

电磁兼容及防护技术系列专著

气体放电

QITI FANGDAIN

武占成 张希军 胡有志 编著



国防工业出版社

National Defense Industry Press

气 体 放 电

武占成 张希军 胡有志 编著

国防工

内 容 简 介

气体放电在环境保护、气体照明、材料处理等方面具有广泛的应用前景,近几年受到国内外学者的广泛关注,取得了令人瞩目的研究成果。本书全面系统地介绍了气体放电基础理论、等离子体物理基础知识以及各种形式气体放电的特点和放电规律,将近年来国内外在该领域的研究成果吸收并加以总结,体现了国内外该学科的最新研究进展。本书重点讨论气体放电的基本物理过程、辉光放电、电弧放电、火花放电、电晕放电和介质阻挡放电。

本书可供从事气体放电、气体激光、静电放电及等离子体物理研究的科技人员参考,也可作为相关专业研究生或高年级大学生的教材。

图书在版编目(CIP)数据

气体放电/武占成,张希军,胡有志编著. —北京:
国防工业出版社,2012.1
ISBN 978-7-118-06956-3
I. ①气… II. ①武… ②张… ③胡… III. ①放电
IV. ①O461

中国版本图书馆CIP数据核字(2010)第113002号

※

国防工业出版社 出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路23号 邮政编码100048)

军械工程学院印刷厂印刷

新华书店经售

*

开本 787×1092 1/16 印张 11½ 字数 287千字

2012年1月第1版第1次印刷 印数 1-3000册 定价 27.00元

(本书如有印装错误,我社负责调换)

国防书店:(010) 68428422

发行邮购:(010) 68414474

发行传真:(010) 68411535

发行业务:(010) 68472764

前 言

气体放电是在气体或蒸汽具有导电性情况下所观察到的现象。大气的电离层、太阳风、日冕和闪电等都是自然界里的气体放电现象。气体放电在环境保护、气体照明、放电加工、大电流开关、高压电器和输电线的绝缘等方面具有广泛的应用前景，尤其是进入 21 世纪以来，在微电子技术、气体激光、材料的改性和合成等高新技术的发展中，气体放电起着相当重要的作用。

人类对气体放电的科学研究已有 100 多年的历史，从理论上集中对各种气体放电的性质进行了分析和研究，从放电的复杂表象深入到其内部机理；从放电的光、电、热、磁等宏观特性进入到其中原子、离子、光子和电子之间相互作用的微观机制；从定性描述发展到半定量以至定量的了解。但是，由于放电的多样性和放电现象的复杂性以及随着科学技术的进展不断出现新的放电形式，因此许多现象还有待深入研究。近年来，随着计算机技术和计算方法的发展，借助计算机模拟繁复的放电现象并通过实验验证，利用经过实验验证的物理模型又能预言和发展气体放电的规律，使得气体放电的研究正在向纵深而广阔的领域发展。

《气体放电》介绍了气体放电基础理论，等离子体物理基础知识，各种形式气体放电的基本过程、主要特点和有关机理，给出了必要的理论公式及其推导，内容比较系统而全面，可使读者对气体放电基本物理过程及其内在规律有比较完整的把握。同时，该书将近年来国内外在该领域的研究成果和实验数据吸收并加以总结，体现了国内外该学科的最新研究进展，引导读者较快地进入该领域的研究前沿。

《气体放电》全书内容共分 9 章，主要内容有气体物质原子物理模型、气体放电的基本物理过程、气体放电等离子体概论、汤森放电与气体击穿、辉光放电、电弧放电、火花放电、电晕放电和介质阻挡放电等。本书写作的分工如下：武占成撰写第 1 章、第 2 章、第 9 章；张希军撰写第 3 章、第 4 章、第 5 章；胡有志撰写第 6 章、第 7 章、第 8 章。

《气体放电》是著者多年从事气体放电教学经验的总结，适合作为相关专业研究生教材。由于学识有限，书中难免有许多不妥之处，恳请广大读者予以批评指正。

本书出版得到国家自然科学基金面上项目（编号 60871066 和 60971042）和国防科技重点实验室基金项目（编号 9140C87020410JB3403）的资助。

