

# 原子中电子的四个量子数

黄永义

(西安交通大学 物理学院 陕西 西安 710049)

摘要: 较详细地阐述了原子中电子的 4 个量子数的来源, 简要介绍了原子的电子壳层结构和泡利不相容原理。

关键词: 玻尔-索末菲理论; 4 个量子数; 原子壳层结构; 泡利不相容原理

中图分类号: O 4-1 文献标识码: A 文章编号: 1000-0712(2021) 05-0008-05

【DOI】10.16854/j.cnki.1000-0712.200272

原子中电子的 4 个量子数是大家熟知的, 它们的引入过程也是很熟悉的. 通过求解氢原子的定态薛定谔方程得到电子的 3 个量子数, 分别是主量子数  $n$ , 轨道角动量子数  $l$ , 轨道磁量子数  $m_l$ , 它们的取值为  $n = 1, 2, \dots; l = 0, 1, 2, \dots, n-1; m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$ , 再加上乌伦贝克和哥德斯密特引入的自旋磁量子数  $m_s = \pm 1/2$ , 共 4 个量子数  $(n, l, m_l, m_s)$ . 如果考虑到自旋轨道相互作用, 需要使用新的 4 个量子数  $(n, l, j, m_j)$ , 其中  $j$  为总角动量子数,  $m_j$  为总磁量子数. 实际上原子中电子的 4 个量子数在 1922 年已经提出了, 比 1926 年的波动力学早了好几年, 本文就来谈谈 4 个量子数是怎样提出的, 简要介绍它们的应用: 原子的电子壳层结构和泡利不相容原理.

## 1 4 个量子数

1913 年玻尔在定态假设和跃迁假设的基础上利用对应原理提出了氢原子理论, 给出了氢原子的能级公式

$$E_n = -\frac{hcRZ^2}{n^2} \quad (1)$$

式中  $Z$  为类氢离子的核电荷数,  $n$  是取自然数的主量子数, 它决定了原子的主要能量, 是原子中电子的第一个量子数<sup>[1]</sup>. 1916 年索末菲就将玻尔的圆轨道推广到椭圆轨道, 进一步又考虑电子运动的相对论效应给出了氢原子能级的精细结构<sup>[2]</sup>. 如图 1 所示.

电子绕核在一个平面上作椭圆运动是二自由度的运动, 极坐标零点在核的位置, 坐标是  $r$  和  $\varphi$ , 对应的动量为沿矢径  $r$  方向为  $p_r = m\dot{r}$  和垂直于  $r$  方向

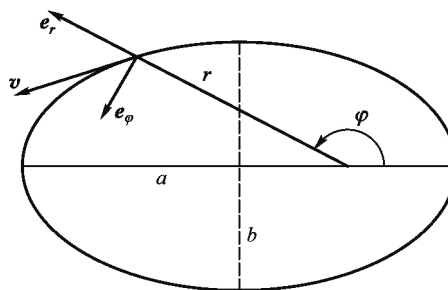


图 1 电子绕核运动的椭圆轨道

的角动量  $p_\varphi = mr^2\dot{\varphi}$ .

对极角动量和极径动量分别使用量子化通则

$\oint p_\varphi d\varphi = k_1 h, \oint p_r dr = n_r h$ , 由有心力作用下的角动量

守恒可得  $p_\varphi = k_1 \hbar, \frac{b}{a} = \frac{k_1}{n_r + k_1} \equiv \frac{k_1}{n}$ , 式中  $\hbar = h/$

$(2\pi)$  为约化普朗克常量,  $a$  为椭圆半长轴,  $b$  为椭圆半短轴,  $n$  即为主量子数,  $n_r = 0, 1, 2, 3, \dots, n-1, k_1 = 1, 2, 3, \dots, n$  被称为方位角量子数, 它决定了椭圆的形状.  $n_r$  最小值可以为零, 表示没有径向运动, 但  $k_1$  最小值只能为 1. 如果为 0, 则电子没有轨道运动, 这种情况不会出现. 进一步考虑到电子运动的相对论效应, 利用量子化通则可得氢原子的能级

$$E = -\frac{hcRZ^2}{n^2} - \frac{hcRZ^4 \alpha^2}{n^4} \left( \frac{n}{k_1} - \frac{3}{4} \right) + \dots \quad (2)$$

