

CHAPTER 7

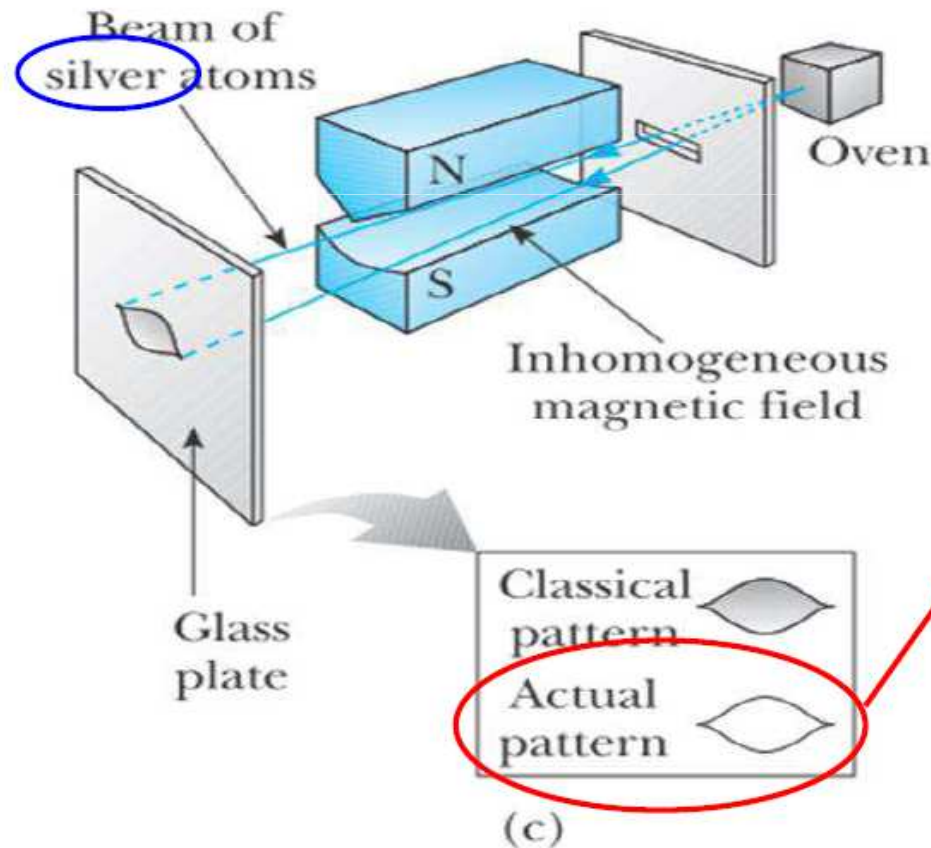
多電子原子

Many-Electron Atoms

7.1 電子自旋 Electron Spin

幾個令人不解的實驗結果：

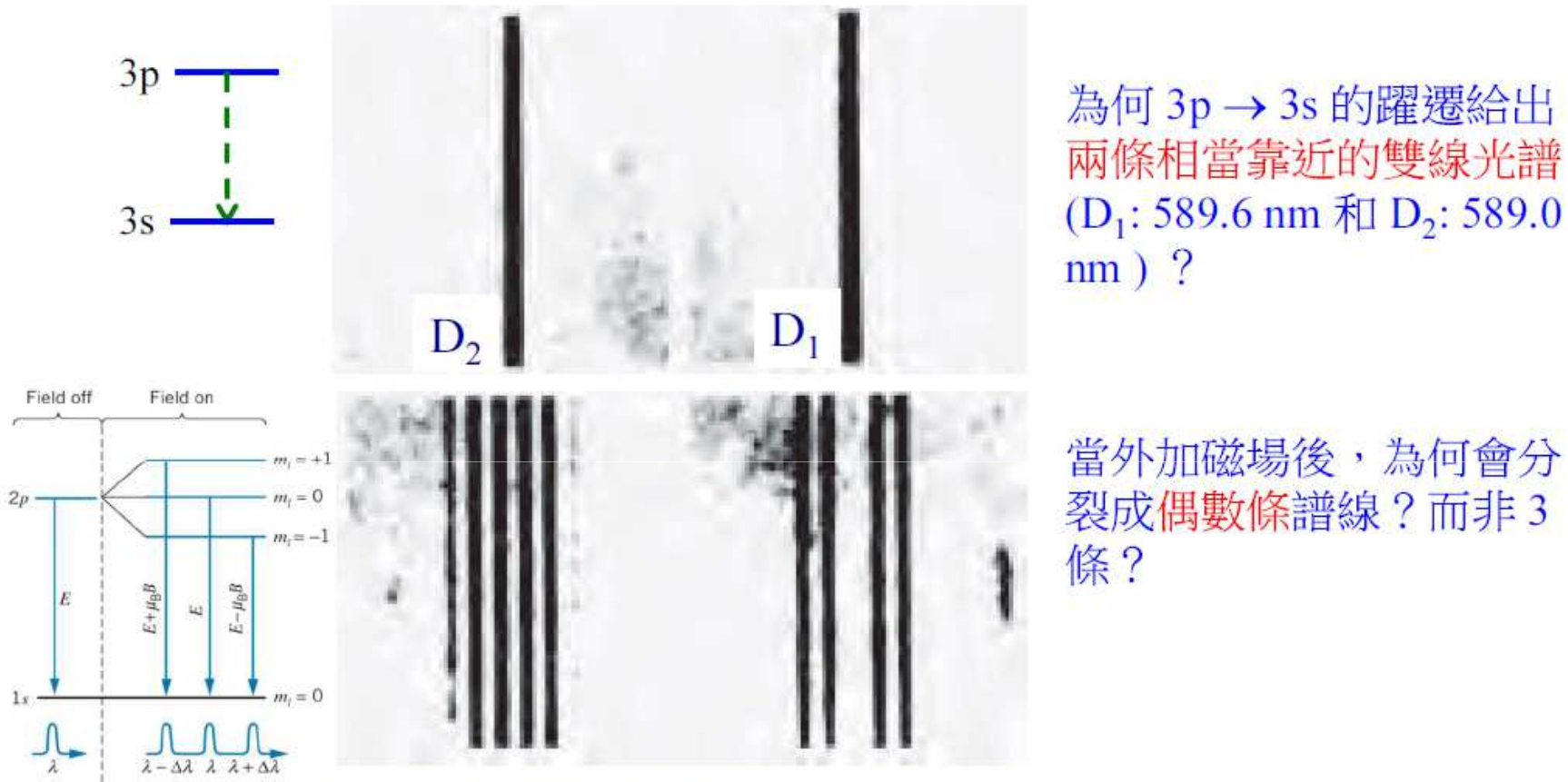
(1) Stern–Gerlach 實驗（1912年）：是對原子在外磁場中空間量子化（space quantization）的首次直接觀察，為原子物理學中最重要的實驗之一。



空間量子化！
但磁矩的 z 分量只有兩種選擇，並非奇數 $(2l + 1)$ ！

$$\mu_z = -\frac{e}{2m} L_z$$

(2) 光譜線的精細結構 (fine structure) 以及異常 Zeeman 效應 (anomalous Zeeman effect)



為何 $3p \rightarrow 3s$ 的躍遷給出
兩條相當靠近的雙線光譜
(D_1 : 589.6 nm 和 D_2 : 589.0
nm) ?

當外加磁場後，為何會分
裂成偶數條譜線？而非 3
條？

FIGURE 7.22 The **anomalous** Zeeman effect in **sodium**.

(Top) The so-called **sodium D-lines**, a close-lying doublet of wavelengths 589.0 and 589.6 nm **in the absence of a magnetic field**.

(Bottom) Splitting of the lines into **six** and **four** components **in a magnetic field**.

This image was photographed by Peter Zeeman in 1897.

為解釋上述實驗結果，Samuel Goudsmit 及 George Uhlenbeck 於 1925年提出電子自旋 (spin)的觀念

此可由P. A. M. Dirac 的相對論量子理論 (1929年) 得出

$$\text{自旋角動量 } S = \sqrt{s(s+1)}\hbar = \frac{\sqrt{3}}{2}\hbar \quad s = 1/2$$

$$\text{自旋角動量的 } z \text{ 分量 } S_z = m_s \hbar = \pm \frac{1}{2}\hbar$$

$$\Rightarrow 2s + 1 = 2 \quad \text{兩種 } z \text{ 分量！}$$

因而解釋了Stern-Gerlach的實驗結果！

$$\text{自旋磁矩 } \mu_s = -2 \frac{e}{2m} S$$

$$\text{自旋磁矩的 } z \text{ 分量 } \mu_{sz} = \pm \frac{e\hbar}{2m} = \pm \mu_B$$

μ_B : Bohr magneton

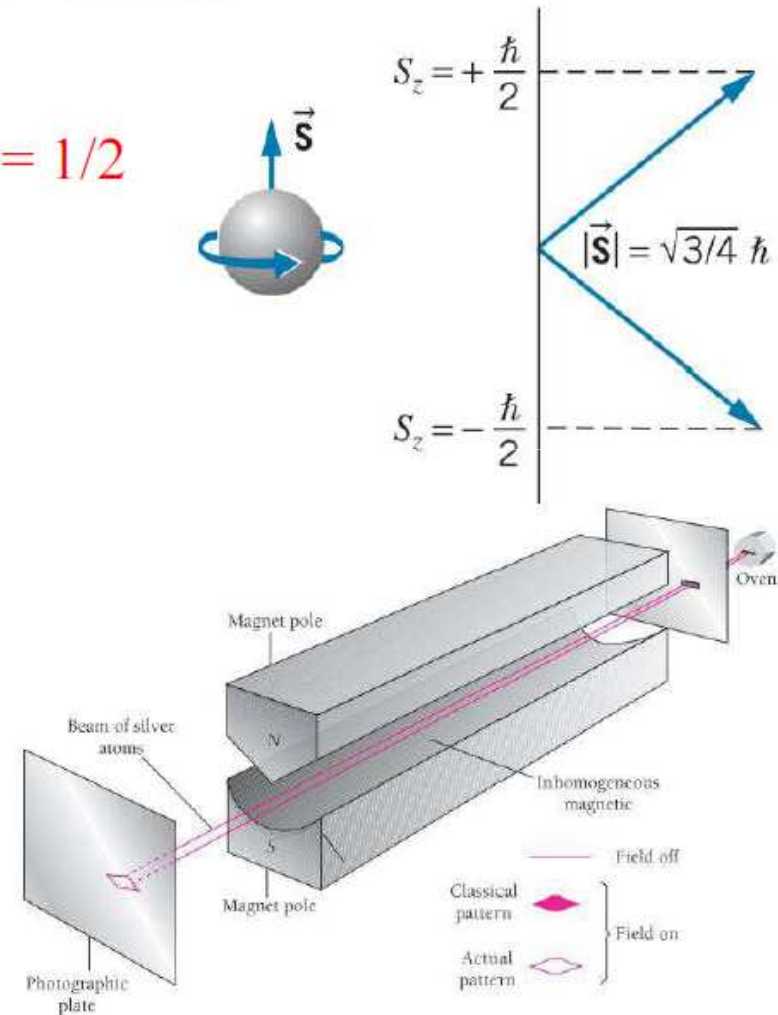


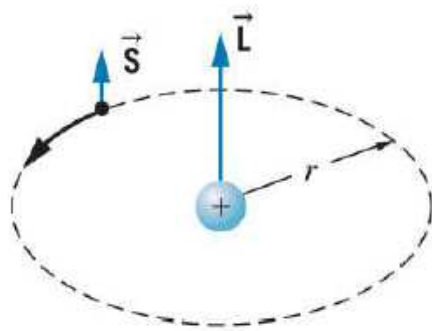
Figure 7.3 The Stern-Gerlach experiment.

將電子自旋引進原子理論意味著需要四個量子數 n, l, m_l, m_s 來描述原子電子的每個可能狀態，這些狀態都列於表 7.1 中。

名稱	符號	可能數值	可被決定的量
主量子數	n	1, 2, 3,...	電子能量
軌道量子數	l	0, 1, 2,..., $n-1$	軌道角動量大小
磁量子數	m_l	$-l, ..., 0, ..., +l$	軌道角動量方向
自旋磁量子數	m_s	$-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$	電子自旋方向

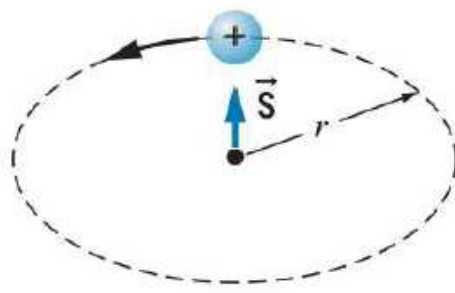
表7.1 一個原子電子的量子數

7.7 自旋－軌道耦合 Spin-Orbit Coupling



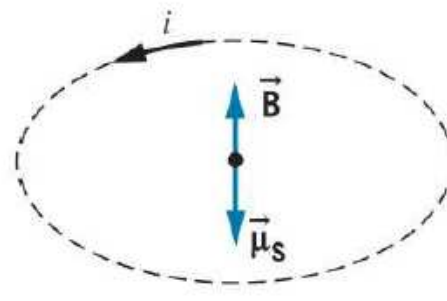
(a)

對原子核的參考座標系而言，一個電子繞其原子核旋轉



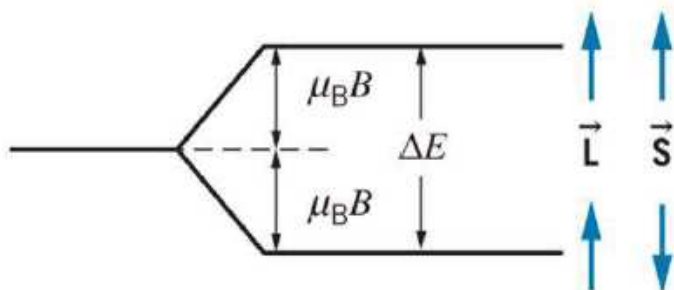
(b)

