

# p6 元素的 原子軌域是如何 被發現的？

文·圖—劉冠任



圖1 學生們專心聆聽週期表的故事

「門得列夫化學週期表」與現今元素週期表有著巧妙的異同點。相同的是，門得列夫在尚未發現原子內部結構前，憑藉著自己對原子量的敏感知覺，排列出與現今元素週期表相類似的規律週期，兩者之間有著共通的傾向，但相異的是，現今元素週期表是依原子序大小排列的，也就是依原子內部質子數目的多寡而定。在大多數的情形下，元素原子量變化的趨勢與原子序大略一致，在科學研究上，這是令人讚嘆的巧合。

我們目前已知：週期表中，元素的許多化學性質都是由環繞原子核的電子數目、電子運動的分布情形(稱為：原子軌域)與電子配置的排列情形(稱為：電子組態)所決定的。這是因為電子很容易改變排列方式，甚至於脫離原子，造成原本總帶電量為零的元素，從電中性轉變為帶電離子，而不同離子間互相反應，就產生化學變化，形成了化合物。當科學家從化合物外觀的物理性質，不斷的研究，而認識了週期表中的元素特性其實都是由它們擁有多少電子來決定的。有關元素中的原子軌域究竟是怎麼一回事，這段漫長的科學探究又是一連串的故事。

1865年，瑞士物理學家巴耳末(Johann Balmer, 1825-1898)研究氫氣在陰極射線管放電的情形。當陰極射線管發出的光線通過三稜鏡，分光後明顯產生4條不連續的「明線光譜」，這種現象與自然光通過三稜鏡，分光後產生連續性的「明帶光譜」顯著不同。巴耳末著手計算「明線光譜」間的波長差異，找出規則性，獲得一條解釋氫原子光譜波長與「能階」之間的關係式，他隨即於1885年發表在科學刊物上，這就是著名的「巴耳末公式」，說明了氫原子光譜具有不同波長的「能階性」。隨後在1894年，德國物理學家普朗克(Max Planck, 1858-1947)運用其博士論文研究的熱力學第2定律來探討「黑體輻射」能量分布的情形，並在1900年推導出輻射能量與頻率關係的公式，準確描述人們所觀測到的「黑體輻射」光譜，主張輻射能量是以最小單位—量子來增減的，並不是像流水一般地連續不斷的放射或吸收。最後，普朗克因「能量量子化的發現，推動了物理學的發展」而獲得1918年諾貝爾物理獎，並被喻為「量子論之父」。

當紐西蘭物理學家拉塞福(Ernest Rutherford, 1871-1937, 1908年諾貝爾化學獎得主)於1911年發表「拉塞福模型」，粉碎英國物理學家湯姆森(Sir Joseph John Thomson, 1856-1940, 1906年諾貝爾物理獎得主)所提出的「梅子布丁模型」的原子結構後，科學家們接著思考的問題是：在密布著正電的原子核周圍，帶負電的電子是如何分布的？分布的範圍有多大？也就是「原子軌域」形狀及大小的問題。起初，拉塞福的看法呼應1904年由日本物理學家長岡半太郎(Hantaro Nagaoka, 1865-1950)所提出的準行星模型：「以氫原子為例，微小的電子就像在行星軌道一樣，繞著如同太陽般的原子核外圍運轉。」當時，這種看法好像很有說服力，不過，拉塞福的學生—丹麥物理學家波耳(Niels Bohr, 1885-1962)與許多理論物理學家都覺得這不符合「異性相吸」的電磁學原理。他們認為，如同行星一樣的電子終究會受到原子核的吸引，逐漸向內旋轉，接著發射連續光譜而與原子核相撞，造成原子的崩潰，由原子所構成的元素也會因此毀滅。

針對「拉塞福模型」不符合電磁學原理的現象，波耳結合上述「巴耳末公式」與普朗克的量子理論，於1913年建構出「波耳氫原子模型」。在模型中，原子核位於圓心，周圍環繞半徑大小不一的同心圓，不同的同心圓各自代表離散分布的能階，稱為「激發態」(Excited state)。最接近原子核的能階最低，稱為「基態」(Ground state)，而電子則以固定角動量的運動方式，運行在原子核外圍或其他的同心圓軌道上，此時，並不會產生吸收或放出輻射的現象，視為「定態不輻射」。當電子從高軌道躍遷(Electronic jump)到低軌道時，則喪失能量，放出輻射，這就是造成「明線光譜」的原因。之外，波耳還計算出最小的軌道半徑大約是 $5.29 \times 10^{-11}$ 公尺，這麼小的距離，稱為「波耳半徑」，代表最小的電子分布範圍。最後，波耳因「對原子結構及其釋放輻射的研究」而獲得1922年諾貝爾物理獎，開啟了後人研究量子力學的序幕，並且，目前負責元素週期表命名工作的國際純粹與應用化學聯合會(IUPAC)於1997年，為了表彰波耳對原子物理的貢獻，將新合成的107號元素命名為「鉞」。

