

# 气体放电

杨津基 编著



科学出版社

# 气 体 放 电

杨津基 编著

科学出版社

## 内 容 简 介

本书介绍了气体放电的基本理论。第一篇叙述了气体放电中所发生的基本过程,包括原子模型,表面发射,带电粒子的产生、消失及其在电场中的行为。第二篇比较详细地阐述了气体击穿的理论及物理过程,是全书的重点。其中主要内容包括汤森德理论,流注理论,击穿过程的发展,以及在高气压、不均匀电场、长间隙、高频及激光、高真空和沿绝缘介质表面等不同条件下的击穿。本书既重视理论的分析,又总结了大量的试验数据和结果。各章之后还列出了参考文献,以作进一步研究参考。

本书可供从事高电压技术,电力设备,加速器,气体激光器,磁流体发电,等离子体和受控核聚变等方面有关专业的研究生、高等院校师生、工程技术人员和科学研究人员参考。

## 气 体 放 电

杨津基 编著

责任编辑 范铁夫 宋义荣

科学出版社出版

北京朝阳门内大街137号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

1983年8月第一版 开本: 787×1092 1/16  
1983年8月第一次印刷 印张: 25 1/2  
印数: 0001—4,300 字数: 591,000

统一书号: 15031·519

本社书号: 3214·15-5

定价: 3.90元

## 前 言

气体放电是研究带电粒子在电磁场中运动规律及应用的科学，其内容非常丰富，应用也极为广泛。气体放电形式多种多样，如电晕、辉光放电、电弧、电火花、等离子体、闪电等。近年来，气体放电在磁流体发电、等离子体切割、焊接、喷镀以及受控热核反应等方面都得到了具体的应用。

1672年，威廉（Gottfried Wilhelm）首次在旋转硫磺球上发现了人工条件下的电火花，揭示了“气体放电”的奥秘。之后，许多学者逐渐对它产生了兴趣并进行了研究。1802年，彼得洛夫（B. B. Петров）发现了电弧放电。1889年，帕邢（F. Paschen）得到了击穿电压 $U$ 对压力 $p$ 与极间距离 $d$ 乘积的依赖关系 $U = f(p, d)$ ，并发现了击穿电压有一个最小值。1903年，汤森德（J. S. B. Townsend）提出气体击穿的理论，并于1910年发表了“击穿判据”等。这一理论，至今在一定范围内仍是适用的。1939年，雷特（H. Raether）用雾室进行试验，提出了流注理论，使气体击穿理论向前发展了一步。在五十年和六十年代，高速示波器的普遍应用，为研究放电随时间的变化关系提供了有力的技术手段。到七十年代，随着计算技术和象变换管照相技术的发展，人们对放电过程的认识又加深了一步，放电理论的研究又得到了进一步发展。当前，在工业、国防等领域得到越来越多的应用。

本书于1980年脱稿，它是编著者在为清华大学电力系研究生讲授《气体放电》课程讲义的基础上，加以修改补充编写而成的。书中阐述了气体放电的基本理论，重点介绍了在不同条件下气体击穿的物理过程。为了便于阅读和理解，书中辅以典型实例，对理论计算和实际应用进行了较详细的论述，使读者对气体击穿的理论和应用有一个全面、清晰的了解。书中较深入的专题用小五号字排，供进一步研究的读者阅读。如果本书能帮助读者实现上述目标，这正是编著者的愿望。

在编写本书的过程中，罗承沐、韩旻同志在文稿和插图的准备方面做了大量工作，并得到王克超、杨心泉等同志的支持，在此一并表示感谢。书中可能会有不妥和错误之处，欢迎读者指正。

编著者

1981年3月

# 目 录

## 前言

## 第一篇 气体放电现象中的基本过程

第一章 原子模型 .....	1
§1 简单模型·量子化·能级 .....	1
§2 量子数 .....	3
§3 电子跃迁·辐射 .....	8
§4 周期表中元素的电子结构·原子能态的符号标示 .....	10
§5 激励和电离 .....	15
§6 He-Ne 激光器中气体放电的激励过程 .....	16
第二章 带电粒子的产生 .....	18
§1 引言 .....	18
§2 碰撞电离·平均自由行程·碰撞截面 .....	18
§3 光电离 .....	28
§4 热电离 .....	32
§5 负离子的产生 .....	34
§6 碰撞理论介绍 .....	39
第三章 表面发射 .....	49
§1 引言 .....	49
§2 热发射 .....	49
§3 光电发射 .....	50
§4 场致发射 .....	53
§5 正离子引起表面电子发射 .....	55
§6 表面发射理论介绍 .....	57
第四章 带电粒子的消失 .....	65
§1 引言 .....	65
§2 扩散 .....	65
§3 复合 .....	68
第五章 带电粒子在电场中的行为 .....	75
§1 引言 .....	75
§2 离子的迁移率 .....	76
§3 弱电场中的扩散 .....	80
§4 电子迁移率 .....	83
§5 碰撞电离系数 $\alpha$ .....	84
§6 电子崩 .....	87
§7 其他一些因素的影响 .....	89

