Modern Physics 现代物理, 2013, 3, 90-97
doi:10.12677/mp.2013.33017 Published Online July 2013 (http://www.hanspub.org/journal/mp.html)

Discovery of Pauli Exclusion Principle and Its Applications in Modern Physics

Yongyi Huang

MOE Key Laboratory for Nonequilibrum Synthesis and Modulation of Condensed Matter, Department of Optic Information Science and Technology, Xi'an Jiaotong University, Xi'an
Email: yyhuang@mail.xjtu.edu.cn

Received: May 15th, 2013; revised: Jun. 9th, 2013; accepted: Jun. 18th, 2013

Copyright © 2013 Yongyi Huang. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Abstract: We introduce the discovery process of Pauli Exclusion Principle, and present three important applications, i.e., derivation of atomic states of equivalent electrons, the mystery of helium atom energy levels and Fermi-Dirac distribution.

Keywords: Pauli Exclusion Principle; Atomic States; Antisymmetrical Wavefunctions; Energy Levels of Helium Atom; Fermi-Dirac Distribution

泡利不相容原理的发现和在近代物理中的应用

黄永义

西安交通大学光信息科学与技术系非平衡物质结构与量子调控教育部重点实验室，西安
Email: yyhuang@mail.xjtu.edu.cn

收稿日期：2013 年 5 月 15 日；修回日期：2013 年 6 月 9 日；录用日期：2013 年 6 月 18 日

摘　要：叙述泡利不相容原理发现的整个过程，给出了泡利不相容原理在近代物理中的三个重要的应用，确立同科电子的原子态，氦原子能级之谜和费米－狄拉克统计。

关键词：泡利不相容原理；原子态；波函数反对称性；氦原子能级；费米－狄拉克统计

1. 引言

1913 年玻尔(N. Bohr)发表了具有里程碑意义的氢原子理论，该理论融合卢瑟福(E. Rutherford)有核原子模型和爱因斯坦(A. Einstein)光量子理论，预言了原子内部定态的存在，完美解释了氢原子巴耳末(J. Balmer)线系，给出了和实验完全符合的里德伯(J. Rydberg)常数[1-3]。1916 年索末菲(A. Sommerfeld)把氢原子玻尔圆轨道推广到椭圆轨道，进一步又考虑到相对论效应给出了和狄拉克(P. A. M. Dirac)方程算出完全一样的氢原子的能级公式[4]。1922 年玻尔升级了氢原子理论，指出了元素性质的周期性变化是由于原子内电子按一定壳层排列的结果，对元素周期律做出了物理的解释，玻尔根据原子光谱的数据给出了主量子数 n 所在的(主)壳层最多能容纳的电子数为 $2n^2$ [5]。1924 年斯通纳(E. Stoner)采用了元素特征 X 射线量子数的标记方法，对玻尔的壳层填充电子的方式重新排列[6]。在斯通纳工作基础上，1925 年泡利(W. Pauli)发现了泡利不相容原理，在斯通纳三个量子数基础上引入了表述电子固有属性的第四个量子数，而且预言了第四量子数只有两个值[7]。我们知道泡利不相容原理给出电子的第四量子数被乌伦贝克(G. Uhlenbeck)和哥德斯密特(S. Goudsmit)赋予自旋的含义[8]。泡利不相

Copyright © 2013 Hanspub

容原理一发现，就被很快应用到刚建立量子力学中。1926 年海森堡(W. Heisenberg)依据泡利不相容构造出了氦原子两个电子的反对称波函数，解决了氦原子“正氦”“仲氦”光谱之谜[9]。同年狄拉克也构造出了多电子的反对称波函数，而且他更进一步发现了满足泡利不相容原理的全同粒子在不同能级不同温度下的分布[10]，早了几个月费米(E. Fermi)也独立地发现了这个分布函数[11]。

本文第 2 部分叙述泡利不相容原理的发现过程，第 3 部分介绍泡利不相容原理的三个应用，即确定同科电子原子态，氦原子能级之谜和费米－狄拉克统计，第 4 部分对全文做一个小结。

2. 泡利不相容原理的发现

1916 年索末菲推广玻尔圆轨道到椭圆轨道，并且考虑到相对论效应后给出的氢原子能级公式为

$$E=-\frac{hcRZ^2}{n^2}-\frac{hcRZ^4\alpha^2}{n^4}\left(\frac{n}{n_\varphi}-\frac{3}{4}\right)+\cdots$$

