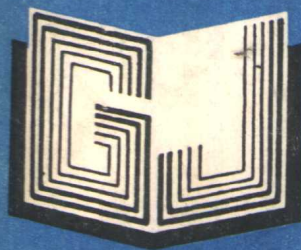


44



高等学校教材

高电压技术中的气体放电及其应用

西安交通大学 冯允平 编

高等学校教材

高电压技术中的 气体放电及其应用

西安交通大学 冯允平 编

水利电力出版社

内 容 提 要

本书介绍高电压技术中的各种气体放电特性及其应用。主要内容
包括：气体中带电粒子产生的基本过程，非电负性及电负性气体绝缘
间隙的击穿判据， SF_6 及其混合气体绝缘特性及影响因素，放电现象
的测量方法，稳态放电及放电等离子体特性，真空放电、高频放电及
长空气间隙的放电特性，雷电现象，电晕放电，气体放电在其它工业
中的应用。

本书系高等学校“高电压技术及设备”专业的选修课教材及硕士
研究生的教学参考书，也可作为高等学校其它专业选修“气体放电”
的教材或“高电压工程”的参考书，还可供电力系统、电气设备制造
及技术物理等部门的高电压工作者参考。

前 言

本书是按高电压技术专业教材编审组1983年12月南宁会议上通过的大纲编写的, 主要是作为“高电压技术及设备”专业选修课教材, 也可供本专业研究生及有关电力、电气工程技术人員参考。

本书共九章。第一章叙述气体中电子、离子的运动、产生及消失规律, 光子的产生与吸收过程, 电子的附着与分离过程等; 第二章叙述气体击穿的判据理论, 击穿电压与Pd的关系及相似定律; 第三章叙述SF₆及其混合气体绝缘特性与影响因素, 冲击电压下初始电子的体积时间判据, 击穿时的等电压时间面积判据及应用; 第四章叙述气体放电现象的测量方法; 第五章叙述稳态放电及放电等离子体; 第六章叙述真空放电、高频放电及空气长间隙放电特性; 第七章叙述雷电现象; 第八章叙述电晕放电及电晕损耗特性等; 第九章叙述气体放电在其它工业中的应用。

本书是在总结编者多年来在西安交通大学讲授“高电压绝缘”、“气体放电及其应用”、“SF₆GIS装置”等课程的教学经验的基础上编写的, 编写过程中吸取了国外新的有关教材的优点, 反映了较新的研究成果, 编写中重视加强基础理论, 也注意联系生产实际, 以适应高电压技术的发展及与其它技术领域的互相渗透, 以及发展边缘技术。

本书由清华大学朱德恒教授主审。在编写过程中曾得到西安交通大学蒋国雄教授、严璋教授、邱毓昌教授等的鼓励与指教, 在此一并致以深切的谢意。

限于编者的水平, 书中难免有谬误不足之处, 恳请读者多加指正。

编 者

1989年4月

ABE 2006

目 录

前 言

第一章 气体中的电子和离子	1
第一节 气体中各种粒子的热运动	1
第二节 电子、离子的扩散和迁移运动	5
第三节 类氢原子的能级	7
第四节 电子碰撞过程	11
第五节 光子过程	13
第六节 γ 电子及其它过程	14
第二章 气体间隙的击穿特性	16
第一节 电离系数、附着系数、有效电离系数	16
第二节 电子崩的发展	18
第三节 均匀电场中的击穿判据	20
第四节 不均匀电场中的击穿判据	23
第五节 巴申定律和相似原理	25
第三章 SF_6 气体间隙的击穿特性	28
第一节 理想条件	28
第二节 电极表面粗糙度的影响	29
第三节 微粒污染的影响	32
第四节 混合气体	34
第五节 SF_6 压缩气体绝缘系统的支撑绝缘子	38
第六节 冲击电压下 SF_6 气体的击穿性能	39
第四章 放电现象的观测法	47
第一节 电压和电流的测量方法	47
第二节 空间电荷的测量方法	47
第三节 发光的测量方法	49
第四节 放电的控制方法	51
第五节 电离及附着系数的测量方法	51
第六节 单个电子崩的观测方法	52
第七节 二次过程的识别	55
第五章 稳定放电	56
第一节 罗高夫斯基对汤逊理论的发展	56
第二节 辉光放电	58
第三节 电弧放电	61