§ 8 气体中迁移与扩散理论的简述 .....	91
-------------------------	----

## 第二篇 气体的击穿

<b>第六章 汤森德理论 .....</b>	<b>105</b>
§ 1 引言 .....	105
§ 2 自持放电 .....	105
§ 3 正离子碰撞引起的电离 .....	106
§ 4 阴极上的过程 .....	108
§ 5 气体中的过程 .....	111
§ 6 电子“附着”(Attachment) 效应 .....	113
§ 7 帕邢 (Paschen) 定律 .....	114
<b>第七章 流注理论 .....</b>	<b>116</b>
§ 1 引言 .....	116
§ 2 雷特-米克判据 .....	116
§ 3 流注理论的击穿过程 .....	120
§ 4 形成流注的几率 .....	123
<b>第八章 放电电流随时间的发展 .....</b>	<b>125</b>
§ 1 电子电流 .....	125
§ 2 正离子电流 .....	126
§ 3 正离子冲击阴极的发射, $\gamma_i$ 过程 .....	127
§ 4 作为二次机制的光发射, $\gamma_p$ 过程 .....	128
§ 5 总电流 .....	130
§ 6 特征时间 $\tau$ .....	134
§ 7 空间电荷的效应 .....	135
§ 8 击穿的形成时间 .....	142
<b>第九章 击穿过程的发展 .....</b>	<b>145</b>
§ 1 引言 .....	145
§ 2 线状放电的试验现象 .....	145
§ 3 大面积放电的试验 .....	154
§ 4 用特征法计算放电发展 (Method of Characteristics) .....	160
§ 5 特征曲线方法 .....	176
<b>第十章 高气压下的击穿 .....</b>	<b>182</b>
§ 1 引言 .....	182
§ 2 高气压下气体击穿的特性 .....	182
§ 3 高气压下气体击穿电压的分布 .....	186
§ 4 高气压下击穿的理论分析 .....	188
<b>第十一章 不均匀电场中的击穿 .....</b>	<b>193</b>
§ 1 引言 .....	193
§ 2 正电晕 .....	193
§ 3 正流注机制与数学模型 .....	196
§ 4 正流注过渡到电火花 .....	198
§ 5 静电场作用下的正极电晕 .....	198

§ 6 负电晕放电	205
§ 7 静电场作用下的阴极电晕	208
§ 8 负电晕的分析	211
§ 9 不均匀电场中的气体击穿	214
§ 10 发生流注的计算	217
<b>第十二章 长间隙的击穿</b>	<b>222</b>
§ 1 引言	222
§ 2 操作电压波作用下的击穿试验	222
§ 3 先导传播理论	236
§ 4 间隙系数	250
§ 5 电晕云模型	258
<b>第十三章 高频下的击穿</b>	<b>262</b>
§ 1 引言	262
§ 2 高频放电的几个范围	262
§ 3 迁移决定的击穿	264
§ 4 扩散决定的击穿	267
§ 5 不均匀电场中, 交变电场下的气体击穿	270
§ 6 不均匀电场中气体的高频击穿	273
§ 7 微波击穿	275
§ 8 考虑分布函数的击穿理论	281
§ 9 激光引起的放电	292
<b>第十四章 真空中的击穿</b>	<b>310</b>
§ 1 引言	310
§ 2 金属阴极的侵蚀	310
§ 3 脉冲电压下的击穿	316
§ 4 电子发射击穿理论	324
§ 5 微粒击穿理论	329
§ 6 微放电理论	347
<b>第十五章 沿面放电</b>	<b>359</b>
§ 1 引言	359
§ 2 沿面放电	359
§ 3 滑闪放电及其理论	362
§ 4 滑闪放电对固体击穿的影响	372
§ 5 污染表面的放电	374
§ 6 污染表面闪络理论	383
§ 7 真空中的沿面放电	390

# 第一篇 气体放电现象中的基本过程

在研究气体放电的过程中，我们将遇到原子结构、分子结构，以及电子、原子、光子等相互作用等问题。这些问题本身就是一个广阔的研究领域，已经有许多学者对它们进行过深入的研究，并有详细介绍其内容的著作<sup>(1,2,5)</sup>。这些问题不可能在本书中展开充分的讨论。它们的准确处理应该采用量子力学的方法。但是本书的目的并不是研究这些粒子间的相互作用，而是运用这些知识来研究气体放电。因此，不拟把过多的精力放在量子力学的数学处理上，而采用简明的、半经典的方法，以求得一个清晰的物理图象。

## 第一章 原子模型

### §1 简单模型·量子化·能级

1858年，普吕克 (J. Plücker) 在低气压放电管中发现了阴极射线<sup>(4)</sup>。1879年，克鲁克斯 (Crookes) 用实验说明阴极射线是带电粒子，为电子的发现奠定了基础<sup>(3)</sup>。1897年，汤姆孙 (J. J. Thomson) 发现了电子，并且利用阴极射线在静电场中偏转的方法，测定了电子的“荷质比” (电子电荷和质量的比值)<sup>(3,5,6)</sup>。在这时期，1896年，洛伦兹 (H. A. Lorentz) 为了说明光谱的“塞曼 (P. Zeeman) 效应”，提出了原子中有电子运动的假说<sup>(3)</sup>。1911年，卢瑟福 (E. Rutherford) 为了解释  $\alpha$  粒子散射实验，提出了原子的核模型：原子的中心是一个带正电荷的核，电子在外层，类似于太阳系。不过在他的模型中，电子是不动的。按照经典力学，只有电子绕着原子核旋转时，这种原子系统才是稳定的。但是，从经典电动力学的观点看来，电子绕核旋转，就应辐射出电磁波并因此而消耗能量，最后电子要逐渐地落到核上，并且辐射出连续光谱。然而这些都与事实不符。1913年，玻尔 (N. Bohr) 提出原子结构的量子化轨道理论，解决了上述困难。他认为原子和原子系统只能长久地停留在某些定态之中，而且用量子跃迁的假说来解释原子光谱线的发射和吸收<sup>(7)</sup>。1916年，索末菲 (A. J. W. Sommerfeld) 和德拜 (P. J. W. Debye) 提出空间量子化的原理，并用来解释塞曼效应。1925年，乌仑贝克 (G. E. Uhlenbeck) 和古兹米特 (S. A. Goudsmit) 为了说明光谱线的精细结构，提出电子本身有自旋角动量及磁矩的概念。同年，泡利 (W. Pauli) 提出两个电子不能共处于同一量子状态的“不相容原理”，用以解释光谱线在强磁场中反常分裂的现象。到这时，人们对于原子结构有了一个比较全面的了解。这一简短的历史回顾说明，原子结构的理论是人们在科学实验的过程中对自然现象不断深入认识而逐步形成的。