式中  $\alpha \approx 1/137$  为精细结构常数, 而氢原子的能级依赖于主量子数  $n$ , 还依赖于方位角量子数  $k_1$ , 因此方位角量子数  $k_1$  是原子中电子的第二个量子数<sup>[3]</sup>. 对比碱金属原子的光谱线系的跑动项  $k_1 = 1, 2, 3, \dots, n$

收稿日期: 2020-06-13; 修回日期: 2014-02-14

基金项目: 西安交通大学“名师、名课、名教材”建设工程项目(校 2018); 西安交通大学第二批“课程思政”示范课项目(校 2019) 资助

作者简介: 黄永义(1978—), 男, 安徽阜阳人, 西安交通大学物理学院副教授, 博士, 主要从事原子物理教学和研究工作.



也可以用英文字母为 s、p、d、f、g... 其中前 4 个字母有确切的含义, 为 sharp(锐线系), principal(主线系), diffuse(漫线系), fundamental(基线系) 的首个字母.

如果原子处于磁场中, 电子的轨道运动不再是平面, 而是三维空间的曲线. 磁场不是很强, 它对电子运动的影响不是很大, 电子的运动仍可以近似地看作是一个平面上的运动, 轨道平面绕着磁场方向缓慢旋进. 此时三维运动实际上是研究在磁场下电子轨迹的取向问题. 如图 2 所示,  $Ze$  表示原子核,  $-e$  表示电子. 电子的位置可以用 3 个球坐标  $(r, \theta, \psi)$  表示, 对应的线动量角动量分别为  $(p_r, p_\theta, p_\psi)$ , 它们满足的量子化条件为  $\oint p_r dr = n_r h$ ,  $\oint p_\theta d\theta = n_\theta h$ ,  $\oint p_\psi d\psi = n_\psi h$ , 量子数  $n_r, n_\theta, n_\psi$  都取整数.

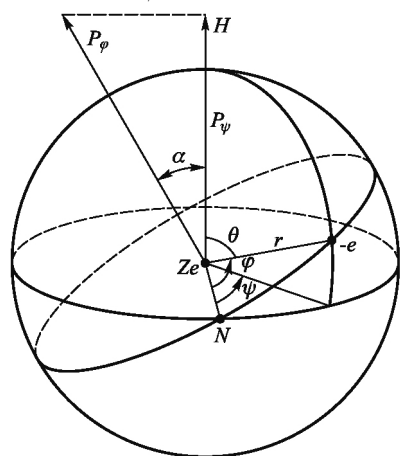


图 2 有磁场时电子做三维运动 摘自<sup>[4]</sup>

显然角动量  $p_\psi$  为上文极角动量的分量

$$p_\psi = p_\phi \cos \alpha \quad (3)$$

由于电子运动的哈密顿量  $H = \frac{1}{2m} \left( p_r^2 + \frac{1}{r^2} p_\theta^2 + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} p_\psi^2 \right) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$  不含  $\psi$ , 由正则方程  $\dot{p}_\psi = -\partial H / \partial \psi = 0$  得  $p_\psi = \text{常量}$ . 考虑到量子化条件  $\oint p_\psi d\psi = n_\psi h$  得

$$p_\psi = n_\psi \hbar^{[4]}. \text{ 将此结果代入 (3) 式:}$$

$$\cos \alpha = n_\psi / k_1 \quad (4)$$

式中  $k_1 = n_\theta + n_\psi$ , 由  $-1 \leq \cos \alpha \leq 1$  得

$$n_\psi = -k_1, -k_1 + 1, \dots, 0, \dots, k_1 - 1, k_1 \quad (5)$$

$n_\psi$  共有  $2k_1 + 1$  个取值.  $n_\psi = 0$  时电子轨道平面包含了磁场方向, 1918 年玻尔认为这种情况电子轨道平面不稳定,  $n_\psi = 0$  被禁止, 因此  $n_\psi$  共有  $2k_1$  个取值<sup>[5]</sup>. 极角动量  $p_\phi$  在磁场方向的分量  $p_\psi = n_\psi \hbar$  取  $2k_1$

分立的值的现象被称为角动量的空间量子化. 而玻尔的主张也十分重要, 后文会看到四个量子数的取值如果不考虑玻尔的意见就得不到正确的结果. 基态银原子束的施特恩-盖拉赫实验结果也能得到巧合的解释, 基态银原子两个量子数  $n = 5, k_1 = 1$ , 则  $n_\psi = \pm 1$ , 银原子束在非均匀磁场中受力  $F_z = \frac{\partial B}{\partial z} \mu_z = \frac{\partial B}{\partial z} n_\psi \mu_B = \pm \frac{\partial B}{\partial z} \mu_B$ ,  $\mu_B = e\hbar / (2m_e)$  为玻尔磁子, 银原子束就经过非均匀磁场后分裂为两束. 由实验参数测量的玻尔磁子和理论预测的一致, 这使得一度怀疑玻尔氢原子理论的施特恩也不得不承认玻尔理论的正确.

