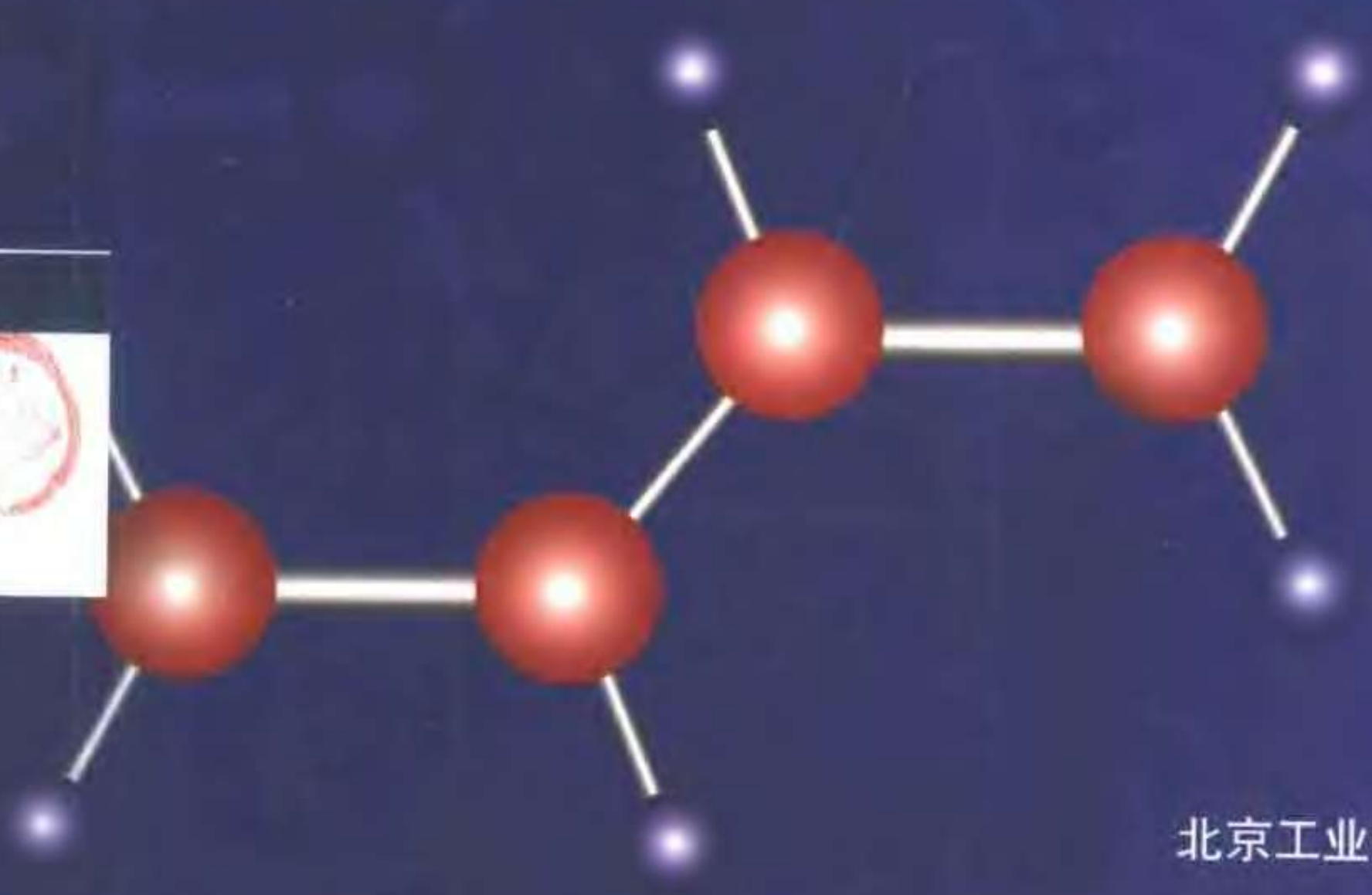


面向 **21** 世纪材料科学与工程高等教育改革试用教材
所院校材料科学与工程学科公共专业系列共建教材

材料现代分析方法

CaiLiao XianDai FenXi FangFa

左演声 陈文哲 梁 伟 主编



北京工业大学出版社

面向 **21** 世纪材料科学与工程高等教育改革试用教材
所院校材料科学与工程学科公共专业课系列共建教材



材料现代分析方法

左演声 陈文哲 梁 伟 主编

北京工业大学出版社

内 容 提 要

本书系全国 21 所院校面向 21 世纪材料科学与工程高等教育改革, 共建学科公共专业课系列教材之一。

本书内容界定在“材料科学与工程”一级学科范围, 是将教育改革前分属于不同系(类)的各二级学科(专业)课程(“X 射线衍射学”、“电子显微分析”与“仪器分析”等)及近些年发展起来的部分新方法的内容整体优化而形成的系统性教材。本书采用横向综合与纵向展开的篇章结构, 全书共 5 篇 18 章, 各章后附习题及参考文献。

第一篇(总论)介绍材料现代分析方法的一般原理、主要分析方法的共性基础及概述各种方法的检测过程与应用。

第二篇(衍射分析)、第三篇(电子显微分析)、第四篇(光谱、电子能谱分析)和第五篇(其它分析方法)在第一篇的基础上较详细地介绍各类方法的原理、检测过程与仪器、检测信息分析处理及典型应用等。

本书适于材料科学与工程一级学科专业或二级学科专业公共专业课本科教学使用。通过第一篇必讲、其它篇章选讲的方式使本书能适应不同教学学时的需要, 建议学时(范围) 50 ~ 80。本书也可供研究生及相关技术人员参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

材料现代分析方法/左演声等编. —北京: 北京工业大学出版社, 2000. 10
ISBN 7-5639-0931-1

I. 材... II. 左... III. 工程材料-分析方法-高等学校-教材 IV. TB302

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2000) 第 47497 号

材料现代分析方法

左演声 陈文哲 梁 伟 主编

*

北京工业大学出版社出版发行

邮编 100022 电话 67392308

各地新华书店经销

徐水宏远印刷厂印刷

*

2000 年 12 月第 1 版 2000 年 12 月第 1 次印刷

787mm×1092mm 16 开本 22.25 印张 552 千字

印数: 1 ~ 3 000 册

ISBN 7-5639-0931-1/G·508

定价: 28.00 元

出版说明

为适应面向 21 世纪材料科学与工程高等教育改革的需要,全国 21 所高等院校在“材料教育改革交流研讨会”上就共建材料科学与工程学科公共专业课(7 门)系列教材达成共识,成立了由 9 所院校组成的“共建教材编写协作组”负责本系列教材的编写组织工作。系列教材的编写得到各院校相关领导与教师的重视,得到北京工业大学教材建设基金的支持,并被列入北京市教委教育科研项目。

本系列教材内容界定在“材料科学与工程”一级学科范围内,试图成为材料科学与工程类二级学科专业(教育部新的学科专业目录)或一级学科专业(材料科学与工程)公共专业课(本科)教材或主要教学参考书。

本系列教材包括如下 7 种,将由北京工业大学出版社陆续出版:

材料科学概论

材料科学基础

材料工程基础

材料性能学

材料现代分析方法

材料工程测试技术

计算机在材料科学中的应用

材料科学与工程学科公共专业课系列教材共建单位

北京工业大学 太原理工大学 上海大学 内蒙古工业大学 福州大学 山东工业大学 河北工业大学 青岛大学 天津理工学院(以上单位组成“共建教材编写协作组”) 辽宁工学院 广东工业大学 山东建材工业学院 山东建筑工程学院 山东轻工业学院 四川工业学院 吉林工学院 北京联大机械工程学院 沈阳工业学院 河北理工学院 南昌大学 贵州工业大学

前 言

(本书编写说明及使用建议)