按照玻尔原子模型，氢原子是由一个带正电荷 ( $+e$ ) 的原子核和一个绕核转动的电子 ( $-e$ ) 组成。玻尔假设，电子绕核旋转时，在所有经典力学所容许的运动轨道中，只有动量矩  $D$  为  $\hbar = h/2\pi$  ( $h$  是普朗克常数) 的整数倍的轨道才是稳定的，即



$$p = n\hbar \quad (1.1)$$

式中  $n = 1, 2, 3 \dots$  称为“主量子数”。在圆形轨道的情况下, 电子的动量矩  $p$  等于

$$p = mvr \quad (1.2)$$

式中  $m$  是电子质量,  $v$  是电子速度,  $r$  是电子轨道半径。由式 (1.1) 及 (1.2) 得

$$mvr = n\hbar = nh/2\pi \quad (1.3)$$

原子核和电子之间的库仑力  $f$  是一向心力

$$f = \frac{Ze^2}{r^2} k, \quad Z \text{ 是原子序数。对于氢原子}$$

$Z = 1$ 。电子处于圆形轨道上其离心力是

$$\frac{mv^2}{r}。电子所受的库仑力和离心力其大小相$$

等, 方向相反, 于是

$$k \frac{Ze^2}{r} = mv^2 \quad (1.4)$$

式中  $k$  是常数, 用 MKS 单位制时

$$k = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 8.99 \times 10^9 [\text{Nm}^2/\text{Coul}^2]$$

由式 (1.3) 及 (1.4), 得轨道半径

$$r = \frac{n^2 \hbar^2}{4\pi^2 m e^2 k Z} \quad (1.5)$$

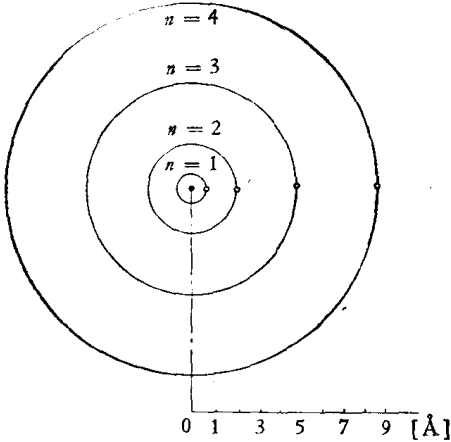


图 1.1 氢原子的圆形轨道  $n = 1, 2, 3, 4$

代入各常数, 得

$$\frac{\hbar^2}{4\pi^2 m e^2 k} = \frac{(6.62 \times 10^{-34})^2}{4\pi^2 \times 9.11 \times 10^{-31} \times (1.6 \times 10^{-19})^2 \times 8.99 \times 10^9} = 5.29 \times 10^{-11} [\text{m}]$$

各可能的轨道半径为

$$r = 5.29 \times 10^{-11} \frac{n^2}{Z} [\text{m}] \quad (1.6)$$

对于氢原子的基态,  $n = 1, Z = 1$ 。这时, 最小原子的半径为  $r = 0.529 \times 10^{-10} [\text{m}]$ , 或者直径大约为  $1 \times 10^{-10} [\text{m}]$ , 即  $1 [\text{Å}]$ 。图 1.1 画出了氢原子的几个圆形轨道。

现在来计算原子的能量。电子在核的库仑场中的势能, 等于这个电子的电荷克服库仑力由一点移动到另一点所做的功。电子由无限远处移到距离  $r$  处所做的功为

$$W_p = \int_{\infty}^r F dr = \int_{\infty}^r k \frac{e^2 Z}{r^2} dr = -k \frac{e^2 Z}{r} \quad (1.7)$$

由此可见, 电子离原子核愈近, 原子的势能就愈低。电子的动能为  $\frac{1}{2} mv^2$ , 利用公式 (1.4) 得

$$W_k = \frac{1}{2} mv^2 = k \frac{e^2 Z}{2r} \quad (1.8)$$

原子的总能量  $W$  等于势能  $W_p$  与动能  $W_k$  之和, 即

$$W = \frac{1}{2} k \frac{e^2 Z}{r} - k \frac{e^2 Z}{r} = -\frac{1}{2} k \frac{e^2 Z}{r}$$

代入式 (1.5) 的  $r$  值, 得

$$W = -\frac{2\pi^2 m e^4 Z^2 k^2}{n^2 h^2} \quad (1.9)$$

当  $n = 1$  时，原子的能量最低，相当于原子的基态，它是最稳定的。当  $n = \infty$  时，原子的能级最高，此时可认为原子失去了一个电子。这两个能级之间的能量差别等于基态原子的电离能  $W_i$ 。一般认为如此电离的原子处于零能级，所以基态原子的能量为  $-W_i$ 。于是原子的各级能量可写为

$$W = -\frac{W_i}{n^2}$$

把公式 (1.9) 中常数部分用  $Rch$  表示，则得

$$W = -\frac{Z^2}{n^2} Rch \quad (1.10)$$

其中  $c$  是光速， $R$  是里德堡常数，

$$R = \frac{2\pi^2 m e^4 k^2}{ch^3} = 1.09737 \times 10^7 \text{ (m}^{-1}\text{)}$$