式中 n 为主量子数，$n_\varphi=1,2,3,\cdots,n$ 与字母 s，p，d，f，g，…对应，为方位量子数(azimuthal)，表示椭圆轨道的形状，当 $n_\varphi=n$ 时椭圆轨道变为圆轨道，类似于后来的轨道角动量量子数 1。索末菲的能级公式加上他给出的跃迁选择定则 $\Delta n_\varphi=\pm1$ 可以较好的描述氢原子光谱的精细结构。为了表述问题的方便，我们将 n_φ 标记为 k_1。1922 年玻尔根据原子光谱的数据给出了主量子数 n 所在的(主)壳层最多能容纳的电子数为 $2n^2$，而每个方位量子数 k_1 对应 n 个不同的值表示轨道的形状。电子在每个椭圆轨道(支壳层) k_1 如何填充呢，玻尔相当地主观认定将填充 $2n$ 个电子，这样闭壳层总共容纳的电子数就是 $2n\times n=2n^2$，表 1 是玻尔给出的原子轨道能容纳的电子数。

表中数据和 $2n^2$ 不完全符合的原因是原子中外层电子感受到的场与库伦场不完全相同，3 d，4 d，5 d，…4 f，5 f 轨道对电子束缚松弛，能量较大，因此库伦场运动的内层电子能级主要是由主量子数 n 确定。外层电子 4 s 之后才能填 3 d，5 s 之后填 4 d，6 s 和 5 d 之后才是 4 f，实验测得结果也与玻尔直觉给出的填充规则一致。

1924 年斯通纳采用了元素特征 X 射线量子数的标记方法，对玻尔的壳层填充电子的方式重新划分。由于特征 X 射线的光谱和碱金属原子光谱的类似之处，斯通纳的划分方法也可以适用于对碱金属原子光谱的分析。描述特征 X 射线的量子数有三个(n, k_1, k_2)，n 和 k_1 和我们上述的意义相同，k_2 称为内部量子数(inner)，标记特征 X 射线的双线结构(类似于碱金属双线精细结构，三个量子数的现在的符号 n，l，j)，k_2 的值是严格只有两个值，$k_2=k_1-1,k_1$，当 $k_1=1$ 时，$k_2=1$，对应的跃迁选择定则为 $\Delta k_2=0,\pm1$。量子数 k_2 用现在的符号 j 代替。斯通纳的划分方法使得轨道容纳的电子数不再依赖于 n，而只依赖于方位量子数 k_1，其轨道容纳电子数列表 2 所示。

斯通纳的划分方法是给定 k_1，k_2 将有两个值，每个 k_2 可以填充的电子数为 2 k_2，从而 k_1 确定，可填充的电子数为 $2(k_1-1)+2k_1=2(2k_1-1)$。为什么每个 k_2 可填充的电子数为 2 k_2，这个是斯通纳从碱金属原子磁场中的光谱推知的。对确定的 n，k_1 的范围从 1 到 n，故对同一主量子数 n 的主壳层，最多容纳的电子

Table 1. Inert gas configurations by Bohr
表 1. 玻尔提出的占有数

元素	原子序数	n_{k1} 电子数														
		1_1	2_1	2_2	3_1	3_2	3_3	4_1	4_2	4_3	4_4	5_1	5_2	5_3	6_1	6_2
He	2	2														
Ne	10	2	4	4												
Ar	18	2	4	4	4	4										
Kr	36	2	4	4	6	6	6	4	4							
Xe	54	2	4	4	6	6	6	6	6	6	-	4	4			
Rn	86	2	4	4	6	6	6	8	8	8	8	6	6	6	4	4

Copyright © 2013 Hanspub

Table 2. Inert gas configurations by Stoner
表 2. 斯通纳提出的占有数

元素	原子序数	n_{k1} 电子数														
		1_1	2_1	$2_{2(1+2)}$	3_1	$3_{2(1+2)}$	$3_{3(2+3)}$	4_1	$4_{2(1+2)}$	$4_{3(2+3)}$	$4_{4(3+4)}$	5_1	$5_{2(1+2)}$	$5_{3(2+3)}$	6_1	$6_{2(1+2)}$
He	2	2														
Ne	10	2	2	2 + 4												
Ar	18	2	2	2 + 4	2	2 + 4										
Kr	36	2	2	2 + 4	2	2 + 4	4 + 6	2	2 + 4							
Xe	54	2	2	2 + 4	2	2 + 4	4 + 6	2	2 + 4	4 + 6	-	2	2 + 4			
Rn	86	2	2	2 + 4	2	2 + 4	4 + 6	2	2 + 4	4 + 6	6 + 8	2	2 + 4	4 + 6	2	2 + 4