本书为面向 21 世纪的高等材料与工程教育改革而作, 试图成为材料科学与工程类专业公共专业课“材料现代分析方法”的教材或主要教学参考书。

为适应材料科学与工程学科的发展及其对人才培养需求的变化, 本书内容界定在“材料科学与工程”一级学科范围内。本书将教育改革前分属于不同系(类)的各二级学科课程(如“X 射线衍射学”、“电子显微分析”、“仪器分析”等)及课程中基本未涉及的近年来得到迅速发展的诸多新分析测试方法(如电子能谱分析等)的内容整体优化, 形成将衍射分析、光谱分析、电子能谱分析和电子显微分析方法有机结合, 并涉及色谱分析、质谱分析、电化学分析和热分析方法等内容的系统性教材。

本书内容的安排与编写力图实现本课程的教学目的: 使学生对材料的各种现代分析方法有一个初步的较全面的了解和认识; 使学生了解衍射分析、光谱分析、电子显微分析、电子能谱分析、色谱分析、质谱分析、电化学分析等方法的基本原理、过程、装备及应用, 掌握相应的基本知识、基本技能及必要的理论基础, 从而使学生学习本课程后能够做到:

- (1) 正确选择材料分析、测试方法(遇到相关问题知道采用哪种或哪几种方法解决);
- (2) 看懂或会分析一般(典型、较简单)的测试结果(图谱、图像等);
- (3) 可以与分析测试专业人员共同商讨有关材料分析研究的实验方案和分析较复杂的测试结果;
- (4) 具备专业从事材料分析测试工作的初步基础, 具备通过继续学习掌握材料分析新方法、新技术的自学能力。

本书内容采用横向综合与纵向展开的篇章结构。

第一篇(总论)介绍材料现代分析方法的一般原理、主要分析方法的共性基础及概述各种方法的检测过程与应用。

基于电磁辐射及运动粒子束与材料相互作用而建立的衍射分析、光谱分析、电子能谱分析和电子显微分析等方法已成为材料现代分析方法的主要部分。因此, 本书第一篇在学生已有的有关电磁辐射和材料结构基本知识基础上, 加以概括、补充和提高, 进而总论电磁辐射及运动粒子束与材料的相互作用(着重阐明各类物理检测信号的产生), 并从而引入(派生)各种相关的分析、测试方法, 力图使学生对电磁辐射及运动粒子束与材料的各种相互作用形成清晰明确的物理概念, 从而把握材料现代分析方法的基础, 了解现代分析方法的概况。总论中对于基于其它物理性质或电化学性质与材料的特征关系建立的色谱分析、质谱分析和电化学分析等重要方法的分析原理、过程和应用等也都作了简要的介绍。

第二篇(衍射分析)、第三篇(电子显微分析)、第四篇(光谱、电子能谱分析)和第五篇(其它分析方法)则是各类分析方法在第一篇的基础上的展开部分, 较详细介绍各类方法

的分析原理(共性基础上的展开)、检测过程与仪器、检测结果的分析处理和方法的典型应用(举例)等。第五篇中对近年来出现的一些材料分析新方法、新技术作了深浅不同的介绍,以尽可能扩大学生的知识面(但限于本书目的与任务及本科生基础,仍有许多新方法、新技术未在本书内容之中)。

由于本书内容界定在“材料科学与工程”一级学科范围内,因此可作为材料科学与工程类二级学科专业(教育部新的学科专业目录)或一级学科专业公共专业“材料现代分析方法”(本科)的教材或主要教学参考书使用。

《材料现代分析方法》内容涉及面广、信息量大。由于教育改革中各校专业设置不尽相同,基础与培养目标各具特色,因而教学要求与学时安排也各不相同。本书采用横向综合与纵向展开的篇章结构,对此具有较大的适应性。使用本书,建议学时(范围)50~80。与本书的篇章结构相对应,使用本书时建议以第一篇为必讲内容,学时为12~20(本篇内有关材料结构部分的内容等,也可根据各校学生的基础情况或专业特点选讲)。通过第一篇的学习使学生具有较扎实的基础知识(并有利于今后的继续学习)和较全面了解材料现代分析方法概要,然后可根据学时情况和专业培养目标的要求,在第二~五篇中选讲部分内容,使学生进一步深入了解所选讲方法的原理、过程、装备、测试结果处理和典型应用,掌握相应的基本知识、分析原理和技能。

本书系全国21所院校材料科学与工程学科公共专业课系列共建教材之一,由北京工业大学、太原理工大学、福州大学、青岛大学和天津理工学院等校相关教师合作编写,左演声、陈文哲、梁伟教授主编。各章编者(按章节顺序)分别为:左演声(北京工业大学,第一、二、四、五、七章),郭汉生[北京工业大学,第三章、第十四章(第三节)],由臣(天津理工学院,第六章),唐家治、吉元(北京工业大学,第八章),梁伟(太原理工大学,第九章),刘珍(太原理工大学,第十章),谢增鸿(福州大学,第十一章),姚洪伟(青岛大学,第十二章),陈文哲、杨晓华[福州大学,第十三、十七章,第十八章(第四、五节)],张汉辉[福州大学,第十四章(第一、二节),第十八章(第一~三节)],庄惠生(福州大学,第十五章),刘建华(福州大学,第十六章)。

郭汉生、王超群、张祥茹等老师参与了本书部分章节初稿的审阅工作,曾磊(研究生)负责本书稿件的打印、校对、制图等工作,在此一并致以谢意。

本书按新的思路编写,限于编写者的水平,疏漏和不妥之处在所难免,敬请读者批评指正。

编 者

目 录

前言 (本书编写说明及使用建议)	I
第一篇 总论 (材料现代分析方法基础与概述)	1
第一章 电磁辐射与材料结构	1
第一节 电磁辐射与物质波	1
第二节 材料结构基础 (一)	3
第三节 材料结构基础 (二)	12
参考文献	21
习题	22
第二章 电磁辐射与材料的相互作用	23
第一节 概述	23
第二节 各类特征谱基础	27
第三节 X射线的产生及其与物质的相互作用	36
参考文献	40
习题	40
第三章 粒子 (束) 与材料的相互作用	42
第一节 电子束与材料的相互作用	42
第二节 离子束与材料的相互作用	47
参考文献	49
习题	50
第四章 材料现代分析方法概述	51
第一节 一般原理	51
第二节 衍射分析方法概述	51
第三节 光谱分析方法概述	54
第四节 电子能谱分析方法概述	59
第五节 电子显微分析方法概述	61
第六节 色谱、质谱及电化学分析方法概述	63
参考文献	66
习题	66
第二篇 衍射分析	68
第五章 X射线衍射原理	68
第一节 衍射方向	68
第二节 X射线衍射强度	74
参考文献	85
习题	85

第六章 X 射线衍射方法	87
第一节 多晶体衍射方法	87
第二节 单晶体衍射方法	97
参考文献	99
习题	100
第七章 X 射线衍射分析的应用	101
第一节 物相分析	101
第二节 点阵常数的精确测定	108
第三节 宏观应力测定	113
第四节 晶体取向的测定	118
参考文献	119
习题	119
第八章 电子衍射	121
第一节 电子衍射原理	121
第二节 低能电子衍射	128
参考文献	135
习题	135
第三篇 电子显微分析	136
第九章 透射电子显微分析	136
第一节 透射电子显微镜工作原理及构造	136
第二节 样品制备	145
第三节 透射电镜基本成像操作及像衬度	149
第四节 电子衍射运动学理论	151
第五节 典型应用及其它功能简介	155
参考文献	166
习题	166
第十章 扫描电子显微分析与电子探针	168
第一节 扫描电子显微镜工作原理及构造	168
第二节 像衬原理与应用	172
第三节 电子探针 X 射线显微分析	178
参考文献	184
习题	185
第四篇 光谱、电子能谱分析	186
第十一章 原子光谱分析法	186
第一节 原子发射光谱法	186
第二节 原子吸收光谱法	192
第三节 原子荧光光谱法	200
参考文献	202
习题	203
第十二章 分子光谱分析法	204
第一节 紫外、可见吸收光谱法	204
第二节 分子荧光光谱法	210