第四节 等离子体	62
第六章 几种特殊条件下的放电	65
第一节 真空放电	65
第二节 高频放电	67
第三节 长空气间隙在操作冲击电压下的击穿	68
第七章 雷电现象	71
第一节 雷云	71
第二节 雷放电	72
第三节 避雷的方法	74
第四节 飞机防雷	76
第八章 电晕放电	78
第一节 直流电晕	78
第二节 交流电晕	81
第三节 冲击电晕	81
第四节 高频电压下的电晕	82
第五节 同心圆柱间的电晕	82
第六节 架空输电线的电晕	86
第七节 交流电晕损耗	91
第八节 电晕杂音	93
第九章 气体放电的工业应用	95
第一节 磁流体发电 (M.H.D)	95
第二节 电流体发电 (E.H.D)	95
第三节 电气集尘	96
第四节 静电喷涂	96
第五节 静电复印	97
第六节 电蚀加工	98
第七节 利用液电效应进行成型加工	99
第八节 放电化学作用的利用	100
第九节 其它	101
参考文献	101

第一章 气体中的电子和离子

第一节 气体中各种粒子的热运动

一、特性方程式

在忽略分子引力的情况下, 压力 $P(\text{Pa})$ 、温度 $T(\text{K})$ 、分子密度(1cm^3 平均值) N 之间有如下的关系

$$\left. \begin{aligned} P &= NkT \\ N &= 0.72 \times 10^{19} P/T \quad (1/\text{cm}^3) \end{aligned} \right\} \quad (1-1)$$

式中 k 为玻尔兹曼常数, $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{J/K}$; 0°C 、 0.1MPa 气压时的 N 约为 $2.69 \times 10^{19} \frac{1}{\text{cm}^3}$.

$t = 20^\circ\text{C}$ 、外加电场为 E 时的能量参数为

$$\frac{E}{P_{20}} = 2.46 \times 10^{14} E/N \quad (\text{V} \cdot \text{cm}) \quad (1-2)$$

二、粒子的热运动速度分布

(一) 麦克斯韦尔—玻尔兹曼分布

气体分子的热运动速度服从麦克斯韦尔—玻尔兹曼分布。温度为 $T(\text{K})$ 的气体分子的热运动速度 v 在直角坐标系中分为 v_x 、 v_y 、 v_z 。单位体积中的分子数为 n , 如在 x 方向持有速度 v_x 和 $v_x + dv_x$ 之间的分子数 dn_x 表示为 $n f_x dv_x$ 时, 分布函数 f_x 表示为

$$f_x = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{m v_x^2}{2kT}} \quad (1-3)$$

又, 把具有速度 v_x 和 $v_x + dv_x$ 、 v_y 和 $v_y + dv_y$ 、 v_z 和 $v_z + dv_z$ 之间的分子数 dn 表示为 $n f dv$ 、 $dv_x dv_y dv_z$ 时, 分布函数 f 为

$$f = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m v^2}{2kT}} \quad (1-4)$$

式中 $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$.

如把速度在 v 和 $v + dv$ 之间的分子数表示为 $n F dv$, 则分布函数为

$$F = 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m v^2}{2kT}} \quad (1-5)$$

如图1-1所示。

(二) 在麦克斯韦尔—玻尔兹曼分布中的速度、平均能量

1. 最大概率速度 从式(1-5)知, 使 F 最大时得出的 v 值即为最大概率速度, 表示为

$$v_m = \left(\frac{2kT}{m} \right)^{1/2} \quad (1-6)$$

2. 平均速度 $\bar{v}$ 平均速度 $\bar{v}$ 可表示为

$$\begin{aligned}\bar{v} &= \frac{1}{n} \int_0^{\infty} v dn_v \\ &= \int_0^{\infty} v F dv = \left(\frac{8kT}{\pi m} \right)^{1/2}\end{aligned}\quad (1-7)$$

3. 均方根速度 v_r , 均方根速度 v_r 可表示为

$$\begin{aligned}v_r &= \left(\frac{1}{n} \int_0^{\infty} v^2 dn \right)^{1/2} \\ &= \left(\int_0^{\infty} v^2 F dv \right)^{1/2} \\ &= \left(\frac{3kT}{m} \right)^{1/2}\end{aligned}\quad (1-8)$$

这些关系如图1-1所示, 其中 $v_m : \bar{v} : v_r = 1 : 1.12 : 1.22$.

4. 平均能量 W 平均能量可表示为

$$W = \frac{1}{2} m \bar{v^2} = \frac{3}{2} kT$$

当加上电场时, 气体中的带电粒子从电场得到能量, 与中性分子相比, 带电粒子因能量变大不会达到完全热平衡状态, 但如果带电粒子与分子能量相差不大, 仍假定带电粒子达到热平衡状态来讨论。另外, 也可用电子、离子及中性分子各自的温度来表示它们的能量状态, 而在平衡状态时这些温度值应是同一个值。

在稳定放电中电子的能量分布因有电场存在, 可采用特洛凡斯顿 (Druyvesteyn) 分布。密度在 $10^{17}/\text{cm}^3$ 以上时则由于电子间的相互作用, 它接近于麦克斯韦尔-玻尔兹曼分布。