数为 $\sum_{1}^{n} 2(2k_1-1)=2n^2$，和玻尔从原子光谱数据得到的结果相同。从 He 到 Rn 电子填充数目也不完全满足 $2n^2$，理由是同玻尔情况的理由相同，即 3 d，4 d，5 d，…4 f，5 f 轨道对电子束缚松弛，能量较大，内层电子能级主要是由主量子数 n 确定，外层电子 4 s 之后才能填 3 d，5 s 之后填 4 d，6 s 和 5 d 之后才是 4 f。斯通纳还认识到对一个给定的 k_1 值，简并的碱金属原子态在外磁场中分开的状态数和他提出的占有数相同，举例来说当碱金属原子 1 = 2 对应于 d 轨道，原子态为 $^2D_{3/2}$ 和 $^2D_{5/2}$，在外磁场中能级开裂数为 $4+6=10$，恰好等于其占有数 10(d 轨道对应 $k_1=3$，$k_2=2$，3，占有数为 $4+6=10$)。从碱金属双线结构(特征 X 射线双线结构)出发斯通纳将 k_2 的值设定为 k_1-1, k_1，认定这种非单值性来自于原子实的某种特性，原子实非单值性导出了磁反常(反常塞曼效应中与原子能级洛仑兹正常 3 分裂的偏差)。1925 年泡利的一篇重要文章将磁反常归因为电子的一种非单值性，对碱金属而言采用索末菲做法定义个总角动量 $j=k_2-1/2\ (2j+1=2k_2)$，j 表示角动量在外磁场中分量 m_1 的最大值，这样电子的用四个量子数 n，k_1，k_2，m_1 表示，其中前三个量子数的意义如前文所述。泡利提出的一般规则(泡利不相容原理)原子中不可能有两个或两个以上电子具有完全相同的四个量子数(n，k_1，k_2，m_1)，(现在的符号为 n，l，j，m_j)电子具有某组四个量子数，这个量子态就被占据了。泡利用这个一般规则可以解释斯通纳的占有数，也能给出多电子原子原子态的相关信息，如碱土金属最低的原子态是 $^1S_0$，而非 $^3S_1$，两个等效电子 p^2 的原子态数目。对于给定的 k_1，k_2 可取 k_1-1 和 k_1，当 $k_2=k_1-1$ 时，m_1 的最大值为 $j=k_1-3/2$，当 $k_2=k_1$ 时，m_1 的最大值为 $j=k_1-1/2$，所以 m_1 总共的取值为 $2(k_1-3/2)+1+2(k_1-1/2)+1=2(2k_1-1)$；给定 n 的值，k_1 的取值从 1 到 n，于是有 $\sum_{1}^{n} 2(2k_1-1)=2n^2$，得到了玻尔和斯通纳的结果。典型的碱土金属 Mg 的电子组态为[Ne]$3s^2$，电子的四个量子数(3，1，1，±1/2)，$n=3$ 显然的，s 轨道 $k_1=1$，对应的 k_2 也只能等于 1，m_1 的最大值 $k_2-1/2=1/2$，这样 m_1 的取值只能是±1/2。根据 Pauli 的一般规律，前三个量子数相同 Mg 的两个价电子的 m_1 的值只能一个 1/2，另一个为 −1/2，$\sum m_1=1/2-1/2=0$，即基态不可能出现 $^3S_1$，只可能是 $^1S_0$。如果对两个等效的 p^2 电子呢，电子的四个量子数(n，k_1，k_2，m_1)应为 $k_1=2$，$k_2=1$，2，当 $k_2=1$ 时，$j=1/2$，$m_1=\pm1/2$，当 $k_2=2$ 时，$j=3/2$，$m_1=\pm1/2$，±3/2，由 Pauli 一般规则可求的原子态的总角动量量子数，如表 3 所示。由此可以得到两个 p^2 同科电子的原子态只有 5 个，对应的 J 值分别为 2，0 和 2，1，0，远少于非等效电子原子态的数目。

在强磁场(Paschen-Back 效应)情况下泡利还用了另一组量子数描述原子中电子的状态(n，k_1，m_1，m_2)，

Table 3. The total momentum quantum number *J* of the two equivalent electrons p^2
表 3. 两个同科电子 p^2 的总角动量量子数 *J*

j	m_1	$\sum m_1$	J
1/2 1/2	+1/2 −1/2	0	0
3/2 1/2	±3/2 ±1/2; ±1/2 ±1/2	2 1 −1 −2; 1 0 0 −1	2, 1
3/2 3/2	+3/2 −3/2; ±3/2 ±1/2; +1/2 −1/2	0; 2 1 −1 −2; 0	2, 0