不過，波耳把巨觀的古典力學定律應用於微觀的電子運動上，將電子視為以固定角動量的方式圍繞在原子核外，這種論點還是無法解釋，為什麼處於定態中的電子不會發出電磁輻射？1924年，法國物理學家德布羅意(Louis Victor de Broglie, 1892-1987)推想任何物質在原子層次都具有波動的性質，而這種「物質波」的波長實在太短了，其效應只出現在原子尺度上，並不會影響到物質外觀。例如：水波是由一群同時進行協調運動的水分子所組成的。假設電子是波，其波長在軌道圓周的整數分之一倍的距離下，其波峰及波谷無論怎麼旋轉都是互相疊合的，這種旋轉並不會停止，也就解釋了「定態不輻射」的現象。這種創見後來被其他科學家的實驗證實：電子波動具有繞射、干涉等性質。因此，德布羅意因「發現電子波動性」而獲得1929年諾貝爾物理獎。

其次，波耳模型無法解釋氫原子光譜的強度和精細結構，也無法解釋其他多電子原子(電子數 $\geq 2$ )的光譜，更無法知道其「原子軌域」形狀及大小。1923年後，德國物理學家海森堡(Werner Heisenberg, 1901-1976, 1932年諾貝爾物理獎得主)運用矩陣力學的表述，提出在原子內部，不可能同時獲知粒子位置及動量的「測不準原理」；奧地利物理學家薛丁格(Erwin Schrödinger, 1887-1961, 1933年諾貝爾物理獎得主)基於德布羅意的創見，運用波動力學的表述，提出在原子內部，粒子是循波函數方程式運動的，以及，英國物理學家狄拉克(Paul Dirac, 1902-1984, 同為1933年諾貝爾物理獎得主)統合「海森堡矩陣力學」與「薛丁格波動力學」的見解，提出「狄拉克方程式」，與後來的許多科學家相繼解釋了波耳模型所面臨的問題。

在量子力學裡，人們無法預測電子運動的軌道，因此，1932年美國化學家馬利肯(Robert Mulliken, 1896-1986, 1966年諾貝爾化學獎得主)提出「軌域」(orbital)一詞取代「軌道」(orbit)的概念，而德國物理學家玻恩(Max Born, 1882-1970, 1954年諾貝爾物理獎得主)則以機率統計對「薛丁格波動方程式」進行詮釋，以便人們更瞭解電子在軌域內分布機率的樣貌，增進後人對「原子軌域」形狀及大小的認識。「原子軌域」(波函數)是由3個不同的變數(或稱量子數)所組成，在週期表中，不同元素都各有自己波函數的數學解析。3個變數分別是主量子數、角量子數及磁量子數。其中，主量子數主要描述軌域或能量的大小，在週期表中代表不同的電子殼層；角量子數主要描述軌域的形狀，呈現其原子光譜特徵譜線的外觀，分別有代表球形軌域的「鮮明(sharp)光譜」、代表啞鈴形軌域的「主系(principle)光譜」、代表雙啞鈴形軌域的「擴系(diffuse)光譜」及代表四啞鈴形軌域的「精系(fine)光譜」等；而磁量子數則描述電子空間分布的方位與軌域數目。

總之，為了探索元素週期表中的奧秘，科學家們已從巨觀的古典力學，不知不覺地深入微觀的量子力學領域當中，藉著發明許多嶄新的科學儀器，持續建構有趣的科學知識，相對地，社會大眾從不斷推陳出新的3C產品，例如：量子電腦、量子電視等，已經無法對量子力學的科學內容視而不見了。本館「百變化學—元素週期表150年」特展將於4月26日截展，在展場中，目前仍持續進行相關的教育活動，如圖1、2，歡迎有興趣的社會大眾把握最後不到1個月的機會，蒞館參觀。



圖2 導覽志工講解週期表的排列