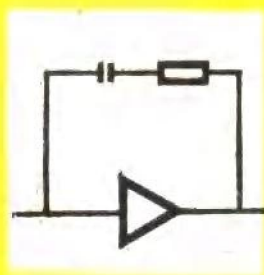
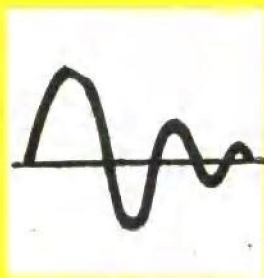
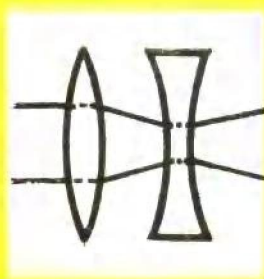


高等学校试用教材



电介质物理学

西安交通大学 陈季丹 刘子玉 主编



机械工业出版社

4
2

高等学校试用教材

电介质物理学

西安交通大学 陈季丹 刘子玉 主编



机械工业出版社

电介质物理学

西安交通大学 陈季丹 刘子玉 主编

*

机械工业出版社出版(北京阜成门外百万庄南街一号)

(北京市书刊出版业营业许可证出字第 117 号)

河北省永清县印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·新华书店经售

*

开本 $787 \times 1092^{1/16}$ · 印张 $23^{1/4}$ · 字数 569 千字

1982 年 11 月北京第一版 · 1986 年 11 月北京第二次印刷

印数 0,301—10,700 · 定价 3.85 元

*

统一书号: 15033 · 5139

前 言

本书是根据 1978 年 4 月在天津召开的高等院校一机部对口专业座谈会的精神和 1979 年 2 月在北京召开的电气绝缘、电缆、电瓷三专业教材会议所订的教材编写大纲编写的。

电介质物理学是电气绝缘、电缆、电瓷三专业共同必修主要技术基础理论课之一。因为电介质系指在电场作用下，能建立极化的一切物质，广义上说来，它不仅包括绝缘材料，而且包括各种所谓功能材料，甚至包括电解液和金属材料。随着科学技术的发展，它所涉及的范围愈来愈广泛。我们不可能在这有限的篇幅将电介质物理学所涉及的各方面都进行详细讨论，本书着重电介质四大基本参数（极化、损耗、电导和击穿）及其与物质微观结构关系的基本规律和基本概念的系统阐述，尽可能地保证在强电场方面理论体系的完整，以满足电气绝缘、电缆、电瓷三专业教材的需要。

考虑到各校上述专业学生在学习电介质物理学时先修课程的不同，在本书第一章扼要地介绍了“电介质微观结构理论”，这章内容可集中讲授，亦可分散到有关章节讲授，对于已学过量子力学、物质结构等课程的学生则可省略。静电学为电介质物理学很重要的基础之一，为了电介质物理学的完整性，在第二章扼要论述了静电学的基本规律。电机系学生虽已学过电工基础，但回顾一下这部分内容，对加深以后内容的理解仍是有益的。

本书部分内容取材较为深广，并介绍了一些现代物理的应用。特别是电击穿理论方面，内容较深，可供专攻电介质击穿方面研究生阅读。为了突出基本内容，凡注有 * 号章节不作为对大学生讲课内容，只作为进一步学习参考。

本书由西安交通大学陈季丹、刘子玉教授主编，刘辅宜同志协助主编作了大量工作。参加编写的同志有：吴力煌（第一章），刘子玉（第二章，§ 3-9，附录一、二），伍学正（第三章，§ 7-9，附录九），徐传骧（第四章，§ 2-8），刘辅宜（第五、六章，§ 7-1，§ 7-2，§ 7-4，§ 7-7，§ 7-8，附录八），陈季丹（第七章），高秉钧（§ 7-5，附录三、四、五、六、七）。

本书由上海交通大学张和康教授主审，参加本书审查的有上海交通大学韩惠宝，哈尔滨电工学院于治兴、雷清泉，湖南大学夏艾生，西安交通大学孟中岩、刘耀南、任佩余等同志。审稿会其他与会同志对本书初稿提出了许多宝贵的意见，谨致以衷心的感谢。

由于作者水平有限和时间仓促，书中难免有错误和不妥之处，敬希读者予以批评指正。意见请径寄西安交通大学电机系电气绝缘教研室。

目 录

第一章 电介质的微观结构理论简介	7
§ 1-1 玻尔古典量子论及氢原子模型	7
§ 1-2 量子力学概要	14
§ 1-3 原子间的作用力和分子的形成	32
§ 1-4 热力学及统计力学概要	36
§ 1-5 固体结构和晶格热振动	44
§ 1-6 固体电子论和能带	53
§ 1-7 高分子物质	60
§ 1-8 液体分子结构及其物理性质	66
第二章 静电场基本定律和在恒定电场作用下电介质的极化	71
§ 2-1 静电场基本定律	71
§ 2-2 电介质的分类	92
§ 2-3 克劳休斯方程和分子极化率	95
§ 2-4 莫索缔内电场和克劳休斯-莫索缔方程	103
§ 2-5 气体电介质的介电常数	105
§ 2-6 液体电介质的介电常数	111
§ 2-7 固体电介质的介电常数	121
§ 2-8 铁电体的极化	129
第三章 在交变电场作用下的介质极化和介质损耗	138
§ 3-1 极化的建立过程和吸收电流	138
§ 3-2 在交变电场作用下介质的极化强度	143
§ 3-3 在交变电场下的介质损耗和复介电常数	146
§ 3-4 具有一组松弛时间的松弛损耗	156
§ 3-5 气体介质的极化和损耗	161
§ 3-6 液体介质的极化和损耗	161
§ 3-7 固体介质的极化和损耗	170
§ 3-8 复合介质的极化和损耗	178
§ 3-9 均匀电介质在光频范围的极化和损耗	185
第四章 电介质的电导	193
§ 4-1 概述	193
§ 4-2 气体介质的电导	194
§ 4-3 液体介质的电导	199
§ 4-4 固体介质的电导	209
§ 4-5 固体介质的表面电导	231
第五章 气体放电	234
§ 5-1 概述	234
§ 5-2 强电场下气体中载流子的产生与消失	235