三、碰撞截面和平均自由行程

气体中的分子处于不规则的热运动 (无秩序运动), 不断相互碰撞交换能量。分子在热运动中相继两次碰撞之间的平均距离称作平均自由行程。

(一) 碰撞截面

在热平衡状态下, 把两类气体分子的热运动速度以 v_{r1} 、 v_{r2} 表示, 则它们的相对速度为 $v_{r12} = \sqrt{v_{r1}^2 + v_{r2}^2}$ 。设 r_1 为第一类粒子的半径, r_2 为第二类粒子的半径, 如单位体积中有 n_2 个第二类粒子, 考虑一个第一类粒子在第二类粒子的气体中以相对速度 v_{r12} 运动, 这个粒子将与所有在半径为 $r_1 + r_2$ 的圆柱体内的第二类粒子碰撞, 如图1-2所示。即第一类粒子 (半径 r_1) 1s 间与第二类粒子 (半径 r_2) 的碰撞次数, 等于截面 $\pi(r_1 + r_2)^2$ 与单位时间内第一类粒子经过的距离 v_{r12} 组成的体积中的第二类粒子数。这个场合, 半径为 $(r_1 + r_2)$ 的圆面积称为两类粒子间的碰撞截面积。

碰撞截面积的物理意义可认为是 1 个粒子进入单位立方体内向另一立方体前进时与其它粒子的碰撞概率 $Q = \frac{\pi(r_1^2 + r_2^2)}{1}$ 。因此, 碰撞截面积是表示碰撞概率, 与几何上截面积的概念是完全不同的。

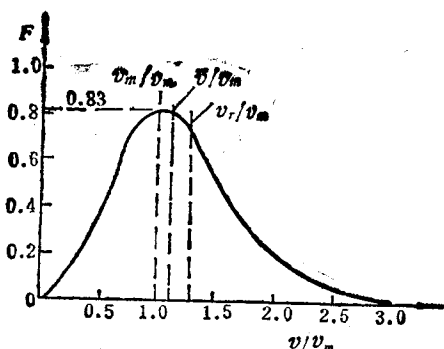


图 1-1 麦克斯韦尔-玻尔兹曼分布函数

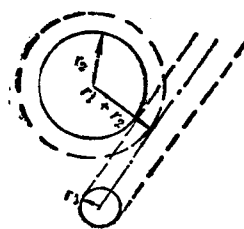


图 1-2 两类粒子间碰撞的极限半径

碰撞截面可看作是产生各种碰撞的概率之和，即弹性碰撞截面、激励碰撞截面、电离碰撞截面等之和，有时把碰撞截面也称为全碰撞截面。这些碰撞截面如图1-3所示，它们是电子能量的函数。以碰撞截面来表示碰撞概率不仅限于电子和原子、分子的碰撞，例如还可用来表示一个光子产生激发或电离的概率，电子附着于中性粒子形成负离子及负离子由于和粒子碰撞发生电荷分离的概率等。

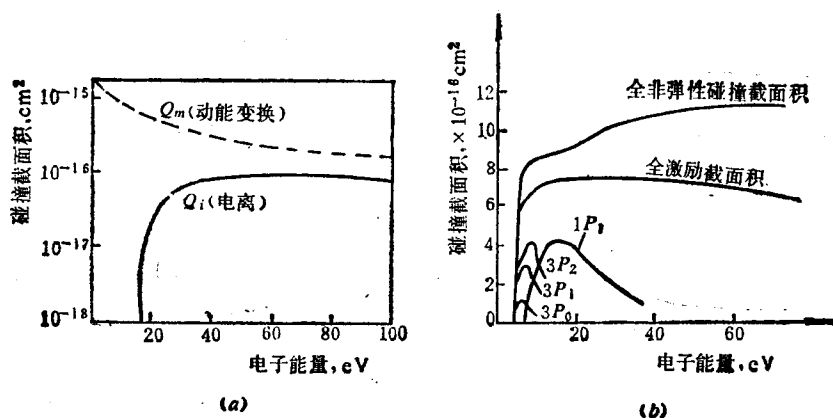


图 1-3 碰撞、激励截面

(a) H_2 分子的各种碰撞截面；(b) Hg 原子的激励截面

(二) 平均自由行程的计算

把1s内的碰撞次数称为碰撞频率 ν_{12} ，可表示为

$$Q_{12} = \pi(r_1 + r_2)^2 \quad (1-9)$$

$$\nu_{12} = Q_{12} v_{12} n_2 \quad (1-10)$$

因第一类粒子在1s时间内运动的距离为 v_{T1} ，这个粒子的平均自由行程为

$$\begin{aligned} \lambda_{12} &= \frac{v_{T1}}{\nu_{12}} = \frac{v_{T1}}{Q_{12} v_{12} n_2} \\ &= \frac{v_{T1}}{\pi(r_1 + r_2)^2 \sqrt{v_{T1}^2 + v_{T2}^2}} \times \frac{1}{n_2} \end{aligned} \quad (1-11)$$