第三节 红外吸收光谱法	214
参考文献	221
习题	221
第十三章 电子能谱分析法	223
第一节 俄歇电子能谱法	223
第二节 X射线光电电子能谱法	228
第三节 紫外光电电子能谱法	232
参考文献	234
习题	234
第五篇 其它分析方法	236
第十四章 质谱分析法与二次离子质谱分析法	236
第一节 质谱分析法基础	236
第二节 质谱分析法的应用	243
第三节 二次离子质谱分析法	249
参考文献	254
习题	255
第十五章 色谱分析法	257
第一节 色谱分析法理论基础	257
第二节 气相色谱法和高效液相色谱法	266
第三节 色谱分析法应用实例	270
参考文献	272
习题	272
第十六章 电化学分析法	274
第一节 电位分析法	274
第二节 电解和库仑分析法	278
第三节 伏安和极谱分析法	282
第四节 溶出伏安法	286
参考文献	288
习题	289
第十七章 热分析法	290
第一节 差热分析法	291
第二节 差示扫描量热法	293
第三节 热重法	295
参考文献	297
习题	297
第十八章 部分分析方法简介	299
第一节 核磁共振谱法	299
第二节 穆斯堡尔谱法	305
第三节 激光拉曼光谱法	308
第四节 扫描隧道显微镜与原子力显微镜	311
第五节 场发射、场离子显微镜与原子探针	314
参考文献	317

习题	318
附录	319
附录 1 分析方法符号与所缩略语	319
附录 2 常用物理常数	320
附录 3 元素的物理性质	320
附录 4 K 系标识谱线的波长、吸收限和激发电压	323
附录 5 元素的质量吸收系数 (μ_m)	324
附录 6 原子散射因子 (f)	326
附录 7 原子散射因子校正因子 (Δf)	329
附录 8 各种点阵的结构因子 (F_{hkl}^2)	330
附录 9 多晶体衍射的多重性因子 (P_{hkl})	330
附录 10 某些物质的特征温度 (Θ)	330
附录 11 德拜函数 $\frac{\phi(x)}{x} + \frac{1}{4}$ 之值	330
附录 12 常见晶体标准电子衍射花样	331
附录 13 若干元素原子和离子的基态光谱项和电离能	337
附录 14 主要基团的红外特征吸收峰	338

第一篇 总 论

(材料现代分析方法基础与概述)

第一章 电磁辐射与材料结构

第一节 电磁辐射与物质波

一、电磁辐射与波粒二象性

电磁辐射是指在空间传播的交变电磁场。

电磁辐射也可称为电磁波（有时也将部分谱域的电磁波泛称为光），它在空间的传播遵循波动方程；反射、折射、干涉、衍射、偏振等是电磁辐射波动性的表现。描述电磁波波动性的主要物理参数有：波长（ λ ）或波数（ σ 或 K ）、频率（ ν ）及相位（ ϕ ）等。

波长是指波在一个振动周期内传播的距离。波数是指波在其传播方向上单位长度内波长的数目，亦即 λ 的倒数（ $1/\lambda$ ）；有时也以 $2\pi/\lambda$ 作为波数。频率是指每秒钟内波振动的次数，单位为 Hz（赫兹）。位相是决定波在任一时刻（或位置）的状态的参数，其值关系到同频率的不同波束能否发生干涉等相互作用。

电磁波在真空中的传播速度（ c ）称光速（ $c \approx 3 \times 10^8$ m/s），它与波长和频率满足关系

$$\lambda \nu = c \quad (1-1)$$

电磁波同时具有微粒性，即电磁波是由光子所组成的光子流。电磁波与物质相互作用，如光电效应等现象是其微粒性的表现。描述电磁波微粒性的主要物理参数有：光子能量（ E ）和光子动量（ p ）等。

电磁波波动性与微粒性通过下列关系式相联系，即

$$E = h\nu \quad (1-2)$$

$$p = h/\lambda \quad (1-3)$$

两式中： h ——普朗克常数， $h = 6.626 \times 10^{-34}$ J·s。

上述两式中，等式左边与右边分别为表示电磁辐射微粒性与波动性的参数。

二、电磁波谱

λ （ ν 或 σ ）是决定电磁波性质的参数。按一定波长范围（谱域）将电磁波分为若干波谱区，各波谱区的电磁波具有不同的名称，它们的特性和作用有很大差异，产生方式也不尽相同。

将各波谱区电磁波按波长（或频率）顺序排列即构成电磁波谱。如表 1-1 所列电磁波谱可分为 3 个部分：①长波部分，包括射频波（无线电波）与微波，有时习惯上称此部分为波谱。长波辐射光子能量低，它与物质中间隔很小的能级跃迁能量相适应，如电子和原子核自旋分裂能级跃迁（顺磁共振和核磁共振）等。②中间部分，包括紫外线、可见光和红外线，统称为光学光谱，一般所谓光谱仅指此部分而言。此部分辐射光子能量与原子或分子的外层电子的能级跃迁相适应。③短波部分，包括 X 射线和 γ 射线（以及宇宙射线），此部分可称射线谱，是能量高的谱域。X 射线产生于原子内层电子能级跃迁，而 γ 射线产生于核反应（如核衰变）。

表 1-1 电磁波谱*

波谱区名称		波长范围**	波数/ cm^{-1}	频率范围/MHz	光子能量*** /eV	产生机理
γ 射线		$10^{-5} \sim 10^{-1} \text{ nm}$	$10^{12} \sim 10^8$	$3 \times 10^{16} \sim 3 \times 10^{12}$	$1.2 \times 10^8 \sim 1.2 \times 10^4$	核反应
X 射线		$10^{-3} \sim 10 \text{ nm}$	$10^{10} \sim 10^6$	$3 \times 10^{14} \sim 3 \times 10^{10}$	$1.2 \times 10^6 \sim 1.2 \times 10^2$	内层电子跃迁
紫外线	远	$10 \sim 200 \text{ nm}$	$10^6 \sim 5 \times 10^4$	$3 \times 10^{10} \sim 1.5 \times 10^9$	$125 \sim 6$	外层电子跃迁
	近	$200 \sim 400 \text{ nm}$	$5 \times 10^4 \sim 2.5 \times 10^4$	$1.5 \times 10^9 \sim 7.5 \times 10^8$	$6 \sim 3.1$	
可见光		$400 \sim 750(800) \text{ nm}$	$2.5 \times 10^4 \sim 1.3 \times 10^4$	$7.5 \times 10^8 \sim 4.0 \times 10^8$	$3.1 \sim 1.7$	
红外线	近	$0.75 \sim 2.5 \text{ }\mu\text{m}$	$1.3 \times 10^4 \sim 4 \times 10^3$	$4.0 \times 10^8 \sim 1.2 \times 10^8$	$1.7 \sim 0.5$	分子振动能级跃迁
	中	$2.5 \sim 50 \text{ }\mu\text{m}$	$4\ 000 \sim 200$	$1.2 \times 10^8 \sim 6.0 \times 10^6$	$0.5 \sim 0.02$	
	远	$50 \sim 1\ 000 \text{ }\mu\text{m}$	$200 \sim 10$	$6.0 \times 10^6 \sim 10^5$	$2 \times 10^{-2} \sim 4 \times 10^{-4}$	分子转动能级跃迁
微波		$0.1 \sim 100 \text{ cm}$	$10 \sim 0.01$	$10^5 \sim 10^2$	$4 \times 10^{-4} \sim 4 \times 10^{-7}$	
射频		$1 \sim 1\ 000 \text{ m}$	$10^{-2} \sim 10^{-5}$	$10^2 \sim 0.1$	$4 \times 10^{-7} \sim 4 \times 10^{-10}$	电子自旋、核自旋

* 不同波谱区波长上下限并非十分确定的值（不同文献相关数据不尽相同），且某些波谱范围部分重叠（如 γ 射线与 X 射线）。本表数据仅供参考。

** 1 pm （皮米） $= 10^{-12} \text{ m}$ （米）， 1 nm （纳米） $= 10^{-9} \text{ m}$ ， $1 \text{ }\mu\text{m}$ （微米） $= 10^{-6} \text{ m}$ ；波长单位也常用 \AA （埃）， $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$ ，红外区常用波数表示“波长”范围。