编 者
2010 年 10 月

目 录

第 1 章 气体物质原子物理模型	1
1.1 气体放电中的基本粒子	1
1.2 单电子系统及量子数	2
1.2.1 玻尔原子模型	2
1.2.2 量子数和能级图	2
1.2.3 轨道角量子数和轨道磁量子数	3
1.2.4 塞曼效应及电子的自旋	4
1.3 多电子系统及电子组态	6
1.4 $L-S$ 耦合	7
1.5 原子能级和分子能级	8
1.5.1 $L-S$ 耦合的原子态符号	8
1.5.2 帕邢符号	8
1.5.3 原子能级图	9
1.5.4 能级间距和兰德规则	9
1.5.5 选择定则	10
1.5.6 分子能级	10
第 2 章 气体放电的基本物理过程	11
2.1 激发与电离	11
2.1.1 碰撞激发与碰撞电离	11
2.1.2 光激发和光电离	12
2.1.3 热激发和热电离	12
2.2 平均自由程与碰撞截面	14
2.2.1 平均自由程	14
2.2.2 碰撞截面	15
2.2.3 碰撞时的能量转移	15
2.3 气体中电子能量分布	17
2.4 带电粒子在气体中的运动	18
2.4.1 带电粒子的热运动	18
2.4.2 带电粒子的扩散运动	19
2.4.3 带电粒子的漂移运动	22
2.4.4 离子的漂移运动	23
2.4.5 电子的漂移运动	26
2.4.6 带电粒子的双极性扩散运动	27

2.5 复合	29
2.5.1 辐射复合	29
2.5.2 离解复合	30
2.5.3 双电子复合	30
2.5.4 三体复合	30
2.5.5 离子复合	30
2.5.6 离子及电子扩散到器壁上引起的复合	31
第3章 气体放电等离子体概论	33
3.1 等离子体的基本概念及其分类	33
3.1.1 等离子体	33
3.1.2 等离子体分类	35
3.1.3 等离子体状态分析	36
3.1.4 等离子体的基本参量	38
3.1.5 等离子体的基本长度	41
3.1.6 等离子体的时空特征量	41
3.2 等离子体的电中性和德拜屏蔽	42
3.3 等离子体鞘层	45
3.4 等离子体振荡	50
3.4.1 电子等离子体振荡	50
3.4.2 离子等离子体振荡	51
3.5 等离子体判据	54
3.6 气体放电的相似性	55
3.6.1 研究相似性原理的目的	55
3.6.2 气体放电的相似定律	55
3.6.3 相似性定律与放电基本过程的关系	57
第4章 汤森放电与气体击穿	62
4.1 气体放电的伏安特性	62
4.2 汤森放电理论	63
4.2.1 电子雪崩理论	64
4.2.2 α 过程	64
4.2.3 γ 过程	65
4.2.4 第一汤森电离系数 α	66
4.2.5 第三汤森电离系数 γ	67
4.3 气体击穿与帕刑定律	69
4.3.1 自持放电条件与击穿判据	69
4.3.2 帕刑定律	70
4.3.3 杂质气体对击穿电压的影响	73
4.3.4 电极对击穿电位的影响	77
4.3.5 电场分布对击穿电位的影响	77

4.4	罗果夫斯基空间电荷理论	78
第5章	辉光放电	81
5.1	正常辉光放电结构和分布	81
5.1.1	阴极区	81
5.1.2	负辉区	82
5.1.3	法拉第暗区	83
5.1.4	正柱区	83
5.1.5	阳极区	83
5.2	辉光放电的阴极区	84
5.2.1	电荷密度的计算	84
5.2.2	电流密度的计算	85
5.2.3	阴极位降的计算	85
5.3	辉光放电的正柱区	88
5.3.1	正柱中带电粒子密度的径向分布	88
5.3.2	正柱中的电子温度 T_e 与 PR 的关系	90
5.3.3	正柱中的轴向电场	93
5.3.4	正柱中的径向电位	94
5.4	辉光放电的阳极区	96
5.5	各种气压条件下的辉光放电	97
5.6	空心阴极放电	97
5.6.1	空心阴极放电的产生和主要特征	98
5.6.2	阻塞放电	100
5.6.3	阴极溅射	100
第6章	电弧放电	102
6.1	电弧放电的基本性质	102
6.1.1	定义及特征	102
6.1.2	电弧的分类	103
6.1.3	电弧的启动	103
6.2	电弧放电的结构及其特性	104
6.2.1	电弧放电的结构	104
6.2.2	阴极发射机理	105
6.2.3	正柱区等离子体特性	108
6.2.4	阳极位降	112
6.3	伏安特性	113
6.3.1	直流电弧的伏安特性	113
6.3.2	交流电弧的伏安特性	115
6.4	不同气压下的电弧放电	115
6.4.1	高低气压电弧放电的差异	115
6.4.2	低气压电弧放电	116