Copyright © 2013 Hanspub

前三个量子数如前文所述。第四个量子数表示价电子磁矩在外磁场方向的分量，它决定了电子对磁场中原子附加能量的贡献。m_2 的值只能取两个 $m_1 + 1/2$ 和 $m_1 - 1/2$，表达了所谓的磁反常，和碱金属原子两能级分裂联系起来。这组量子数与现在表示(n，l，m_j，m_s)很类似，事实上强磁场中原子附加的能量 $\Delta E = -\mu \cdot B = (m_l + 2m_s)\mu_B B = (m_j + m_s)\mu_B B$，以 $\mu_B B$ 为单位量子数即为 $m_j + m_s = m_j \pm 1/2$，和泡利的结果一致。由于强磁场情况下电子轨道角动量和自旋角动量不再耦合，m_j或m_l 并不意味着轨道角动量和自旋角动量真正的合成，而泡利给出的 m_2 的取值只有两个 $m_1 + 1/2$ 和 $m_1 - 1/2$，这组量子数揭示了电子不用经典理论描述的非单值性实际上只能有两个值，这也是泡利不相容原理对电子自旋的预测。

3. 泡利不相容原理的三个重要应用

泡利不相容原理是近代物理中一个基本的原理，由此可以导出很多的结果，这儿我们列举该原理在近代物理中三个重要的应用，即确定同科电子原子态，氦原子能级之谜和费米－狄拉克统计。

3.1. 同科电子原子态的确定

原子中电子的状态用四个量子数(n, l, m_l, m_s)描述，其中 n 为主量子数，l 为轨道角动量量子数，m_l 轨道磁量子数，m_s 为自旋磁量子数。这儿我们使用的四个量子数是现代通用的标记方法，而非泡利当时采用的标记。主量子数 n 和轨道角动量量子数 l 的电子称为同科电子，同科电子的原子态需要考虑到泡利不相容原理的限制。泡利不相容原理表述为在原子中不可能有两个或两个以上电子具有完全相同的四个量子数(n, l, m_l, m_s)。我们要考查的同科电子依然是两个 p^2 电子[12]。

由于量子数 n 和 l 是相同的，电子的量子态需要用 (m_l, m_s) 来标记，两个电子的状态用 $(m_{l1}m_{s1}, m_{l2}m_{s2})$ 表示。我们用↑和↓分别表示 $m_s = 1/2$ 和 $m_s = -1/2$.如(1↑, −1↓) 代表 $m_1 = 1$，$m_{s1} = 1/2$ 和 $m_2 = -1$，$m_{s2} = -1/2$，p^2 两个电子 $m_{l1} = 0, \pm 1$，$m_{l2} = 0, \pm 1$，$M_L = m_{l1} + m_{l2}$ 变化范围 2，1，0，−1，−2。同样 $m_{s1} = \pm 1/2$，$m_{s2} = \pm 1/2$，$M_S = m_{s1} + m_{s2}$ 变化范围 1，0，−1。受到 Pauli 不相容原理的限制 p^2 两个电子可能的量子态如表 4 所示。

斯莱特(J. Slater)提出将表 4 所示的量子态画在 M_S-M_L 坐标平面上，每个圈代表不同的 M_S-M_L 值，圈里面的数字表示 M_S-M_L 值的数目，显然我们可以将表 4 转换到如图 1 所示的斯莱特图中。为求出原子态，我们需要将斯莱特图拆分成三个小斯莱特图，如图 2 所示，拆分的原则是使小斯莱特图的每个圈里面只有一个 M_S-M_L 值，总的状态数不变。显然这个三个小斯莱特图各代表的原子态分别为 $^1D_2$，$^3P_{2,1,0}$，$^1S_0$。采用斯莱特图表法可以求出任意同科电子的原子态，但是列出泡利不相容原理允许的同科电子的量子态是非

Table 4. Possible quantum states of the two equivalent electron p^2
表 4. p^2 可能的量子态

$(np)^2$		M_S		
		1	0	−1
	2		(1↑, 1↓)	
	1	(1↑, 0↑)	(1↑, 0↓) (1↓, 0↑)	(1↓, 0↓)
M_L	0	(1↑, −1↑)	(1↑, −1↓) (1↓, −1↑) (0↑, 0↓)	(1↓, −1↓)
	−1	(0↑, −1↑)	(0↑, −1↓) (0↓, −1↑)	(0↓, −1↓)
	−2		(−1↑, −1↓)	