*** 1 eV （电子伏特） $= 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$ （焦），或 $96.55 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，相当于频率 $\nu = 2.418\ 6 \times 10^{14} \text{ Hz}$ ， $\lambda = 1.239\ 5 \times 10^{-6} \text{ m}$ 或波数 $\sigma = 8\ 067.8 \text{ cm}^{-1}$ 的光子所具有的能量。

三、物质波

受电磁波具有波粒二象性的启发，德布罗意（de.Broglie）于 1924 年提出了运动实物粒子也具有波粒二象性的假设，即认为运动的实物粒子〔指静止质量（ m_0 ）不为零的实物微粒，如电子、中子、质子等〕也具有波粒二象性，称为物质波或德布罗意波，如电子波、中子波等。德布罗意的假设被随后的电子衍射等实验所证实。

德布罗意认为联系电磁波波动性与微粒性的关系式也适用于物质波，并进而据式（1-3）导出德布罗意关系式

$$\lambda (= h/p) = h/mv \quad (1-4)$$

此式中 λ 称为德布罗意波长。由此式可知， λ 取决于实物粒子的动量（ mv ）； v 是粒子

运动速度（注意此处不是光速 c ）。对于高速运动的粒子， m 为相对论质量，有

$$m = m_0 \sqrt{1 - v^2/c^2} \quad (1-5)$$

当 $v \ll c$ 时， $m \approx m_0$ 。

以计算电子波（运动电子束）波长为例，初速为零的电子在电压为 V 的电场中加速运动，获得速度 v ，设电场加速电子所作功全部转换为电子动能，即有

$$\frac{1}{2}mv^2 = eV \quad (1-6)$$

$$v = \sqrt{2eV/m}$$

将此式代入式（1-4），则有

$$\lambda = h / \sqrt{2emV} \quad (1-7)$$

将电子电荷 $e = 1.60 \times 10^{-19} \text{ C}$ 、电子质量 $m \approx m_0 = 9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}$ 及 h 值代入上式，得

$$\lambda = 1.225 / \sqrt{V}$$

式中， λ 以 nm 为单位， V 以 V 为单位。

第二节 材料结构基础（一）

材料一般界定在固体物质范围。固体由原子（离子）聚集而成。由于原子间的键合方式不同导致其聚集状态不同，从而形成了分子（高分子）态、晶态（物质处于晶态时通常称为晶体）和非晶态等固体物质的不同存在形式。

一、原子能态及其表征

1. 原子结构与电子量子数

原子由原子核和绕核运动的电子组成。一般近似认为核外电子在各自的轨道（称原子轨道）上运动并用“电子（壳）层”形象化描述电子的分布状况。

每一确定运动状态的电子相应地具有确定的能量。核外电子在不同状态下所具有的能量数值各不相同，并且其变化是不连续的即量子化的，常用能级（图）形象化地进行表示。能级图是按一定比例以一定高度的水平线代表一定的能量，并把电子各个运动状态的能量（能级）按大小顺序排列（由下至上能量增大）而构成的梯级图形。

核外电子的运动状态由 n （主量子数）、 l （角量子数）、 m （磁量子数）、 s （自旋量子数）和 m_s （自旋磁量子数）表征。5 个量子数也相应表征了电子的能量状态（能级结构）。

n 值相同的原子轨道归并称为同一“电子层”。对应于 $n = 1, 2, 3, 4, 5, \dots$ 的电子层，常用 K, L, M, N, O, \dots 表示。 n 决定电子运动状态的主要能量（主能级能量， E ），有

$$E = -\frac{Z^2}{n^2}R \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (1-8)$$

式中： Z ——原子序数；

R ——里德伯（Rydberg）常数， $R = 2.2 \times 10^{-18} \text{ J}$ 或 13.6 eV 。

由此式可知, n 值越大, 则电子离核越远, 能量越高。

l 取值为 $0 \sim n-1$ 的正整数, 对应于 $l = 0, 1, 2, 3, \dots$ 的电子亚层或原子轨道形状分别称为 s 、 p 、 d 、 f 等层或 (原子) 轨道。

m 取值为 $0, \pm 1, \dots, \pm l$ 。例如 p 轨道 ($l = 1$), 则 $m = 0, \pm 1$, 表明 p 亚层有 3 个不同伸展方向的 p 轨道 (常用 p_z 、 p_x 、 p_y 分别表示)。当无外磁场存在时, 同一亚层伸展方向不同的轨道具有相同的能量, 称这些轨道是简并 (化) 的, 而简并的轨道 (能级) 数目称为简并度。

n 、 l 、 m 的物理意义及其与核外电子状态的关系列于表 1-2。

表 1-2 n 、 l 、 m 对核外电子状态的表征意义

量子数	原子轨道		电子 (壳) 层	电子能级
n	电子离核的平均距离	原子轨道离核的平均距离, n 值越大, 距离越远	电子层离核的平均距离, n 值相同的电子分布在同一电子层上	电子主能级, n 值越大, 能级越高
l	电子轨道运动角动量大小	原子轨道形状	电子亚层 (电子支壳层), 同一电子层对应于 l 的 n 个取值分为 n 个亚层	亚能级, 同一主能级对应 l 取值分为 n 个亚能级, l 值越大, 亚能级越高
m	轨道角动量在外磁场方向分量的大小	原子轨道在空间的伸展方向	电子亚层含有不同伸展方向的轨道数	亚能级的分裂, 即当有外磁场存在时, 同一亚能级对应于 m 的取值分裂为 $2l+1$ 个间隔更小的能级

n 、 l 、 m 共同表征了电子的轨道运动, 而 s 与 m_s 则是电子自旋运动的表征。 s 表征自旋运动角动量的大小, $s = 1/2$ 。 m_s 取值为 $\pm 1/2$, 表明电子自旋只有两个方向, 通常称为正自旋和反自旋 (顺时针或反时针方向)。 m_s 决定电子自旋角动量在外磁场方向的分量大小。当无外磁场存在时, m_s 的取值不影响电子的能量大小, 即电子正旋与反旋是简并的;

反之, 则将产生电子自旋能级的分裂。

图 1-1 所示为原子的电子能级示意图, 由图可知原子的电子能级结构及能级分裂等情况。

2. 原子能态与原子量子数

多电子原子中存在着电子与电子相互作用等复杂情况。当忽略这些作用时, 原子的整体运动状态 (及能态) 可视为核外各电子运动状态 (及能态) 的叠加, 并用电子量子数 (n 、 l 、 m 、 s 、 m_s) 表征。当考虑这些复杂作用时, 量子理论将其分解为轨道-轨道相互作用 (各电子轨道角动量之间的作用)、自旋-自旋相互作