图 1.2 表示了氢原子的能级图。

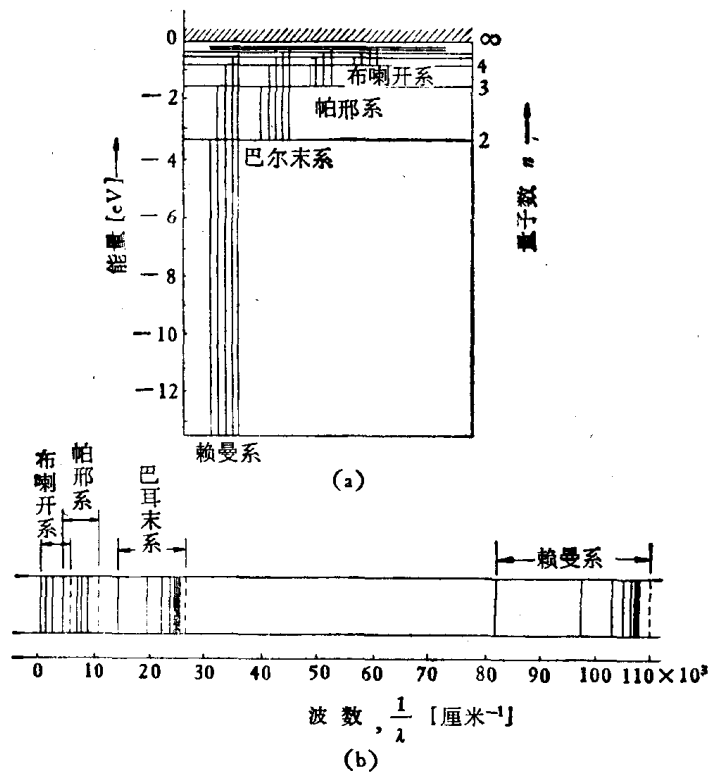


图 1.2 化简的氢原子能级图 (a) 及其发射的谱线 (b)

## §2 量子数

由扩展的玻尔模型可知，围绕原子核的电子轨道是椭圆形的，圆形轨道只是其中一个特殊情况。图 1.3 表示电子的几个轨道。 $M$  及  $N$  是椭圆形轨道， $m$  及  $n$  是它们相应的焦点； $L$  是圆形轨道， $I$  是它们的中心。电子处在椭圆形轨道时，原子核便居于两个焦点之一。

当椭圆的长轴  $2a$  不变、只改变短轴  $2b$  的值时，这一系统的总能量仍保持不变。根据玻尔量子理论，长轴  $2a$  只能取一定的值。

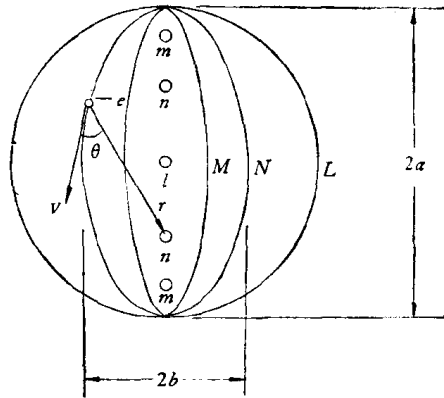


图1.3 原子的电子轨道

### 轨道角动量 ( $P_0$ )，角量子数 ( $l$ )

在图 1.3 中除了  $2a$  值表明原子的能量之外，电子所处的轨道形状也影响原子状态。不同的轨道对应不同的轨道角动量  $P_0$ 。

$$P_0 = mv \times r \quad (1.11)$$

或

$$|P_0| = mvr \sin \theta \quad (1.12)$$

$m$  是电子质量，矢量  $v$  和  $r$  分别为电子的速度和电子到焦点（或原子核）的距离。

按照经典力学，力矩

$$T = \frac{dP_0}{dt}$$

但是电子和原子核之间的力是在它们的联线上，所以力矩  $T$  总是等于零，即

$$\frac{dP_0}{dt} = 0$$

或

$$P_0 = \text{常数}$$

只要轨道不变，轨道角动量就不变。对于圆形轨道 ( $b = a$ )，轨道角动量最大；对于  $b \ll a$  的椭圆形轨道（相当于直线）， $P_0$  最小。

根据量子力学原理，轨道角动量也应是量子化的，它只能有一定的值

$$P_0 = \sqrt{l(l+1)}\hbar \quad (1.13)$$

其中  $l$  是整数，称为“轨道角动量量子数”，或简称“角量子数”。

$$l = 0, 1, 2 \dots (n-1) \quad (1.14)$$

最小是零，最大是  $(n-1)$ ， $n$  为主量子数。对于基态  $n = 1$ ， $l$  只能是零， $P_0 = 0$ ，电子轨道极端偏心以至于可认为电子沿一条直线振荡。由式 (1.14) 易得不同  $n$  值下的  $l$  值，并由式 (1.13) 得相应的  $P_0$  值。详见表 1.1。