1916 年德拜和索末菲使用玻尔-索末菲理论引入磁量子数成功解释了正常塞曼效应, 这个磁量子数恰好就是  $n_\psi$ <sup>[6,7]</sup>. 磁量子数的引入使得人们认识到仅有两个量子数还不能完全描述电子的状态, 碱金属原子的光谱更能说明这一点. 到 1922 年通过高分辨率光谱仪观察到光谱人们已经很清楚知道了元素原子的能级重数, 如碱金属原子是双重态, 碱土金属原子是单态和三重态, 第三列元素原子是双重态和四重态等等. 光谱证据表明并不是所有的光谱线都满足频率的里兹组合定律, 如碱金属原子的漫线系光谱项 d 向光谱项 p 跃迁, 应该有 4 条光谱, 而实验只观察到 3 条谱线. 而这些未出现的谱线给索末菲提供了重要的线索: 应该还存在某种选择定则禁止了那些未出现的光谱线. 为了发现这个选择定则, 索末菲在两个量子数的基础上试探性的引入第 3 个量子数——内部量子数<sup>[8]</sup>. 这样原子的能级就用 3 个量子数来标记, 如  $n = 5, k_1 = 1, k_2 = 3$ , 则有光谱项符号  $5s_3$ . 分析了碱金属原子双层能级和漫线系光谱的 3 条精细结构, 索末菲总结出了内部量子数的选择定则  $\Delta k_2 = 0, \pm 1$ . 朗德很快指出  $k_2 = 0$  到  $k_2 = 0$  的跃迁是禁止的<sup>[9]</sup>. 此时, 选择定则还没有揭示出内部量子数的物理含义.

索末菲和朗德还提出了和当时实验数据吻合的磁性原子实假说 (magnetic-core hypothesis), 认为原子实具有角动量和对应的磁矩<sup>[10-15]</sup>. 类比于经典物理角动量合成的矢量模型, 早在 1919 年朗德提出了原子的角动量合成的矢量模型<sup>[16]</sup>. 将原子多重能级归因于原子实磁矩和外层电子磁矩的相互作用. 原子角动量合成的矢量模型揭示了内部量子数的物理内涵, 事实上, 原子实的角动量为  $R$  (大小为  $s \cdot \hbar$ ), 价电子的角动量为  $K$  (大小为  $k_1 \cdot \hbar$ ), 原子总的角



动量为  $J=R+K$ , 而索末菲的内部量子数  $k_2$  被认为是总角动量的量子数, 总角动量  $J$  的大小为  $k_2 \cdot \hbar$ , 因为内部量子数  $k_2$  代表了原子总角动量的大小, 其物理的重要性也由此确立. 由经典的矢量合成规则, 就可以得到内部量子数的量子的取值范围  $|k_1-s| \leq k_2 \leq k_1+s$ . 价电子角动量和原子实角动量的耦合产生了分立的附加能量 (正比于  $R \cdot K$ ), 此即碱金属原子能级的精细结构. 朗德用原子实、电子的角动量矢量模型研究了反常塞曼效应, 取得了相当不错的结果. 内部量子数  $k_2$  到底取什么值呢? 事实上  $k_2$  可能取整数, 也可能取半整数. 索末菲设定 s 谱项的单态  $k_2=0$ , 三重态单态  $k_2=1$ , 五重态单态  $k_2=2$  等; p 谱项的单态  $k_2=1$ , 三重态单态  $k_2=2$ , 1, 0, 五重态单态  $k_2=3$ , 2, 1 等; d 谱项的单态  $k_2=2$ , 三重态单态  $k_2=3$ , 2, 1, 五重态单态  $k_2=4$ , 3, 2, 1, 0 等<sup>[8]</sup>. 而谱项为偶数重时  $k_2$  必须取半整数, 这些结果和现代是一致的. 由双重态碱金属原子的反常塞曼效应的谱线可以推测出, 给定方位角量子数  $k_1$  的能级, 其内部量子数  $k_2$  有两个值  $k_1$  和  $k_1-1$ <sup>[15]</sup>. 通过双重态的碱金属原子确定内部量子数是比较重要的, 因为由碱金属原子一个价电子和一个原子实的构型确定的内部量子数可能更简单也更基本.