§ 5-3	气体放电的基本理论	240
§ 5-4	气体放电中的空间电荷效应	250
§ 5-5	放电时延与脉冲放电	253
§ 5-6	特殊条件下的气体放电	255
第六章	液体介质的击穿	259
§ 6-1	液体介质击穿的碰撞电离理论	259
§ 6-2	液体介质击穿的气泡理论	264
§ 6-3	水分和杂质对液体击穿的影响	266
第七章	固体电介质的击穿	269
§ 7-1	概述	269
§ 7-2	固体电介质击穿的试验现象	270
§ 7-3	固体电介质的热击穿理论	273
§ 7-4	固体电介质电击穿理论简介	281
* § 7-5	固体电介质电击穿的碰撞电离理论	285
* § 7-6	固体电介质的雪崩击穿理论与空间电荷效应	302
§ 7-7	聚合物介质的电-机械击穿	309
§ 7-8	电介质的弱点击穿及其统计规律	312
§ 7-9	复合介质的击穿	316
§ 7-10	局部放电	326
§ 7-11	树枝化击穿	332
附录	340
一	麦克斯韦-玻尔兹曼分布	340
二	$S = k \ln W$	344
三	晶格振动—声子	346
四	晶体中自由电子运动薛定谔方程的解	354
五	晶格振动的若干物理量	355
六	跃迁几率	357
七	δ 函数	358
八	中外人名对照	360
九	电介质物理学用国际单位制 (SI) 及其有关物理量换算简表	361
主要参考书目	365

第一章 电介质的微观结构理论简介

§ 1-1 玻尔古典量子论及氢原子模型

古典的原子有核模型是卢瑟福于 1911 年提出的,他认为原子具有与太阳系相类似的结构。原子中心是一个带正电荷的原子核,电子绕原子核旋转。实验测出原子核的半径约在 $10^{-14} \sim 10^{-16}$ 米左右,比原子的半径 (10^{-10} 米) 小得多。整个原子的质量差不多全集中在原子核上;原子核所带的正电荷的电量和外面围绕着它的所有电子所带的负电荷的电量相等,所以整个原子呈中性。对原子核的进一步研究证实,原子序数为 Z ,质量数为 A 的原子核是由 Z 个质子和 $(A - Z)$ 个中子用核力结合起来的。若设电子带负电荷, $-e = -1.602 \times 10^{-19}$ 库仑,则质子带正电荷 e ;电子质量为 9.1096×10^{-31} 千克,质子的质量为 1.6726×10^{-27} 千克,约为电子质量的 1836 倍。中子不带电,质量与质子相同。原子核带有正电荷 $+Ze$,它通过库仑引力吸引着 Z 个核外电子。因为构成原子核的基本粒子之间的结合能非常大,大于 10^6 电子伏,所以在一般情况下,可以认为原子核是不变的。因此,原子的性质取决于核外电子的分布,即取决于原子序数 Z 。

氢原子 ($Z = 1$) 的结构最简单,按照这样的模型,它是由原子核 (一个质子) 和一个核外电子所组成。电子绕原子核作圆周运动,如图 1-1 所示。设电子与原子核之间的距离为 r (即电子轨道半径),由于它们带有等量异号电荷 e ,则电子与原子核之间的库仑引力为

$$F_c = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2} \quad (1-1)$$

另外,电子在作圆周运动时,作用在电子上的离心力为

$$F_n = \frac{mv^2}{r} \quad (1-2)$$

式中 m —— 电子质量 \ominus ;

v —— 电子的线速度;

$\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12}$ 法/米,为电力单位转换常量 \ominus 。

在平衡条件下,作用在电子上的库仑引力和离心力相等,

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2} = m \frac{v^2}{r} \quad (1-3)$$

从上式可得出电子速度 v 与轨道半径 r 的关系为

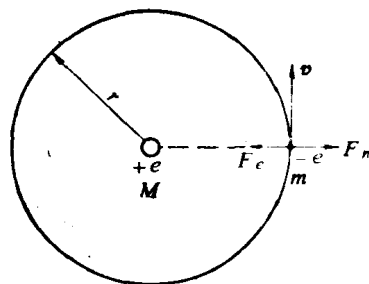


图1-1 氢原子模型

\ominus 在式 (1-2) 中, m 的正确计算应该采用折合质量 m' , 即 $\frac{1}{m'} = \frac{1}{m} + \frac{1}{M}$, 但因质子质量 $M > m$ (电子质量),

故取 $m' \approx m$ 。

\ominus 很多书中,把 ϵ_0 称为真空的介电常数, $\epsilon_0 \epsilon$ 称为电介质的介电常数, ϵ 称为电介质的相对介电常数 (或用 ϵ_r 表示),本书认为将 ϵ_0 称为电力单位转换常量更为合理。详见:刘子玉“关于国际单位制 (SI) 中真空介电常数的归属”西安交通大学报第 14 卷第 2 期 1980.6。

$$v = e / \sqrt{4\pi\epsilon_0 m r} \quad (1-4)$$

于是, 氢原子中, 电子的动能为

$$u_k = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r} \quad (1-5)$$

电子在核电场中势能为

$$u_p = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (1-6)$$

故其总能量为

$$u = u_k + u_p = \frac{1}{2} m v^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r} \quad (1-7)$$