表 1.1

$n$	1		2			3			4		
用字母表示	K		L			M			N		
$l$	0	0	1	0	1	2	0	1	2	3	
用字母表示	S	S	P	S	P	D	S	P	D	F	
$P_0$	0	0	$\sqrt{2}\hbar$	0	$\sqrt{2}\hbar$	$\sqrt{6}\hbar$	0	$\sqrt{2}\hbar$	$\sqrt{6}\hbar$	$2\sqrt{3}\hbar$	
态的标示	1S	2S	2P	3S	3P	3D	4S	4P	4D	4F	

其中符号  $K, L, M \dots$  等表示能极  $n$  值的符号,  $S, P, D \dots$  等表示角量子数  $l$  值的符号。氢原子的  $4P$  态表示  $n=4, l=1, P_0=\sqrt{2}\hbar$ 。  $4S, 4P, 4D, 4F$  的  $n$  值相等, 能量相同, 这情形称为“简并”。

原子比较大时, 情形就复杂得多, 例如钠原子  $_{11}\text{Na}$ , 前下标 11 表示原子序数 (或质子数)。这个原子在  $K$  壳层有 2 个电子; 在  $L$  壳层有 8 个电子。另外一个电子在  $M$  壳层, 称为价电子, 它决定了原子的化学性能。这原子好象是一个氖原子  $_{10}\text{Ne}$ , 但多一个质子和一个电子。  $K$  层与  $L$  层电子和 10 个质子的作用相抵销, 象一个惰性的实心, 只是核里多一个质子, 外面多一个电子。从最外层只有一个价电子来看, 这一结构类似于氢原子, 但实质上二者很不相同。这个价电子不但和原子核相互作用, 而且和其他电子也有相互作用, 它的轨道也可能进入所谓“实心”。图 1.4 表示只有一个价电子的大原子结构示意图, 表明了价电子的两个可能的轨道, 其量子数分别为  $n=5, l=4$  和  $n=6, l=1$ 。对于圆形的电子轨道即  $G$  态或  $H$  态 ( $l=4$  或  $5$ ), 如图 1.4 的轨道  $a$ , 它与氢原子更为类似。但是在  $l=0$  或  $1$  时, 即  $S$  态或  $P$  态, 如图 1.4 的轨道  $b$ , 电子将进入惰性的实心, 和其他电荷将互相作用。这时它的势能和在外面的情形不同。因此, 总能量也不同。钠原子  $_{11}\text{Na}$  的  $4S, 4P, 4D$  等态虽然  $n$  都等于 4, 但能级不同。在氢原子中, 它们是简并的; 而在钠原子  $_{11}\text{Na}$  中它们就不是简并的了。

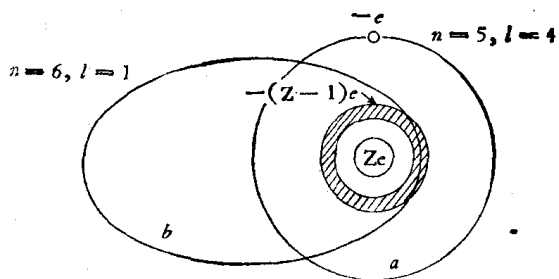


图 1.4 一个价电子的大原子结构示意图

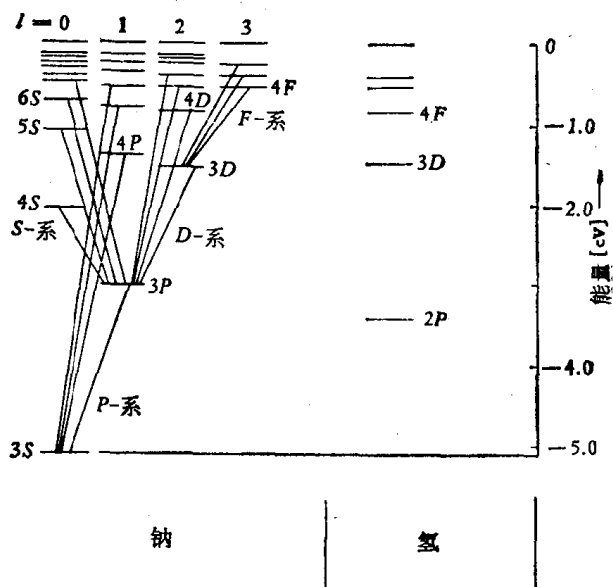


图 1.5  $_{11}\text{Na}$  及  $\text{H}$  的能级图比较

图 1.5 画出了氢和 ${}_{11}\text{Na}$ 原子的能级图。对于氢原子， $l$ 值不影响能级，而对于钠原子 ${}_{11}\text{Na}$ 则不然。 $3S, 3P, 3D$ 的能级是不同的。钠的最低能级是 $3S(n=3, l=0)$ 。主量子数愈大， $S, P, D$ 各态之间的能量差别愈少，因为电子轨道主轴大，价电子透入内核的效应小。在图 1.5 中，许多能级之间的线表示能级的过渡，此点下面还要提及。

### 轨道磁量子数 ( $m_l$ )

为了解原子光谱的精细结构，必须顾及原子内的磁场。轨道电子的作用如同一个环电流，见图 1.6。它产生 $\theta$ 磁场，类似一个磁偶极子。电流方向和电子运动方向相反，而轨道角动量方向和电子运动方向的关系服从右手定则。因此，偶极子磁矩( $\mu$ )的方向和轨道角动量( $P_\theta$ )方向相反。