把 ν_{12} 的倒数称为平均自由时间 τ_{12} ，即

$$\tau_{12} = \frac{1}{\nu_{12}} \quad (1-12)$$

电子在一类气体中存在时，设粒子半径和质量分别为 r_e 、 r_g 、 m_e 、 m_g ，且有 $r_e \ll r_g$ ， $m_e \ll m_g$ ，所以 $v_{Te} \gg v_{Tg}$ ， $v_{eg} = \sqrt{v_{Te}^2 + v_{Tg}^2} \approx v_{Te}$ ，得

$$Q_{eg} = \pi(r_e + r_g)^2 \approx \pi r_g^2$$

$$\nu_{eg} = Q_{eg} v_{eg} n_g \approx \pi r_g^2 v_{Te} n_g$$

$$\therefore \lambda_{eg} = \frac{v_{Te}}{\nu_{eg}} \approx \frac{1}{\pi r_g^2 n_g} = \frac{1}{Q_{eg} n_g} \quad (1-13)$$

在气体分子之间发生的碰撞，则有

$$Q_{gg} = 4\pi r_g^2, \quad v_{gg} = \sqrt{2} v_{Tg}$$

因而

$$\nu_{gg} = 4\pi r_g^2 \sqrt{2} v_{Tg} n_g$$

$$\therefore \lambda_{gg} = \frac{v_{Tg}}{\nu_{gg}} = \frac{1}{4\sqrt{2}\pi r_g^2 n_g} = \frac{1}{4\sqrt{2}} \lambda_{eg} \quad (1-14)$$

表1-1列出了几种气体中的分子和电子的平均自由行程。

表 1-1 0°C和0.1MPa时气体中气体分子及电子的平均自由行程 λ_g 、 λ_e

气 体	λ_g (μm)	λ_e (μm)	气 体	λ_g (μm)	λ_e (μm)
H ₂	0.11	0.63	H ₂ O	0.041	0.23
N ₂	0.058	0.33	CO ₂	0.039	0.22
O ₂	0.064	0.36	SF ₆	0.025	0.13

在气体中离子的平均自由行程为

$$\lambda_i \approx \frac{\lambda_g}{1 + s/T_i} \quad (1-15)$$

式中 T_i 为离子温度(K)； s 为由离子的电荷对中性分子的极化作用引起的修正系数，估算值可取500左右。

从以上可看到，一般平均自由行程 λ_m 、碰撞截面积 Q 、气体单位体积内分子数 n 之间成立以下关系

$$\lambda_m \propto \frac{1}{nQ}$$

因 $P = nkT$ ，所以

$$\lambda_m \propto \frac{T}{P} \quad (1-16)$$

(三) 平均自由行程的分布规律

气体中各种粒子的热运动是杂乱的，所以实际的自由行程长度可能和平均自由行程长度相差得很多。为了讨论分子间自由行程长度的分布规律，我们假定：自起始处沿着 x 轴

飞出 n_0 个粒子。

如图1-4,随着沿 x 轴前进,一次也没有碰撞过的粒子数目 n 逐渐减少。在行程 dx 中的碰撞总数等于未经碰撞的粒子数目的减少额 $-dn$,如果飞出来的粒子数目相当大的话,那么在行程 dx 上的碰撞总数就是

$$-dn = n \frac{dx}{\lambda} \quad (1-17)$$

式中 $\frac{dx}{\lambda}$ 等于每个粒子在 dx 距离内可能遭遇的碰撞数。分别按 x 由0到 x 、 n 由 n_0 到 n 积分后得到

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{x}{\lambda_m}\right) \quad (1-18)$$

由此可知: $\frac{n}{n_0} = \exp\left(-\frac{x}{\lambda_m}\right)$ 是已经飞过 x 或更远的行程而未经碰撞的粒子的分数。从另一方面看来,因为所有的粒子都是处于完全相同的条件下的,所以可以证明

$$\frac{n}{n_0} = \exp\left(-\frac{x}{\lambda_m}\right)$$

同时也代表每个质点飞过等于或大于 x 的行程而不经碰撞的概率。换句话说, $\exp\left(-\frac{x}{\lambda_m}\right)$ 是实际自由行程长度等于或大于 x 的概率,如图1-5所示。