由此式可以看出, 电子的总能量是负值, 这说明电子被原子核所束缚, 不能离开原子作自由运动。实验指出: 要把一个氢原子分离成一个自由电子和一个质子, 所需要的最小能量为 13.6 电子伏 (即 2.18×10^{-18} 焦耳), 将此值代入式 (1-7), 得电子绕氢原子核运动的轨道半径为

$$r = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 u} = \frac{-(1.6 \times 10^{-19})^2}{8\pi \times 8.854 \times 10^{-12} \times (-2.18 \times 10^{-18})} = 5.3 \times 10^{-11} \text{ 米}$$

它与用其它方法所得到的氢原子半径的数量级基本上一致。但是, 应当指出, 上述原子模型和经典电磁理论有深刻的矛盾。根据经典电磁理论, 作加速运动的电子会不断地向外辐射能量(电磁波), 辐射的频率就等于电子绕核旋转的频率。由于原子不断地向外辐射能量, 所以它的能量要逐渐地减少, 电子绕核旋转的频率也要逐渐地改变, 因而原子发射的光谱应该是连续光谱; 不但如此, 当原子自发地不断向外辐射能量时, 由于总能量的减少, 电子将逐渐地接近原子核而最后和原子核相碰, 如图 1-2 所示。以氢原子为例, 如果开始时, 电子轨道半径为 10^{-10} 米, 则只要经过 10^{-10} 秒的时间, 电子就会落到原子核上。但事实表明, 原子是稳定的; 原子所发射的光谱是线状且不连续。说明研究宏观现象而确立的经典理论不适合用来解释原子中的微观现象。

一、玻尔假设和玻尔氢原子模型

玻尔在上述原子有核模型的基础上, 为了克服经典理论与实验结果的矛盾, 结合原子光谱的规律, 发展了普朗克的能量量子概念, 于 1913 年对原子结构提出下述三个基本假设, 成为原子量子理论的基础(古典量子论)。

(1) 从力学上看, 电子绕核运动的所有可能的轨道中, 只有电子的动量矩 p 等于 $h/2\pi$ 的整数倍的那些轨道运动才是稳定的, 即

$$p = nh/2\pi \quad (1-8)$$

式中 $h = 6.625 \times 10^{-34}$ 焦耳·秒, 称为普朗克常数;

$n = 1, 2, 3, \dots$ 整数, 称为量子数。

式(1-8)称为量子条件, 也就是稳定轨道条件。

(2) 电子在(1)所许可的任一轨道上运动时, 它具有一定的能量 u_n , 而不向外辐射能量(电磁波), 这称为稳定运动状态。

(3) 只有当电子从一个具有较大能量 (u_i) 的稳定状态过渡到另一个较低能量 (u_f) 的

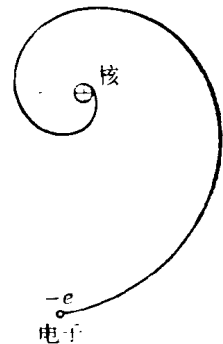


图 1-2 按经典理论原子的不稳定性

稳定状态时，电子才发射出具有一定频率的单色光，其频率为

$$\nu = (u_j - u_i) / h \quad (1-9)$$

式(1-9)称为玻尔频率条件。

根据玻尔的第一、第二两个基本假设，可知原子中的电子可能具有的动量矩 L 是不连续的，它只可能具有 $p = nh/2\pi$ ， n 为整数的那些动量矩。可以证明，由于动量矩的可能值不连续，可能具有的能量 u_n 也是不连续的，即可能具有的能量只能为 u_1, u_2, u_3, \dots 等特定值，而不可能存在 u_1 和 u_2 或 u_2 和 u_3 等之间值。这种按照突变形式变化的能量值称为能级。根据第三个基本假设，原子状态的变化过程也是取突变形式，就是说，只能从一个稳定状态过渡到另一个稳定状态，而不可能过渡到其它中间状态。以上两点是量子理论和古典理论的基本区别。

下面根据玻尔的假设，定量的计算氢原子的能级。如图 1-1 所示，设电子绕核作圆周运动，线速度为 v ，电子质量为 m ，圆周半径为 r ，根据第一个假设，电子在稳定轨道上运动时它的动量矩应适合下式：

$$p = mv \cdot r = nh/2\pi, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (1-10)$$

将式(1-4)代入式(1-10)并用 r_n 表示 r ，得：

$$r_n = n^2 h^2 \epsilon_0 / \pi e^2 m \quad (1-11)$$

即氢原子中第 n 个稳定轨道的半径。式(1-11)也可写成：

$$r_n = n^2 a_0 \quad (1-11a)$$

式中

$$a_0 = h^2 \epsilon_0 / \pi e^2 m \quad (1-11b)$$

当 $n = 1$ 时， $r_1 = a_0$ 为最靠近原子核的轨道半径，它的量值可将已知量值代入求得，对于氢原子，

$$r_1 = a_0 = \frac{h^2 \epsilon_0}{\pi e^2 m} = \frac{(6.625 \times 10^{-34})^2 \times 8.854 \times 10^{-12}}{3.1416 \times (1.602 \times 10^{-19})^2 \times 9.109 \times 10^{-31}} \\ \approx 0.53 \times 10^{-10} \text{ 米} = 0.53 \text{ 埃}$$

这就是氢原子半径的大致尺寸， a_0 也称为玻尔半径。

将式(1-11)代入式(1-7)，可求得电子在第 n 个轨道上运动时，电子的总能量 u_n ，

$$u_n = -me^4 / 8\epsilon_0^2 h^2 n^2 \quad (1-12) \\ n = 1, 2, 3, \dots$$

它是由玻尔理论导出的氢原子能级公式。

从式(1-12)可以看出，由于量子数 n 只能取一系列正整数，所以氢原子能量亦为一系列不连续的值。

图 1-3 是氢原子的能级图和稳定轨道示意图，它们表示氢原子在不同状态时的能量值和稳定轨道。由图 1-3 可见，当 $n = 1$ 时， u_1 为原子的最低能级，与之对应的状态称为基态，其能量可以通过式(1-12)求得为：

$$u_1 = -me^4 / 8\epsilon_0^2 h^2 = -9.109 \times 10^{-31} \times (1.602 \times 10^{-19})^4 / [8 \times (8.854 \times 10^{-12})^2 \\ \times (6.625 \times 10^{-34})^2] = -2.18 \times 10^{-18} \text{ 焦耳} = -13.6 \text{ 电子伏}$$