磁矩 $\mu$ 的幅值等于电流乘所包括的面积，亦即 $\mu = ef\pi r^2$ ， $f$ 是回旋频率， $r$ 是假设的圆形轨道半径。轨道角动量幅值 $P_\theta$ 等于惯性矩 $mr^2$ 和角速度 $2\pi f$ 的乘积 $P_\theta = mr^2 2\pi f$ ，所以 $\mu$ 和 $P_\theta$ 的比值

$$\frac{\mu}{P_\theta} = \frac{e}{2m}$$

因为它们的方向相反，所以

$$\mu = -\frac{e}{2m} P_\theta \quad (1.15)$$

根据量子力学的分析，这一公式也是正确的。代入式(1.13)的 $P_\theta$ 值得

$$\mu = -\frac{e}{2m} \hbar \sqrt{l(l+1)} \quad (1.16)$$

按照量子力学的原理，角动量幅值 $P_\theta$ 只能取一定的值，见式(1.13)。沿着外加磁场的 $P_\theta$ 分量也应该是量子化的。如果外磁场是均匀的且在 $z$ 方向，则沿 $z$ 方向的 $P_\theta$ 分量为

$$P_z = P_\theta \cos \theta = m_l \hbar \quad (1.17)$$

$m_l$ 是整数，称为“轨道磁量子数”。 $m_l$ 的值由角量子数 $l$ 决定，

$$-l \leq m_l \leq l \quad (1.18)$$

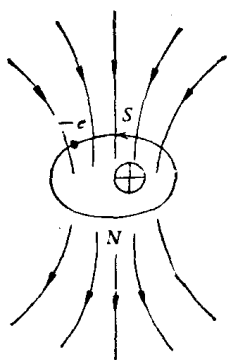


图 1.6 轨道磁矩

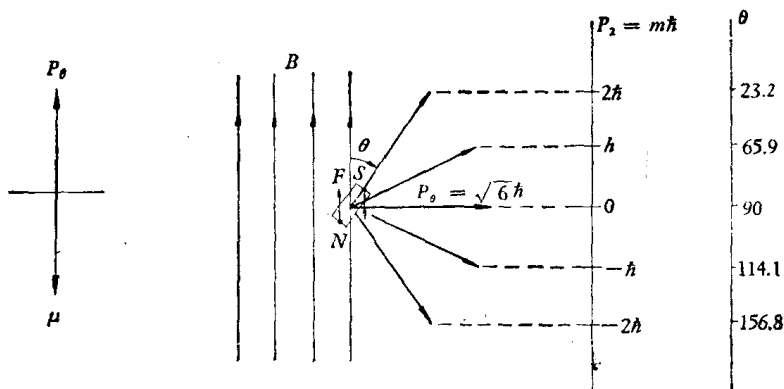


图 1.7 外磁场 $B$ 中 $P_\theta$ 的可能取向

例如， $l=2, m_l=2, 1, 0, -1, -2$ ，相应的 $P_z$ 值是 $2\hbar, \hbar, 0, -\hbar, -2\hbar$ 。图 1.7 画出了 $D$ 态，亦即 $l=2, P_\theta=\sqrt{6}\hbar$ 的状态时， $m_l, P_z$ 和 $\theta$ 的值。由式(1.17)和(1.13)可得到 $\theta$ 值

$$\theta = \cos^{-1} \frac{m_l}{\sqrt{l(l+1)}} \quad (1.19)$$

仅当  $l$  值很大时,  $P_l$  才趋近于指向磁场  $B$  的方向, 或  $\theta$  趋近于零。

### 塞曼 (Zeeman) 效应

把气体放在强磁场中, 可以观察到光谱线的分裂。这种现象, 要用原子中磁矩沿外磁场方向的分量需要量子化的原理来解释。

当磁偶极子处在外磁场之中, 它经受一个力, 企图使它转向外磁场的同一方向。使偶极子旋转一个角度  $\theta$  所需要的能量

$$W_\theta = \int_{\theta_0}^{\theta} T d\theta, \quad \mathbf{T} = \mathbf{d} \times \mathbf{F} \quad (1.20)$$

其中  $\mathbf{T}$  是力矩,  $\mathbf{F} = M\mathbf{B}$ ,  $M$  是偶极子的磁极强度,  $d$  是极间距离。因为偶极子的磁矩  $\boldsymbol{\mu} = M\mathbf{d}$ , 它的幅值是一常数。代入式 (1.20) 并积分, 得

$$W_\theta = -\mu B (\cos \theta - \cos \theta_0)$$

选择  $\theta_0 = 90^\circ$ , 亦即令初始条件为偶极子垂直于  $B$  线, 图 1.7。于是

$$W_\theta = -\mu B \cos \theta \quad (1.21)$$

由于空间量子化,  $\theta$  只能取某些一定的值, 见式 (1.19)。此外,  $\mu$  也是量子化的, 见式 (1.16)。代入式 (1.21), 得磁能

$$W_\theta = m_l \left( \frac{e\hbar}{2m} \right) B \quad (1.22)$$

因为  $e\hbar/2m$  是常数, 可能的  $W_\theta$  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  $l=1$ ,  $m_l$  可取 1, 0, 或 -1, 于是在磁场的作用下, 一个能态分裂成三个能态, 每两相邻能态相差  $\frac{e\hbar}{2m} B$ 。