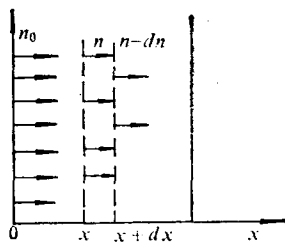


图 1-4 自由行程分布的分析模型

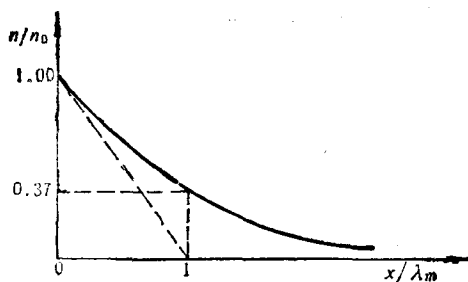


图 1-5 自由行程分布

第二节 电子、离子的扩散和迁移运动

一、扩散

象放电空间那样有许多电子和离子等粒子的地方,在粒子密度分布不均匀时,粒子从密度浓的地方散向密度稀的地方去,这叫做扩散现象。

在单位时间通过单位截面积向 x 方向扩散的粒子数可从下式计算

$$\Gamma = nv_D = -D \frac{dn}{dx} \quad (1-19)$$

扩散系数 D 从气体分子运动论得到

$$D = \frac{\lambda v_r}{3} \quad (1-20)$$

式中 λ 是平均自由行程; v_T 是热运动速度。表1-2 列出了常温、0.1MPa 气压下的扩散系数。

表 1-2

扩 散 系 数

气 体	空 气		O ₂		CO ₂		H ₂	
	干	湿	干	湿	干	湿	干	湿
D ₊	0.028	0.032	0.025	0.0288	0.023	0.0245	0.123	0.129
D ₋	0.043	0.035	0.0396	0.0352	0.0245	0.0255	0.156	0.142
D ₋ /D ₊	1.54	1.09	1.58	1.24	1.13	1.04	1.54	1.11

二、迁移速度和迁移率

电子和离子在气体中作热运动, 但当加上电场时由于受到电场力的作用会沿电场方向移动, 即在乱向的热运动中叠加上定向的移动。当在自由行程中得到的能量和碰撞时失去的能量相等时, 电场方向的速度便成为一定值, 把这个电场方向的速度称为迁移速度。如果只有热运动, 那么两次碰撞之间的运动是直线运动, 但由于加上的电场 E 的加速, 如图1-6所示粒子便作曲线运动, 存在沿电场方向的移动, 且在短时间内达到它的极限速度——迁移速度。例如在0.1MPa气压的氦气中电子行进0.1mm即达到极限能量的90%。

质量为 m 、电荷为 e 的带电粒子在电场中和中性粒子碰撞运动时的运动方程式是以碰撞概率为 ν 、取由碰撞产生的制动力为 mv_d 导出的, 即可得下式

$$m \frac{dv_d}{dt} + \nu m v_d = eE \quad (1-21)$$

解此式, 得

$$v_d = \frac{eE}{m\nu} [1 - \exp(-\nu t)] \quad (1-22)$$

v_d 的稳定解为

$$v_d = \frac{eE}{m\nu} = \frac{e}{m} \times \frac{\lambda}{v_i} \times E = \mu E \quad (1-23)$$

式中的 μ 称为迁移率。电子的迁移率为

$$\mu_e = \frac{e}{m_e} \times \frac{\lambda_e}{v_{Te}} \quad (1-24)$$

式中的下注脚 e 表示电子。同样对于1价的正离子的迁移率可表示为

$$\mu_+ = \frac{e\lambda_+}{m_+ v_{T+}} \quad (1-25)$$

这个电子、离子的迁移率是在 $v_T \gg v_d$ 的条件下求得的, 它们和扩散系数之间有如下的关系 (称爱因斯坦公式)

$$\frac{\mu}{D} = \frac{\frac{e}{m} \times \frac{\lambda}{v_T}}{\frac{1}{3} \lambda v_T} = \frac{3e}{m v_T^2} = \frac{e}{kT} \quad (1-26)$$

式中 T 为电子或离子的温度。

在常温常压下电子的迁移率为离子的 $10^3 \sim 10^4$ 倍，而且电子的迁移率与 E 有关，如图 1-7 所示。以上计算公式 (1-24)、(1-25) 是近似的。