從電子的參考座標系來看，則是原子核環繞電子旋轉



(c)

帶正電的原子核的軌道運動相當於一個帶有電流 i 的圓形線圈，其產生的磁場與電子自旋磁矩的交互作用導致了自旋－軌道耦合現象

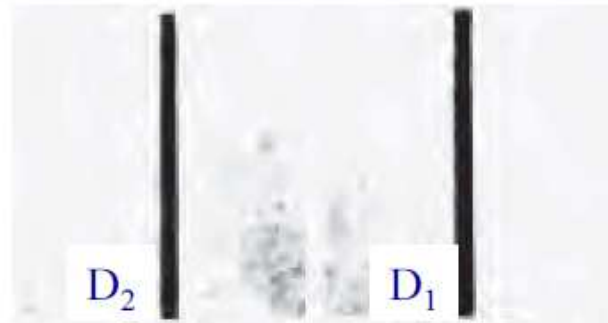
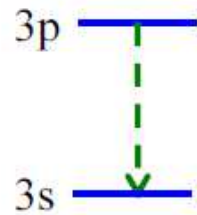


$$U_m = -\boldsymbol{\mu}_s \cdot \mathbf{B} = \mp \mu_B B$$

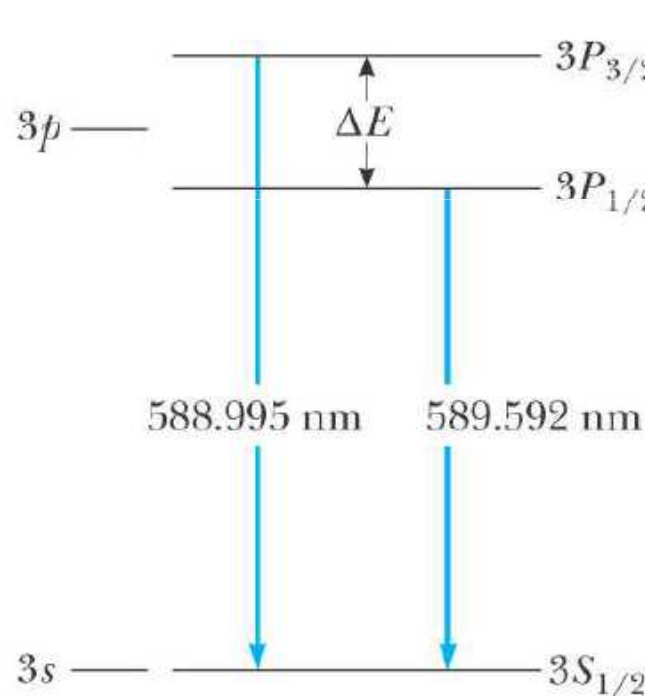
$$\mu_{sz} = \pm \frac{eh}{2m} = \pm \mu_B$$

FIGURE 7.24 The fine-structure splitting in hydrogen. The state with $\mathbf{L}$ and $\mathbf{S}$ parallel is slightly higher in energy than the state with $\mathbf{L}$ and $\mathbf{S}$ antiparallel.

光譜線精細結構 (fine structure) 的解釋



為何 $3p \rightarrow 3s$ 的躍遷給出
兩條相當靠近的雙線光譜
(D_1 : 589.6 nm 和 D_2 : 589.0
nm) ?



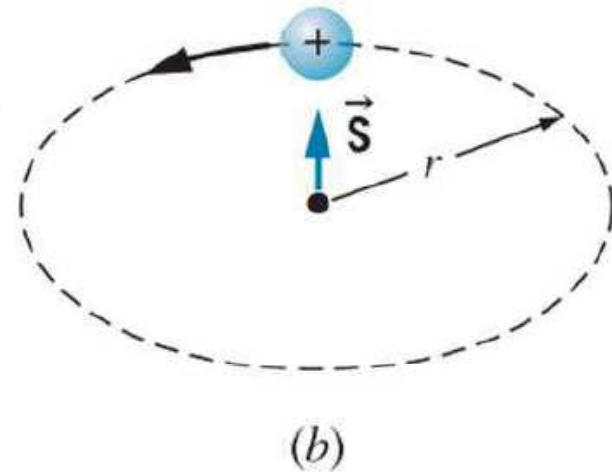
$$U_m = -\boldsymbol{\mu}_s \cdot \mathbf{B} = \mp \mu_B B$$

$$\mu_{sz} = \pm \frac{e\hbar}{2m} = \pm \mu_B$$

Figure 9.13 The transitions $3P_{3/2} \rightarrow 3S_{1/2}$ and $3P_{1/2} \rightarrow 3S_{1/2}$ that give rise to the sodium doublet. The 3p level of sodium is split by the spin-orbit effect, but the 3s level is unaffected.

原子序 Z 較大的原子的 spin-orbit coupling 為什麼較為重要？

電子繞原子核的軌道運動，對電子而言（站在電子上）如同原子核繞電子公轉。核電荷公轉會在電子所在之處產生一個磁場，與該電子的自旋磁矩相互作用。由於磁場的大小與該核電荷的電量（正比於原子序 Z ）成正比，因此原子序 Z 較大的原子，其 spin-orbit coupling 是相當顯著的。



$$B = \frac{\mu_0 I}{2r} = \frac{\mu_0}{2r} \frac{Ze}{T} = \frac{\mu_0}{2r} \frac{Zev}{2\pi r} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{Ze}{r^2} v = \frac{1}{c^2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze}{r^2} v$$

7.8 總角動量 Total Angular Momentum

對於單一電子，其總角動量 $\mathbf{J}$ 為軌道角動量 $\mathbf{L}$ 與自旋角動量 $\mathbf{S}$ 的向量和：

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$$

且其大小與 z 分量遵循角動量的一般形式：

$$J = \sqrt{j(j+1)}\hbar$$

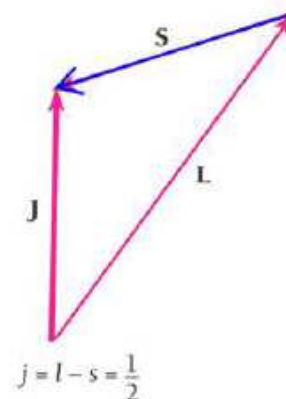
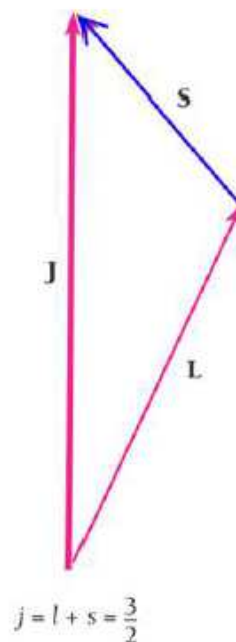
$$J_z = m_j \hbar$$

$$m_j = -j, -j+1, \dots, j-1, j$$

由於 $J_z = L_z + S_z$ ，亦即 $m_j = m_l + m_s$

因此可推知量子數 j 只能是下列數值：

$$j = l + 1/2, \quad |l - 1/2|$$



例： $l = 1, s = 1/2 \rightarrow j = 1 + 1/2 = 3/2, 1 - 1/2 = 1/2$

$$m_l + m_s = m_j$$

$$\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix} + \left(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right) = \begin{array}{c} \frac{3}{2} \\ \frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{array} \left| \begin{array}{c} \frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \\ -\frac{3}{2} \end{array} \right. \begin{array}{l} j = \frac{1}{2} \\ j = \frac{3}{2} \end{array}$$

軌道磁矩以及其 z 分量

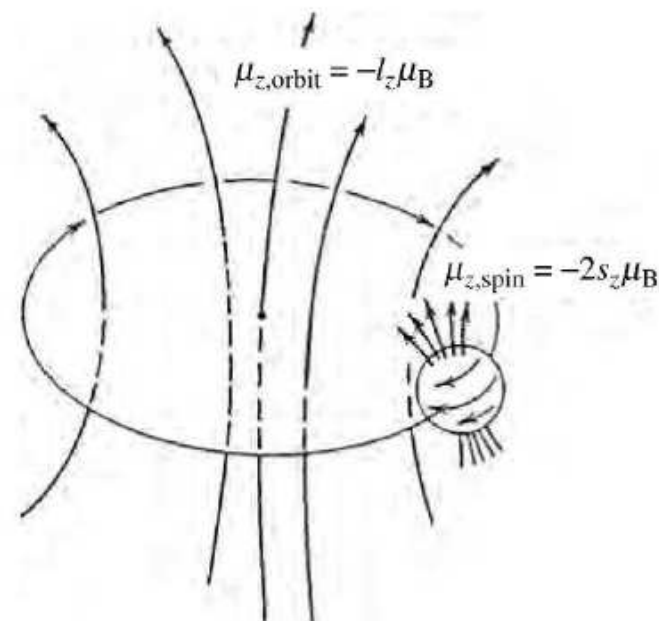
$$\boldsymbol{\mu}_l = -\frac{e}{2m} \mathbf{L} \quad \mu_{l,z} = -\frac{e\hbar}{2m} m_l = -\mu_B m_l$$

自旋磁矩以及其 z 分量

$$\boldsymbol{\mu}_s = -2 \frac{e}{2m} \mathbf{S} \quad \mu_{s,z} = -\frac{e\hbar}{m} m_s = \pm \mu_B$$

總磁矩以及其 z 分量

$$\boldsymbol{\mu} = \boldsymbol{\mu}_l + \boldsymbol{\mu}_s = -g \frac{e}{2m} \mathbf{J} \quad \mu_z = -g \mu_B m_j \quad g : \text{Landé } g \text{ factor}$$



由於在外加磁場 $\mathbf{B}$ 中，磁位能 U_m 為

$$U_m = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} = -\mu_z B = m_j g \mu_B B$$

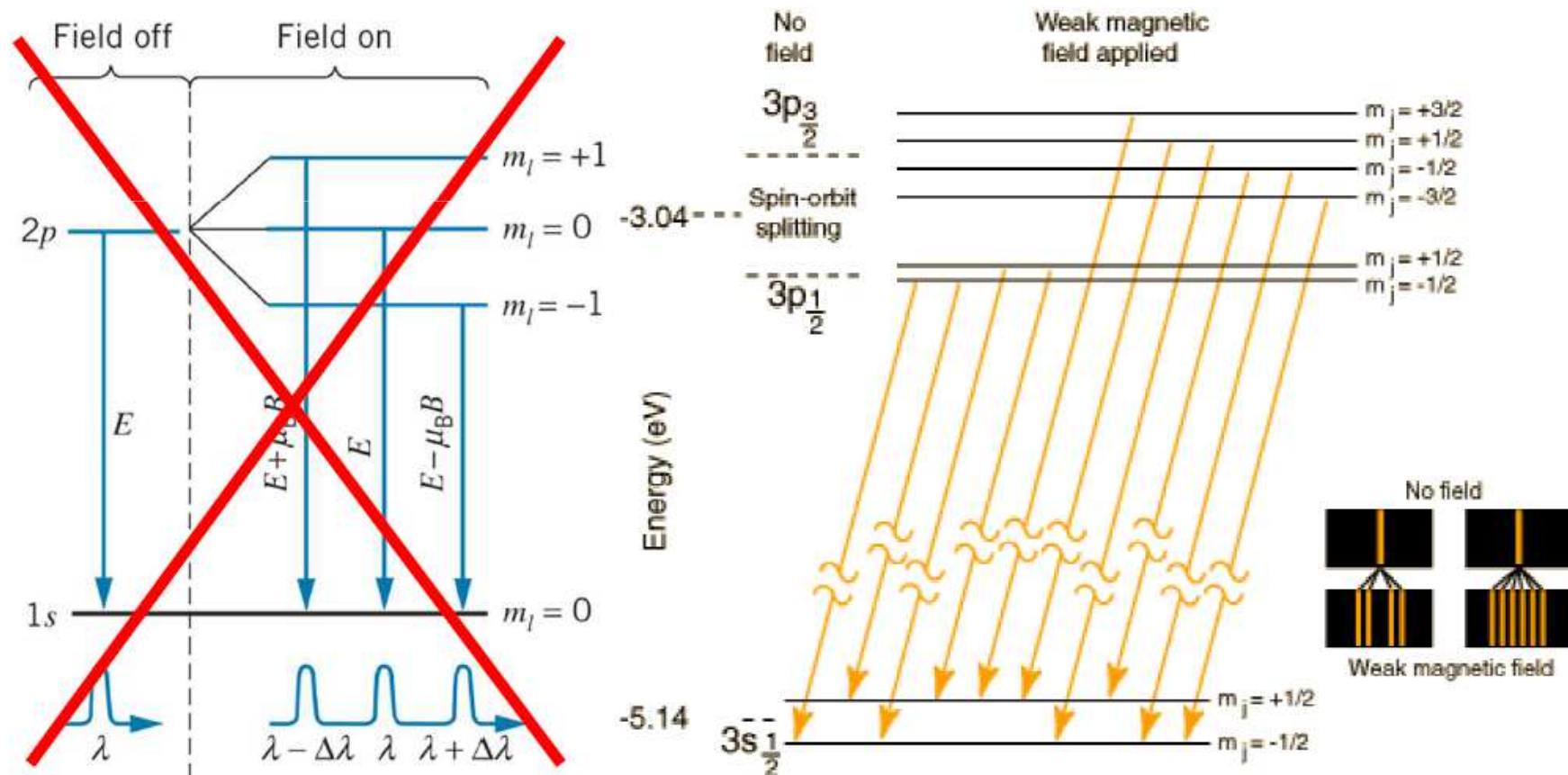
因此在外加磁場 $\mathbf{B}$ 中，不同 m_j 的能階不再簡併！
因而造成光譜線的分裂！