当 $n > 1$ 时，则 u_2, u_3, u_4, \dots 为原子的较高能级，与之对应的状态称为激发态。量子数 n 增加时，其相邻的电子能级越来越接近。当 $n \rightarrow \infty$ 时， $u_\infty = 0$ ，这时电子不再受原子核的束缚而成为自由电子。对于 $u > 0$ 的自由电子，其能量可为任意值，故其能级是连续的。

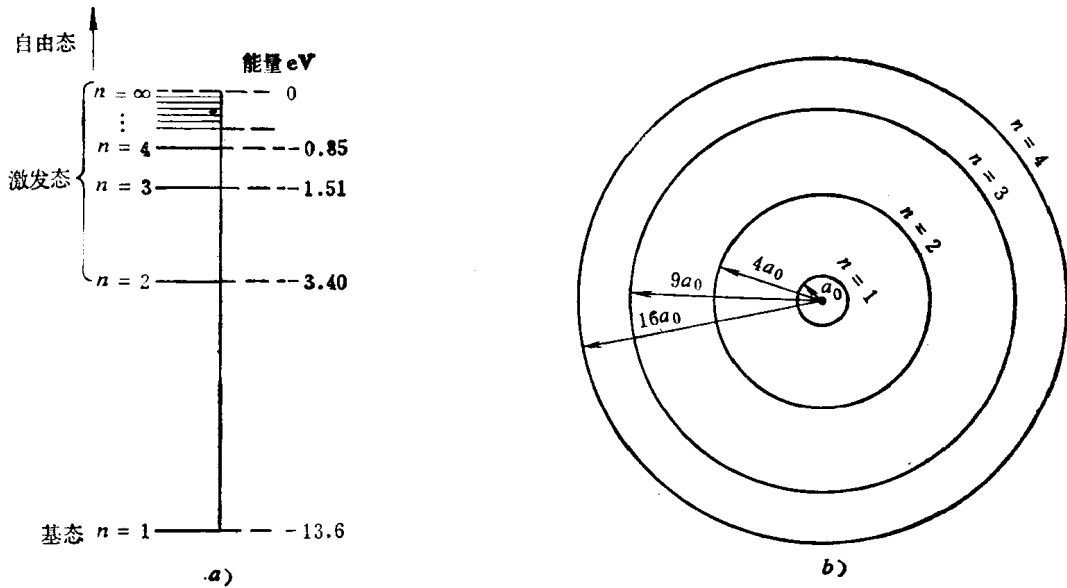


图 1-3
a) 氢原子能级 (b) 玻尔稳定轨道

二、索末菲的推广，椭圆轨道

玻尔把电子绕核运动作为圆运动，索末菲在玻尔基础上加以推广，认为电子绕核有作椭圆运动的可能性，同时他还考虑了轨道平面在空间取向的可能性。

氢原子中的电子，作椭圆运动时，不但它的极坐标角 φ 要变化，而其矢径 r 也要作周期性的变化，即有两个自由度，如图 1-4 所示。索末菲假设：可能存在的稳定椭圆轨道，必须满足下列两个量子条件：

$$\oint p_{\varphi} d\varphi = n_{\varphi} h \quad (1-13)$$

$$\oint p_r dr = n_r h \quad (1-14)$$

其中， n_{φ} ， n_r 都为整数，分别称为角量子数和径量子数。 p_r 为矢径 r 方向的动量， p_{φ} 为垂直于矢径的角动量，即

$$p_{\varphi} = m r^2 \dot{\varphi} \quad (1-15)$$

$$p_r = m \dot{r} \quad (1-16)$$

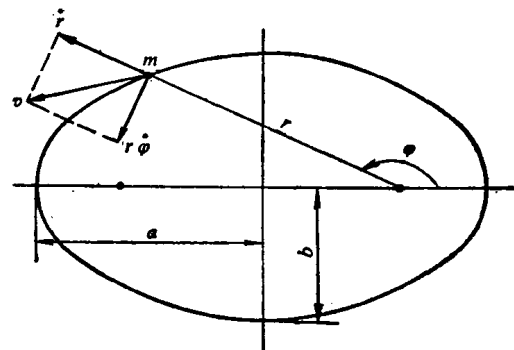


图1-4 氢原子中电子的椭圆轨道

根据行星椭圆运动的开普勒第二定律，角动量 p_{φ} 在整个运动过程中不变，第一量子条件〔式(1-13)〕的积分很容易求出。沿一循环积分，得：

$$\int_0^{2\pi} p_{\varphi} d\varphi = 2\pi \cdot p_{\varphi} = n_{\varphi} h \quad (1-17)$$

或
$$p_{\varphi} = n_{\varphi} h / 2\pi \quad (1-17 a)$$

这结果与玻尔圆周轨道的量子条件相同。

由椭圆方程：

$$\frac{1}{r} = \frac{1 + \xi \cos \varphi}{a(1 - \xi^2)} \quad (1-18)$$

式中 ξ —— 椭圆离心率;
 a —— 长半轴。

将上式两边微分后, 得:

$$\frac{1}{r} \cdot \frac{dr}{d\varphi} = \frac{\xi \sin \varphi}{1 + \xi \cos \varphi} \quad (1-19)$$