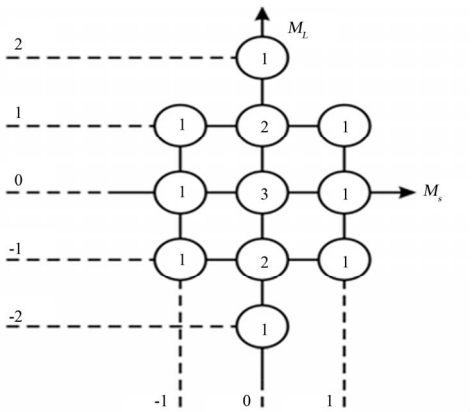

Figure 1. Slater diagram
图 1. 斯莱特图

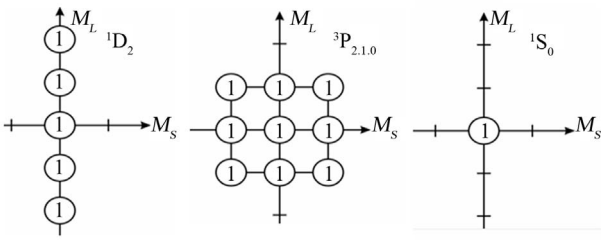

Figure 2. The divided three diagrams from Slater diagram
图 2. 斯莱特图拆分成 3 个图

Copyright © 2013 Hanspub

常麻烦的事。我们求得的 5 个原子态 ${}^1D_2$，${}^3P_{2,1,0}$，${}^1S_0$ 的总角动量 J 的值和泡利最初求的结果完全一致，即 J 值分别为 2，0 和 2，1，0.如果没有泡利不相容原理的限制，如 npn'p 的原子态在 LS 耦合时共有 10 个，即 ${}^1D_2, {}^1P_1, {}^1S_0$ 和 ${}^3D_{321}, {}^3P_{210}, {}^3S_1$，远多于同科电子的原子态。

3.2. 氦原子能级之谜

借助于泡利不相容原理，海森堡提出了多电子原子的波函数具有反对称性，最早揭开了氦原子能级之谜[9]。

氦原子核带两个单位正电荷 2 e，核外有两个电子，以核为坐标原点，以 r_1, s_1 和 r_2, s_2 表示两个电子的坐标和自旋。氦原子的哈密顿算符为

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2 - \frac{2e^2}{r_1} - \frac{2e^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}} \tag{1}$$

上式采用了电磁学中的高斯单位制，$r_{12} = |r_1 - r_2|$ 表示两电子间的距离。不考虑自旋和轨道的相互作用，哈密顿中不含自旋变量，因此氦原子定态波函数可写成空间波函数和自旋波函数的乘积，即

$$\Phi(r_1, r_2, s_{1z}, s_{2z}) = \psi(r_1, r_2)\chi(s_{1z}, s_{2z}) \tag{2}$$

空间波函数满足的方程是定态薛定谔方程

$$H\psi(r_1, r_2) = E\psi(r_1, r_2) \tag{3}$$

为了求得氦原子的能级，可以采用微扰法。将哈密顿算符写成 $H = H_0 + H'$，把 H' 电子间相互作用视为微扰

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2 - \frac{2e^2}{r_1} - \frac{2e^2}{r_2} \tag{4}$$

$$H' = \frac{e^2}{r_{12}} \tag{5}$$

以 ε_i 和 ψ_i 表示类氢原子的能级和本征波函数，则有

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 - \frac{2e^2}{r_i}\right) = \varepsilon_i\psi_i \tag{6}$$

态 $\psi_n(r_1)\psi_m(r_2)$ 表示第一个电子处于 n 态第二个电子处于 m 态，$\psi_m(r_1)\psi_n(r_2)$ 表示第一个电子处于 m 态第二个电子处于 n 态，两种情况下 H_0 的本征值均为

$$E_0 = \varepsilon_n + \varepsilon_m$$

设两个电子的状态不同，即 $m \neq n$，我们要想求出氦原子的能级，必须构造没有相互作用时两电子的零级波函数。泡利不相容原理给出了构造零级波函数的基本限制，原子中每一个量子态最多只能填充一个电子，当然也可以不填充电子。由泡利不相容原理限制的零级波函数必然是反对称的，例如 $\Phi(1,2) = \phi_i(1)\phi_j(2)$ 第一个电子空间波函数处于 i 态，第二个电子空间波函数处于 j 态，满足泡利不相容原理的两个电子的反对称波函数为

$$\begin{aligned}\Phi_A(1,2) &= \Phi(1,2) - \Phi(2,1) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\phi_i(1)\phi_j(2) - \phi_i(2)\phi_j(1)\right]\end{aligned} \tag{7}$$

容易验证 $\Phi_A(1,2) = -\Phi_A(2,1)$，两个电子都处于 i 态，$\Phi_A(1,2) = 0$，即不可能有两个或两个以上的电子处于同一个量子态。在不考虑自旋轨道相互作用的情况下，电子的空间波函数和自旋波函数是分离的，即(2)式。满足泡利不相容原理的零级波函数满足(7)式就会出现两种情况，

1) 空间波函数是对称的，自旋波函数是反对称的，即

$$\psi_S^0 = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_n(r_1)\psi_m(r_2) + \psi_m(r_1)\psi_n(r_2)\right] \tag{8}$$

$$\chi_A^0 = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\chi_\uparrow(1)\chi_\downarrow(2) - \chi_\uparrow(2)\chi_\downarrow(1)\right] \tag{9}$$