* 根據量子電動力學的詳細計算，可得 $g_s = 2.0023$ ，此數值與實驗結果完全一致。

鈉原子光譜主線的Zeeman分裂的解釋

鈉是單電子系統，其主線系相當於 $np \rightarrow 2s$ 的躍遷

由選擇規則 $\Delta m = 0, \pm 1$ 可得，在外加弱磁場後，
鈉 D 線中的 589.6 nm ($3P_{1/2} \rightarrow 3S_{1/2}$) 的那條譜線分裂成4條，
而波長為 589.0 nm ($3P_{3/2} \rightarrow 3S_{1/2}$) 的譜線分裂為6條



LS 耦合 *LS Coupling*

當超過一個電子使得軌道和自旋角動量組成原子的總角動量 $\mathbf{J}$ 時， $\mathbf{J}$ 仍然為這些獨立動量的向量和，除了最重的原子之外，普通原子中不同電子的軌道角動量 $\mathbf{L}_i$ 會耦合成單一動量 $\mathbf{L}$ 。自旋角動量 $\mathbf{S}_i$ 會耦合成另一個單一動量 $\mathbf{S}$ ，動量 $\mathbf{L}$ 和 $\mathbf{S}$ 會藉由自旋-軌道效應交互作用而形成總角動量 $\mathbf{J}$ ，我們稱之為 **LS 耦合**，可整理為下列方程式：

LS 耦合

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathbf{L} = \sum \mathbf{L}_i \\ \mathbf{S} = \sum \mathbf{S}_i \\ \mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} \end{array} \right. \quad (7.19)$$

LS 耦合

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathbf{L} = \sum \mathbf{L}_i \\ \mathbf{S} = \sum \mathbf{S}_i \\ \mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} \end{array} \right. \quad (7.19)$$

角動量大小 L , S , J 和其 z 方向分量 L_z , S_z , J_z 以一般方式量子化，利用下列量子數 $\mathbf{L}$, $\mathbf{S}$, $\mathbf{J}$, $\mathbf{M}_L$, $\mathbf{M}_S$, $\mathbf{M}_J$ ，因此

$$\left\{ \begin{array}{l} L = \sqrt{\mathbf{L}(\mathbf{L}+1)}\hbar \\ L_z = \mathbf{M}_L \hbar \end{array} \right. \left\{ \begin{array}{l} S = \sqrt{\mathbf{S}(\mathbf{S}+1)}\hbar \\ S_z = \mathbf{M}_S \hbar \end{array} \right. \left\{ \begin{array}{l} J = \sqrt{\mathbf{J}(\mathbf{J}+1)}\hbar \\ J_z = \mathbf{M}_J \hbar \end{array} \right. \quad (7.20)$$

問：如何求 $\mathbf{L}$ 、 $\mathbf{S}$ 、 $\mathbf{J}$ 所有可能的值？

兩個角動量耦合的一般法則：

令 $\mathbf{L}_1$ 和 $\mathbf{L}_2$ 分別表示以 l_1 和 l_2 為量子數的角動量，其大小與 z 分量分別為

$$L_1 = \sqrt{l_1(l_1 + 1)}\hbar \quad L_{z,1} = m_{l,1}\hbar$$

$$L_2 = \sqrt{l_2(l_2 + 1)}\hbar \quad L_{z,2} = m_{l,2}\hbar$$

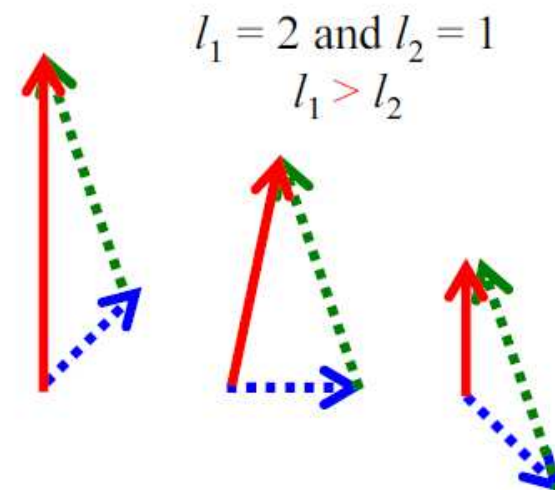
把這兩個角動量相加，則總角動量 $\mathbf{L} = \mathbf{L}_1 + \mathbf{L}_2$ 其大小與 z 分量亦應遵循角動量的一般形式：

$$L = \sqrt{l(l + 1)}\hbar \quad L_z = m_l\hbar$$

由於 $L_z = L_{z,1} + L_{z,2}$ ，亦即 $m_l = m_{l,1} + m_{l,2}$

因此，可推知量子數 l 只能是下列數值*

$$l = l_1 + l_2, \quad l_1 + l_2 - 1, \quad \dots, \quad |l_1 - l_2|$$



$$l = l_1 + l_2, \quad l_1 + l_2 - 1, \quad \dots, \quad |l_1 - l_2|$$

為什麼 l 的取值是這樣的呢？下面舉個簡單的例子來加以說明。

例如，設有兩個電子，它們的軌道角動量量子數分別為 $l_1 = 1$ 和 $l_2 = 1$ 。它們各自在 z 方向的投影分別是 $m_{l,1} = 1, 0, -1$ 和 $m_{l,2} = 1, 0, -1$ 。因角動量相加只要將它們的投影值相加即可，故將 $m_{l,1}$ 的三個取值依次同 $m_{l,2}$ 的三個數值相加，結果下圖所示。由此我們即可明白 l 的取值的確是按上式的規則進行的。

$$\begin{array}{c}
 m_{l,1} \quad + \quad m_{l,2} \quad = \quad m_l \\
 \left(\begin{array}{c} 1 \\ 0 \\ -1 \end{array} \right) + \left(\begin{array}{c} 1 \\ 0 \\ -1 \end{array} \right) \quad \left| \begin{array}{c|c|c} 2 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & -1 \\ 0 & -1 & -2 \end{array} \right. \begin{array}{l} \text{即 } l=0 \text{ 的投影} \\ \text{即 } l=1 \text{ 的投影} \\ \text{即 } l=2 \text{ 的投影} \end{array}
 \end{array}$$

光譜項符號 (term symbol)

對於單電子的軌道量子數 $l = 0, 1, 2, 3, \dots$ 的能級
分別用 $s, p, d, f, \dots$ 等小寫字母表示

對於整個原子中電子的總軌道量子數 L 取值不同的能級，
則用相應的大寫字母表示：

$$\begin{array}{ccccccc} L & = & 0 & 1 & 2 & 3 & 4 \dots \\ & & S & P & D & F & G \dots \end{array}$$

在光譜學中用下列符號代表一個原子態，稱之為光譜項符號：

$$^{2S+1}(\text{代表 } L \text{ 的字母})_J$$

右下角的數字表示總角動量量子數 J ，

左上角的數字與原子的總自旋量子數 S 有關，等於 $2S + 1$ 。

例如： $^2P_{3/2}$ 和 $^2P_{1/2}$ 分別代表 $L = 1$ 、 $S = 1/2$ 和 J 分別等於 $3/2$ 、 $1/2$ 的兩個態
左上標 2 表明它們是雙重態。

當 J 簡併解除時，可分裂出的能級數稱為多重數 (multiplicity)。

當多重數為 1 時，稱為單重態 (singlet)；

當多重數為 2 時，稱為雙重態 (doublet)；

當多重數為 3 時，稱為三重態 (triplet)。

在原子角動量由單一電子所產生時（例如：鹼金屬原子），會將電子的主量子數 n 加在光譜項符號之前。

因此鈉原子的基態被表示為 $3^2S_{1/2}$ ，表示電子的量子數分別為 $n = 3$ ， $l = 0$ ， $s = 1/2$ （因此 $j = 1/2$ ）。

7.4 週期表 Periodic Table

1869 年時，俄羅斯化學家門德列夫(Dmitri Mendeleev)製作了週期定律，現代的陳述如下

當元素以原子序排列時，相似化性和物性的元素會以週期性間隔重複出現。

Periodic Table of the Elements

I	II											III	IV	V	VI	VII	0
H ¹																	He ²
Li ³	Be ⁴	Transition Metals										B ⁵	C ⁶	N ⁷	O ⁸	F ⁹	Ne ¹⁰
Na ¹¹	Mg ¹²	IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIII B	IB	IIB			Al ¹³	Si ¹⁴	P ¹⁵	S ¹⁶	Cl ¹⁷	Ar ¹⁸
K ¹⁹	Ca ²⁰	Sc ²¹	Ti ²²	V ²³	Cr ²⁴	Mn ²⁵	Fe ²⁶	Co ²⁷	Ni ²⁸	Cu ²⁹	Zn ³⁰	Ga ³¹	Ge ³²	As ³³	Se ³⁴	Br ³⁵	Kr ³⁶
Rb ³⁷	Sr ³⁸	Y ³⁹	Zr ⁴⁰	Nb ⁴¹	Mo ⁴²	Tc ⁴³	Ru ⁴⁴	Rh ⁴⁵	Pd ⁴⁶	Ag ⁴⁷	Cd ⁴⁸	In ⁴⁹	Sn ⁵⁰	Sb ⁵¹	Te ⁵²	I ⁵³	Xe ⁵⁴

位於水平列中的元素，由左至右，其原子序增加，稱為週期。
排列在一縱列或族中的所有元素具有相似的價電子組態和化學及物理性質。
每一週期中由一邊水平地移向另一邊時，性質會逐漸且有系統的變化。

在第三週期之後於第2和3族元素中間，每個週期會出現過渡元素(transition elements)序列 (圖 7.7)，過渡元素為金屬，一般而言非常硬而易脆，具有高熔點，且化性相似。第6週期的15個過渡元素其特性很難分辨，稱之為鑷系元素(lanthanide)或稀土族(rare earths)；另一個非常接近的金屬為錒系元素(actinide)，被發現於第7週期。

Periodic Table of the Elements

I	II											III	IV	V	VI	VII	0																												
H ¹																																													
Li ³	Be ⁴	Transition Metals										B ⁵	C ⁶																																
Na ¹¹	Mg ¹²	IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIII B			IB	IIB	Al ¹³	Si ¹⁴																																
K ¹⁹	Ca ²⁰	Sc ²¹	Ti ²²	V ²³	Cr ²⁴	Mn ²⁵	Fe ²⁶	Co ²⁷	Ni ²⁸	Cu ²⁹	Zn ³⁰	Ga ³¹	Ge ³²																																
Rb ³⁷	Sr ³⁸	Y ³⁹	Zr ⁴⁰	Nb ⁴¹	Mo ⁴²	Tc ⁴³	Ru ⁴⁴	Rh ⁴⁵	Pd ⁴⁶	Ag ⁴⁷	Cd ⁴⁸	In ⁴⁹	Sn ⁵⁰																																
Cs ⁵⁵	Ba ⁵⁶	57-71		Hf ⁷²	Ta ⁷³	W ⁷⁴	Re ⁷⁵	Os ⁷⁶	Ir ⁷⁷	Pt ⁷⁸	Au ⁷⁹	Hg ⁸⁰	Tl ⁸¹	Pb ⁸²																															
Fr ⁸⁷	Ra ⁸⁸	89-103		Rf ¹⁰⁴	Ha ¹⁰⁵																																								
Lanthanides		<table><tr><td>57</td><td>58</td><td>59</td><td>60</td><td>61</td><td>62</td><td>63</td><td>64</td><td>65</td><td>66</td><td>67</td><td>68</td><td>69</td><td>70</td><td>71</td></tr><tr><td>La</td><td>Ce</td><td>Pr</td><td>Nd</td><td>Pm</td><td>Sm</td><td>Eu</td><td>Gd</td><td>Tb</td><td>Dy</td><td>Ho</td><td>Er</td><td>Tm</td><td>Yb</td><td>Lu</td></tr></table>														57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71																															
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu																															
Actinides		<table><tr><td>89</td><td>90</td><td>91</td><td>92</td><td>93</td><td>94</td><td>95</td><td>96</td><td>97</td><td>98</td><td>99</td><td>100</td><td>101</td><td>102</td><td>103</td></tr><tr><td>Ac</td><td>Th</td><td>Pa</td><td>U</td><td>Np</td><td>Pu</td><td>Am</td><td>Cm</td><td>Bk</td><td>Cf</td><td>Es</td><td>Fm</td><td>Md</td><td>No</td><td>Lr</td></tr></table>														89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103																															
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr																															

Metal

Metalloid

Nonmetal

銅系元素

銅系元素

圖7.7 過渡元素為金屬。

鑷系元素
錒系元素

Metal
 Metalloid
 Nonmetal

7.2 不相容原理 Exclusion Principle

表7.1 一個原子電子的量子數

名稱	符號	可能數值	可被決定的量
主量子數	n	1, 2, 3,...	電子能量
軌道量子數	l	0, 1, 2,..., $n-1$	軌道角動量大小
磁量子數	m_l	$-l, ..., 0, ..., +l$	軌道角動量方向
自旋磁量子數	m_s	$-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$	電子自旋方向

在 1925 年時包利發現了控制多電子原子內部電子組態的基本原理，他的不相容原理是

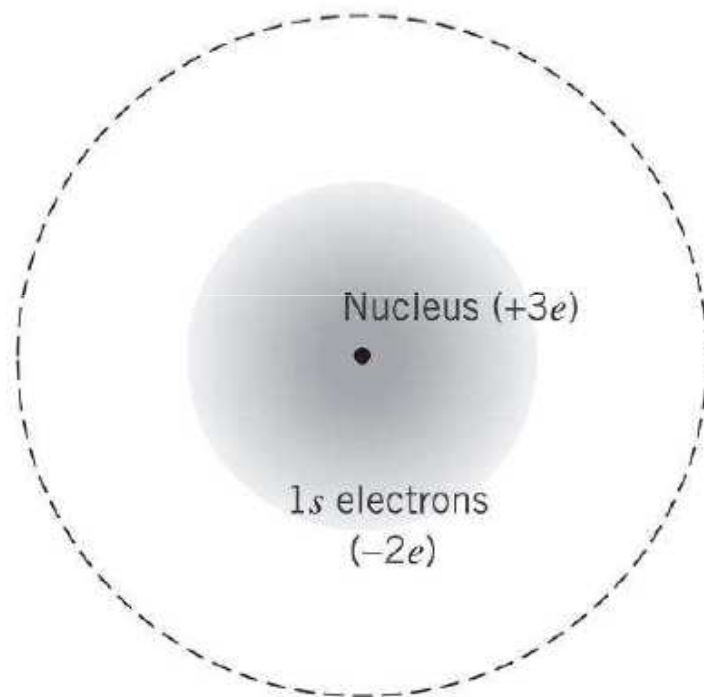
在一個原子中，沒有兩個電子會擁有相同的量子態，每個電子擁有不同的量子數 n, l, m_l, m_s 。