因为,

$$p_{\varphi} = mr^2 \dot{\varphi}$$

$$p_r = m\dot{r} = m \frac{dr}{d\varphi} \dot{\varphi} = \frac{p_{\varphi}}{r^2} \frac{dr}{d\varphi}$$

$$dr = \frac{dr}{d\varphi} d\varphi \quad (1-20)$$

将式(1-16), (1-20)和(1-19)代入式(1-14), 得:

$$\begin{aligned} \oint p_r dr &= \oint p_{\varphi} \cdot \frac{1}{r^2} \left(\frac{dr}{d\varphi} \right)^2 d\varphi = \int_0^{2\pi} p_{\varphi} \cdot \frac{\xi^2 \sin^2 \varphi}{(1 + \xi \cos \varphi)^2} d\varphi \\ &= 2\pi p_{\varphi} \left(\frac{1}{\sqrt{1 - \xi^2}} - 1 \right) = n_r h \end{aligned} \quad (1-21)$$

将 $p_{\varphi} = n_{\varphi} h / 2\pi$ 代入式(1-21), 得:

$$\frac{1}{\sqrt{1 - \xi^2}} - 1 = \frac{n_r}{n_{\varphi}} \quad (1-22)$$

但椭圆的短半轴为

$$b = a \sqrt{1 - \xi^2} \quad (1-23)$$

将式(1-23)代入式(1-22), 得:

$$\frac{a}{b} = \frac{n_r + n_{\varphi}}{n_{\varphi}} \quad (1-24)$$

上面的结果说明, 当电子绕核作椭圆运动时, 其椭圆长半轴 a 与短半轴 b 之比, 等于径量子数 n_r 及角量子数 n_{φ} 的和与角量子数 n_{φ} 之比, n_r 及 n_{φ} 均为整数, 它们的和亦应为另一整数, 令

$$n_r + n_{\varphi} = n \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

n 称为主量子数, 则式(1-24)可写成:

$$\frac{a}{b} = \frac{n}{n_{\varphi}} \quad (1-25)$$

由此可知, 电子的椭圆轨道是不能任意的, 其长短轴之比必须等于两个整数比。即只有满足式(1-25)比例关系的椭圆轨道才是稳定的。

电子在作椭圆轨道运动时, 它的总能量 u 等于动能和势能之和, 可以证明它与长半轴 a 有以下关系:

$$u = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a} \quad (1-26)$$

而长半轴 a 与动量矩 p_{φ} 及离心率 ξ 之间有以下关系:

$$a = \frac{4\pi\epsilon_0 p_\phi^2}{me^2(1-\xi^2)} \quad (1-27)$$

将式(1-27)代入式(1-26), 则得在椭圆轨道运动的电子所具有的总能量为

$$u = \frac{-me^4(1-\xi^2)}{32\pi^2\epsilon_0^2 p_\phi^2} \quad (1-28)$$

又因 $p_\phi = n_\phi h/2\pi$, $1-\xi^2 = n_\phi^2/n^2$, 则得到在不同的稳定轨道运动的电子所具有的能量

$$u = -\frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2 n^2} \quad (1-29)$$

由此可知, 当电子作椭圆轨道运动时, 能量与作圆形轨道运动时的能量表示式〔见式(1-12)〕相同, 仅与主量子数有关。

若将 $p_\phi = n_\phi h/2\pi$, $1-\xi^2 = n_\phi^2/n^2$ 代入式(1-27), 则得到稳定状态的椭圆轨道长半轴 a 的可能值为

$$a = \frac{\epsilon_0 h^2 n^2}{\pi m e^2} \quad (1-30)$$

由式(1-25), 可得椭圆轨道短半轴 b 的可能值,

$$b = n n_\phi \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m e^2} \quad (1-31)$$

引入玻尔半径式(1-11 b), $a_0 = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m e^2}$

则有:

$$a = n^2 a_0, \quad b = n n_\phi a_0 \quad (1-32)$$

可见长半轴 a 也仅与主量子数 n 有关, 而短半轴 b 则不仅与主量子数 n 有关, 还与角量子数 n_ϕ 有关。

当 $n_\phi = 0$ 时, 短半轴 $b = 0$, 即椭圆退化为一条通过原子核的直线, 电子沿这种轨道运动时将与原子核相碰, 这种轨道在索末菲理论中是不允许存在的, 所以 n_ϕ 只能取从 1 开始的整数。由于等式 $n = n_\phi + n_r$, 故可得出如下结论: 对于给定的主量子数 n , 角量子数 n_ϕ 和径量子数 n_r 分别等于:

$$\left. \begin{aligned} n_\phi &= 1, 2, 3, \dots, n \\ n_r &= (n-1), (n-2), \dots, 2, 1, 0 \end{aligned} \right\} \quad (1-33)$$

即对于同一主量子数 n , 可以有 n 个具有相同能量而有不同短半轴 b 的椭圆轨道。这种情况, 称为相对于能量 u_n , 有 n 个轨道简并。例如:

$$n = 1 \text{ 时, } a = a_0, \quad n_\phi = 1, \quad b = a_0$$

这就是一个圆, 与玻尔轨道相同。

$n = 2$ 时, 有两个轨道简并,

$$a = 4a_0 \begin{cases} n_\phi = 1 & b = 2a_0 & \text{长短轴比为 } 2:1 \text{ 的椭圆} \\ n_\phi = 2 & b = 4a_0 & \text{圆形} \end{cases}$$

$$a = 9a_0 \begin{cases} n_\phi = 1 & b = 3a_0 & \text{长短轴比为 } 3:1 \text{ 的椭圆} \\ n_\phi = 2 & b = 6a_0 & \text{长短轴比为 } 3:2 \text{ 的椭圆} \\ n_\phi = 3 & b = 9a_0 & \text{圆形} \end{cases}$$