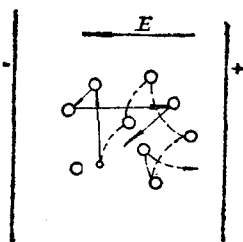


图 1-6 气体中电子的运动
——无电场时；……加上电场时

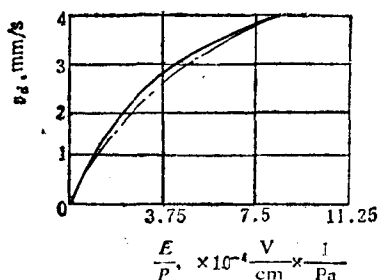


图 1-7 电子的迁移速度 v_d 和电场 E 的关系
点划线是按座标为 $(E/P)^{1/2}$ 的曲线

第三节 类氢原子的能级

一、类氢原子的模型和能级

一个类氢原子的原子核中有 Z 个质子，以质子为中心，一个电子不停地绕着它作旋转运动。如图 1-8，电子持有电荷 $-e$ ，其质量为 m_e ，如果电子的旋转半径为 r ，当在真空中介电系数为 ϵ_0 时，在原子核和运动的电子间的库仑引力为 $Ze^2/4\pi\epsilon_0 r^2$ 。

另一方面，因电子作圆周运动，它受到 $m_e r \omega^2$ 的离心力。由于类氢原子以一定的状态存在，库仑力和离心力之间一定处于平衡状态，即

$$m_e r \omega^2 = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad (1-27)$$

如按经典力学，则满足这个条件的电子的旋转半径可有无限多个即成连续的值。但是实际氢原子的光谱照片不是连续的。从这个事实出发，玻尔认为只有满足一定的量子条件的轨道存在，不能以连续的值考虑。玻尔考虑的量子条件是电子的动量 P 沿旋转轨道转动一圈积分得出的值应等于普朗克常数 h 的正整数倍，即

$$\oint P dq = nh \quad (1-28)$$

式中 dq 是在电子运动方向的位移； n 是等于 1, 2, 3 …… 的整数。如把电子运动的位移以旋转角 θ 表示，从 $P = m_e r \omega$, $dq = r d\theta$ 出发，式 (1-28) 成为

$$\oint P dq = \int_0^{2\pi} m_e r^2 \omega d\theta = 2\pi m_e r^2 \omega = nh$$

因而
$$m_e r^2 \omega = n \frac{h}{2\pi} \quad (1-29)$$

即电子的角动量仅仅是 $\left(\frac{h}{2\pi}\right)$ 的整数倍的值。

那么, 从式(1-27)、式(1-29)两式消去角速度 ω , 旋转半径就能由下式求出, 即量子数为 n 时, 得

$$r_n = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m_e Z e^2} \times n^2 \quad (1-30)$$

如以 $n=1$, $h=6.62 \times 10^{-34} \text{J}\cdot\text{s}$, $m_e=9.1 \times 10^{-31} \text{kg}$, $e=1.6 \times 10^{-19} \text{C}$ 及以 $Z=1$ 代入式(1-30), 能求出氢原子中电子的旋转半径中最靠近原子核的轨道的半径, 即

$$r_1 = 0.53 \times 10^{-10} \text{m}$$

以这样的方法可顺序求出 $n=2$ 、 $n=3 \dots\dots$ 时, 即较远的 r_2 、 $r_3 \dots\dots$, 计算得 $r_2=4r_1$, $r_3=9r_1$ 。

电子持有的全部能量 W 可以用电子的动能和位能的和来表示, 自身旋转着的电子以圆轨道旋转时, 电子的动能从式(1-27)得

$$\frac{1}{2} m_e v^2 = \frac{1}{2} m_e r^2 \omega^2 = \frac{Z e^2}{8 \pi \epsilon_0 r}$$

电子的位能可由库仑力得出, 为 $-\frac{Z e^2}{4 \pi \epsilon_0 r}$ 。

全部能量 W 可算出

$$W = \frac{Z e^2}{8 \pi \epsilon_0 r} - \frac{Z e^2}{4 \pi \epsilon_0 r} = -\frac{Z e^2}{8 \pi \epsilon_0 r} \quad (1-31)$$

式(1-31)中的 r 以式(1-30)的 r_n 代入, 得

$$W_n = -\frac{m_e Z^2 e^4}{8 \epsilon_0^2 h^2} \cdot \frac{1}{n^2} \quad (1-32)$$

如果 $n=1$, 则

$$W_1 = -\frac{m_e Z^2 e^4}{8 \epsilon_0^2 h^2}$$

这样能求出在最稳定状态时电子持有的能量。 W_n 随 n 变大而变大, 在 $n=\infty$ 时, $W=0$, 但是由式(1-31), 电子所持有的能量大时, 轨道半径 r 亦变大。以 $n=1$ 时的能量作为基准, $n=2$ 、 $n=3 \dots\dots$ 的能量可作图如图1-9所示, 这个图称为能级图。