7.5 原子結構 Atomic Structures

兩個基本原理決定了超過一個電子的原子結構：

1. 當粒子系統總能量為最小時，系統為穩定狀態。
2. 原子中，任意特定的量子態只有一個電子存在。
(Pauli exclusion principle)

儘管在複雜原子中不同的電子的確會直接地與其他電子交互作用，我們僅需將每個電子視為存在於固定平均的電場中，即可更加瞭解原子結構。對於一個已知的電子而言，這個力場幾乎為電荷 Ze 所產生的電場減去那些靠近原子核附近其餘電子所產生的部分屏蔽電場（參閱 7.6 節中的圖 7.9）。



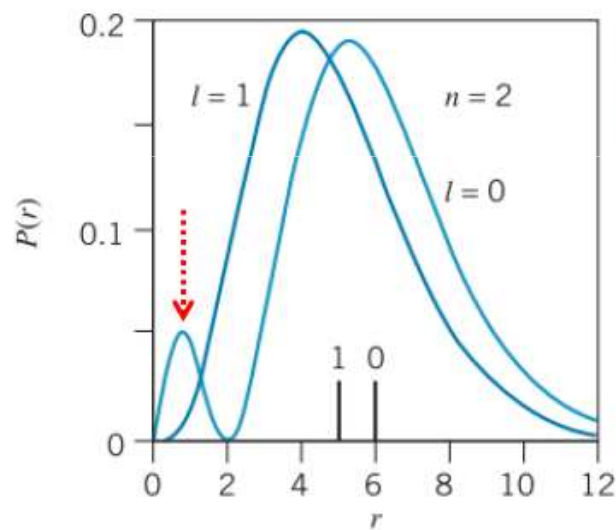
$$E_n = -\frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \left(\frac{1}{n^2} \right) = \frac{-13.6 \text{ eV}}{n^2}$$

⇒ 如果有效核電荷為 $Z_{\text{eff}} e$ 而非 e 時，上式變為

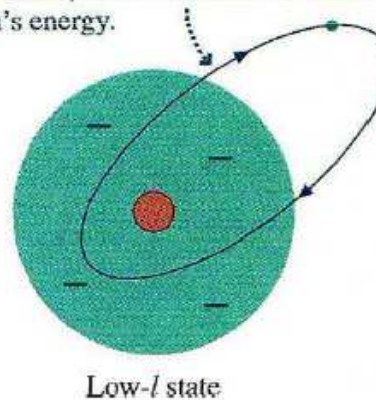
$$E_n = (-13.6 \text{ eV}) \frac{Z_{\text{eff}}^2}{n^2}$$

FIGURE 8.3 Electron structure in lithium, as might be seen from the average location of an outer (2s) electron. The dashed line represents a spherical Gaussian surface at that location.

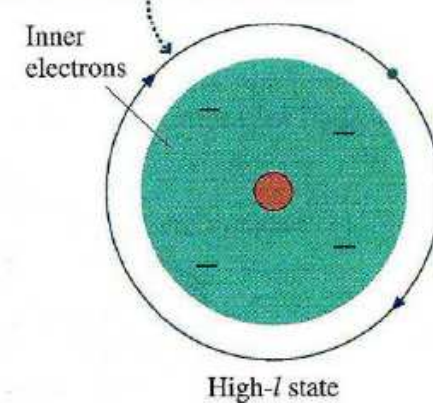
在一特定殼層的電子能量也和軌道量子數 l 有一定程度的關係，儘管它和 n 的關係較為密切，在一個複雜的原子中，全部核電荷被電子屏蔽的程度取決於各個交錯電子軌域中電子的機率密度分布。一個具有小 l 之電子比大 l 的電子更容易在其他電子屏蔽較差的原子核附近被發現，(參閱圖 6.11)，此結果會對電子產生較低的總能量 (亦即較高的鍵結能)。在每個殼層的電子能量會隨著 l 而增加。



A low- l electron corresponds to an elliptical orbit. It penetrates into the core and interacts strongly with the nucleus. The electron-nucleus force is attractive, so this interaction lowers the electron's energy.



A high- l electron corresponds to a circular orbit. It stays outside the core of inner electrons and sees a net charge of $+e$, so it behaves like an electron in a hydrogen atom.



$$E_n = (-13.6 \text{ eV}) \frac{Z_{\text{eff}}^2}{n^2}$$

(1)一般來說，主量子數愈小，能階愈低。

如1s的能量小於 2s的能量，2s 的能量小於 3s 能量。

(2)在每一層內，副層的能階隨著軌道量子數 l 的值的增加而增加。

如 3d的能量大於3p，3p的能量大於 3s。

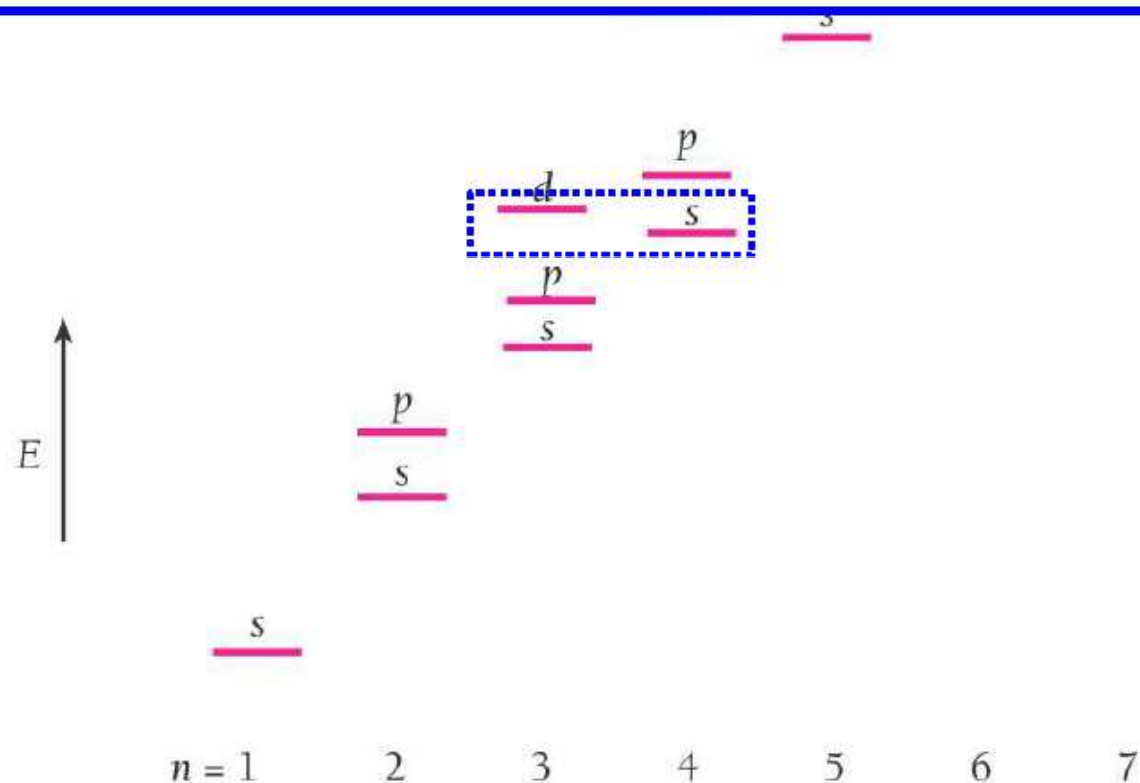
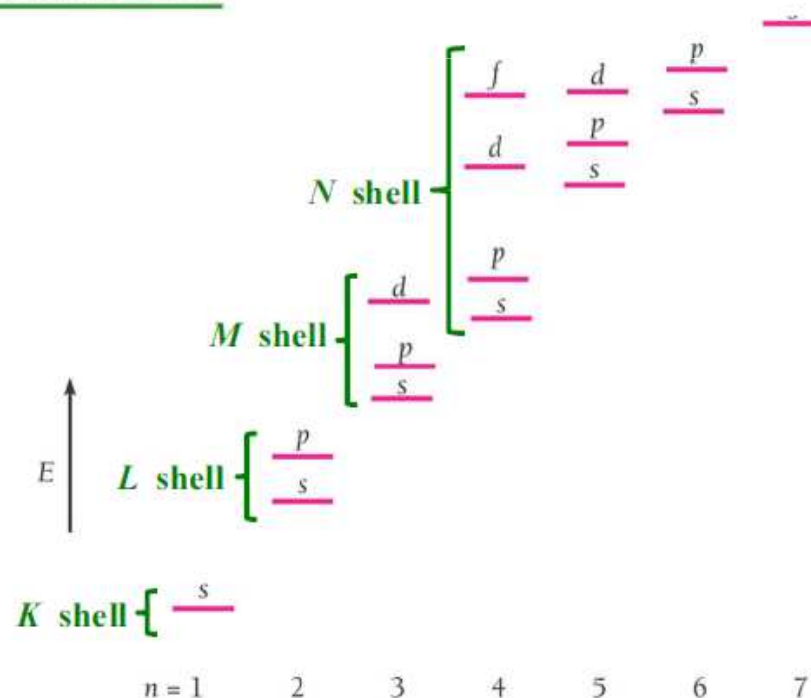


圖7.12 原子中量子態的序列。能階之高低並未按比例而繪。

具有相同主量子數 n 的電子距原子核的距離大都相同（但並非都是），因此這些電子實際上是和相同的電場交互作用且具有相同的能量。故我們通常說這些電子佔據了同一殼層(shell)，根據下表，殼層可以大寫字母來表示

$n = 1$	2	3	4	5...
K	L	M	N	O...

在一殼層中分享特定 l 值的電子稱為佔據相同子殼層(subshell)，在子殼層中的電子能量相同，因為電子能量和 m_l 及 m_s 的關聯性較小。



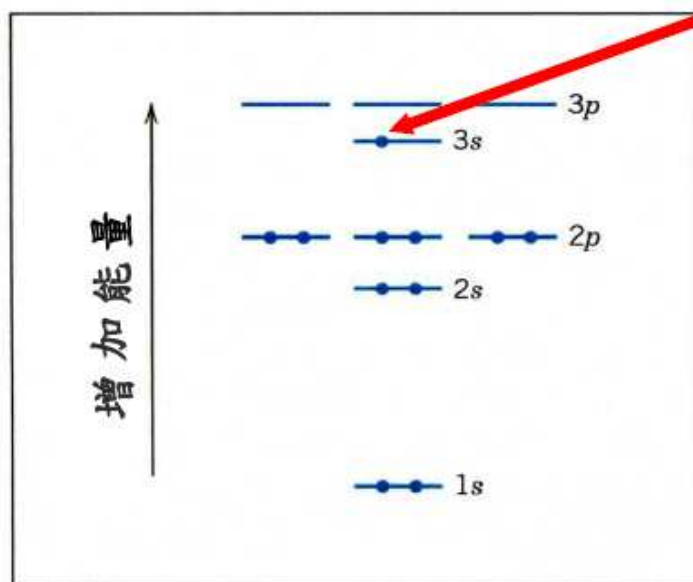
電子組態 (Electronic Configurations) 電子能態佔據的方式

- 庖立不相容原理 (Pauli Exclusion Principle)

同一量子態最多只能有一個電子，每個電子擁有不同的量子數 n, l, m_l, m_s

- 基態 (ground state)

在不相容原理的限制下，所有電子填入最低可能能態之狀態



價電子 (valence electron)

圖 2.5

鈉原子被填能態的示意圖。

鈉的原子序是 11，由於電子傾向於先填滿最低之可能能態，因此鈉原子中的電子 1s 開始填，其電子組態是 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ 。

軌域與子軌域容量(Shell and Subshell Capacities)

不相容原理限制了軌域中電子可佔據的數量，一個軌域可以特定主量子數 n 和軌道量子數 l 來描述，其中 l 值可能為 $0, 1, 2, \dots, (n-1)$ ，對於任何 l 而言，有 $2l+1$ 個不同數量的磁量子數 m_l ，因為 $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$ 。最後，對於 m_l 而言，自旋磁量子數有兩個可能值 $+\frac{1}{2}$ 和 $-\frac{1}{2}$ ，此結果使得每個次軌域(Subshell)所包含的最大電子數為 $2(2l+1)$ (表 7.3)。

一個軌域可擁有的最大電子數量為其填滿軌域中的電子數量總和，其數量為

Shell

$$N_{\max} = \sum_{l=0}^{l=n-1} 2(2l+1) = 2[1+3+5+\dots+(2(n-1)+1)] \\ = 2[1+3+5+\dots+2n-1]$$

中括弧裡的 n 個數值其平均值為 $\frac{1}{2}[1+(2n-1)]$ ，因此

$$N_{\max} = (n)(2)\left(\frac{1}{2}\right)[1+(2n-1)] = 2n^2 \quad (7.14)$$

($n=1$)

因此一個填滿的 K 軌域擁有 2 個電子，填滿的 L 軌域有 8 個電子，填滿的 M 軌域有 18 個電子，依此類推。

($n=2$)