不难证明 $S_Z\chi_A^0 = (S_{1Z} + S_{2Z})\chi_A^0 = 0$，两电子自旋总是反向的，总自旋角动量为 0。

2) 空间波函数是反对称的，自旋波函数是对称的，即

$$\psi_A^0 = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_n(r_1)\psi_m(r_2) - \psi_m(r_1)\psi_n(r_2)\right] \tag{10}$$

$$\chi_S^0 = \begin{cases}\chi_\uparrow(1)\chi_\uparrow(2) \\ \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\chi_\uparrow(1)\chi_\downarrow(2) + \chi_\uparrow(2)\chi_\downarrow(1)\right] \\ \chi_\downarrow(1)\chi_\downarrow(2)\end{cases} \tag{11}$$

$$\begin{aligned}S_Z\chi_S^0 &= S_Z\begin{cases}\chi_\uparrow(1)\chi_\uparrow(2) \\ \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\chi_\uparrow(1)\chi_\downarrow(2) + \chi_\uparrow(2)\chi_\downarrow(1)\right] \\ \chi_\downarrow(1)\chi_\downarrow(2)\end{cases} \\ &= \begin{cases}\hbar\chi_\uparrow(1)\chi_\uparrow(2) \\ 0 \\ -\hbar\chi_\downarrow(1)\chi_\downarrow(2)\end{cases}\end{aligned}$$

Copyright © 2013 Hanspub

两电子总自旋为$\hbar$，z 方向投影分别为$\hbar,0,-\hbar$。

有了满足泡利不相容原理的零级波函数，得到一级近似下能量修正，

1) 自旋波函数反对称时，总自旋为 0 的“仲氦”式中

$$\begin{aligned}E_A^1 &= \frac{1}{2}\int\left[\psi_n^*(r_1)\psi_m^*(r_2)+\psi_m^*(r_1)\psi_n^*(r_2)\right]\frac{e^2}{r_{12}} \\ &\quad\cdot\left[\psi_n(r_1)\psi_m(r_2)+\psi_m(r_1)\psi_n(r_2)\right]\mathrm{d}\tau_1\mathrm{d}\tau_2 \\ &= K+J\end{aligned} \tag{12}$$

$$\begin{aligned}K &= \int\left|\psi_n(r_1)\right|^2\frac{e^2}{r_{12}}\left|\psi_m(r_2)\right|^2\mathrm{d}\tau_1\mathrm{d}\tau_2 \\ &= \int\left|\psi_m(r_1)\right|^2\frac{e^2}{r_{12}}\left|\psi_n(r_2)\right|^2\mathrm{d}\tau_1\mathrm{d}\tau_2\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}J &= \int\psi_n^*(r_1)\psi_m(r_1)\frac{e^2}{r_{12}}\psi_m^*(r_2)\psi_n(r_2)\mathrm{d}\tau_1\mathrm{d}\tau_2 \\ &= \int\psi_m^*(r_1)\psi_n(r_1)\frac{e^2}{r_{12}}\psi_n^*(r_2)\psi_m(r_2)\mathrm{d}\tau_1\mathrm{d}\tau_2\end{aligned}$$

K 和 J 分别称为两个电子相互作用库伦能和交换能。

2) 自旋波函数对称时，总自旋为$\hbar$的“正氦”

$$\begin{aligned}E_S^1 &= \frac{1}{2}\int\left[\psi_n^*(r_1)\psi_m^*(r_2)-\psi_m^*(r_1)\psi_n^*(r_2)\right]\frac{e^2}{r_{12}} \\ &\quad\cdot\left[\psi_n(r_1)\psi_m(r_2)-\psi_m(r_1)\psi_n(r_2)\right]\mathrm{d}\tau_1\mathrm{d}\tau_2 \\ &= K-J\end{aligned} \tag{13}$$

由(12)和(13)式，我们得到氦原子的能量分别为

$$\left.\begin{aligned}E_A^1 &= \varepsilon_n+\varepsilon_m+K+J \\ E_S^1 &= \varepsilon_n+\varepsilon_m+K-J\end{aligned}\right\}\ (n\neq m) \tag{14}$$

从上式可以看出氦原子实际上有两套能级，一套是自旋为 0 的“仲氦”能级，另一套是自旋为$\hbar$的“正氦”，而不是自然界存在“正氦”和“仲氦”两种氦原子。同一电子组态形成的“仲氦”能级要比“正氦”能高，符合洪特定则。当然要得到氦原子更精细的能级结构还需要进一步考虑自旋轨道相互作用，才可能和实验符合的更好。