原子放在磁场中会发生塞曼效应, 原子的总角动量  $J$  (大小为  $k_2 \cdot \hbar$ ) 在磁场中也会出现角动量空间量子化. 可以用总磁量子数, 即第四个量子数  $m_1$ , 描述总角动量在磁场方向的分量, 它表示弱磁场存在时原子能级分裂的个数 (原子总磁矩在外磁场中附加磁能的个数). 总磁量子数  $m_1$  取什么值呢? 方位角量子数  $k_1$  对应的轨道角动量  $k_1 \cdot \hbar$  是空间量子化的, 在外磁场方向的投影共有  $2k_1$  个. 由碱金属原子确定的内部量子数  $k_2$  有两个值  $k_1$  和  $k_1-1$ , 对应两个轨道角动量  $k_1 \cdot \hbar$  和  $(k_1-1) \cdot \hbar$ , 因此总角动量  $k_2 \cdot \hbar$  的两个角动量在外磁场方向分别有  $2k_1$  和  $2(k_1-1)$  个投影, 统一表示成  $2k_2$  个投影, 显然这个结果已经考虑到了玻尔的意见. 总磁量子数即第四个量子数  $m_1$  有  $2k_2$  个取值也和碱金属原子能级在

磁场中分裂的个数完全一致.

4 个量子数齐全了, 主量子数  $n$  取自自然数, 表示原子的粗能级, 方位角量子数  $k_1$  取值为  $k_1=1, 2, 3 \cdots n$ , 表示电子轨道角动量的大小, 由碱金属原子确定的内部量子数  $k_2$ , 只能取  $k_1, k_1-1$ , 表示原子的总角动量的大小, 总磁量子数  $m_1$  有  $2k_2$  个取值, 表示总角动量在外磁场方向的空间量子化. 4 个量子数 ( $n, k_1, k_2, m_1$ ) 的现代符号为 ( $n, l, j, m_j$ ), 它们的取值不完全相同. 具体来说, 主量子数  $n$  和现代值一样; 方位角量子数  $k_1$  和现代的轨道角动量量子数  $l$  的关系为  $l=k_1-1$ ; 由碱金属原子确定的内部量子数  $k_2$  和总角动量量子数  $j$  的关系为  $j=k_2-1/2$ , 碱金属原子可以取两个值  $j=k_1-1/2$  或  $k_1-3/2$ ; 总磁量子数  $m_1$  有  $2k_2$  个取值, 将  $k_2=j+1/2$  代入  $2k_2$ , 就得到现代总磁量子数  $m_j$  有  $2j+1$  个取值.

## 2 4 个量子数的应用—原子的电子壳层结构

1922 年玻尔提出了多电子原子的电子壳层结构, 为元素周期律提供了物理解释, 元素的周期律来源于原子核外电子在不同壳层填充的周期性<sup>[17]</sup>. 根据原子光谱的数据, 玻尔给出了主量子数  $n$  所在的 (主) 壳层最多能容纳的电子数为  $2n^2$ , 例如从碱金属原子光谱的实验数据发现锂原子 ( $Z=3$ ), 钠原子 ( $Z=11$ ) 基态电子组态分别为  $2s, 3s$ , 因此锂原子第 3 个电子, 钠原子第 11 个电子分别在  $2s, 3s$  能级上, 由此可以推断  $n=1$  的壳层最多只能容纳 2 个电子, 而  $n=2$  的壳层最多只能容纳  $10-2=8$  个电子, 玻尔还经验的导出了  $n=3$  时的壳层最多能容纳 18 个电子. 玻尔将这些填满的稳定壳层称为闭壳层. 而每个方位角量子数  $k_1$  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. 电子填充壳层方式, 玻尔只考虑了两个量子数 ( $n, k_1$ ), 主观认定支壳层容纳的电子数依赖于主量子数  $n$ .