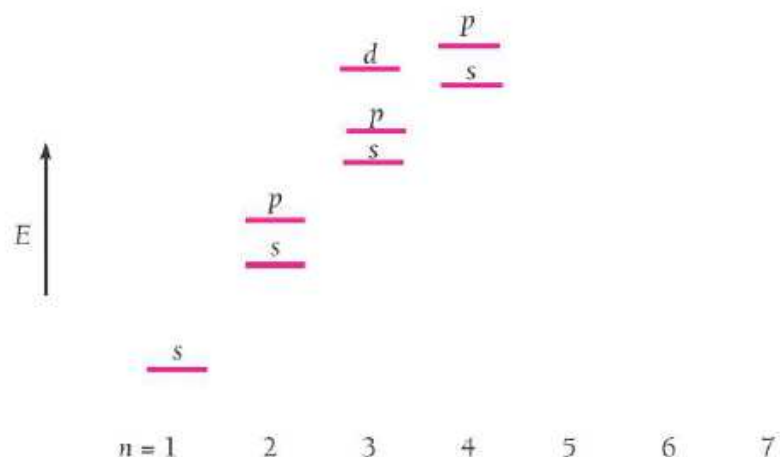
($n=3$)

7.6 解釋週期表 Explaining the Periodic Table

n	l	Subshell	Capacity $2(2l+1)$
1	0	1s	2
2	0	2s	2
2	1	2p	6
3	0	3s	2
3	1	3p	6
4	0	4s	2
3	2	3d	10
4	1	4p	6
5	0	5s	2
4	2	4d	10
5	1	5p	6
6	0	6s	2
4	3	4f	14
5	2	5d	10
6	1	6p	6
7	0	7s	2
5	3	5f	14

I	II											III	IV	V	VI	VII	0																														
H ¹																	He ²																														
Li ³	Be ⁴	Transition Metals										B ⁵	C ⁶	N ⁷	O ⁸	F ⁹	Ne ¹⁰																														
Na ¹¹	Mg ¹²	IIIB	IVB	VB	VIB	VII	VIII	VIII	VIII	IB	IIB	Al ¹³	Si ¹⁴	P ¹⁵	S ¹⁶	Cl ¹⁷	Ar ¹⁸																														
K ¹⁹	Ca ²⁰	Sc ²¹	Ti ²²	V ²³	Cr ²⁴	Mn ²⁵	Fe ²⁶	Co ²⁷	Ni ²⁸	Cu ²⁹	Zn ³⁰	Ga ³¹	Ge ³²	As ³³	Se ³⁴	Br ³⁵	Kr ³⁶																														
Rb ³⁷	Sr ³⁸	Y ³⁹	Zr ⁴⁰	Nb ⁴¹	Mo ⁴²	Tc ⁴³	Ru ⁴⁴	Rh ⁴⁵	Pd ⁴⁶	Ag ⁴⁷	Cd ⁴⁸	In ⁴⁹	Sn ⁵⁰	Sb ⁵¹	Te ⁵²	I ⁵³	Xe ⁵⁴																														
Cs ⁵⁵	Ba ⁵⁶	57-71		Hf ⁷²	Ta ⁷³	W ⁷⁴	Re ⁷⁵	Os ⁷⁶	Ir ⁷⁷	Pt ⁷⁸	Au ⁷⁹	Hg ⁸⁰	Tl ⁸¹	Pb ⁸²	Bi ⁸³	Po ⁸⁴	At ⁸⁵	Rn ⁸⁶																													
Fr ⁸⁷	Ra ⁸⁸	89-103		Rf ¹⁰⁴	Ha ¹⁰⁵																																										
Lanthanides		<table><tr><td>57</td><td>58</td><td>59</td><td>60</td><td>61</td><td>62</td><td>63</td><td>64</td><td>65</td><td>66</td><td>67</td><td>68</td><td>69</td><td>70</td><td>71</td></tr><tr><td>La</td><td>Ce</td><td>Pr</td><td>Nd</td><td>Pm</td><td>Sm</td><td>Eu</td><td>Gd</td><td>Tb</td><td>Dy</td><td>Ho</td><td>Er</td><td>Tm</td><td>Yb</td><td>Lu</td></tr></table>																57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71																																	
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu																																	
Actinides		<table><tr><td>89</td><td>90</td><td>91</td><td>92</td><td>93</td><td>94</td><td>95</td><td>96</td><td>97</td><td>98</td><td>99</td><td>100</td><td>101</td><td>102</td><td>103</td></tr><tr><td>Ac</td><td>Th</td><td>Pa</td><td>U</td><td>Np</td><td>Pu</td><td>Am</td><td>Cm</td><td>Bk</td><td>Cf</td><td>Es</td><td>Fm</td><td>Md</td><td>No</td><td>Lr</td></tr></table>																89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103																																	
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr																																	

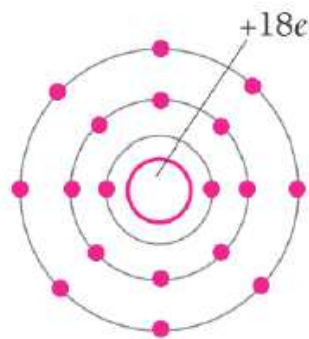
Metal
 Metalloid
 Nonmetal



$$2(2l+1)$$

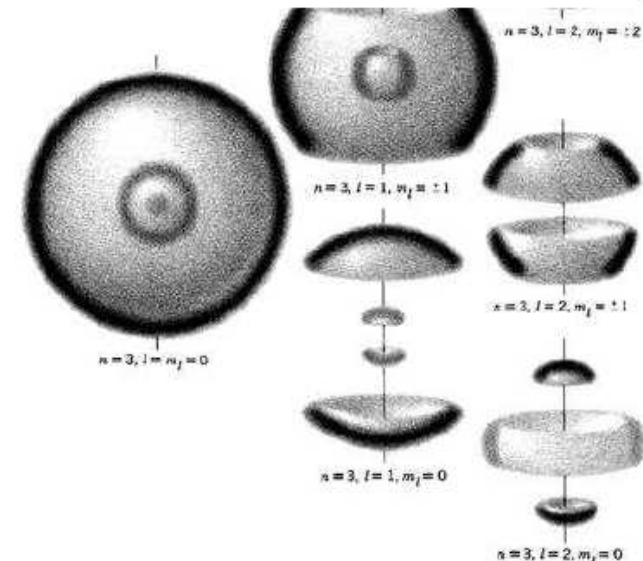
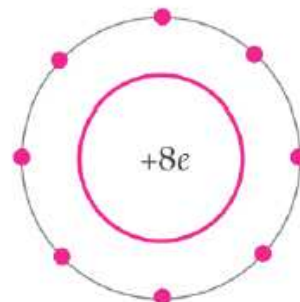
一個填滿的軌域和子軌域稱為封閉(closed)，一個封閉的 s 軌域($l=0$)有 2 個電子，一個封閉的 p 軌域($l=1$)有 6 個電子，一個封閉的 d 軌域($l=2$)則有 10 個電子，依此類推。

在封閉軌域中電子的總軌道及自旋角動量為 0，而其等效電荷分布為完美對稱（參閱第 6 章的習題 23）。在封閉軌域中的電子都被緊密地束縛，因為正核電荷相對於內層屏蔽電子的負電荷而言非常大（圖 7.9），只具有封閉軌域的原子沒有電偶極，故不會吸引其他電子，而其他電子將不會輕易地被釋放。我們預期這樣的原子其化性較為被動，如惰性氣體一樣—惰性氣體電子組態皆為封閉軌域，我們可由顯示元素電子組態的表 7.4 中明顯地看到證據。



$\approx$

Ar



過渡元素

過渡元素的由來是複雜原子中 s 電子的束縛比 d 或 f 電子還強，如前一節所討論的（參閱圖 7.8），第一個顯示出此效應的元素為鉀，其最外圍電子位於 $4s$ 而非 $3d$ 軌域， $3d$ 和 $4s$ 電子軌域鍵結能的差異並不大，如鉻原子和銅原子組態所示，這兩個元素增加的 $3d$ 電子會存在，但在 $4s$ 子殼有一空位。

1	H	1s ¹	13.595	27	Co	3d ⁷ 4s ²	7.86
2	He	1s ²	24.581	28	Ni	3d ⁸ 4s ²	7.633
3	Li	[He] 2s ¹	5.390	29	Cu	3d ¹⁰ 4s ¹	7.724
4	Be	2s ²	9.320	30	Zn	3d ¹⁰ 4s ²	9.391
5	B	2s ² 2p ¹	8.296	31	Ga	3d ¹⁰ 4s ² 4p ¹	6.00
6	C	2s ² 2p ²	11.256	32	Ge	3d ¹⁰ 4s ² 4p ²	7.88
7	N	2s ² 2p ³	14.545	33	As	3d ¹⁰ 4s ² 4p ³	9.81
8	O	2s ² 2p ⁴	13.614	34	Se	3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁴	9.75
9	F	2s ² 2p ⁵	17.418	35	Br	3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁵	11.84
10	Ne	2s ² 2p ⁶	21.559	36	Kr	3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁶	13.996
11	Na	[Ne] 3s ¹	5.139				4.176
12	Mg	3s ²					
13	Al	3s ² 3p ¹					
14	Si	3s ² 3p ²					
15	P	3s ² 3p ³					
16	S	3s ² 3p ⁴					
17	Cl	3s ² 3p ⁵					
18	Ar	3s ² 3p ⁶					
19	K	[Ar] 4s ¹					
20	Ca	4s ²					
21	Sc	3d4s ²					
22	Ti	3d ² 4s ²					
23	V	3d ³ 4s ²					
24	Cr	3d ⁵ 4s ¹					
25	Mn	3d ⁵ 4s ²					
26	Fe	3d ⁶ 4s ²					

S軌

IA	IIA
1 H 1.0080	2 He 4.0026
3 Li 6.939	4 Be 9.0122
11 Na 22.990	12 Mg 24.312
19 K 39.102	20 Ca 40.08
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62
55 Cs 132.91	56 Ba 137.34
87 Fr (223)	88 Ra (226)

Key

原子序
符號
原子量

d軌

21 Sc 44.956	22 Ti 47.90	23 V 50.942	24 Cr 51.996	25 Mn 54.938	26 Fe 55.847	27 Co 58.933	28 Ni 58.71	29 Cu 63.54	30 Zn 65.37
39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.94	43 Tc (99)	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.4	47 Ag 107.87	48 Cd 112.40
72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.85	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.09	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	

p軌

5 B 10.811	6 C 12.011	7 N 14.007	8 O 15.999	9 F 18.998	10 Ne 20.183
13 Al 26.982	14 Si 28.086	15 P 30.974	16 S 32.064	17 Cl 35.453	18 Ar 39.948
31 Ga 69.72	32 Ge 72.59	33 As 74.922	34 Se 78.96	35 Br 79.91	36 Kr 83.80
49 In 114.82	50 Sn 118.69	51 Sb 121.75	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.30
81 Tl 204.37	82 Pb 207.19	83 Bi 208.98	84 Po (210)	85 At (210)	86 Rn (222)

電子軌域填滿的順序和每個軌域的最大出現機會通常如下列所示

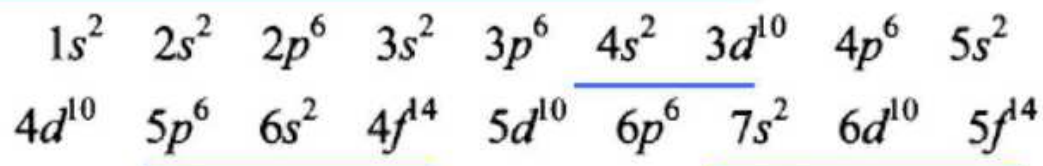
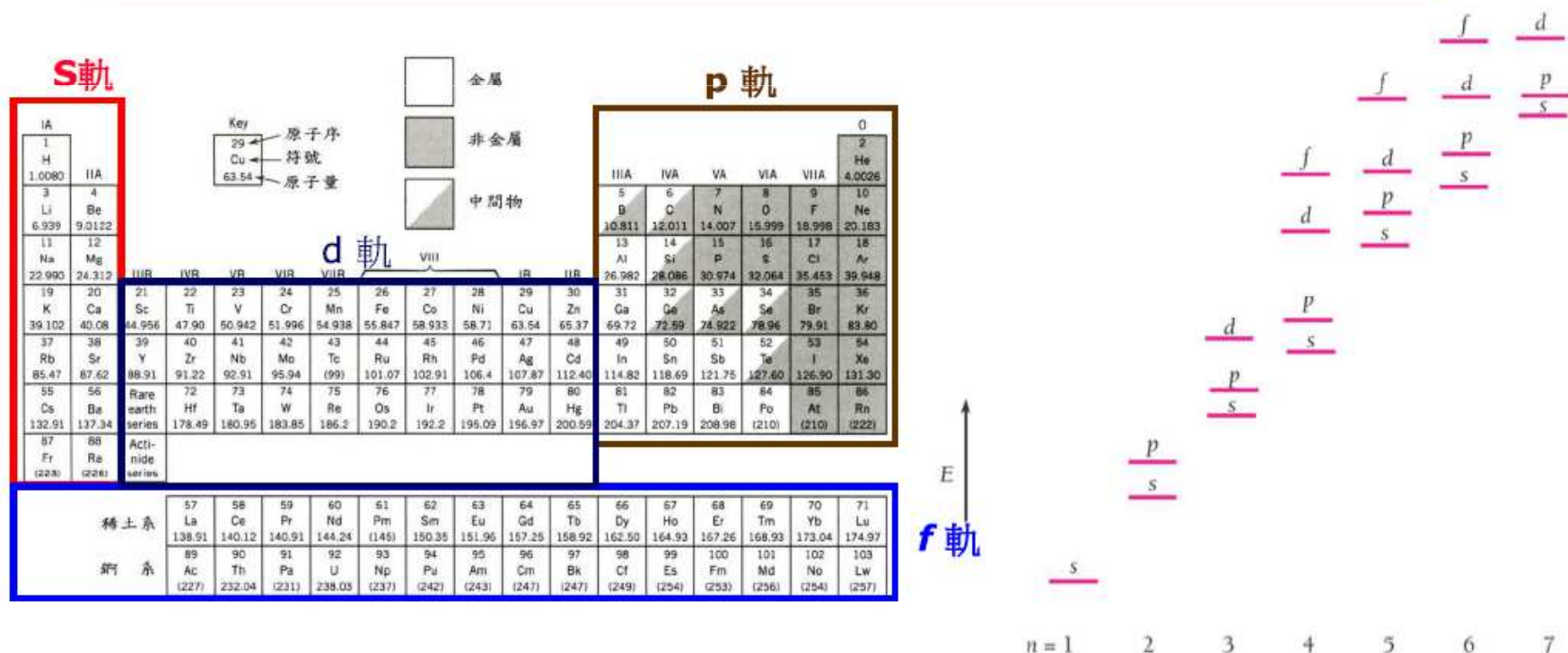