同样, 对于  $D$  态, 磁场将引起五个等间隔的能级, 见图 1.8。

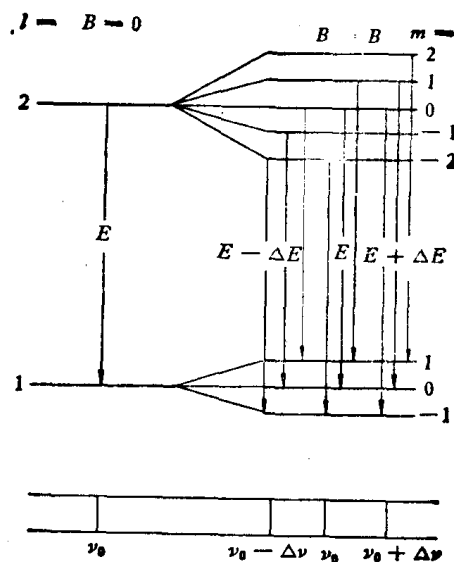


图 1.8 塞曼效应

### 电子自旋

用电子的轨道磁矩在磁场中的量子化理论很好地说明了塞曼效应; 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引起的。按照量子力学的分析, 它的角动量及磁矩分别等于

$$P_s = \hbar \sqrt{s(s+1)} \quad (1.23)$$

$$\mu_s = \frac{e}{2m} \hbar \sqrt{s(s+1)} \quad (1.24)$$

其中  $s = \frac{1}{2}$ 。因此

$$P_s = \frac{1}{2} \hbar \sqrt{3}$$

类似轨道运动，自旋角动量也是空间量子化的，在磁场  $\mathbf{B}$  方向，它的幅值只能取一定的值

$$(P_s)_z = \pm \frac{\hbar}{2} \quad (1.25)$$

自旋磁矩在任意方向的投影只能取两种数值

$$(\mu_s)_z = \pm \frac{e\hbar}{2m} \quad (1.26)$$

二者的比值  $(\mu_s)_z / (P_s)_z = \frac{e}{m}$ 。它比轨道磁矩与轨道角动量的比值  $\frac{e}{2m}$  大一倍。式 (1.25) 可表示为

$$(P_s)_z = m_s \hbar \quad (1.27)$$

其中  $m_s$  称为“自旋磁量子数”

$$m_s = \pm \frac{1}{2} \quad (1.28)$$

$P_s$  和  $\mathbf{B}$  之间的夹角可以由式 (1.23) 及 (1.25) 求得：

$$\phi = \cos^{-1} \left( \frac{\pm \frac{1}{2} \hbar}{\frac{1}{2} \sqrt{3} \hbar} \right) = \cos^{-1} \left( \frac{\pm 1}{\sqrt{3}} \right) = 55.2^\circ \text{ 或 } 124.8^\circ$$

轨道角动量与自旋角动量的矢量和  $\mathbf{P}_0 + \mathbf{P}_s = \mathbf{P}_j$  可取下列幅值

$$P_j = \hbar \sqrt{j(j+1)} \quad (1.29)$$

其中  $j = l \pm s$ ，称为“总角动量量子数”。

### 小结

原子所处的态，取决于其电子运动的状态，它是由 4 个量子数表征的：

- (1) 主量子数  $n$ ，可取  $n = 1, 2, 3 \dots$ ，是由电子轨道主轴的尺寸所决定的。
- (2) 角量子数  $l$ ，可取  $l = 0, 1, 2 \dots (n-1)$ ，是由椭圆轨道的偏心率（或短轴和长轴之比）决定的。
- (3) 轨道磁量子数  $m_l$ ，它的值为  $-l \leq m_l \leq +l$ ，是由轨道相对于磁场的位置决定的。

- (4) 自旋磁量子数  $m_s = \pm \frac{1}{2}$ 。

### §3 电子跃迁·辐射

原子中的电子在基态时是稳定的。若电子从外部获得足够的能量，便由低能级迁入高能级，这时原子就处在“激励”状态。如果电子继续获得能量，以致脱离原子本体，成为自由电子，那么原子的其余部分就成了带正电的“离子”。这时，原子被“电离”了。

图 1.2 中，除许多水平线表示能级之外，还有许多能级之间的垂直线。它们表示在氢

原子中，一个电子从一个能级到另一个能级的“途径”。图 1.5 中，各能级之间的许多垂直线，表示 Na 原子中价电子过渡的途径。电子从一个能级过渡到另一个能级称为“跃迁”。

一个电子由低能级提高到高能级，需要获得能量；相反的过程又把那部分能量以光子的形式辐射出来。放电通道发出光来，正是由于原子中电子跃迁的结果。例如在图 1.2 中，电子提高到  $n = 2$  的能级之后，再回到  $n = 1$  的基态时，就有一个光子发射出来。光子的能量取决于这两个能级之差。在这一特例中，发射的光子能量大约为  $10.2\text{eV}$ 。电子从更高能级回到基态时，就不那么简单。例如，电子从  $n = 3$  能态回到基态时，就有两种可能的途径，一是直接从  $n = 3$  能级跃迁到  $n = 1$  能级；另一途径是先由  $n = 3$  跃迁到  $n = 2$ ，然后再由  $n = 2$  跃迁到  $n = 1$ ，这时就放出两个不同能量的光子。

光子的能量用  $h\nu$  表示， $\nu$  是频率， $h$  是普朗克常数。当电子从高能级  $W_2$  跃迁到较低能级  $W_1$ ，发射出光子的能量应满足

$$h\nu = W_2 - W_1 \quad \text{或}$$

$$\nu = \frac{1}{h}(W_2 - W_1) \quad (1.30)$$

利用波长 ( $\lambda$ ) 乘频率 ( $\nu$ ) 等于光速 ( $c$ ) 的关系，得

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \quad (1.31)$$

如用波数表示，则有

$$\text{波数} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{ch}(W_2 - W_1) \quad (1.32)$$