表 1 玻尔提出的占有数

元素	原子序数	$n_{k_1}$ 电子数														
		1 <sub>1</sub>	2 <sub>1</sub>	2 <sub>2</sub>	3 <sub>1</sub>	3 <sub>2</sub>	3 <sub>3</sub>	4 <sub>1</sub>	4 <sub>2</sub>	4 <sub>3</sub>	4 <sub>4</sub>	5 <sub>1</sub>	5 <sub>2</sub>	5 <sub>3</sub>	6 <sub>1</sub>	6 <sub>2</sub>
He	2	2														
Ne	10	2	4	4												
Ar	18	2	4	4	4	4										

大学物理

续表

元素	原子序数	$n_{k_1}$ 电子数														
		1 <sub>1</sub>	2 <sub>1</sub>	2 <sub>2</sub>	3 <sub>1</sub>	3 <sub>2</sub>	3 <sub>3</sub>	4 <sub>1</sub>	4 <sub>2</sub>	4 <sub>3</sub>	4 <sub>4</sub>	5 <sub>1</sub>	5 <sub>2</sub>	5 <sub>3</sub>	6 <sub>1</sub>	6 <sub>2</sub>
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

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,3d、4d、5d、...4f、5f 轨道对电子束缚松弛,能量较大,外层电子4s之后才能填3d,5s之后填4d,6s和5d之后才是4f,实验测得结果也与玻尔直觉给出的填充规则一致.玻尔从他的原子的电子壳层结构预测了72号元素铈应和锆矿石共存,这为实验发现铈指明了方向;另外玻尔对稀土族元素的解释今天还在使用,这些都是玻尔原子的电子壳层结构成功的地方,也是他的理论被人们接受的原因.

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<sup>[18]</sup>.由于特征X射线发射谱和碱金属原子光谱的类似之处,斯通纳对特征X射线光谱的分析方法也可以适用于碱金属原子.描述特征X射线的量子数有3个( $n, k_1, k_2$ ), $n$ 为主量子数, $k_1$ 为方位角量子数, $k_2$ 为内部量子数,用来标记类似于碱金属的特征X射线的双线结构(3个量子数的现在的符号( $n, l, j$ )).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.

表2 斯通纳提出的占有数

元素	原子序数	$n_{k_1}$ 电子数														
		1 <sub>1</sub>	2 <sub>1</sub>	2 <sub>2</sub> 1+2	3 <sub>1</sub>	3 <sub>2</sub> 1+2	3 <sub>3</sub> 2+3	4 <sub>1</sub>	4 <sub>2</sub> 1+2	4 <sub>3</sub> 2+3	4 <sub>4</sub> 3+4	5 <sub>1</sub>	5 <sub>2</sub> 1+2	5 <sub>3</sub> 2+3	6 <sub>1</sub>	6 <sub>2</sub> 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

斯通纳的划分方法是给定  $k_1, k_2$  将有两个值  $k_1, k_1-1$ , 每个  $k_2$  可以填充的电子数为  $2k_2$ , 从而在  $k_1$  确定时,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  $2k_2$  呢,这是斯通纳从碱金属原子磁场中的光谱能推测出的,即  $2k_2$  能给出简并的碱金属原子态在外磁场中分裂的能级数,如果每个分裂后的能级最多容纳一个电子,  $2k_2$  能给出同样主量子数的惰性气体闭壳层的电子数.举例来说当锂原子  $n=2$  的能级有  $2s$  和  $2p$ ,  $2s$  对应的  $k_1=1, k_2=1$ ,  $2p$  对应的  $k_1=2, k_2=1$  或  $2$ , 磁场中分裂的能级数是  $k_2$  的两倍,则  $2s$  分裂为  $2$  个能级,  $2p$  分裂为  $2+4=6$  个能级,  $n=2$  能级共

分裂为  $2+(2+4)=8$  个能级(用现代术语来说,  $2s$  和  $2p$  的原子态为  $^2S_{1/2}$  和  $^2P_{1/2}, ^2P_{3/2}$ , 在外磁场中能级分裂数为  $2+2+4=8$ ), 总共容纳的电子数量也是  $8$ , 恰好等于氦原子  $L$  壳层的电子数  $8$ . 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. 斯通纳的电子填充支壳层的方式使用了  $3$  个量子数 ( $n, k_1, k_2$ ),  $k_2$  取两个  $k_1, k_1-1$ , 而  $k_1$  固定时支壳层容纳电子的数量借鉴了经验的惰性气体原子闭壳层的电子数量, 支壳层容纳电子的数量仅依赖于  $k_1$ . 斯通纳电子填充壳层



