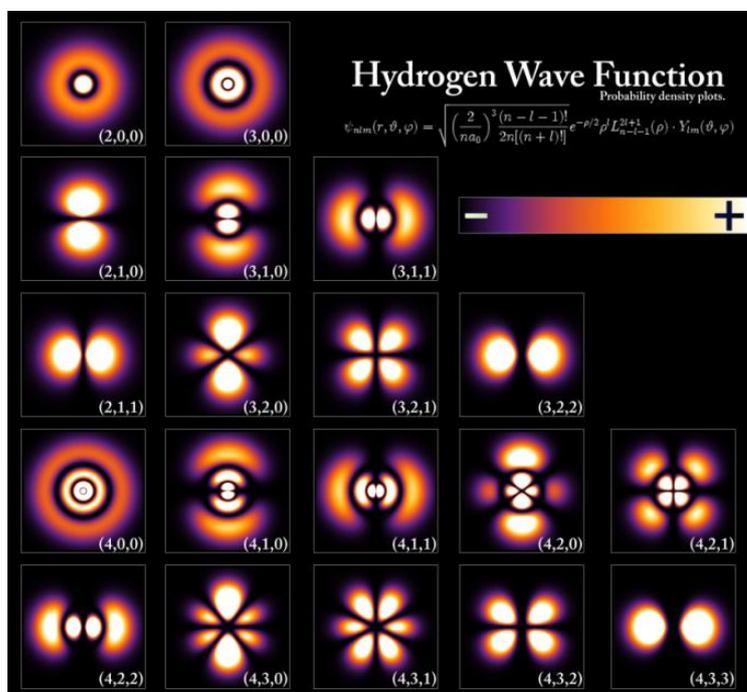
布，進而描繪出原子內不同的電子密度圖，如圖二十四為氫原子的軌域電子密度圖（括號的數字依序代表軌域的主量子數、角量子數和磁量子數）。

■ 結語

本篇內容將高一至高三不同版本教科書中，關於原子與電子理論的建立和發展，以科學史發展的科學本質觀縱向連結，簡述科學家看見某現象或面對某科學理論，心中產生疑問、想法，如何運用其想像力去解釋解除其疑問。例如亞佛加厥的分子論成功了解釋給呂薩克氣體化合體積定律，解除其疑問。然而亞佛加厥所提的分子論，並沒有實驗證明，因此一直沒有被大多數的科學家所認同。直到他死後第三年，才由義大利科學家坎尼乍若(S.Cannizzaro, 1826~1910)確認亞佛加厥的分子論，科學家們方肯定他在科學發展上的突出貢獻。從科學史發展來看，科學理論未必經實驗驗證，只要當代科學家們的認

同即可。當科學家提出其科學理論時，未必當代科學家會認同。若欲獲當代科學家們認同時，他必須尋求共識，有共識的科學家們共同為其認同的科學理論尋求更合理的解釋。

進步是不斷改正過去的錯誤，科學理論的建立與發展，皆是科學家創造與發明的過程，期間可能會有適用範圍、誤差的產生，甚至錯誤之處。後來的科學家會對前面的科學家之科學理論產生疑問或不一樣的想法，



圖二十四：氫原子的軌域電子密度圖
(圖片來源：康熹文化·選修化學上)

並進行更精確的實驗來印證。

原子與電子理論的建立，使原子結構得以確立，提供人們對化學元素的本質更深入的認識，由於電子依規則填入軌域，電子組態呈現週期性。因此對於週期表中各元素化學性質、原子半徑、游離能等的規律性，得到對應關係。

最後以胡適對吳健雄（就讀柏克萊加州大學）的勉勵長信部分內容分享：「……你要多留意此邦文物，多讀文史的書，多讀其他科學，使胸襟闊大，使見解高明。……凡一流的科學家，都是極淵博的人，取精而用弘，由博而反約，故能有大成功。」