圖 7.12 顯示出此排列，在鑷系和錒系元素中化性最顯著的相似處很容易基於這個排列來理解，所有的鑷系元素具有相同的 $5s^2 5p^6 6s^2$ 組態和不完全的 $4f$ 軌域，加入 $4f$ 電子對鑷系元素的化性而言幾乎沒有影響，因其化性由外層電子決定。相似地，所有的錒系元素具有相同的組態 $6s^2 6p^6 7s^2$ ，僅在 $5f$ 和 $6d$ 電子軌域中有所差異。



一般來說，在軌域中的電子並不會成對——亦即電子具有平行自旋——只要電子可能出現時（表 7.5）。此規則稱為宏德規則 (Hund's rule)，鐵、鈷、鎳($Z = 26, 27, 28$)的鐵磁性(ferromagnetism)為宏德規則的一個結果。這些原子的 $3d$ 軌域僅被部分佔據，而這些軌域中的電子互不成對，(而成對使得自旋磁矩 相互抵消)，舉例來說，鐵的六個 $3d$ 電子中的五個具有平行自旋，故每個鐵原子產生很大的磁矩。

元素	原子序	組態	p 電子的自旋		
硼	5	$1s^2 2s^2 2p^1$	↑		
碳	6	$1s^2 2s^2 2p^2$	↑	↑	
氮	7	$1s^2 2s^2 2p^3$	↑	↑	↑
氧	8	$1s^2 2s^2 2p^4$	↑↓	↑	↑
氟	9	$1s^2 2s^2 2p^5$	↑↓	↑↓	↑
氖	10	$1s^2 2s^2 2p^6$	↑↓	↑↓	↑↓

表7.5 $Z = 5$ 到 $Z = 10$ 元素之電子組態， p 電子擁有的可能自旋為平行自旋，和宏德規則相符。

宏德規則 的來源是由於原子電子彼此相斥所造成，因為這個排斥力，原子中電子的距離越遠，則原子能量越小。在同一軌域中的相同自旋電子其 m_l 值不同，所以這些電子將被不同空間分布的波函數來描述。平行自旋的電子在空間中將比成對電子之間的距離更遠，而這種排列具有較低能量且更加穩定。

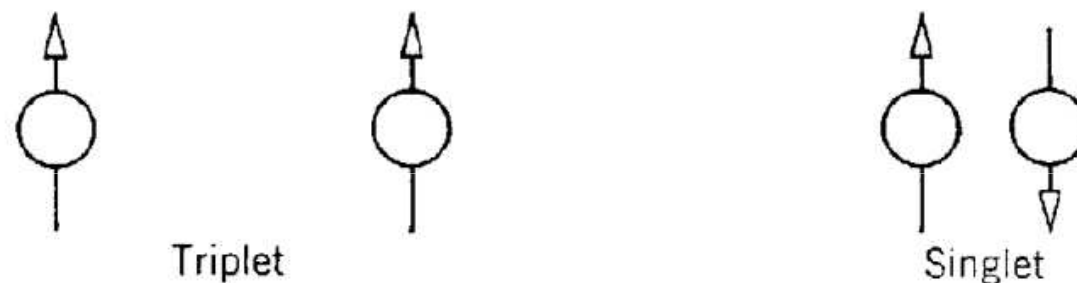


Figure 9-5 A schematic illustration of **the tendency for electrons in a triplet spin state to be relatively far apart**, and the tendency for electrons in a singlet spin state to be relatively close together.

第 1 族鹼金族金屬中的任一元素其外軌域只有 1 個電子。此電子距原子核相當遠，也會被內層電子屏蔽，故其等效原子核電荷為 $+e$ 而非 $+Ze$ ，我們僅需相當小的功即可將此電子拉離原子，所以鹼金族金屬容易形成帶 $+e$ 電荷的正離子。

$$E_n = (-13.6 \text{ eV}) \frac{Z_{\text{eff}}^2}{n^2}$$

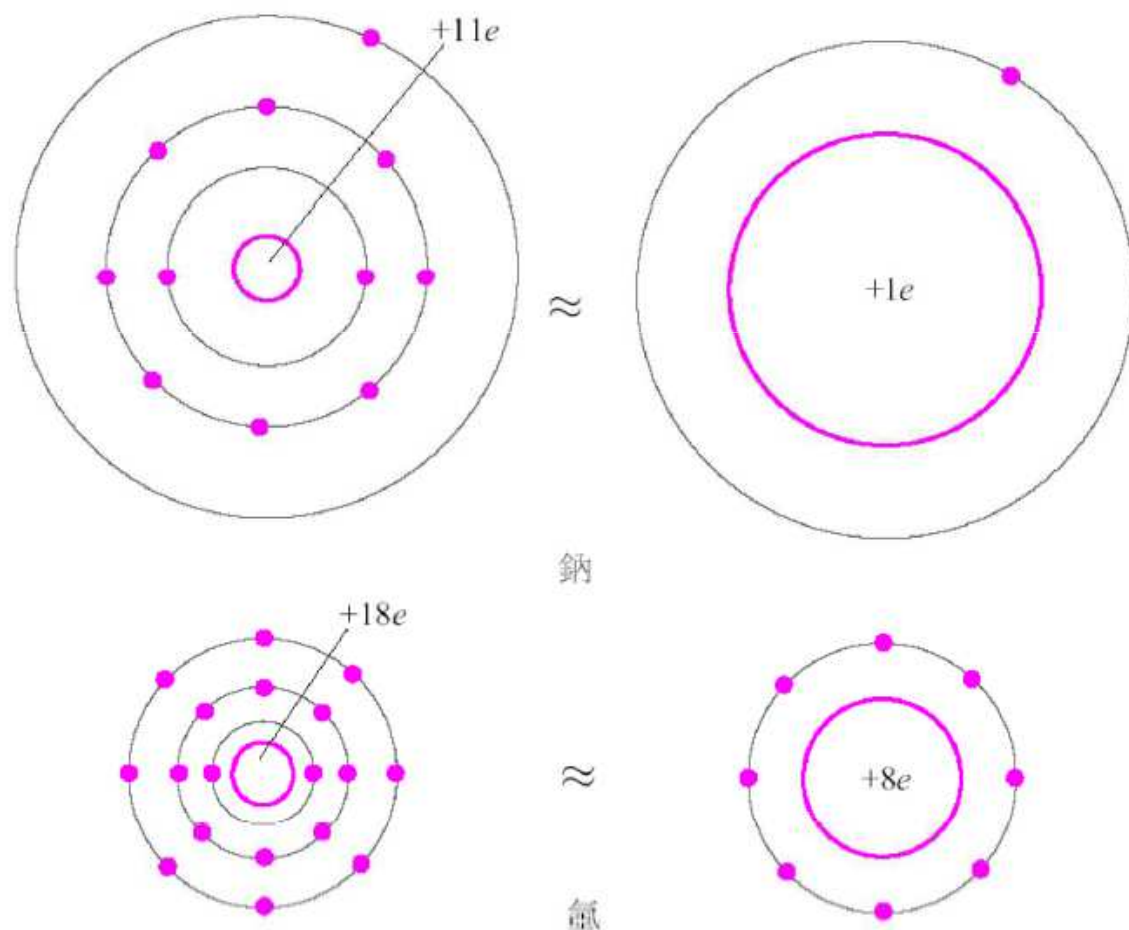


圖7.9 鈉原子和氫原子**電子屏蔽**的概略表示圖。在這個粗糙的模型中，每個在**氫原子**外層的電子被有效原子核電荷的作用力比鈉原子的外層電子還大 8 倍，故氫原子的尺寸較小且游離能較高。在真實原子中，不同電子的機率密度分布以複雜的方式重疊，因此會改變其屏蔽的強度，但基本效應仍然相同。

游離能(Ionization Energy)

圖 7.10 顯示了元素的游離能如何隨著原子序而變化，如我們所預期的，惰性氣體具有最高的游離能，而鹼金族金屬的游離能為最低，原子越大時，外層電子距離原子核越遠，且拉住該電子的力量也越微弱，這也正是為何游離能一般而言會隨著週期表中的族數增加而減少。在任何一個週期中游離能會隨著原子核電荷從左至右增加，而其內層屏蔽電子數量保持不變，舉例來說在週期 2 中，鋰原子的外層電子被大約為 $+e$ 的等效電荷拉住，而鈹、硼、碳等的外層電子分別被 $+2e$, $+3e$, $+4e$ 等效電荷拉住。鋰的游離能為 5.4 eV ，而此週期中最後一個元素氦的游離能則為 21.6 eV 。

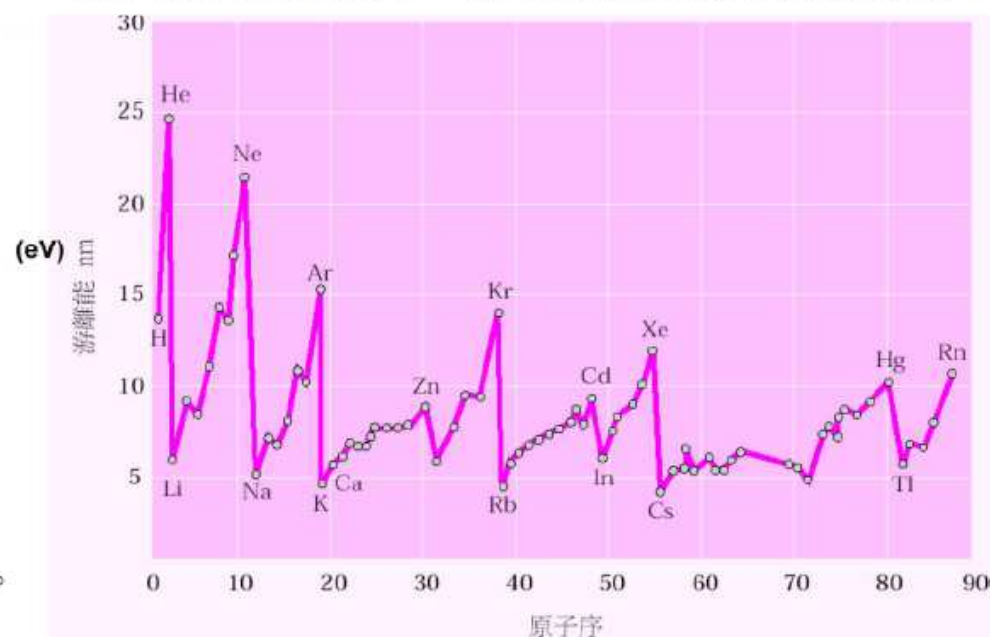


圖7.10 隨原子序變化的游離能。

在鹼金族金屬的另一個極端中，較易失去它們最外層電子的鹵素原子，原子核的不完全屏蔽使其較容易吸引多餘電子以完成其外軌域組態。因此鹵素原子容易形成帶 $-e$ 電荷的負離子，這樣的推理可說明了週期表中不同族成員之間的相似特性。

Periodic Table of the Elements

I	II	Transition Metals										III	IV	V	VI	VII	0
H ¹												B ⁵	C ⁶	N ⁷	O ⁸	F ⁹	He ¹⁰
Li ³	Be ⁴											Al ¹³	Si ¹⁴	P ¹⁵	S ¹⁶	Cl ¹⁷	Ar ¹⁸
Na ¹¹	Mg ¹²	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIb	VIIIb	IXb	Xb			Ga ³¹	Ge ³²	As ³³	Se ³⁴	Br ³⁵	Kr ³⁶
K ¹⁹	Ca ²⁰	Sc ²¹	Ti ²²	V ²³	Cr ²⁴	Mn ²⁵	Fe ²⁶	Co ²⁷	Ni ²⁸	Cu ²⁹	Zn ³⁰						
Rb ³⁷	Sr ³⁸	Y ³⁹	Zr ⁴⁰	Nb ⁴¹	Mo ⁴²	Tc ⁴³	Ru ⁴⁴	Rh ⁴⁵	Pd ⁴⁶	Ag ⁴⁷	Cd ⁴⁸	In ⁴⁹	Sn ⁵⁰	Sb ⁵¹	Te ⁵²	I ⁵³	Xe ⁵⁴
Cs ⁵⁵	Ba ⁵⁶		Hf ⁷²	Ta ⁷³	W ⁷⁴	Re ⁷⁵	Os ⁷⁶	Ir ⁷⁷	Pt ⁷⁸	Au ⁷⁹	Hg ⁸⁰	Tl ⁸¹	Pb ⁸²	Bi ⁸³	Po ⁸⁴	At ⁸⁵	Rn ⁸⁶
Fr ⁸⁷	Ra ⁸⁸	Rf ¹⁰⁴	Ha ¹⁰⁵														
Lanthanides																	
		La ⁵⁷	Ce ⁵⁸	Pr ⁵⁹	Nd ⁶⁰	Pm ⁶¹	Sm ⁶²	Eu ⁶³	Gd ⁶⁴	Tb ⁶⁵	Dy ⁶⁶	Ho ⁶⁷	Er ⁶⁸	Tm ⁶⁹	Yb ⁷⁰	Lu ⁷¹	
Actinides																	
		Ac ⁸⁹	Th ⁹⁰	Pa ⁹¹	U ⁹²	Np ⁹³	Pu ⁹⁴	Am ⁹⁵	Cm ⁹⁶	Bk ⁹⁷	Cf ⁹⁸	Es ⁹⁹	Fm ¹⁰⁰	Md ¹⁰¹	No ¹⁰²	Lr ¹⁰³	