6.4.3	高气压电弧放电	117
第7章	火花放电	122
7.1	火花放电的基本性质	122
7.1.1	火花放电的特征	122
7.1.2	火花放电的形式	122
7.1.3	流注	122
7.1.4	火花放电常用电路	123
7.2	火花放电击穿条件	124
7.3	流注理论	125
7.3.1	流注理论的提出	125
7.3.2	Reather 判据	125
7.3.3	Meek 判据	127
7.3.4	正、负流注的发展机理	128
7.3.5	流注的形成机理	129
7.3.6	水分子对流注发展的影响	131
第8章	电晕放电	132
8.1	电晕放电的基本性质	132
8.1.1	定义	132
8.1.2	特征	132
8.1.3	分类	132
8.2	电晕放电阈值判据	133
8.2.1	电极的几何结构	133
8.2.2	阈值电压	134
8.3	电晕放电机理	135
8.3.1	正电晕	135
8.3.2	负电晕	139
8.4	连续电晕放电的伏安特性	144
第9章	介质阻挡放电	147
9.1	介质阻挡放电基本概念	147
9.1.1	介质阻挡放电技术的发展	147
9.1.2	介质阻挡放电基本原理	148
9.1.3	介质阻挡放电的应用	150
9.2	介质阻挡放电特征参量	153
9.2.1	介质阻挡放电的电场强度	154
9.2.2	介质阻挡放电的等效电路	155
9.2.3	放电形态随气压变化的规律	155
9.2.4	不同材料放电特性的比较	159
9.2.5	介质阻挡放电的功率	160
9.2.6	介质阻挡放电的李萨如图形	161

9.2.7 功率因子	163
9.3 介质阻挡放电的物理过程	164
9.3.1 介质阻挡放电的击穿和微放电	164
9.3.2 介质阻挡放电中自由基和准分子的形成	167
9.4 介质阻挡放电等离子体的诊断方法	169
9.4.1 静电探针法	169
9.4.2 光谱分析法	170
9.4.3 微波透射测量法	171
9.4.4 电荷—电压图形法	171
参考文献	173

第 1 章 气体物质原子物理模型

本章主要讨论气体放电现象有关的气体物质原子物理模型，介绍了单电子系统、玻尔原子模型、量子数、多电子系统模型、 $L-S$ 耦合和气体的原子能级等基本概念，分析自由电子和束缚原子的多重态光谱，并给出一个简单的分子光谱的结构，原子或分子的跃迁及其选择定则。

1.1 气体放电中的基本粒子

气体放电过程中一般存在着六种基本粒子：电子、正离子、负离子、光子、基态原子(或分子)、激发态原子(或分子)。

光子的能量取决于它的频率 ν ，其能量表示为 $\varepsilon_\nu = h\nu$ ， h 是普朗克常数。自由电子的能量取决于它的运动速度和质量。原子的能量由原子内部所有的粒子共同决定，但感兴趣的只是原子最外层的电子即价电子的能量，因为气体放电过程主要是由这些电子参加的。原子通常处于稳定的能级，称为基态；当价电子从外界获得额外的能量时，它可以跳跃到更高的能级，就说原子处于激发态。电子停留在激发能级上的时间很短(约 10^{-8} s)，然后就跃迁回到基态或另一个较低的激发能级，并以光子的形成辐射出激发时获得的额外能量。也有一些能级(亚稳能级)的寿命比较长，具有这种能级的原子(亚稳态原子)如果不与别的粒子或管壁碰撞，电子就不能从该能级跃迁。当电子获得的能量超过电离能时，电子就与原子完全脱离而成为自由电子，原子则变成正离子。原子的不同能级上有着不同的电子排列，相同能级上电子各种可能的排列数目叫做该能级的简并度或统计权重。

分子一般是由几个原子组成的，由于这些原子之间的相互影响，分子能级比原子能级复杂，气体分子的激发和电离也与气体原子的激发和电离不同。分子的内能除电子能量外，还有振动能和转动能，这些能级也都是分立的。分子能级的标记相当复杂，但仍可用能级图表示。分子能级的简并度的定义类似于原子的相应定义。

正离子也可以被电离，正离子一次电离的原子的电离能相应于原子产生二次电离所需的能量。负离子是电子附着到某些原子或分子(特别是那些外电子壳层几乎填满的原子或分子)上而形成的。负离子的能量等于原子或分子的基态能量加上电子亲和能。

气体放电中的中性粒子，是原子或分子。原子可以是惰性气体原子或金属蒸气原子，分子可以是比较简单的双原子分子，也可以是相当复杂的多原子分子。气压的范围可以很大，从零点几帕到几十万帕，相应粒子密度的变化范围达 10^8 数量级。