由这些关系，可清楚地看到，能级差别越大，发出光的频率越高，波长越短，波数越多。如果用式 (1.32) 计算图 1.2(a) 中各种跃迁情况下的波数，便得图 1.2(b) 的情形。这种图形一般称为光谱图。用试验的方法，让原子发射的光经过光谱仪，也能得到光谱图。从图 1.2(b) 可以看到，能级差别越大，波数越多，谱线越偏右边。所以赖曼(Lyman)系在最右边，布喇开(Bracket)系在最左边。在一个光谱系中，也是能量差大的谱线在右边。例如在赖曼系中，由  $n = 2$  跃迁到  $n = 1$  时，能量差最小，其相应谱线在这一簇线中的最左边；由  $n = 3$  跃迁到  $n = 1$  的谱线，是赖曼系的第二线，等等。

电子的跃迁不是任意的，而是服从一定规律的，即服从  $\Delta l = \pm 1$ ，也就是  $l$  值只能改变 1。在图 1.5 中，钠的能级之间的许多直线表示电子跃迁的情况。由此可见，跃迁只能在两个相邻能级系列之间发生。例如 S 系和 P 系之间可以发生跃迁，此外，P 系还能和 D 系能级之间发生跃迁。

在强磁场中，气体原子发射出的谱线有分裂的现象。在没有磁场作用时，只有一条谱线；加上磁场之后，就会出现几条谱线，见图 1.8。当磁场为零 ( $B = 0$ ) 时，相当于一个  $l$  值只有一个能级；但是磁场为  $B$  时 ( $B = B$ )， $l = 1$  的谱线就分裂为三条，相应于三个能级；在  $l = 2$  时，谱线便分裂为五条。这些能级称为支能级。由公式 (1.22) 可知，它们是由轨道磁量子数  $m_l$  决定的。

光子的吸收和发射，或者能级之间的跃迁，除了  $\Delta l = \pm 1$  规则之外，在支能级之间的跃迁须满足



$$\Delta m_l = 1, 0 \text{ 或 } -1 \quad (1.33)$$

这种可能的跃迁以及相应的谱线，如图 1.8 所示。

了解原子结构、电子跃迁引起光子发射及电子跃迁的规律等，便于理解气体放电的许多现象。例如钠灯发出很强的黄色光，是因为钠原子由  $3P$  态跃迁到  $3S$  态的结果。发射的光子能量相当于这二个能级之差  $\Delta W$ ，从式 (1.30) 及 (1.31) 可得出光子的波长  $\lambda$  大约是  $5890(\text{\AA})$ ，即呈现黄色光。再看充汞蒸汽的灯，当汞原子中的电子由  $6P$  跃迁到  $6S$  态时，可发出波长为  $2537(\text{\AA})$  的光，即紫外光。反之，可由物质发射的光谱来判断该物质所包含的元素。

## § 4 周期表中元素的电子结构·原子能态的符号标示

### 元素的电子结构

上面提到，电子在原子中的状态是由 4 个量子数： $n, l, m_l, m_s$  来表征的。但是一个原子常常包含多个电子，电子在原子中的状态还必须服从“不相容原理”。在原子中，没有两个电子是处在同一个态的，或者说，没有两个电子具有相同的 4 个量子数。

设想一个原子的电子全被剥掉了，然后再让电子一个一个地返回，逐级填满各个壳层。如前所述，应有

$$\begin{aligned} l &= 0, 1, 2, \dots, (n-1) \\ m_l &= l, (l-1), \dots, 1, 0, -1, \dots, -(l-1), -l \\ m_s &= +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \end{aligned}$$

靠近原子核的第一壳层  $n=1$ ，称为  $K$  层。按上面的规则： $l=0, m_l=0, m_s=+\frac{1}{2}$  或  $-\frac{1}{2}$ 。因此，这壳层只能有两个电子。第三个电子不能在这壳层，必须处在  $n=2$  的壳层，称为  $L$  层。这时  $l=0, 1$ ，电子可以在  $S$  支壳层或  $P$  支壳层。

在  $S$  支层时， $l=0, m_l=0, m_s=\pm\frac{1}{2}$ ，可以有两个电子。

在  $P$  支层时， $l=1, m_l=-1, 0, +1$ ，相当于每一  $m_l$  态有  $m_s=\pm\frac{1}{2}$  二个态，因此  $P$  支层可以有 6 个电子。

总之， $L$  壳层允许有 8 个电子，于是 10 个电子填满了  $K$  壳层及  $L$  壳层。如果有 11 个电子，第 11 个电子就要排在  $n=3$  的壳层，即  $M$  壳层。表 1.2 列出了  $K, L, M$  三个壳层的电子数。小圆圈中  $+$  及  $-$  分别表示  $m_s=+\frac{1}{2}$  及  $m_s=-\frac{1}{2}$ 。和表 1.1 一样， $K, L, M$  表示不同的主量子数  $n$  的值； $S, P, D$  表示不同角量子数  $l$  的值。

为简便计，用符号表示原子的状态。例如  $K$  层电子数用  $1S^2$  表示，前面的数字表示  $n=1$ ， $S$  表示  $l=0$  支层，右上角标 2 表示有二个电子。对于  $L$  壳层，分别用  $2S^2$  和  $2P^6$  表示  $S$  支层及  $P$  支层的电子数为 2 个和 6 个。这样，原子结构就可以用符号来表示。例如氩原子有 18 个电子，它的电子结构  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ 。表 1.3 列出了一些元素的电子