图 1-5 分别为 $n = 1$, $n = 2$, $n = 3$ 时, 所可能具有的椭圆轨道。

实际上索末菲理论和玻尔理论一样, 认为电子的运动仍遵守古典力学的规律, 沿一定轨道运动。量子力学的研究指出, 古典物理学概念完全不能适用原子内部的运动过程, 电子运动不具有一定的轨道, 同时电子的动量矩也不是 $h/2\pi$ 的整数倍, 而满足下面的条件:

$$p = \sqrt{l(l+1)} h/2\pi$$

而且, $p = 0$ 的状态也是可能存在的, 即当 n 为定值时, l 可以为下列数值:

$$l = 0, 1, 2, \dots, n-1$$

这时, l 称为付量子数, 它代替了角量子数 n_φ 。

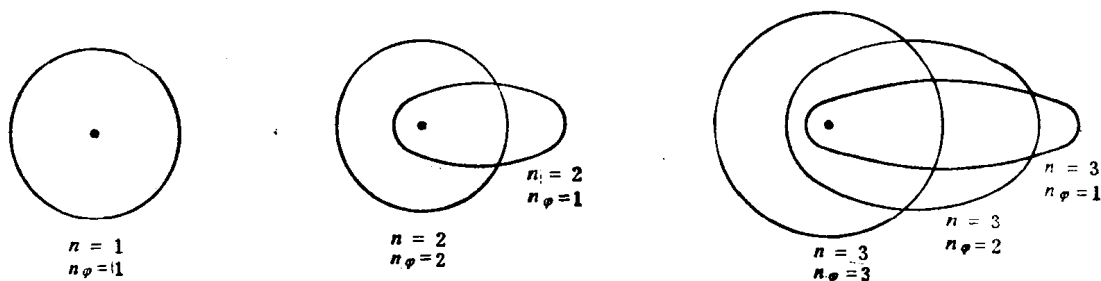


图1-5 玻尔与索末菲的电子轨道

至此, 还只是研究了电子在平面内的运动, 但是电子是在空间运动的, 它应有三个自由度, 所以索末菲考虑了轨道平面在空间的取向问题, 认为电子轨道平面在空间的取向也应该是量子化的。即电子轨道平面在空间不能取任意的方位。

应用球面坐标, 电子在空间的位置应由 r 、 θ 、 ψ 表示, 如图 1-6 所示。 OP 为电子轨道 AB 的法线方向, 也就是动量矩 \vec{p} 的方向, α 为动量矩 \vec{p} 与 z 轴的夹角, z 轴的选择可以由一定的条件确定。则量子条件为下列三式:

$$\left. \begin{aligned} \oint p_r dr &= n_r h \\ \oint p_\theta d\theta &= n_\theta h \\ \oint p_\psi d\psi &= n_\psi h \end{aligned} \right\} \quad (1-34)$$

式中 p_ψ 就是与在赤道平面内计算的方位角 ψ 相对应的动量矩, 也就是轨道平面 AB 内的动量矩 p 在 z 轴上的投影。从力学中知道, 电子绕核作椭圆运动时, 其动量矩是守恒的, 为一常量, 因之, 动量矩在 z 轴上的投影也是一定值, 即 $p_\psi = p_z = \text{常数}$, 所以

$$\oint p_\psi d\psi = p_\psi \int_0^{2\pi} d\psi = p_\psi 2\pi = n_\psi h$$

$$\text{即} \quad p_\psi = n_\psi h/2\pi \quad (1-35)$$

由此可见, 由于动量矩在 z 轴上投影的量子化, 轨道平面 AB 在空间的方位就不是任意的, 而只能有一系列不连续的方位。其轨道方位与 z 轴的夹角 α 由下式决定,

$$\cos\alpha = p_\psi / p \quad (1-36)$$

而动量矩 $p = n_\varphi h/2\pi$, $p_\psi = n_\psi h/2\pi$

将此两式代入式(1-36), 并且通常以 m 代替 n_ψ , 则得:

$$\cos\alpha = m/n_\varphi \quad (1-37)$$

由于 $-1 \leq \cos\alpha \leq 1$, 所以 m 的可能值为:

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm n_\varphi \quad (1-38)$$

如 $n_\varphi = 1$, 则 m 可为 $0, \pm 1$, 有三个值, $\cos\alpha = 0, \pm 1$, 即轨道平面在空间可能三个不同的方位, 亦即动量矩相对于 z 轴有三个可能取向。如 $n_\varphi = 2$, 则 m 可为 $0, \pm 1, \pm 2$, 有五个值。 $\cos\alpha = 0, \pm 1/2, \pm 1$, 即轨道平面在空间可能有五个不同方位, 亦即动量矩相对于 z 轴可以有五个可能的取向。如 $n_\varphi = 3$, 则可能有七个不同的取向。所以一般的说, 当 n_φ 为某一定值时, 轨道在空间的方位可以有 $2n_\varphi + 1$ 个, 亦即动量矩相对于 z 轴可以有 $2n_\varphi + 1$ 个不同的取向。如图 1-7 所示。

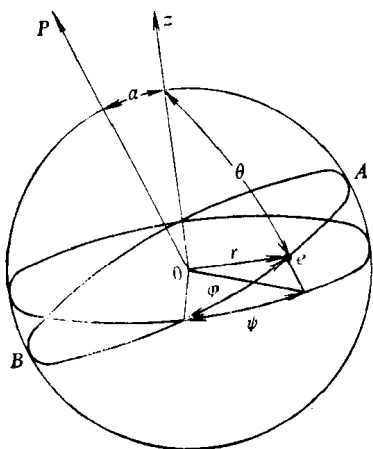


图1-6 轨道的空间量子化

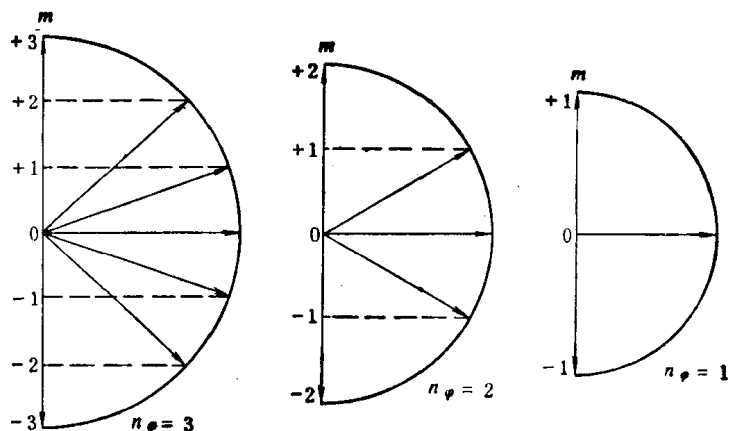


图1-7 空间量子化

但 z 轴是任意取的, 索末菲认为当原子处于外界磁场中时, 应该取外磁场方向为 z 轴的方向, 因为这样可以解释许多现象。所以常常认为 z 轴为外磁场方向, 因而 m 也就称为磁量子数。