Metal
 Metalloid
 Nonmetal

金屬
活性增加

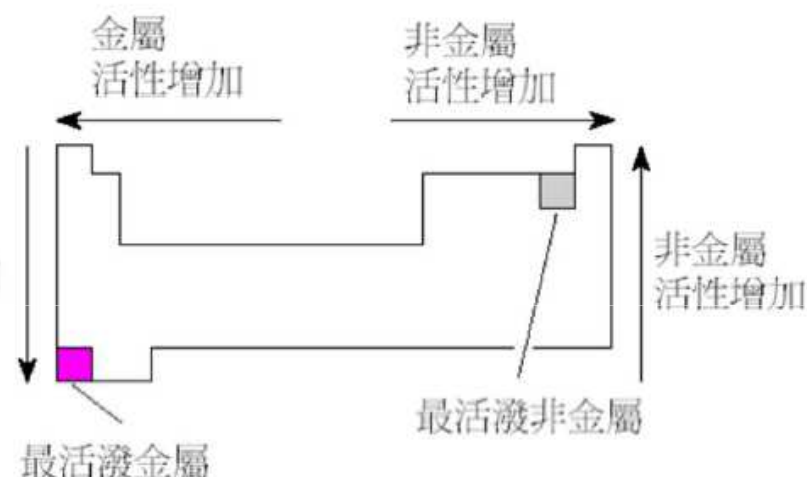


圖 7.11 顯示

出這些半徑將隨原子序而改變。此處週期性和游離能的情形一樣明顯，且其來源和完全填滿核電荷之內層電子產生的部分屏蔽效應相似，屏蔽效應越強，外圍電子的鍵結能越低，而它距離原子核也越遠。

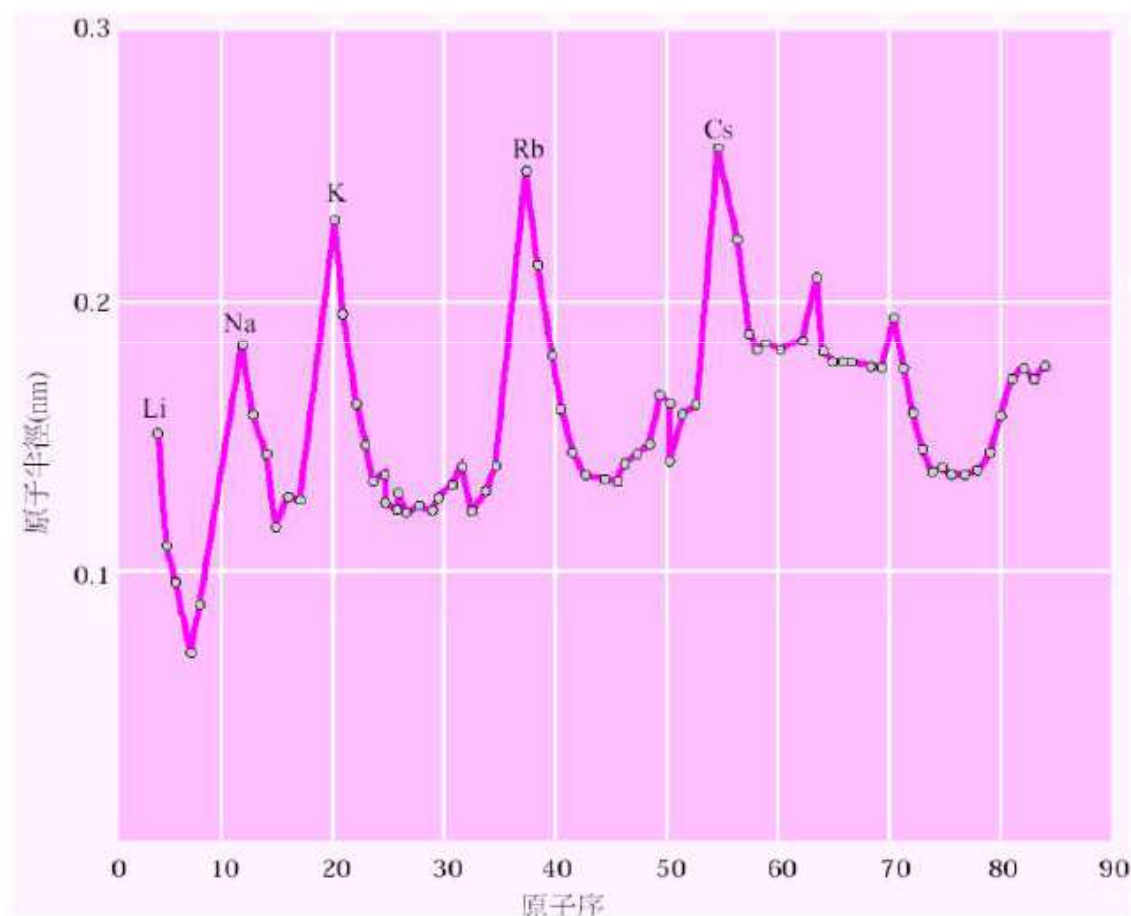
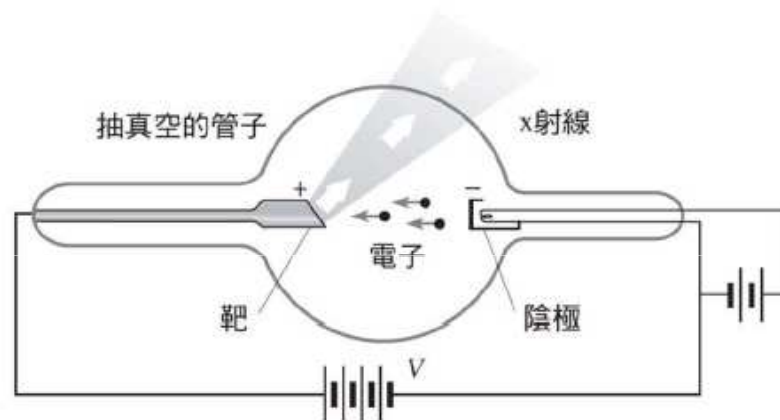


圖7.11 元素的原子半徑。

7.9 X射線光譜 X-Ray Spectra

- 在1895年時，崙琴 (Wilhelm Roentgen) 發現當快速電子撞擊物質時，會產生一種未知性質的高穿透力輻射。



$$\lambda_{\min} = \frac{1.24 \times 10^{-6}}{V} \text{ V} \cdot \text{m}$$

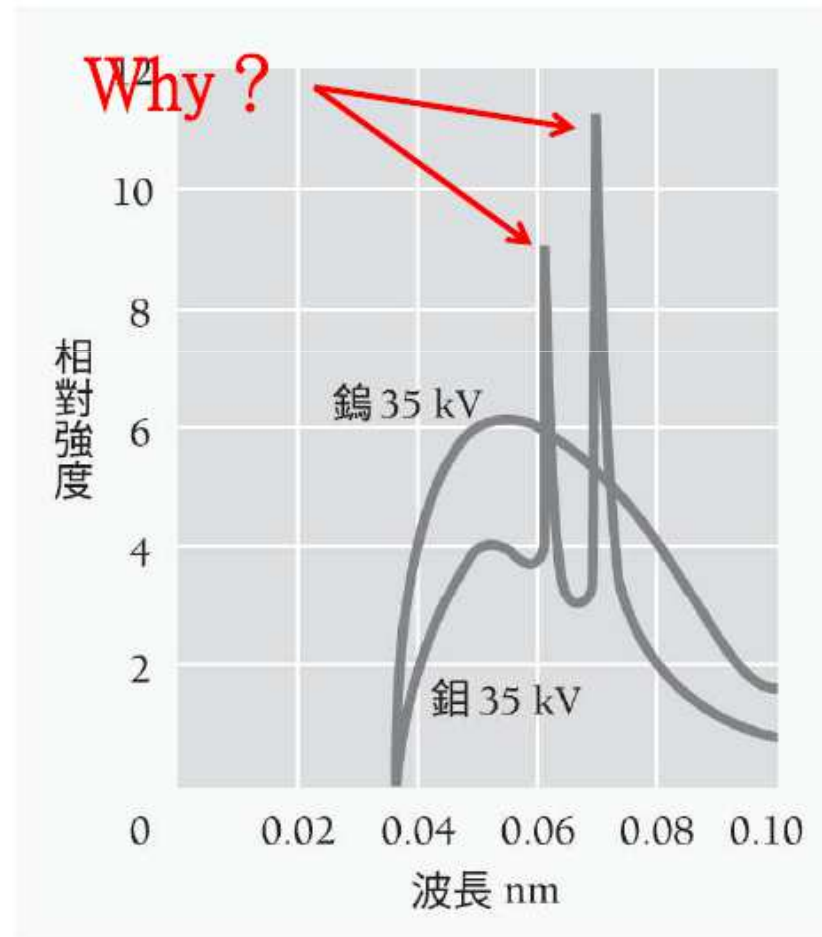


圖2.17 鎢和鉬在 35 kV加速電位下的 x 射線光譜。

X 射線光譜的起源

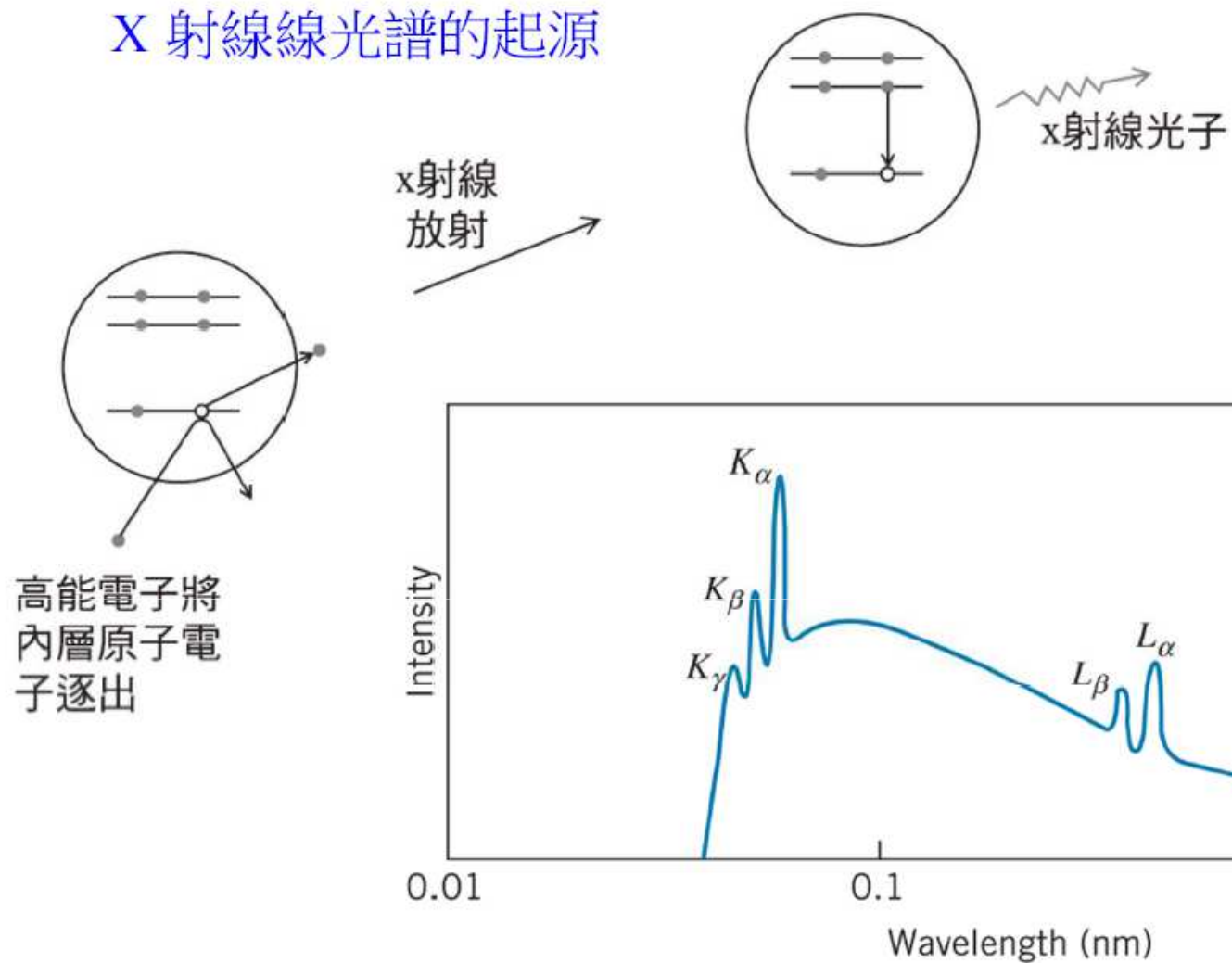


FIGURE 8.15 Characteristic X-ray spectrum of **silver**, such as might be produced by 30 keV electrons striking a silver target. The continuous distribution is a bremsstrahlung spectrum.