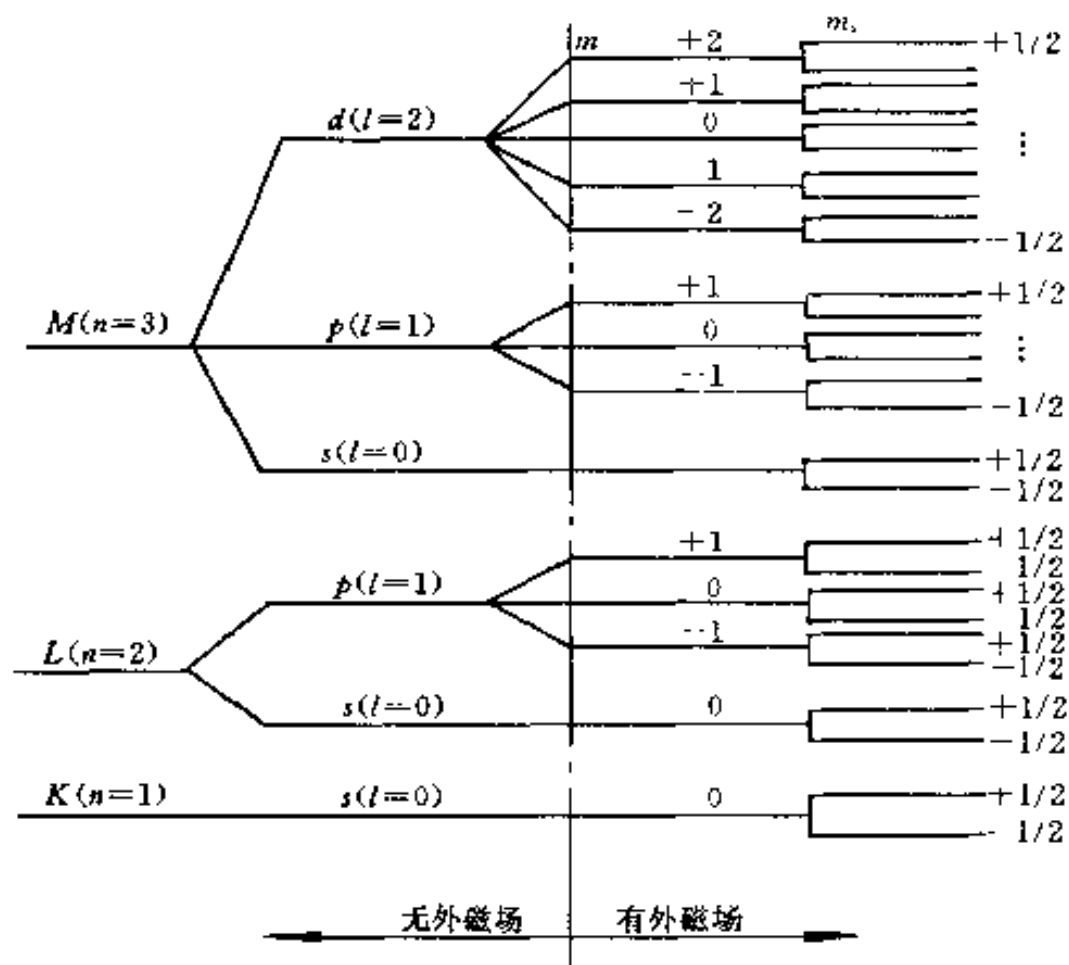


图 1-1 原子的电子能级示意图

用(各电子自旋角动量之间的作用)及自旋-轨道相互作用(指电子自旋角动量与其轨道角动量的作用,单电子原子中也存在此作用),并将轨道-轨道及自旋-自旋作用合称为剩余相互作用,进而通过对各角动量进行加和组合的过程(称为偶合)获得表征原子整体运动状态与能态的原子量子数.

偶合分为 $L-S$ 偶合与 $J-J$ 偶合两种方式. $J-J$ 偶合是指当剩余相互作用小于自旋-轨道相互作用时,先考虑后者的偶合(这种偶合作用适用于重元素原子,本书对此不作进一步介绍). $L-S$ 偶合是指当剩余作用大于自旋轨道作用时,先考虑前者的偶合;这种偶合方式适用于轻元素和中等元素 ($Z < 40$).

$L-S$ 偶合可记为

$$(s_1, s_2, \dots)(l_1, l_2, \dots) = (S, L) = J \quad (1-9)$$

此式表示将各电子自旋角动量 $(P_{s_1}, P_{s_2}, \dots)$ 与各电子轨道角动量 $(P_{l_1}, P_{l_2}, \dots)$ 分别加和(矢量和),获得原子的总自旋角动量 P_S 与总轨道角动量 P_L ,然后再由 P_S 与 P_L 合成总(自旋-轨道)角动量 P_J (即 $P_J = P_S + P_L$).

按 $L-S$ 偶合,得到 S, L, J, M_J 等表征原子运动状态的原子量子数. S 称总自旋量子数,表征 P_S 的大小. L 称总(轨道)角量子数,表征 P_L 的大小. J 称内量子数(或总量子数),表征 P_J 的大小; J 为正整数或半整数,取值为: $L + S, L + S - 1, L + S - 2, \dots, |L - S|$,若 $L \geq S$,则 J 有 $2S + 1$ 个值,若 $L < S$,则 J 有 $2L + 1$ 个值. M_J 称总磁量子数,表征 P_J 沿外磁场方向分量的大小, M_J 取值为: $0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm J$ (当 J 为整数时)或 $\pm 1/2, \pm 3/2, \dots, \pm J$ (当 J 为半整数时).

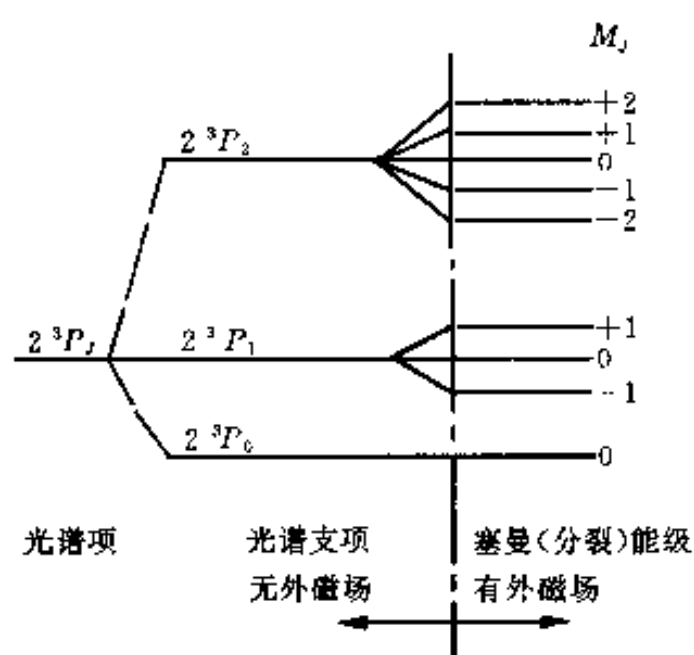
用 n (主量子数)、 S, L, J, M_J 等量子数表征原子能态,则原子能级由符号 $n^M L_J$ 表示,称为光谱项.符号中,对应于 $L = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$,常用大写字母 S, P, D, F, G 等表示. M 表示光谱项多重性(称谱线多重性符号),即表示 n 与 L 一定的光谱项可产生 M 个能量稍有不同的分裂能级(每一分裂能级称为一个光谱支项),此种能级分裂取决于 J ,每一个光谱支项对应于 J 的一个确定取值,而 M 则为 J 的可能取值的个数(即 $L \geq S$ 时, $M = 2S + 1$; $L < S$ 时, $M = 2L + 1$).

当有外磁场存在时,光谱支项将进一步分裂为能量差异更小的若干能级(此种现象称塞曼分裂).其分裂情况取决于 M_J ,每一分裂能级对应于 M_J 的一个取值,分裂能级的个数则为 M_J 可能取值的个数.

例如:某原子的一个光谱项为 $2^3 P_J$,即有 $n = 2, L = 1$,设 $S = 1$ (故 $M = 2S + 1 = 3$),则 $J = 2, 1, 0$.当 $J = 2$ 时, $M_J = 0, \pm 1, \pm 2$; $J = 1$ 时 $M_J = 0, \pm 1$; $J = 0$ 时, $M_J = 0$. $2^3 P_J$ 光谱项及其分裂如图 1-2 所示.

3. 原子基态、激发、电离及能级跃迁

通常,原子核外电子遵从能量最低原理、包利(Pauli)不相容原理和洪特(Hund)规则,分布于各个能级上,此时原子处于能量最低状态,称之为基态.原子中的一个或几个电子由基态所处能级跃迁到高能级上,这时的原子状态称激发态,是高能态;而原子由基态转变为激发态的过程称为激发.显然,激发需要能量,此能量称为激发能,常以电子伏特表示,称为激发电位.激发能的大小应等于电子被激发后所处(高)能级与激发前所处能级(能量)之差.