气体放电中的带电粒子是电子和各种离子。典型的气体放电的电子密度是 $10^{16}/\text{m}^3 \sim 10^{20}/\text{m}^3$ 。气体放电中的正离子和负离子与原来的中性粒子不同，例如在 N_2 和 O_2 (空气)中的放电会产生大量的离子，其中包括 N^+ 、 N_2^+ 、 O^+ 、 O_2^+ 、 NO^- 、 O_2^- 和 O_3^- 等。每一种离子都将影响气体放电的电特性，不过电子的作用通常占主导地位。

中性粒子和带电粒子对气体放电的电特性是至关重要的，但是激发的中性粒子和可能激发离子对于激光、光源和其他发生量子效应的器件显然也是非常重要的。光子的吸收可引起光激发、光电离和受激发射，光子的发射和吸收对气体放电的分析同样也是十分重要的。

1.2 单电子系统及量子数

1.2.1 玻尔原子模型

氢原子最为简单，是典型的单电子系统。氢原子从紫外到红外光谱范围的频率谱线 ν_{mn} 可以用经验公式表示为

$$\nu_{mn} = R\left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2}\right) \quad (1-1)$$

式中： m 和 n 是整数； R 是一个常数，称为里德伯 (Rydberg) 常数。

电子系统的玻尔理论认为，原子是一种类似于行星的结构，原子核位于中心位置，核外电子围绕原子核在圆形或椭圆轨道上运动。其主要假设是：

- (1) 电子处在具有不连续的能量值 W_n 的轨道上。
- (2) 这些轨道的特征是：动量矩的数值是 $\hbar = h/2\pi$ 的整数倍； h 为普朗克常数。
- (3) 电子在轨道之间的跃迁是通过辐射或吸收一个具有频率为 ν_{mn} 的光子实现的，当 $W_m > W_n$ 时，有

$$h\nu_{mn} = W_m - W_n \quad (1-2)$$

1.2.2 量子数和能级图

在计算原子系统中轨道上的电子能量时，玻尔理论认为

$$(W_B)_n = -hR/n^2 \quad (n = 1, 2, \dots) \quad (1-3)$$

式中： n 为主量子数。

能量值 $(W_B)_n$ 称为结合能，这一能量是电子从有关的状态脱离出来所必须消耗的能量。式(1-1)的差值可以给出获得谱线的频率，因此原子的能级可以以频率为单位的测量值来描述。在实际光谱中通常用波数来表示， $\bar{\nu}$ 是在真空中每厘米的波长个数，即

$$\bar{\nu} = \frac{\nu}{c} \quad (1-4)$$

主量子数 $n=1$ 对应的最大结合能为 $(W_B)_1 = -hR$ ，称为基态。相对于受激能级的电离极限为 $n \rightarrow \infty$ ，能级随着主量子数的增加而增加，氢原子的能级图如图 1-1 所示。

在氢原子中主量子数 n 相应于激发能量，即有

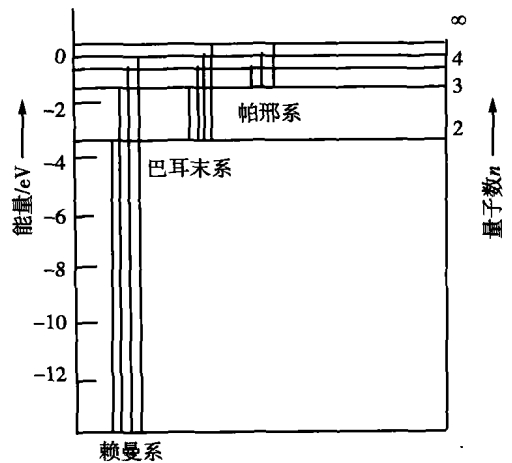


图 1-1 氢原子能级图

$$W_n = (W_B)_n - (W_B)_1 = hR(1 - 1/n^2) \quad (1-5)$$

能量的数值不仅可以用波数表示,也可以用电子伏(eV)作为单位,这里 $1\text{eV} = 8065.9\text{cm}^{-1}$,对于数量级为 $1/100\text{eV}$ 的小的能级差,通常也可用 KT 作为能量单位, $1KT = 0.0258\text{eV}$ (T 为温度, K 为玻耳兹曼常数)。

图 1-1 的能级之间表示出了一系列的跃迁,其频率是和它相应能级差成正比的。对于所属的一系列的谱线是通过各个下能级来表示的,主系结束于原子的基态。特别是从主系的谱线出发,基态和最高能级相连接,连接线称为谐振线,属于上能级的称为谐振能级,这对于复杂的能级图也是适用的。