的方式很快得到索末菲的认同,索末菲认为斯通纳的电子填充壳层的方式优于玻尔的方式。

### 3 4个量子数的应用——泡利不相容原理

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 $k_1-1$ 和 $k_1$ ,认定这种非单值性来自于原子实的某种特性(磁性原子实假说),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伦兹正常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总角动量 $j=k_2-1/2$ ,则 $2j+1=2k_2$ (此时的 $j$ 和现代总角动量量子数 $j$ 的符号完全一致), $j$ 表示角动量在外磁场中分量 $m_j$ 的最大值, $m_j$ 共有 $2j+1$ 个取值。这样电子的量子态用四个量子数 $(n, k_1, k_2, m_1)$ 表示。泡利提出了不相容原理:原子中不可能有两个或两个以上电子具有完全相同的4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<sup>[19]</sup>。对于给定的 $k_1, k_2$ 可取 $k_1-1$ 和 $k_1$ ,当 $k_2=k_1-1$ 时, $m_1$ 最大值为 $k_2=k_1-3/2$ ,当 $k_2=k_1$ 时, $m_1$ 最大值为 $k_2=k_1-1/2$ ,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。泡利的电子填充壳层的方式使用了4个量子数 $(n, k_1, k_2, m_1)$ , $k_2$ 取两个 $k_1, k_1-1$ , $m_1$ 共有 $2k_2$ 个取值,最后得到壳层容纳电子的数量也仅依赖于 $k_1$ 。泡利的电子填充壳层的方式和斯通纳的结果一致,但泡利的方法更基本,因为它不依赖于经验数据。

在强磁场(帕邢-巴克效应)情况下泡利还用了另一组量子数描述原子中电子的状态 $(n, k_1, m_1, m_2)$ (类似于现代符号 $(n, l, m_j, m_s)$ )。 $m_2$ 表示价电子磁矩在外磁场方向的分量,它决定了电子在磁场中附加的能量, $m_2$ 的值只能取两个 $m_1+1/2$ 和 $m_1-1/2$ 。磁反常和碱金属原子光谱的双线结构预示着表征电子自身磁矩的第四自由度的出现,区别于电子轨道角动量磁矩的量子数。泡利预测表征电子的第四自由度的量子数应该是半整数,由第四自由度的量子数计算出的碱金属 $s$ 谱项的朗德因子等于2,第四自由度的磁量子数应该是双值的,电子的第四自由度应该是经典物理无法描述的。泡利几乎预测了电子自旋的所有特征,就是没提自旋两个字。后来乌伦贝克和哥德斯密特提出:泡利预测的电

子的第四自由度就是电子自旋角动量<sup>[20]</sup>。

斯通纳没有提出不相容原理而泡利能提出不相容原理,主要的原因是斯通纳仅研究具体问题:原子的电子壳层结构,没有进一步把电子壳层结构和电子的量子态(4个量子数)联系起来,很可能斯通纳没有意识到角动量空间量子化存在的事实,因而斯通纳的工作没有普适性;泡利敏锐地意识到并且使用了四个量子数来描述电子的量子态,特别是斯通纳忽略的角动量空间量子化的总磁量子数,这样不但能得到玻尔和斯通纳的占有数,还解决了其他的问题,如也能给出多电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。泡利不相容原理还预测了电子自旋的存在,而后来费米-狄拉克统计也是基于泡利不相容原理导出来的,泡利不相容原理一下子上升到原理的地位。

### 4 小结

本文较详细地阐述了原子中电子的四个量子数的来源,简要介绍了原子的电子壳层结构和泡利不相容原理。旧量子论是量子力学的必经阶段,玻尔在氢原子理论上提出了对应原理,海森堡由对应原理创立了矩阵力学;德布罗意在光量子理论和玻尔氢原子理论的启发下提出了物质波的概念,薛定谔在物质波的基础上创立了波动力学。在量子力学建立前,由于没有可遵循的范式,物理学家使用旧量子论探索新规律时具有相当的主观猜测性。虽然如此,旧量子论依然能产生经受住时间考验的研究成果,原子中电子的4个量子数构成了原子中电子量子态的完备描述,泡利不相容原理也是量子力学的基本原理,这是十分难得和可贵的。

### 参考文献:

- [1] Bohr N. On the constitution of atoms and molecules, part I[J]. Philosophical Magazine, 1913, 26(151): 1-25.
- [2] Sommerfeld A. Zur quantentheorie der spektrallinien[J]. Annalen der Physik, 1916, 356(17): 1-94.
- [3] 黄永义. 原子物理学教程[M]. 西安: 西安交通大学, 2013: 53-58.
- [4] 褚圣麟. 原子物理学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1979: 60-61.
- [5] Bohr N. On the quantum theory of line spectra, part II. On the hydrogen spectrum [J]. Mathematisk-Fysiske Meddelelser, Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab: Skrifter, 1918, 8, 4.1: 37-100.