图 1-2 2^3P_J 谱项及其分裂示意图

原子激发态是不稳定态, 大约只能存在 $10^{-8} \sim 10^{-10}$ s, 电子将随即返回基态. 原子中电子受激向高能级跃迁或由高能级向低能级跃迁均称为电子跃迁或能级跃迁. 电子由高能级向低能级的跃迁可分为两种方式: 跃迁过程中多余的能量即跃迁前后能量差以电磁辐射的方式放出, 称之为辐射跃迁; 若多余的能量转化为热能等形式, 则称之为无辐射跃迁.

原子中的电子获得足够的能量就会脱离原子核的束缚, 产生电离. 使原子电离所需的能量称之为电离能, 常以电子伏特表示, 称为电离电位. 原子失去一个电子, 称为一次电离; 再次电离使原子再失去一个

电子, 称为二次电离; 三次电离等依次类推.

二、分子运动与能态

分子由原子组成. 原子结合成分子时可以是共价键, 也可以是离子键, 但离子键形成的分子只存在于高温蒸气中, 故本处仅限于讨论共价键的情况.

1. 分子总能量与能级结构

分子的运动及相应能态远比原子来得复杂. 一般可近似认为分子总能量 (E) 由分子中各原子核外电子轨道运动能量 (E_e), 原子 (或原子团) 相对振动能量 (E_v) 及整个分子绕其质心转动的能量 (E_r) 组成, 即

$$E = E_e + E_v + E_r \quad (1-10)$$

由于 E_e (简称电子运动能)、 E_v (简称分子振动能) 及 E_r (简称分子转动能) 均是量子化的, 故分子能级由电子 (运动) 能级、振动能级和转动能级构成, 如图 1-3 所示. 由图 1-3 可知, 同一电子能级因振动能量不同分为若干振动能级; 而同一振动能级又因转动能量不同分为若干转动能级.

2. 分子轨道与电子能级

按分子轨道理论, 原子形成分子后, 电子不再定域在个别原子内, 而是在遍及整个分子范围内运动; 而且每个电子都可看作是在原子核和其余电子共同提供的势场作用下在各自的轨道 (称为分子轨道) 上运动. 分子轨道可近似用原子轨道的线性组合表示. 分子轨道可分为成键轨道与反键轨道, 成键分子轨道能量较参与组合的原子轨道能量低, 而反键分子轨道能量则高于参与组合的原子轨道能量.

按价键理论, 具有未成对电子的原子接近时可因未成对电子配对从而使原子轨道部分重叠形成分子轨道. 自旋反向的未成对电子配对形成成键轨道, 自旋同向电子配对则形成反键轨道.

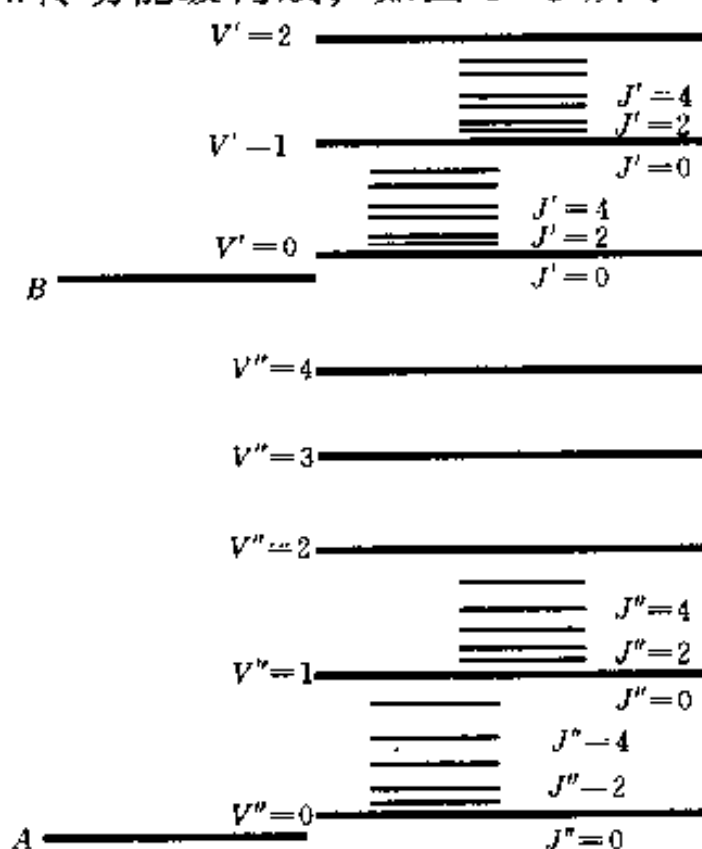


图 1-3 (双原子) 分子能级 (结构) 示意图

A、B—电子能级 V' 、 V'' —振动能级
 J' 、 J'' —转动能级

根据分子轨道沿键轴的分布特点（由形成分子轨道的原子轨道重叠方式所决定），将其分为 σ 轨道（轨道上相应的电子及成键作用称 σ 电子与 σ 键）和 π 轨道（相应的 π 电子与 π 键）等。如：对键轴成圆柱形对称的分子轨道称为 σ 轨道。

电子的分子轨道运动能量与参与组合的原子轨道能量及它们的重叠程度有关。将分子轨道运动按能量大小顺序排列，即可得到分子的电子能级图。以 O_2 为例，其电子能级图如图1-4所示。分子中的电子在其电子能级中的分布也遵从能量最低原理与泡利不相容原理。

3. 分子的振动与振动能级

(1) 双原子分子的振动 分子振动是指分子中原子（或原子团）以平衡位置为中心的相对（往复）运动。双原子分子的振动可近似用弹簧谐振子（连有两个小球的弹簧体系，作无阻尼同周期振动）模拟。即将质量分别为 m_1 与 m_2 的两个原子视为小球，而将连接它们的化学键视为质量可忽略的弹簧。按虎克定律，谐振子振动频率（ ν ）是弹簧力常数（ k ）和小球折合质量（ μ ）的函数；而分子振动则分别以化学键力常数与原子折合质量为 k 与 μ ，有

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{k/\mu} \quad (1-11)$$

原子折合质量

$$\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2) \quad (1-12)$$

分子振动与弹簧谐振子相比，不同之处在于其振动能量是量子化的。按量子理论的推导，有

$$E_v = \left(V + \frac{1}{2} \right) h\nu \quad (1-13)$$

式中： E_v ——分子振动能；

V ——振动量子数， V 可取值0, 1, 2, ...；

h ——普朗克常数。

(2) 多原子分子的振动 由于组成分子的原子数量增加及原子的组合排布情况（组成分子的键或基团和空间结构）的不同，多原子分子振动远较双原子分子复杂。

多原子分子振动可分为伸缩振动与变形振动两类。伸缩振动是指原子沿键轴方向的周期性（往复）运动；振动时键长变化而键角不变（双原子振动即为伸缩振动）。变形振动又称变角振动或弯曲振动，是指基团键角发生周期性变化而键长不变的振动。伸缩振动与变形振动的分类列于表1-3。图1-5为振动类型示例。

表1-3 分子振动类型

分 类		符号	特 点	
伸缩振动 (γ)	对称伸缩振动	γ_s	振动时各键同时伸长或缩短	
	不对称伸缩振动	γ_{as}	振动时有些键伸长，有些键则缩短	
变形振动 (δ)	面内变形振动	剪式振动 δ_s	变形振动在 n 个原子构成的分子平面内进行	两个原子在同一平面内彼此相向运动
		面内摇摆振动 ρ		基团作为一个整体在平面内左右摇摆的振动