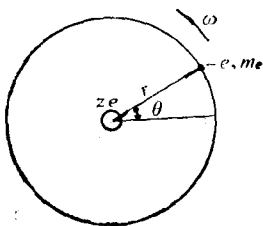


图 1-8 氢原子模型

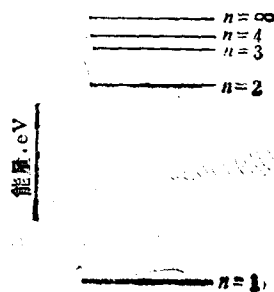


图 1-9 能级图

图1-9中的纵坐标电子伏(eV)为能量单位, 在1V电位差中电子加速得到的能量以1eV作为单位。1eV是等于 $1.6 \times 10^{-19} \text{J}$ 。氢原子中处于 $r=r_1$ 轨道上的电子如由外部给予能量移向 r_2 轨道, 这时需要的能量为

$$W_j - W_i = -\frac{m_e Z^2 e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \left(\frac{1}{4} - 1 \right) \quad (1-33)$$

$$\approx 16.4 \times 10^{-19} \text{ (J)}$$

$$\approx 10.2 \text{ (eV)}$$

类氢原子（价电子）所持有的能量状态是不连续的，仅当电子从一个轨道移向另一个轨道时电子才能辐射或吸收能量。当电子从高能级的轨道向低能级轨道转移时，原子以光子放出能量。现在，各以 W_i 、 W_j 表示处于轨道 i 、 j 时的能量，在 $W_i < W_j$ 时，如从 $n = j$ 的轨道向 $n = i$ 的轨道移行时放出一个光子，其光子的频率 ν 、波长 λ 可由下式得出

$$\nu = (W_j - W_i) / h \quad (1-34)$$

$$\lambda = \frac{c}{\nu}$$

式中 c 是光速。

通常类氢原子的能量状态处在 $n = 1$ 的最低的稳定状态。当原子从外部吸收能量时，如吸收的能量较 W_1 大得多时，电子就可能从原子核的束缚中解脱，跑至自由空间，成为自由电子，原子失去了电子便成为正离子，这就是电离；但如吸收的能量使电子从 $n = 1$ 移至 $n \geq 2$ 的轨道，这就是激励。由外部吸收能量处于激励状态的原子一般是不稳定的，约在 10^{-8} s内返迁至基底（稳定）状态。

He、Ne、Hg等激发状态的寿命有达到 $10^{-3} \sim 10^{-2}$ s的，为亚稳状态。原子除与其它的分子或器壁碰撞时返迁至基底状态外，不能由亚稳状态自动地放出光量子返迁至基底状态。

表1-3列出了一些原子和分子的第一激励电位和电离电位。

表 1-3 第一激励电位及电离电位 (eV)

气 体	激 励 电 位 ^①	电 离 电 位	亚 稳 态 电 位	
H	10.2	13.6	—	—
He	19.8	24.6	20.62	20.96
Ne	16.5	21.6	16.62	16.72
Ar	11.6	15.8	11.53	11.72
H ₂ O(蒸汽)	7.6	12.7	—	—
CO ₂	10.0	14.4	—	—
Cs	1.38	3.89	—	—
Hg	4.89	10.4	4.67	5.47
H ₂	11.5	15.4	—	—
N ₂	5.23	15.6	8.2	9.77
O ₂	1.64	12.2	—	—
SF ₆	6.8	15.8 ^②	—	—

① 除亚稳态电位以外为最低值。

② SF₆ → SF₆⁺ + F + e 的场合。

二、量子数

按波动力学理论, 轨道电子的波函数可从薛定谔方程的解中得出, 而求类氢原子的薛定谔方程的解超出了本书的范围。然而, 我们可叙述一下下述重要发现: 玻尔所研究的球形电子轨道是一个特殊情况, 同一个主量子数 n 一般可能有几个对称性不同的“轨道”^①。容许“轨道”的形状是由量子数 l 表征的, l 称为轨道角动量子数, 即 $l = 0, 1, 2, 3, \dots, (n-1)$ 。由于量子数 l 的重要性, 引进一个符号来标志个别电子状态 l 的值, 于是 $l = 0$ 的电子称为 s 电子, $l = 1$ 的电子称为 p 电子, $l = 2$ 的电子称为 d 电子。又由于光谱中的某些线分裂成相距很近的双重和三重谱线, 仅用二个量子数去解释是不够的。如果假设每一个电子以角动量 $\sqrt{s(s+1)}h/2\pi$ 在它的轴上自旋, 就能解释。这里 s 为自旋角量子数。

因为这个电子自旋角动量可在一个或是平行^②于轨道角动量或是与它相反的(即反平行的)方向上取 $\frac{1}{2}h/2\pi$ 值而量子化。因此, 由于二角动量之间的相互作用, 在图1-10中所示的每一个 n 和 l 值的二可能量中, 电子可取其中一个, 如图1-10(c)所示, 此处的角动量用“螺旋法则”规定的适当方向的矢量来表示。图1-10中的 $l' = \sqrt{l(l+1)}$, $s' = \sqrt{s(s+1)}$ 。