1.2.3 轨道角量子数和轨道磁量子数

在量子力学中,单电子系统薛定谔方程式的解可以应用分离项得到表达式:

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r)\theta(\theta)\phi(\varphi) \quad (1-6)$$

对于角度的变化,可以引入分离常数 α 和 β ,并假定有一定的值:

$$\beta = m_l^2 \quad (m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots) \quad (1-7)$$

$$\alpha = l(l+1) \quad (l = 0, 1, 2, \dots) \quad (1-8)$$

并且

$$|m_l| \leq l \quad (1-9)$$

式中 l ——轨道角量子数;

m_l ——轨道磁量子数, l 和 m_l 又统称为副量子数。

对于径向部分的解,当 $W \leq 0$ 时可导出式(1-3)的玻尔能量 W_n ,这里主量子数 n 的条件为

$$l + 1 \leq n \quad (1-10)$$

式(1-6)的解与 n, l, m_l 三个参数有关:

$$\psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(R)\Theta_{l,m_l}(\theta)\Phi(\varphi) \quad (1-11)$$

由式(1-11)得到一系列的重要结论。能量的本征值 W_n ,可以通过主量子数的值来决定,它属于本征状态的一系列的值,这个值可以区别副量子数 l 和 m_l 。人们称这个能量状态是简并的。

按式(1-7)和式(1-9),在给定 l 值时, m_l 可以取值为 $2l+1$ 个,即

$$m_l = l, l-1, l-2, \dots, -l \quad (1-12)$$

按式(1-10)在给定主量子数的条件下,只有下面的 l 值是允许的:

$$l = 0, 1, 2, \dots, n-1 \quad (1-13)$$

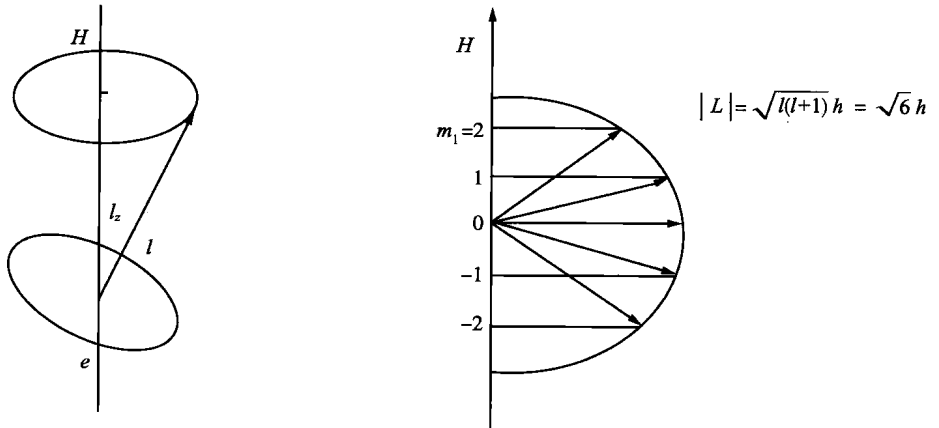
属于能量本征值以及不同的本征状态为

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1)n^2 \quad (1-14)$$

这里用 ψ_{n,l,m_l} 或者用狄喇克算符 $|n, l, m_l\rangle$ 来表示本征状态。

副量子数 l 和 m_l 的物理意义可以由图 1-2 得到解释。

由图 1-2 可以观察到一个具有动量矩 l 的电子在玻尔轨道上运动。坐标系统 z 轴是外部弱磁场的方向,根据经典电动力学,电子的动量矩 l 与外场有联系,并且围绕磁场的方向



(a) 围绕磁场方向 H 的圆形电子轨道动量矩 l 的进动 (b) 在给定的磁场方向下, 对于 $l=2$ 时 L 的可能位置

图 1-2 l 和 m_l 的物理意义

进动。

动量矩总的 $|L|$ 值和 z 轴分量的 l_z 值都遵守经典的守恒定律, 但是不适合于 x 、 y 轴分量。对于算符 \hat{l}_z 和 $(\hat{l}_x^2 + \hat{l}_y^2 + \hat{l}_z^2)$ 可以建立本征值方程式, 并可得到下面的本征值:

$$l_z = m_l \hbar \quad (1-15)$$

$$|L|^2 = l(l+1)\hbar^2 \quad (1-16)$$

根据式(1-16)可以决定角动量子数 l 的数值。而根据式(1-15)副量子数 m_l 是角动量子数 l 在磁场方向上的投影, 并且称为磁量子数。

图 1-2(b)中描绘了 $l=2$ 时的矢量 L 的可能位置。根据式(1-15)和式(1-16), 数值 $|L|$ 总是大于分量 l_z , 在图 1-2 中 $m_l = l$, 并且 l 总是围线磁场方向成圆锥面的运动。在弱磁场中对于不同的 m_l 值能量都是相等的, 因此每一个本征值 W_{n_l} 都是以 $2l+1$ 倍进行方向的简并。