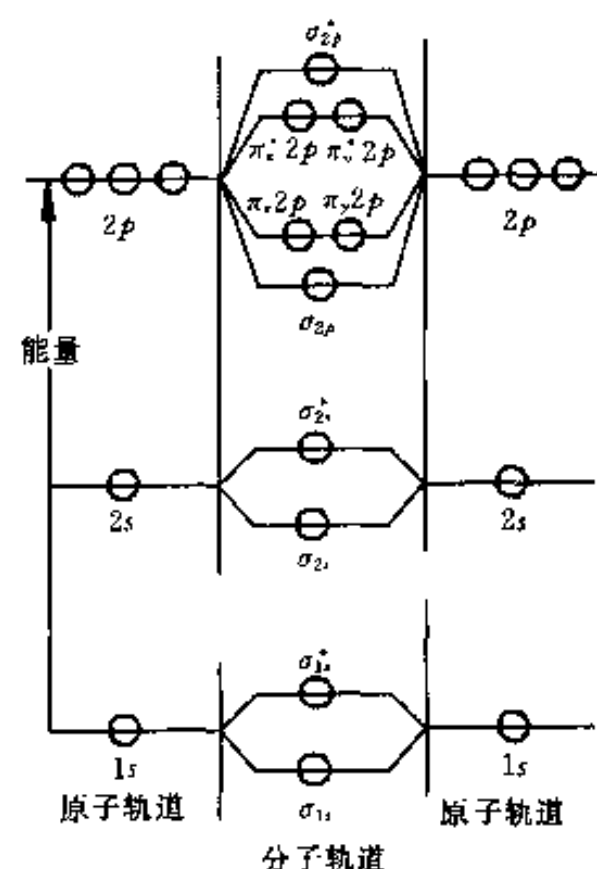


图1-4 O_2 分子电子能级示意图

带“*”号为反键轨道（如 σ_{2s}^* ），
无“*”号为成键轨道（如 σ_{2s} ）

续表

分 类			符 号	特 点	
变形振动	面外变形振动	非平面摇摆振动	ω	垂直于 n 个原子所在平面的变形振动	基团作为一个整体离开原子平面的前后摇摆振动
		扭曲振动	τ		基团中两原子离开分子面，但方向相反的来回运动

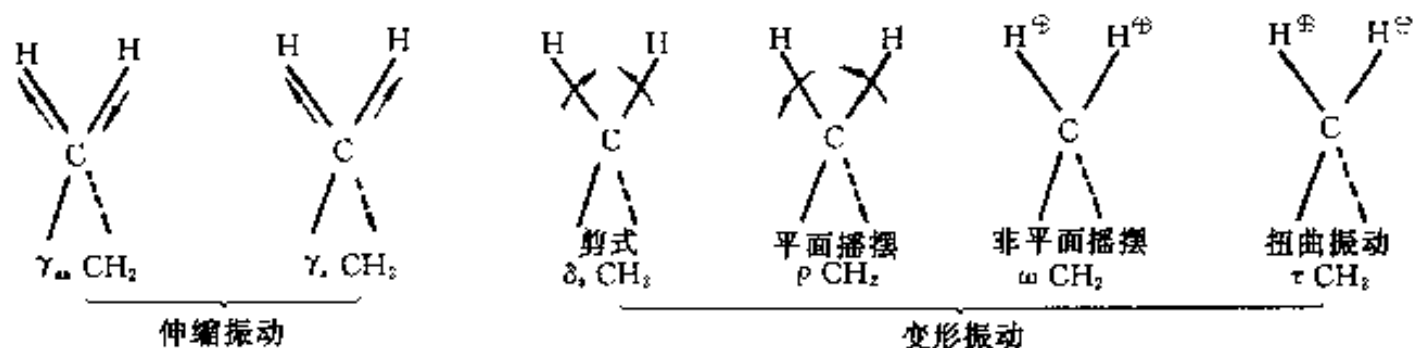


图 1-5 分子振动类型示例——亚甲基的各种振动

“ \oplus ”表示垂直纸面向里运动，“ \ominus ”表示垂直纸面向外运动

三、原子的磁矩和原子核自旋

1. 原子的磁矩

(1) 原子的轨道磁矩 原子中电子绕核旋转的轨道运动产生轨道磁矩。原子（中电子）轨道磁矩（ μ_l ）与轨道角动量（ P_l ）的关系为

$$\mu_l = -\gamma_l P_l \quad (1-14)$$

式中： γ_l ——轨道运动磁旋比， $\gamma = e/2m_e$ （ e 为电子电荷， m_e 为电子质量）。

可用经典电动力学的知识理解式（1-14）。设电子以角速度 ω 沿圆形轨道运动，则其单位时间通过轨道上任意定点的次数为 $\omega/2\pi$ ，即绕核作轨道运动的电子相当于一个 $I = e(\omega/2\pi)$ 的电流回路。按磁矩定义， μ_l 等于 I 与回路面积（ πr^2 ）的乘积，即 $\mu_l = e\omega r^2/2$ ；又，按角动量定义，有 $P_l = m_e v r = m_e \omega r^2$ （ v 为线速度）。由 μ_l 与 P_l 比较即可得式（1-14），式中负号因 I 与电子运动方向相反而来，即 μ_l 与 P_l 反向。

有时将式（1-14）改写为

$$\mu_l = -\frac{g_e \beta_e}{\hbar} P_l \quad (1-15)$$

式中： \hbar ——常数， $\hbar = h/2\pi$ ， h 为普朗克常数；

β_e ——玻尔（Bohr）磁子，磁矩的自然单位， $\beta_e = \frac{e\hbar}{2m_e} = 9.274 \times 10^{-24} \text{ A} \cdot \text{m}^3$ （或 J/T ）；

g_e ——电子轨道运动 g 因子， $g_e = 1$ 。

角量子数 l 表征 P_l 的大小，按量子理论，有

$$P_l = \sqrt{l(l+1)} \cdot \hbar \quad (1-16)$$

故由式（1-15）有

$$\mu_l = -g_e \sqrt{l(l+1)} \beta_e \quad (1-17)$$

μ_l 在外磁场方向分量的大小 (μ_{lz}) 由磁量子数 m 决定, 有

$$\mu_{lz} = -g_e m \beta_e \quad (1-18)$$

(2) 电子的自旋磁矩 电子自旋运动也产生磁矩. 与轨道磁矩类似, 电子自旋磁矩 (μ_s) 与自旋角动量 (P_s) 的关系为

$$\mu_s = -\gamma_s P_s \quad (1-19)$$

或

$$\mu_s = -\frac{g_s \beta_e}{\hbar} P_s \quad (1-20)$$

式中: γ_s ——自旋运动磁旋比;

g_s ——电子自旋运动 g 因子 (电子自旋因子), $g_s = 2.00232$.

μ_s 的大小由自旋量子数 s 决定, 有

$$\mu_s = -g_s \sqrt{s(s+1)} \beta_e \quad (1-21)$$

μ_s 在外磁场方向的分量由自旋磁量子数 m_s 决定, 有

$$\mu_{sz} = -g_s m_s \beta_e \quad (1-22)$$

(3) 单电子原子内量子数与磁矩 单电子原子中也存在着电子自旋-轨道相互作用 (当用 n 、 l 、 m 、 s 、 m_s 共同表征单电子原子运动状态时忽略了此作用). 按量子理论, 通过对 P_s 与 P_l 偶合并引入量子数 j 表征此作用, 有

$$P_j = P_s + P_l \quad (1-23)$$

$$P_j = \sqrt{j(j+1)} \cdot \hbar \quad (1-24)$$

式中: P_j ——总角动量;

j ——内量子数, 表征 P_j 的大小, j 取值为 $l+s$ 和 $|l-s|$, 自旋量子数 $s=1/2$.

单电子原子中有 μ_l 、 μ_s 和 μ_I (原子核磁矩). 由于 μ_I 与 μ_l 和 μ_s 相比, 数值小 3 个数量级 (见下文), 故可近似认为单电子原子总磁矩 μ_j 由 μ_l 与 μ_s 合成. μ_j 与总角动量 P_j 的关系为

$$\mu_j = -\frac{g\beta_e}{\hbar} P_j \quad (1-25)$$

式中: g ——单电子原子磁矩因子.

(4) 多电子原子的磁矩 多电子原子的磁矩 μ_j 由原子内各电子的轨道磁矩和各电子的自旋磁矩合成 (矢量和) 而来, 有

$$\mu_j = -\frac{g\beta_e}{\hbar} P_j \quad (1-26)$$

式中: P_j ——总 (轨道-自旋) 角动量, $P_j = P_s + P_l$;

g ——多电子原子磁矩因子.