(下转 19 页)

大学物理

## Gaussian and Gaussian-like integrals in physics

WANG Meng , TAO Jun-qi , CHENG Jian-jian , ZHENG Hua

( School of Physics & Information Technology , Shaanxi Normal University , Xi'an , Shaanxi 710119 , China)

**Abstract:** In this paper , we show how to calculate the different type Gaussian and Gaussian-like integrals with college-level mathematics. We also discuss the applications of the Gaussian and Gaussian-like integrals in Thermodynamics and Statistical Physics , Quantum Mechanics , Optics and Quantum Optics.

**Key words:** Gaussian distribution; Gaussian integral; Gamma function

( 上接 12 页)

- [6] Debye P. Quantenhypothese und Zeeman-Effekt [J]. Physikalische Zeitschrift , 1916 , 17: 507-512.
- [7] Sommerfeld A. Zur Theorie des Zeeman-Effekts der Wasserstofflinien , mit einem Anhang über den Stark-Effekt [J]. Physikalische Zeitschrift , 1916 , 17: 491-507.
- [8] Sommerfeld A. Allgemeine spektroskopische gesetze , insbesondere ein magnetooptischer Zerlegungssatz [J]. Annalen der Physik , 1920 , 368( 19) : 221-263.
- [9] Landé A. Anomaler Zeemaneffekt und Seriensysteme bei Ne and Hg [J]. Physikalische Zeitschrift , 1921 , 22: 417-422.
- [10] Sommerfeld A. Über die Deutung verwickelter Spektren( Manga , Chrom , usw) nach der Methode der inner Quantenzahlen [J]. Annalen der Physik , 1923 , 70: 32-62.
- [11] Sommerfeld A. Zur Theorie der Multipletts and ihre Zeemaneffekte [J]. Annalen der Physik , 1924 , 73: 209-227.
- [12] Landé A. Über den anomalen Zeemaneffekt [J]. Zeitschrift für Physik , 1921 , 5: 231-241.
- [13] Landé A. Über den anomalen Zeemaneffekt [J]. Zeitschrift für Physik , 1921 , 7: 398-405.
- [14] Landé A. Termstruktur und Zeemaneffekt der Multipletts [J]. Zeitschrift für Physik , 1923 , 15: 189-205.
- [15] Landé A. Termstruktur und Zeemaneffekt der Multipletts [J]. Zeitschrift für Physik , 1923 , 19: 112-123.
- [16] Landé A. Eine Quantenregel für die räumliche Orientierung von Elektron-ringen [J]. Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft , 1919 , 21: 585-588.
- [17] Bohr N. Der bau der atome und die physikalischen und chemischen eigenschaften der elemente [J]. Zeitschrift für Physik , 1922 , 9( 1) : 1-67.
- [18] Stoner E. The distribution of electrons among atomic levels [J]. Philosophical Magazine , 1924 , 48: 719-736.
- [19] Pauli W. Über den Zusammenhang des Abschlusses der Elektronengruppenim Atom mit der Komplexstruktur der Spektren [J]. Zeitschrift für Physik , 1925 , 31: 765-783.
- [20] Uhlenbeck G. and Goudsmit S. Ersetzung der Hypothese vom unmechanischen Zwang durch eine Forderung bezüglich des inneren Verhaltens jedes einzelnen Elektrons [J]. Naturwissenschaften , 1925 , 13: 953-954.

## The four quantum numbers of electrons in an atom

HUANG Yong-yi

( School of Physics , Xi'an Jiaotong University , Xi'an , Shaanxi 710049 , China)

**Abstract:** The paper expounds the origins of the four quantum numbers of electrons in an atom and briefly presents the applications of the four quantum numbers: the electron shells of an atom and the Pauli exclusion principle.

**Key words:** Bohr-Sommerfeld's theory; four quantum numbers; electron shells; Pauli exclusion principle

大学物理