1.2.4 塞曼效应及电子的自旋

如果把气体放在强磁场中, 则可观察到光谱线的分裂。

当磁偶极子处在外磁场之中时, 它受到一个力作用, 这个力企图使它转为与外磁场同一方向。使偶极子旋转一个角度 θ 所需要的能量为

$$W_\theta = \int_{\theta_0}^{\theta} T d\theta \quad (T = \mathbf{d} \times \mathbf{F}) \quad (1-17)$$

式中 T ——力矩;

$F = MH$, M 为偶极子的磁极强度, H 为外磁场强度;

d ——极间距离。

因为偶极子的磁矩 $\mu_l = Md$, 它的幅值是一个常数。代入式(1-17)并积分, 得

$$W_\theta = -\mu_l H (\cos\theta - \cos\theta_0)$$

选择 $\theta_0 = 90^\circ$, 即偶极子垂直于 H 线, 于是有

$$W_{\theta} = -\mu_l H \cos\theta \quad (1-18)$$

由于空间量子化，因此 θ 只能取某些一定的值：

$$\theta = \arccos \frac{m_l}{\sqrt{l(l+1)}} \quad (1-19)$$

而 μ_l 也是量子化的，即

$$\mu_l = \frac{e}{2m_e} \hbar \sqrt{l(l+1)} \quad (1-20)$$

将式(1-19)、式(1-20)代入式(1-18)得磁能为

$$W_{\theta} = m_l \left(\frac{e\hbar}{2m_e} \right) H \quad (1-21)$$

因为 $e\hbar/2m_e$ 是常数，故可能的 W_{θ} 值只决定于轨道磁量子数 m_l 。当 $l=0$ ，

$m_l=0$ 时，能级没有变化。如果 $l=1$ ，则 m_l 可取 1, 0, -1，于是在磁场作用下，一个能态分裂成三个能态，每两相邻能态相差 $\frac{e\hbar}{2m_e}$ 。同样对于 D 态，磁场将引起五个等间隔的能级，如图 1-3 所示。

用电子的轨道磁矩在磁场中的量子化理论可很好地说明塞曼效应；但是，在没有外磁场时，也观察到原子光谱线的分裂，这一现象是由电子自旋所引起的。按照量子力学的分析，电子的角动量及磁矩分别为

$$P_s = \hbar \sqrt{s(s+1)} \quad (1-22)$$

$$\mu_s = \frac{e}{2m_e} \hbar \sqrt{s(s+1)} \quad (1-23)$$

式中： $s=1/2$ ，因此 $P_s = \hbar \sqrt{3}/2$ 。

类似于轨道运动，自旋角动量也是空间量子化的，在磁场 H 方向，它的幅值只能取一定的值：

$$(P_s)_z = \pm \frac{\hbar}{2} \quad (1-24)$$

自旋磁矩在任意方向的投影只能取两种数值：

$$(\mu_s)_z = \pm \frac{e\hbar}{2m_e} \quad (1-25)$$

两者的比值 $(\mu_s)_z / (P_s)_z = \frac{e}{m_e}$ ，它比轨道磁矩与轨道角动量的比值 $\frac{e}{2m_e}$ 大两倍。式(1-24)可表示为