从量子力学的研究, 更正确的说法应该是, 动量矩为 $p = \sqrt{l(l+1)} h/2\pi$, 其中 $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$, 而动量矩在 z 轴上的投影却仍为 $p_z = mh/2\pi$, 但当 l 为定值时, m 的可能值有 $2l+1$ 个, 即

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$$

亦即当 l 为某一定值时, 动量矩在 z 轴上的投影可以有 $2l+1$ 个不同的数值。

三、电子的自旋

为了解释碱金属光谱的双重结构, 1925年乌伦贝克和高兹米特提出电子本身也具有机械动量矩与磁矩的假设。他们认为电子绕核运动正象地球绕太阳一样, 地球有公转也有自转, 电子有绕核的运动, 也具有本身的自旋。

电子本身的动量矩称为自旋动量矩 (为了便于区分, 把电子绕核运动的动量矩称为轨道动量矩, 并以 p_l 表示)。轨道动量矩为 $p_l = \sqrt{l(l+1)} h/2\pi$, $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$ 的电子, 其动量矩在外磁场方向上的投影为:

$$p_z = mh/2\pi \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l \quad (1-39)$$

共有 $2l+1$ 个值。与此类似, 可以假定电子的自旋动量矩也可以写成:

$$p_s = \sqrt{s(s+1)} h/2\pi \quad (1-40)$$

的形式, 而且在外磁场方向上的投影也为:

$$p_{sz} = m_s h / 2\pi, \quad m_s = \pm s, \pm(s-1), \dots \quad (1-41)$$

也可能有 $2s + 1$ 个值。

为了能说明碱金属光谱的双重结构以及其它一些实验事实, 必须假定电子自旋动量矩在外磁场方向上的投影 p_{sz} 只能取二个数值 (或是与外磁场方向相同, 或是与外磁场方向相反), 即 $2s + 1 = 2$, 所以 $s = \frac{1}{2}$ 。由此可知 m_s 也只能等于 $\pm \frac{1}{2}$, 即电子自旋动量矩为:

$$p_s = \sqrt{s(s+1)} h / 2\pi = \sqrt{\frac{3}{4}} h / 2\pi \quad (1-42)$$

而自旋动量矩在外磁场方向上的投影为:

$$p_{sz} = m_s h / 2\pi, \quad m_s = \pm \frac{1}{2} \quad (1-42a)$$

s 称为自旋量子数, m_s 称自旋磁量子数, 亦简称为自旋量子数。

综上所述, 用量子理论描述原子中电子的运动状态, 要有四个称为量子数 (n, l, m, m_s) 的一组数值; 主量子数 n 决定电子的能量; 轨道量子数 l 决定电子绕核运动的轨道动量矩; 磁量子数 m 决定轨道动量矩在外磁场方向上的投影; 自旋量子数 m_s 决定自旋动量矩在外磁场方向上的投影。也就是说 n, l, m, m_s 这四个量子数就可以完全地确定一个电子的运动状态。

以上讨论仅对只有一个核外电子的氢原子而言的, 一般来说, 对于原子序数为 Z 的原子 (其核外有 Z 个束缚电子) 也可用处理氢原子的方法进行同样的处理, 所导出的电子轨道半径 r_n 和能级 u_n 为:

$$r_n = \frac{n^2 \epsilon_0 h^2}{\pi m e^2 Z} = \frac{n^2 a_0}{Z} \quad (1-43)$$

$$u_n = -\frac{Z e^2}{8 \pi \epsilon_0 r_n} = -\frac{Z^2 e^2}{8 \pi \epsilon_0 a_0} \left(\frac{1}{n^2} \right) = -\frac{Z^2 u_H}{n^2} \quad (1-44)$$

式中 $a_0 = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi e^2 m}$ 玻尔半径;

$u_H = \frac{e^2}{8 \pi \epsilon_0 a_0}$ 氢原子电离能。

四、多电子原子中电子分布

除了氢原子以外, 其它原子都有两个以上的电子, 电子之间的相互作用也要影响电子的运动状态。在多电子原子中, 电子的分布是分层次的, 这种电子的层次分布称为电子壳层。由主量子数来区分的壳层, 称主壳层, $n = 1$ 的壳层叫 K 壳层, $n = 2$ 的壳层叫 L 壳层, 依次有 M, N 等壳层。在每一主壳层上, 对应于 $l = 0, 1, 2, \dots$ 又可分为 s, p, d, f, \dots 亚壳层, 如表 1-1 和表 1-2 所示。

表1-1 主壳层名称

n	1	2	3	4	5
名称	K	L	M	N	O

表1-2 亚壳层名称

l	0	1	2	3	4
名称	s	p	d	f	g

一般说来, 壳层的主量子数 n 越小, 电子能级越低。由于原子中的电子只能处于一系列特定的运动状态, 所以在每一主壳层上就只能容纳一定数量的电子。电子分布由下面两个原