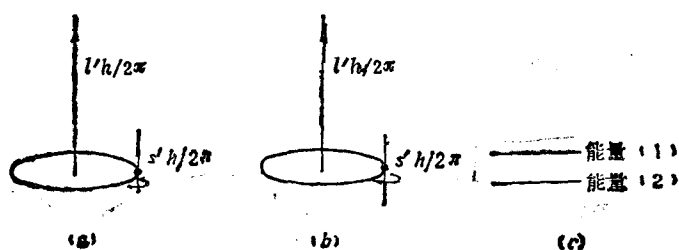


图 1-10 $s = \frac{1}{2}$ 和 $l \neq 0$ 时可能的自旋取向

(a) 平行; (b) 反平行; (c) 能级分裂

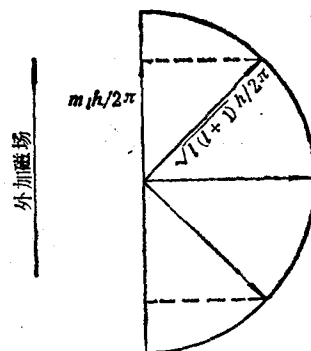


图 1-11 沿着外加磁场方向的角动量分量

推广的量子理论认为: 当原子在磁场中辐射时, 观察到某一给定谱线分裂成若干分离的谱线, 其间距取决于磁通量密度的大小。如果假定由轨道运动产生的磁矩仅能在磁场中形成这种状态, 使沿着磁场方向的轨道角动量分量取值为 $m_l h/2\pi$, 其中 m_l 称为轨道磁量子数, 它是一个整数, 可在 $+l$ 至 $-l$ 间取值。图1-11说明轨道角动量的取向。

同样, 电子沿着外磁场的自旋分量的空间量子化是由自旋磁量子数 m_s 来表征的。当自旋磁矩与磁场平行时, 这个量子数可取值为 $+\frac{1}{2}$, 当反平行时取值为 $-\frac{1}{2}$ (m_s 的这两个值分别可用来描述在图1-10中表示的二种情况)。

- ① 索末菲首先做了非球形轨道的经典论述, 可称为索末菲椭圆轨道。然而, 对于波函数 ψ 所描述的电子运动, 轨道这个名称严格说来是不适用的。
- ② 对 $l = 0$ (即对 s 电子)将没有发生分裂, 因为没有轨道角动量可与自旋起作用。

现在看到, 原子中一个电子状态的完整描述应由四个量子数 (n, l, m_l, m_s) 得出。

这些量子数的可能值, 可概括如下:

主量子数 $n = 1, 2, 3, 4, \dots$;

轨道角量子数 $l = 0, 1, 2, 3, \dots, (n-1)$;

轨道磁量子数 $m_l = l, (l-1), (l-2), \dots, 0, \dots, -(l-1), -l$;

自旋磁量子数 $m_s = +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$ 。

图1-3(b)中的光谱线 $3P_1$, 3为主量子数 $n=3$, P 为 $l=1$, 下脚注1表示 $m_l=1$ 。光谱线 $1d_2$, 1为主量子数, d 为 $l=2$, 下脚注2为 $m_l=2$ 。

第四节 电子碰撞过程

一、激励

在电场中获得一定能量的电子与气体原子或分子碰撞过程中原子或分子的外层轨道上的电子获得能量而跳至较高能量的轨道, 然后又回到稳定的轨道并放出光子以释放出多余的能量。

激励 $A + e^- \rightarrow A^* + e^-$ (1-35)

光子发射 $A^* \rightarrow A + h\nu$ (1-36)

式中 e^- 代表电子, A 是与它碰撞的原子或分子, A^* 是激励的原子或分子, $h\nu$ 是波长为 $\frac{c}{\nu}$ 、能量为 $h\nu$ 的光子, h 是普朗克常数。当气体不是原子而是分子 XY 时, 激励时可能出现分子的解离, 可表示为



激励态的寿命通常在 10^{-8} s级或更小, 但是某些气体有被称为介稳状态的激励态, 寿命可达 10^{-2} s, 返迁过程也出现与光子发射不同的过程, 例子可参阅下面猝灭效应 (quenching effect) 的过程。

二、碰撞电离

假如电子具有至少等于原子的电离能量, 并与它碰撞, 那么, 这个原子在碰撞中就能被电离, 即



假如气体不是孤立的原子, 伴随着电离可能出现分子解离, 即



如碰撞的电子具有足够的能量, 在式(1-39)或(1-40)中可能引出激励态正离子, 则式(1-40)可能变成