$$(P_s)_z = m_s \hbar \quad (1-26)$$

式中： m_s 称为自旋磁量子数，也叫自旋量子数。

$$m_s = \pm \frac{1}{2} \quad (1-27)$$

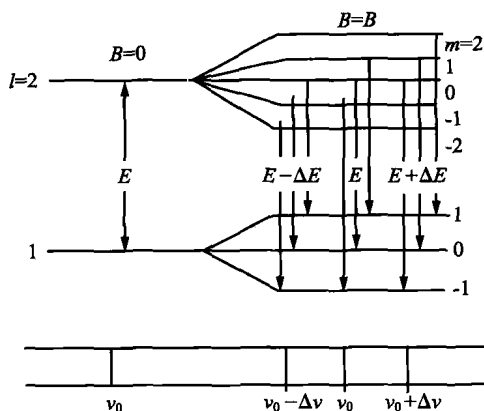


图 1-3 塞曼效应

1.3 多电子系统及电子组态

以上讨论表明，原子所处的状态，取决于其核外电子的运动状态，引入量子数 n 、 l 、 m_l 和 m_s 可以精确地描述氢原子的状态：

(1) 主量子数 n ，可取 $n=1, 2, 3, \dots$ ，它是由电子轨道主轴的尺寸所决定的。

(2) 轨道角量子数 l ，可取 $l=0, 1, 2, \dots, n-1$ ，它是由椭圆轨道的短轴和长轴之比所决定的。

(3) 轨道磁量子数 m_l ，它的值为 $-l \leq m_l \leq +l$ ，它是由轨道相对子磁场的位置决定的。

(4) 自旋磁量子数 $m_s = \pm 1/2$ 。

在考察一个多电子系时，一个原子的各个电子都用四个量子数来表征，以及用它来描述电子的组态。这些量子数必须满足以下的条件：

$$n = 1 \geq l \geq |m_l|$$

$$m_s = \pm 1/2$$

根据量子力学的泡利(Pauli)不相容原理，“原子中不可能有两个或两个以上的电子具有一组相同的量子数(n, l, m_l, m_s)”。考虑到最大可能占有数，将 $n \leq 3$ 时允许的电子组合列在表 1-1 中(最后一行的指数表示相应壳层的最高电子数)。

表 1-1 根据泡利原理对于 $n \leq 3$ 时允许的电子组合

n	1	2			3									
l	0	0	1		0	1		2						
m_l	0	0	1	0	-1	0	1	0	-1	2	1	0	-1	-2
m_s	$\pm 1/2$	$\pm 1/2$	$\pm 1/2$		$\pm 1/2$	$\pm 1/2$		$\pm 1/2$		$\pm 1/2$				
	$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$			$3s^2$	$3p^6$		$3d^{10}$					

在光谱学中，将电子组态用规定的符号来标志，轨道角量子数 l 用字母 s, p, d, f 等来表征，相应的 l 值分别为 0, 1, 2, 3 等。因此人们可以记一个 s 电子，一个 p 电子或一个 d 电子。s、p 前面的数字为主量子数，而指数则是由 n, l 决定的电子数(2, 6, 10)。

例如电子组态： $1s^2 2s^2 2p^5 4d$ 表示 Ne 原子受激状态时的电子组态。这一组态意味着：第一个壳层($n=1$)有 2 个 s 电子；在第二壳层($n=2$)有 2 个 s 电子、5 个 p 电子；第四壳层($n=4$)有 1 个 d 电子。在这组符号中没有给出各个电子的 m_l 值和 m_s 值，亦即电子组态仅仅表示一组电子所处能级的密度。因此实际中还要考虑到 m_l 、 m_s 组合和参数的区别。除此之外，能级特性和能量状态还取决于各个电子的轨道动量和自旋动量以怎样的方式汇合成为总的动量矩，用电子组态有关方式就准确描述总的系统状态。

1.4 L - S 耦合

L - S 耦合模型的方法是首先分别将各个电子的轨道角动量和自旋角动量相加，得出总的轨道角动量 L 和总的自旋角动量 S，然后再把 L 和 S 进行耦合。

各个电子的 l_i 矢量合成为总的动量矩 L，即

$$|L| = \sqrt{l(l+1)}\hbar \quad (1-28)$$

$$L_z = M_L\hbar, |M_L| \leq L \quad (1-29)$$

整数的 L 和 M_L 值称为轨道动量量子数和磁量子数。

采用矢量加法，将 $l_1 = 2$ 和 $l_2 = 1$ 的两个轨道动量矩对 L = 3、2 和 1 耦合。对于两个电子，当 $l_1 \geq l_2$ 时，可以得到不同的 $2l_2 + 1$ 值，即

$$L = (m_l)_{1\max} + (m_l)_2 \quad (1-30)$$

式中： $(m_l)_{1\max} = l_1$ ，而 $(m_l)_2$ 可以取符合泡利原理的全部值。

以同样的方式，对于若干个动量矩 l，可以合成总的动量矩

$$L = \sum_1 l \quad (1-31)$$

对于 $l_1 \geq l_2 \geq \dots \geq l_n$ ，L 可以取整数，即

$$L = (m_l)_{1\max} + \sum_2^n (m_l)l$$

这对于 $L \geq l_1 - \sum_2^n l_i$ 和 $L \geq 0$ 都是适用的。

同 l_i ，各个自旋动量矩 s_i ，也可以合成总的自旋动量矩

$$S = \sum_i s_i \quad (1-32)$$

并且

$$|S| = \sqrt{s(s+1)}\hbar \quad (1-33)$$

$$S_z = M_S\hbar, |M_S| \leq S \quad (1-34)$$

自旋量子数为

$$S = \sum_i (m_s)_i \quad (1-35)$$

并且

$$S \geq 0$$

对于偶数的电子数 S (最小的值 $s = 0$) 是整数，而对于奇数的电子数 (最小的值为 $1/2$) 则 S 为半数。此外，L 和 S 矢量可以合成总的支量矩 J，用总的动量矩的最于数来表示：