理来确定。

(一) 泡利不相容原理

在一个原子中，不可能有两个以上的电子具有完全相同的运动状态。也就是说，任何两个电子，不可能有完全相同的一组量子数 (n, l, m, m_s) 。这个原理称为泡利不相容原理。

因为，当 n 给定时， l 的可能值为 $0, 1, 2, \dots, (n-1)$ ，共有 n 个值；当 l 给定时， m 的可能值为 $-l, -l+1, \dots, 0, \dots, +l$ ，共有 $2l+1$ 个数值；当 n, l, m 都给定时， m_s 取 $+\frac{1}{2}$ 和 $-\frac{1}{2}$ ，有两个可能数值。所以在 n 值为一定的某一主壳层上，其允许容纳的电子数最多为：

$$Z_n = \sum_{l=0}^{n-1} 2(2l+1) = 2n^2 \quad (1-45)$$

由上式可得，在 $n=1$ 的 K 壳层上，最多能容纳 2 个电子，以 $1s^2$ 表示。在 $n=2$ 的 L 壳层上，最多能容纳 8 个电子，其中对应于 $l=0$ 的电子有 2 个，以 $2s^2$ 表示，对应于 $l=1$ 的电子有 6 个，以 $2p^6$ 表示，以此类推。表 1-3 为多电子原子中各个壳层所能容纳的电子数。

表 1-3 原子主壳层和亚壳层中最多可能容纳的电子数

n	l	0 s	1 p	2 d	3 f	4 g	5 h	6 i	Z_n
1	K	2							2
2	L	2	6						8
3	M	2	6	10					18
4	N	2	6	10	14				32
5	O	2	6	10	14	18			50
6	P	2	6	10	14	18	22		72
7	Q	2	6	10	14	18	22	26	98

(二) 能量最小原理

在原子系统内，每个电子趋向于占有最低的能量级。当原子中电子的能量最小时，整个原子的能量最低，这时原子处于稳定状态，即基态。根据能量最小原理，原子中的所有电子总是从最内层开始向外排列。由于能级主要决定于主量子数 n ，所以一般来说，最靠近原子核的壳层，最容易被电子占据。

但是原子能级除了由主量子数 n 决定以外，还与其它量子数有关，所以按能量最小原理排列时，电子不完全是按照 K, L, M, \dots 等主壳层次序来排列的，而是按下列次序在各个亚壳层上排列：

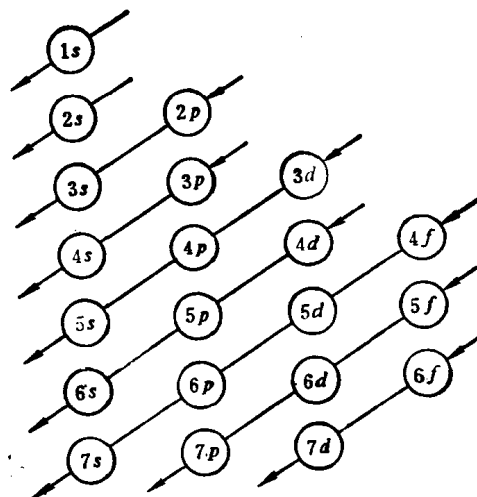


图 1-8 原子中电子填充壳层的次序图

$1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, 6p, 7s,$

5 *f*, 6 *d*……(图 1-8)表 1-4 给出了元素中电子的分布情况。

为了深入了解表 1-4 中电子的分布,除了上述两个原理外,还需知道所谓洪特规则。洪特从光谱数据总结出一个规律:在等价轨道 \ominus 上分布的电子将尽可能分占不同的轨道,并且自旋方向相同。这个规律就称为洪特规则(表 1-5)。因为这样的电子分布可使能量最低。

表1-4 元素中电子的分布 (部分元素)

	K		L			M			N				O				P		Q
	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	7s	7p
1 H 氢	1																		
2 He 氦	2																		
3 Li 锂	2	1																	
4 Be 铍	2	2																	
5 B 硼	2	2	1																
6 C 碳	2	2	2																
7 N 氮	2	2	3																
8 O 氧	2	2	4																
9 F 氟	2	2	5																
10 Ne 氖	2	2	6																
11 Na 钠	2	2	6	1															
12 Mg 镁	2	2	6	2															
13 Al 铝	2	2	6	2	1														
14 Si 硅	2	2	6	2	2														
15 P 磷	2	2	6	2	3														
16 S 硫	2	2	6	2	4														
17 Cl 氯	2	2	6	2	5														
18 Ar 氩	2	2	6	2	6														
19 K 钾	2	2	6	2	6		1												
20 Ca 钙	2	2	6	2	6		2												
21 Sc 钪	2	2	6	2	6	1	2												
22 Ti 钛	2	2	6	2	6	2	2												
23 V 钒	2	2	6	2	6	3	2												
24 Cr 铬	2	2	6	2	6	5	1												
25 Mn 锰	2	2	6	2	6	5	2												
26 Fe 铁	2	2	6	2	6	6	2												
27 Co 钴	2	2	6	2	6	7	2												
28 Ni 镍	2	2	6	2	6	8	2												
29 Cu 铜	2	2	6	2	6	10	1												
30 Zn 锌	2	2	6	2	6	10	2												
31 Ga 镓	2	2	6	2	6	10	2	1											
32 Ge 锗	2	2	6	2	6	10	2	2											
33 As 砷	2	2	6	2	6	10	2	3											
34 Se 硒	2	2	6	2	6	10	2	4											
35 Br 溴	2	2	6	2	6	10	2	5											
36 Kr 氪	2	2	6	2	6	10	2	6											
37 Rb 铷	2	2	6	2	6	10	2	6						1					
38 Sr 锶	2	2	6	2	6	10	2	6						2					
39 Y 钇	2	2	6	2	6	10	2	6	1					2					

\ominus *p* 亚壳层有三个轨道, *d* 亚壳层有五个轨道, *f* 亚壳层有七个轨道, 它们均称等价轨道。