當電子由外軌域掉至 K 軌域中的空洞時，沒有 K 電子的原子將會以 x 射線光子的形式釋放其能量，如圖 7.20 所示。元素 x 射線光譜中的 **K 系列**線由 $L, M, N...$ 軌域躍遷至 K 軌域所產生的波長所組成，同樣地當 L 電子被撞離原子時會產生 **L 系列**，當 M 電子被撞離原子時則會產生 **M 系列**，依此類推。在圖 2.17 中鉬原子 x 射線中的兩個突波為 K 系列中的 K_α 與 K_β 線。

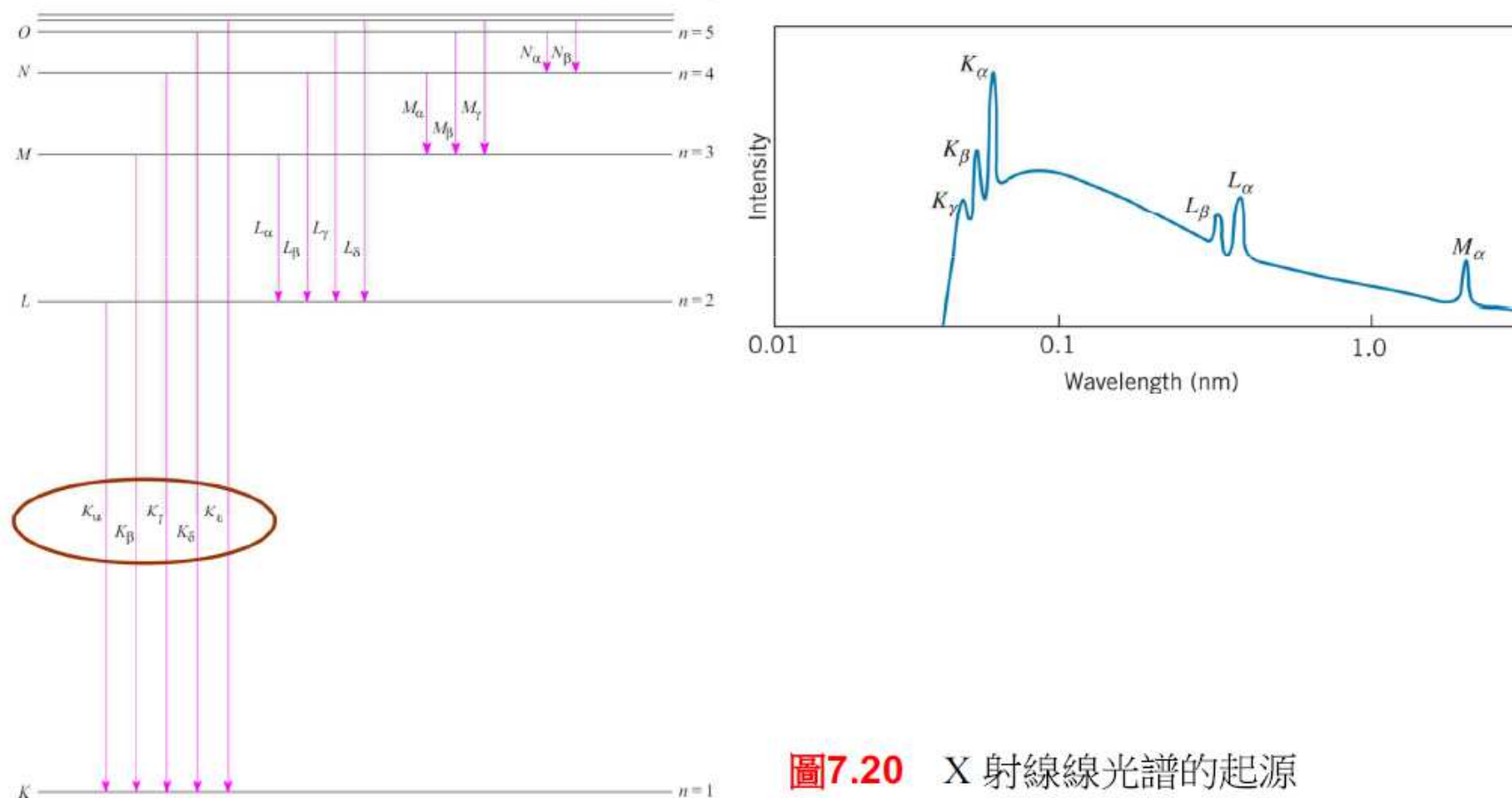


圖7.20 X 射線線光譜的起源

找到元素 K_α 的 x 射線頻率和原子序之間的近似關係是很容易的，當 L 電子 ($n=2$) 躍遷至空的 K 軌域 ($n=1$) 時會放射出一個 K_α 光子， L 電子會遭受到原子核電荷 Ze 的作用，並且因為其餘 K 電子所產生的屏蔽效應，原子核電荷會等效於 $(Z-1)e$ 個電子的作用。因此我們可以使用式 (4.15) 和 (4.16) 來求出 K_α 光子頻率，藉著假設 $n_i = 2$ ， $n_f = 1$ ，並且以 $(Z-1)^2 e^4$ 取代 e^4 ，得到

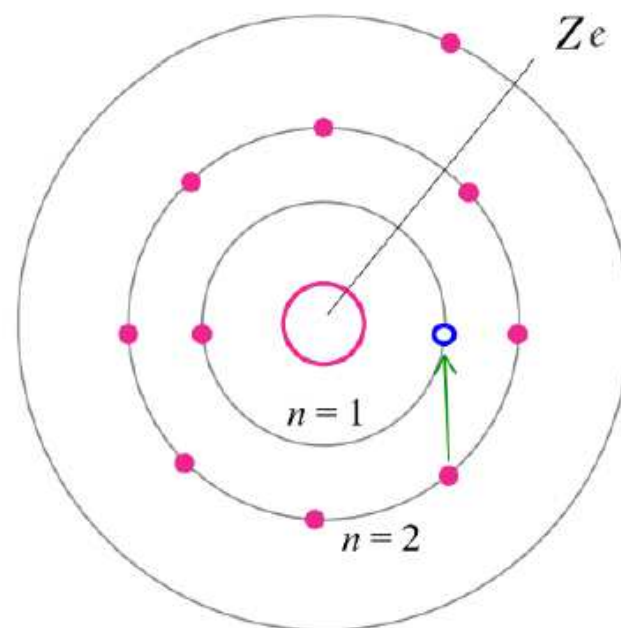
$$\nu = \frac{E_i - E_f}{h}$$

$$\nu = \frac{m(Z-1)^2 e^4}{8\epsilon_0^2 h^3} \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) = cR(Z-1)^2 \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right)$$

$$\nu = \frac{3cR(Z-1)^2}{4} \quad : K_\alpha \text{ X 射線頻率}$$

$$E_n = -\frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \left(\frac{1}{n^2} \right) = -chR \frac{1}{n^2}$$

Rydberg 常數：
 $R = 1.097 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$



7.3 對稱及反對稱波函數

Symmetric and Antisymmetric Wave Functions

具有 n 個不會互相作用粒子的系統，其整體波函數 $\psi(1, 2, 3, \dots, n)$ 可以單一粒子波函數 $\psi(1), \psi(2), \psi(3), \dots, \psi(n)$ 的乘積來表示，亦即

$$\psi(1, 2, 3, \dots, n) = \psi(1)\psi(2)\psi(3)\dots\psi(n) \quad (7.5)$$

我們可使用式 (7.5) 來檢查用來描述兩個相同粒子所組成系統之波函數。

如果粒子 1 在量子態 a 而粒子 2 在量子態 b 中，根據式 (7.5)，系統的波函數為

$$\psi_I = \psi_a(1)\psi_b(2) \quad \begin{array}{c} b \text{ --- } \bullet \\ a \text{ --- } \bullet \end{array} \quad (7.9)$$

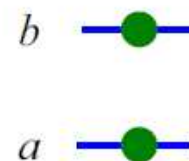
如果粒子 2 在量子態 a 而粒子 1 在量子態 b 中，波函數為

$$\psi_{II} = \psi_a(2)\psi_b(1) \quad \begin{array}{c} b \text{ --- } \bullet \\ a \text{ --- } \bullet \end{array} \quad (7.10)$$

因為無法分辨兩個粒子，我們將不知道在任何時刻下，是否由 ψ_I 或 ψ_{II} 來描述系統。
在任意時刻下， ψ_I 正確的可能性和 ψ_{II} 一樣。

假設一個粒子在量子態 a 而另一個在 b ，因為兩個粒子相同，如果粒子互相交換時，比如將量子態 a 中的粒子放到 b 中，系統的機率密度 $|\psi|^2$ 並不會變化，反之亦然。若以符號來表示，我們得到

$$\underline{|\psi(2, 1)|^2 = |\psi(1, 2)|^2} \quad (7.6)$$



象徵交換粒子的波函數 $\psi(2, 1)$ 可為

對稱

$$\left\{ \begin{array}{l} \psi(2, 1) = \psi(1, 2) \end{array} \right. \quad (7.7)$$

或

反對稱

$$\left\{ \begin{array}{l} \psi(2, 1) = -\psi(1, 2) \end{array} \right. \quad (7.8)$$

且仍能符合式 (7.6)。系統波函數本身並非可量測的數值，故可藉由粒子的交換來改變符號。不因粒子交換而改變的波函數稱為對稱(symmetric)，而粒子交換時會改變符號的稱為反對稱(antisymmetric)。

如果粒子 1 在量子態 a 而粒子 2 在量子態 b 中，根據式 (7.5)，系統的波函數為

$$\psi_I = \psi_a(1)\psi_b(2) \quad (7.9)$$

如果粒子 2 在量子態 a 而粒子 1 在量子態 b 中，波函數為

$$\psi_{II} = \psi_a(2)\psi_b(1) \quad (7.10)$$

對稱

$$\left\{ \begin{aligned} \psi_S &= \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_a(2)\psi_b(1)] \end{aligned} \right. \quad (7.11)$$

反對稱

$$\left\{ \begin{aligned} \psi_A &= \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_a(1)\psi_b(2) - \psi_a(2)\psi_b(1)] \end{aligned} \right. \quad (7.12)$$

$1/\sqrt{2}$ 因子用來將 ψ_S 和 ψ_A 歸一化。交換粒子 1 和 2 不會改變 ψ_S ，而改變 ψ_A 的符號。 ψ_S 和 ψ_A 都遵守式 (7.6)。

$$|\psi(2, 1)|^2 = |\psi(1, 2)|^2 \quad (7.6)$$

$$\begin{array}{l} \text{對稱} \\ \text{反對稱} \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_a(2)\psi_b(1)] \\ \psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_a(1)\psi_b(2) - \psi_a(2)\psi_b(1)] \end{array} \right. \begin{array}{l} (7.11) \\ (7.12) \end{array}$$

$$\psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_a(1)\psi_a(2) + \psi_a(2)\psi_a(1)] = \sqrt{2} \psi_a(1)\psi_a(2) \quad a \text{ } \bullet \bullet$$

在波函數為對稱及反對稱系統中的粒子特性有許多重要的區別，最明顯的是在對稱情況中，粒子 1 和 2 可同時存在於相同的量子態，即 $a=b$ ，而在反對稱情況中，如果假設 $a=b$ ，我們發現

$$\psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_a(1)\psi_a(2) - \psi_a(2)\psi_a(1)] = 0 \quad a \text{ } \times$$

因此兩個粒子不可能在相同的量子態中。包利發現原子中的兩個電子無法存在於相同的量子態，故我們推論電子系統可藉由交換粒子所產生符號改變的波函數來描述。
(電子系統交換粒子時為反對稱函數)

我們考慮三種不同的粒子：

1. 分隔夠遠而足以被區別出來，如氣體分子，在量子狀態中，粒子的波函數和鄰近粒子的波函數重疊，馬克士威爾-波茲曼分布函數 (Maxwell-Boltzmann distribution function) ^{幾乎不}對這種狀況成立。
2. 自旋為 0 或整數的相同粒子，因為其波函數重疊之故，故無法分辨出來，如第 7 章中的波色子 (bosons)，不遵守不相容原理，而波色-愛因斯坦分布函數 (Bose-Einstein distribution) 可應用於這些粒子中。光子屬於這一類粒子，故我們可以使用波色-愛因斯坦統計來解釋黑體輻射的光譜。
3. 半整數自旋的相同粒子 ($\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots$) 也不能被分辨出來，我們稱之為費米子 (fermions)，遵守不相容原理，且適用於費米-迪拉克分布函數 (Fermi-Dirac distribution function) 電子即屬此類粒子，所以我們將使用費米-迪拉克統計來研究自由電子在金屬中之所以能產生電流的特性。

表 9.1 三種統計分布函數。

	馬克士威爾—波茲曼	波色—愛因斯坦	費米—迪拉克
應用的系統	相同，可分辨粒子	相同，不可分辨且不遵守不相容原理的粒子	相同，不可分辨且遵守不相容原理的粒子
粒子的分類	古典粒子	波色子	費米子
粒子特性	任何自旋，粒子分隔夠遠故其波函數不會重疊	自旋為 0, 1, 2,...波函數相對於粒子交換為對稱	自旋為 $\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots$ 波函數相對於粒子交換為反對稱
範例	氣體分子	共振腔中的光子；固體中的聲子；低溫的液態氦	金屬中的自由電子；原子塌陷的星球中的電子 白矮星
分布函數(溫度 T 時處於能量 ϵ 的每個狀態的粒子數目)	$f_{MB}(\epsilon) = Ae^{-\epsilon/kT}$	$f_{BS}(\epsilon) = \frac{1}{e^{\alpha} e^{\epsilon/kT} - 1}$	$f_{FD}(\epsilon) = \frac{1}{e^{(\epsilon - \epsilon_f)/kT} + 1}$
分布特性	每個狀態的粒子數目並無限制	每個狀態的粒子數目並無限制，在低能時每個狀態的粒子數目比 f_{MB} 多，在高能時接近 f_{MB}	每個狀態的粒子數目決不會超過 1，在低能時每個狀態的粒子數目比 f_{MB} 少，在高能時接近 f_{MB}