氦原子基态时的能量如何确定呢？基态的电子组态为 1 s^2，对应于$n=m=1$，四个量子数只能取$(1,0,0,+1/2)$和$(1,0,0,-1/2)$，电子自旋波函数必须是反对称的，相应的零级空间波函数是对称的(8)式。事实上若取电子自旋波函数为对称的，相应的零级空间波函数取反对称的(10)式，很显然$n=m=1$，$\psi_A^0=0$。取基态零级空间波函数为

$$\psi_S^0=\psi_1(r_1)\psi_1(r_2)=\frac{8}{\pi a_0^3}\mathrm{e}^{-2(r_1+r_2)/a_0} \tag{15}$$

a_0 为玻尔半径，能级的一级修正

$$\begin{aligned}E^1 &= \int\psi_S^{0*}\frac{e^2}{r_{12}}\psi_S^0\mathrm{d}\tau_1\mathrm{d}\tau_2 \\ &= \left(\frac{8e}{\pi a_0^3}\right)^2\int\frac{\exp\left[-4(r_1+r_2)/a_0\right]}{|r_1-r_2|}\mathrm{d}\tau_1\mathrm{d}\tau_2\end{aligned} \tag{16}$$

式(16)积分见[13]，得到氦原子基态能量为$-74.83\ \mathrm{eV}$，比实验值$-78.98\ \mathrm{eV}$越大，误差较大的原因是微扰项$H'=\dfrac{e^2}{r_{12}}$与其他势能项相比并不算太小。

3.3. 费米－狄拉克统计

1926 年费米(E. Fermi)发现了遵循泡利不相容原理的单原子理想气体所遵循的被称为费米－狄拉克分布的函数，但费米没有给出具体的导出过程。费米依据费米－狄拉克分布函数研究低温下单原子理想气体量子化(简并)问题，费米给出了理想气体的平均动能，压强，熵和比热的表示式(与温度成正比)，解决了金属中自由电子对比热贡献的难题[11]。

同年狄拉克一篇研究量子力学理论的文章中构造出满足泡利不相容理论的多粒子体系的反对称波函数，狄拉克还意识到满足玻色－爱因斯坦统计的波函数是多粒子波函数是对称的。狄拉克还独立地导出了满足泡利不相容原理的全同粒子在不同能级不同温度下的费米－狄拉克分布函数[10]，依据费米－狄拉克分布函数还研究了费米气体的能量，压强并且指出了费米气体比热正比于温度一次方，还发展了微扰论给出了爱因斯坦受激辐射理论中 B 系数的表达式。这儿我们跟随狄拉克从泡利不相容原理出发导出费米－狄拉克分布函数。

设 A_s 为 s 能级量子态的数目，E_s 为 s 能级中粒子的能量，那么 N_s 个粒子如何占据 A_s 个量子态呢？依据泡利不相容原理，每个粒子只能占据一个量子态，很显然 N_s 个粒子占据 A_s 个量子态可能选法共有组合数 $C_{A_s}^{N_s}$ 种，再对一切可能的 s 能级连乘得到所有的选法，即

$$W=\prod_s\frac{A_s!}{N_s!(A_s-N_s)!} \tag{17}$$

Copyright © 2013 Hanspub

借助于斯特令公式 $N!\simeq N^N$，得到玻尔兹曼熵的表达式

$$S=k\ln W=k\sum_s\left\{A_s\left(\ln A_s-1\right)-N_s\left(\ln N_s-1\right)-\left(A_s-N_s\right)\left[\ln\left(A_s-N_s\right)-1\right]\right\} \tag{18}$$

上式中的 k 为玻尔兹曼常数。最概然分布是包含可能性最多的平衡态，对(18)式玻尔兹曼熵求极值得

$$0=\delta S=k\sum_s\ln\left(A_s/N_s-1\right)\cdot\delta N_s \tag{19}$$

束缚条件为总粒子数 $N=\sum_s N_s$ 和总能量 $E=\sum_s E_s N_s$ 不变，即

$$0=\delta N=\sum_s\delta N_s \qquad 0=\delta E=\sum_s E_s\delta N_s \tag{20}$$

由此得到

$$0=\alpha\delta N+\beta\delta E=\sum_s\left(\alpha+\beta E_s\right)\delta N_s \tag{21}$$

式中 α,β 待定系数，比较(19)式和(21)式得到

$$\ln\left(A_s/N_s-1\right)=\alpha+\beta E_s$$

上式整理得到费米－狄拉克分布函数

$$N_s=\frac{A_s}{\mathrm{e}^{\alpha+\beta E_s}+1} \tag{22}$$

让总能量 E 变化，在考虑到(19)式和关系式 $\delta E/\delta S=T$，容易确定 $\beta=1/kT$。α 和气体的化学势和温度有关，具体结果为 $\alpha=-\mu/kT$ [14]。从狄拉克导出的费米－狄拉克分布函数过程来看，泡利不相容原理起到了决定性的作用，即费米－狄拉克分布是满足泡利不相容原理的粒子的数目随能级和温度的分布函数。