$$|J| = \sqrt{J(J+1)}\hbar \quad (1-36)$$

同理，有

$$J_z = M_J\hbar, |M_J| \leq J \quad (1-37)$$

对于给的 L、S 和 J 可取下面的数值：

$$L \geq S, J = L + S, L + S - 1, \dots, L - S \quad (1-38)$$

$$L \geq S, J = S + L, S + L - 1, \dots, S - L \quad (1-39)$$

如同 S 那样，在偶数电子数时 J 为整数，而在奇数电子数时 J 为半整数。

1.5 原子能级和分子能级

原子能级可以用表示原子状态的 $L-S$ 耦合的原子态符号来表征；也可以用原子能级图来表征。本节最后还要讨论原子能级的跃迁—选择定则。

1.5.1 $L-S$ 耦合的原子态符号

$L-S$ 耦合的原子态符号可以表示为

$$n^{2S+1}L_J$$

整个符号分为四个部分。

中间的符号 L 是原子的总轨道角动量子数。习惯上用各种大写的英文字母来表示 L 的数值，其对应关系如下：

字母	S	P	D	F	G	H	...
对应的 L 值	0	1	2	3	4	5	...

L 的左上角写 $2S+1$ 的数值，一般情况下，表示原子态的重态数。例如，氦原子总自旋量子数 S 可取为 0 和 1 两个值。当 $S=0$ 时， $2S+1=1$ ，说明由它合成的原子态为单重态； $S=1$ 时， $2S+1=3$ ，说明由它合成的原子态为三重态。

L 的右下角定原子的总量子数 J 的数值。例如用这一符号来表示 $l=p, f$ 两个电子耦合的原子态：

$$S=0; J=L=4, 3, 2; \text{原子态 } {}^1G_4, {}^1F_3, {}^1D_2$$

$$S=1; L=4; J=5, 4, 3; \text{原子态 } {}^3G_5, {}^3G_4, {}^3G_3$$

$$S=1; L=3; J=4, 3, 2; \text{原子态 } {}^3F_4, {}^3F_3, {}^3F_2$$

$$S=1; L=2; J=3, 2, 1; \text{原子态 } {}^3D_3, {}^3D_2, {}^3D_1$$

为了表明能量，还必须在这些符号前面加上主量子数 n ，或者整个电子组态，以便明确指出它是属于哪一组态，不致于产生混淆。例如氦有两个激发态 ($1S2S$) 和 ($1S3S$)，它们组成的原子态都是 1S 和 3S_1 ，为了区分这两种激发态，可以把激发电子的主量子数定在原子态符号前面，即第一组态的原子态是 2^1S_0 和 2^3S_1 ；后一种则是 3^1S_0 和 3^3S_1 。

1.5.2 帕刑符号

惰性气体(氦、氖、氩、氪、氙等)的原子能级经常用帕刑符号来表示。惰性气体原子最外壳层是满壳层。未被激发时，它们的电子组态(除氦为 $1s^2$ 外)都可写成 np^6 的形式；当原子被激发时，一般是 np 壳层中的一个电子跃迁到更高能级的空壳层中去，而电子的组态变成 np^5ms , np^5mp , np^5md 等(m 为大于 n 的整数)。帕刑符号就是简单地用跃迁电子的轨道角动量量子数符号， S, P, D, F 等和区分该原子能级次序的数字来表示能级。例如氖原子电子组态为 $2p^53p$ 的能级，用帕刑符号表示时为 $2P_1, 2P_2, 2P_3, 2P_4$ 等，其中 P 表示跃迁电子的轨道角动量量子数($l=1$)，左面的 2 与脚码 1, 2, 3, 4 等都是表示能级次序的数字。值得注意的是，左面的 2 并不是 $L-P$ 耦合符号中的主量子数 n ，不要把脚码当成总角动量量子数 j 。因此在分析能级图时首先要区别是帕刑符号还是 $L-S$ 耦合符号。