4. 小结

我们叙述了泡利不相容原理发现过程和该原理三个重要的应用，即确定同科电子原子态，氦原子能级之谜和费米－狄拉克统计。通过这段历史读者能够清楚的了解泡利不相容发现时的物理学的状况，从泡利不相容原理的三个重要的应用来看，读者也更深刻的理解该原理的基础地位。我们十分钦佩泡利的天才，是他首先发现了这个重要的原理，但我们不应产生误解，想当然地以为天才拍拍脑袋凭空想象就能做出重要的发现。其实不然，伟大的天才做出伟大的发现，也不是轻而易举的，而是一个十分艰苦的过程。他们的工作过程遵循一般的科研活动规律，即具有扎实的基础知识，追踪最新的研究进展，具有对诸多实验现象分析归纳总结的能力，积极参与热烈的学术讨论。泡利师从索末菲，从老师那儿经过扎实的学习，掌握了全面的基础知识包括原子物理的知识，甚至还有相对论的知识。玻尔直觉地对元素周期律进行了物理解释，提出了原子轨道中电子的排布情况，从玻尔的工作到泡利不相容原理的发现一个很重要的进展就是斯通纳依据三个量子数对玻尔的原子轨道电子排布进行重新解释，泡利追踪到这个工作，并且更进一步做出了一个重要的发现。科学巨匠都具有超强的能力，即对诸多实验事实进行分析，进而归纳和总结其中的规律。索末菲是当时原子物理的集大成者，泡利知道当时所有原子物理的事实，其中很关注的问题是同科电子原子态，帕邢巴克效应，泡利用泡利不相容原理很轻松的解决了同科电子的原子态和帕邢巴克效应的难题，还预言了电子自旋的存在。积极参与前沿的科学讨论也是做出重大成就不可少的因素，同行之间的学术讨论和交流会除了相互通报自己的工作外，还会大大的刺激灵感的产生，使得科学发现的进程大大的加速了。泡利就是一个研讨会的活跃分子，1922 年德国哥廷根玻尔节泡利和玻尔相识，从此结下终生友谊，情同父子。泡利还有一些顶尖的物理学家的朋友如海森堡、狄拉克、贝特(H. Bethe)、玻恩(M. Born)、韦斯科夫(V. Weisskopf)等等，谈笑有鸿儒往来无白丁。从以上的介绍来看，天才的泡利很早就发现泡利不相容我们便不会感到那么意外了。

参考文献 (References)

[1] N. Bohr. I. On the constitution of atoms and molecules. Philosophical Magazine, 1913, 26(151): 1-25.

[2] N. Bohr. XXXVII. On the constitution of atoms and molecules. Philosophical Magazine, 1913, 26(153): 476-502.

[3] N. Bohr. LXXIII. On the constitution of atoms and molecules. Philosophical Magazine, 1913, 26(155): 857-875.

[4] A. Sommerfeld. Zur quantentheorie der spektrallinien. Annalen der Physik, 1916, 356(18): 125-167.

[5] N. Bohr. Der bau der atome und die physikalischen und chemischen eigenschaften der elemente. Zeitschrift für Physik, 1922, 9(1): 1-67.

[6] E. Stoner. LXXIII, the distribution of electrons among atomic levels. Philosophical Magazine, 1924, 48(286): 719-736.

[7] W. Pauli. Uben den zusammenhang des abschlusses der elektron engruppen im atom mit der komplexstruktur der spektren. Zeitschrift für Physik, 1925, 31: 765.

[8] G. Uhlenbeck, S. Goudsmit. Ersetzung der hypothese vom unmechanischen zwang durch eine forderung einzelnen electrons.

Copyright © 2013 Hanspub

Naturwissenschaften, 1925, 13: 953-954.
[9] W. Heisenberg. Mehrkoperproblem und resonanz in der quantenmechanik. Zeitschrift für Physik, 1926, 38(6-7): 411-426.
[10] P. A. M. Dirac. On the theory of quantum mechanics. Proceedings of the Royal Society, Series A, 1926, 112: 661-677.
[11] E. Fermi. Sulla quantizzazione del gas perfetto monoatomico. Rend Lincei, 1926, 3: 145-149.
[12] 杨福家. 原子物理学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2008.
[13] 周世勋, 陈灏. 量子力学教程[M]. 北京: 高等教育出版社, 2009.
[14] 苏汝铿. 统计物理学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2004.

Copyright © 2013 Hanspub