μ_j 的大小由内量子数 J 决定, 有

$$\mu_j = -g \sqrt{J(J+1)} \beta_e \quad (1-27)$$

μ_j 在外磁场方向的分量由总磁量子数 M_j 决定, 有

$$\mu_{jz} = -g M_j \beta_e \quad (1-28)$$

若存在外磁场 B , 则 μ_j 与 B 发生相互作用, 按经典电磁理论, 相互作用能

$$\begin{aligned}
 E &= -\boldsymbol{\mu}_J \cdot \mathbf{B} \\
 E &= -B \cdot \mu_J \cos \Theta \quad (\Theta \text{ 为 } \boldsymbol{\mu}_J \text{ 与 } \mathbf{B} \text{ 的夹角}) \\
 E &= -B \cdot \mu_{Jz}
 \end{aligned} \tag{1-29}$$

将式 (1-28) 代入上式, 得

$$E(M_J) = M_J g \beta_e B \tag{1-30}$$

$E(M_J)$ 是原子受外磁场作用而附加的能量, 且其值因 M_J 取值不同而不同. 由此可知, J 值一定的能级 (光谱支项), 在有外磁场作用时将发生能级分裂, 分裂能级个数为 M_J 可能取值的个数, 此即为前文提及的塞曼分裂.

2. 原子核自旋与核磁矩

(1) 原子核自旋 原子核由质子和中子组成, 质子和中子在核中既有轨道运动又有自旋运动并有很强的自旋-轨道相互作用. 整个原子核的总角动量 (\mathbf{P}_I) 称为核自旋. \mathbf{P}_I 的大小由核自旋量子数 I 表征, 有

$$P_I = \sqrt{I(I+1)} \cdot \hbar \tag{1-31}$$

I 可取值 $0, 1/2, 1, 3/2, \dots$. 显然, $I=0$ 时 $P_I=0$, 即原子核无自旋现象; 只有 $I>0$, 才有核自旋. 实验证明, I 与原子核质量数 (A) 及原子序数 (Z) 有关, 如表 1-4 所列.

表 1-4 核自旋量子数与原子的质量数及原子序数的关系

质量数 (A)	原子序数 (Z)	自旋量子数 (I)	自旋核电荷分布	核磁共振 (NMR) 讯号	原 子 核
偶数	偶数	0	—	无	$^{12}\text{C}_6, ^{16}\text{O}_8, ^{32}\text{S}_{16}$
奇数	奇或偶数	1/2	球形	有	$^1\text{H}_1, ^{13}\text{C}_6, ^{19}\text{F}_9, ^{15}\text{N}_7, ^{31}\text{P}_{15}$
奇数	奇或偶数	3/2, 5/2, ...	扁平椭圆形	有	$^{17}\text{O}_8, ^{33}\text{S}_{16}$
偶数	奇数	1, 2, 3	伸长椭圆形	有	$^2\text{H}_1, ^{14}\text{N}_7$

\mathbf{P}_I 在外磁场的分量大小 (P_{Iz}) 由核自旋磁量子数 m_I 决定, m_I 的可能取值为 $I, I-1, \dots, -I$. 有

$$P_{Iz} = m_I \cdot \hbar \tag{1-32}$$

(2) 核磁矩 核自旋产生核磁矩 ($\boldsymbol{\mu}_I$). 与电子磁矩类似, $\boldsymbol{\mu}_I$ 与 \mathbf{P}_I 的关系为

$$\boldsymbol{\mu}_I = \gamma_I \mathbf{P}_I \tag{1-33}$$

式中: γ_I ——核磁旋比.

常采用 g 因子表达的形式, 有

$$\boldsymbol{\mu}_I = \frac{g_I \beta_I}{\hbar} \mathbf{P}_I \tag{1-34}$$

式中: g_I ——核自旋运动 g 因子, 其值由实验测定;

β_I ——核磁子, 核磁矩的自然单位, $\beta_I = 5.051 \times 10^{-27} \text{ A} \cdot \text{m}^2$ (或 J/T) (比 β_e 小 3 个数量级).

μ_I 的大小与核自旋量子数 I 有关, 有

$$\mu_I = g_I \sqrt{I(I+1)} \beta_I \tag{1-35}$$

μ_I 在外磁场方向的分量大小由 m_I 决定, 有

$$\mu_{Iz} = g_I m_I \beta_I \quad (1-36)$$

当 $m_I = I$ 时, μ_{Iz} 值最大, 常以此值表示核磁矩的大小, 一般文献中所列核磁矩 (μ) 均为此值 (并以 β_I 为单位), 即

$$\mu = (\mu_{Iz})_{\max} = g_I I \quad (1-37)$$

四、固体的能带结构

1. 能带的形成

原子中核外电子在原子轨道上运动并处于不同的分立能级上. 当 N 个原子相接近形成晶体时将发生原子轨道的交叠并产生能级分裂现象. 量子理论证明, N 个原子中原先能量值相同的能级 (如各原子的 $2s$ 能级) 将分裂成 N 个能量各不相同的能级; 但分裂的各能级能量差值不大. 由于固体中原子数 N 很大 (1 mm^3 晶体, $N = 10^{19} \sim 10^{21}$), 因而 N 个分裂的能级差值极小, 以致于可以视为连续分布, 即形成有一定宽度的能带. 能带的形成如图 1-6 所示. 一般晶体的能带宽度 (ΔE_g) 约为几个 eV (最多不过几十个 eV).

2. 能带结构的基本类型及相关概念

能带可沿用能级分裂以前的原子能级名称命名, 如 $2s$ 能带、 $2p$ 能带等. 原子不同能级分裂的能带之间可能存在间隙, 称之为禁带; 禁带宽度又称为能隙. 原子不同能级分裂的能带之间也可能发生重叠.

与原子基态价电子能级相应的能带称为价带, 而与原子激发态能级 (此处指高于基态价电子能级的高能级) 相应的能带称为导带 (见图 1-7).

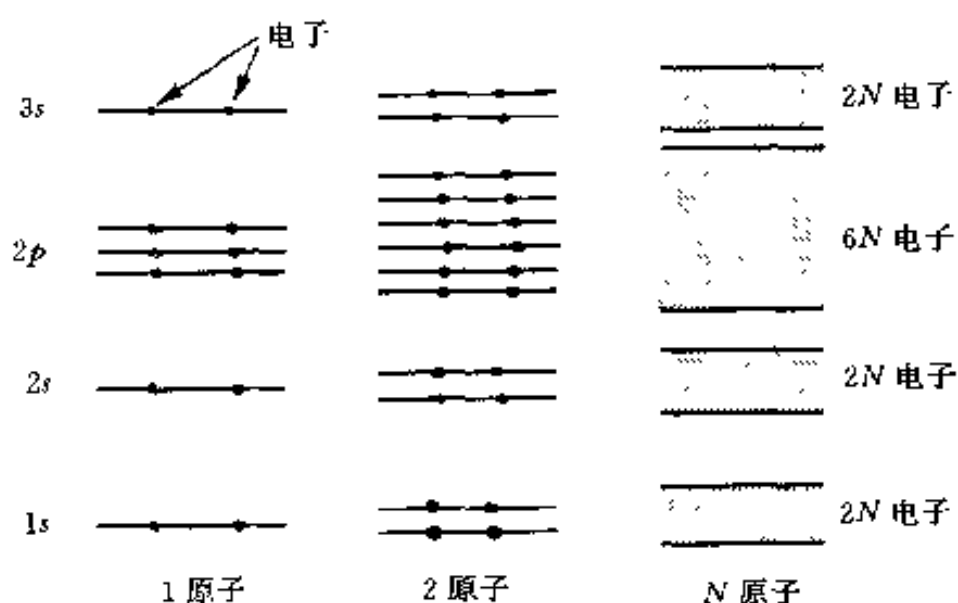


图 1-6 能带的形成 (示意图)

由于原子核对内层电子的强烈吸引作用, 因而当原子相互靠近形成晶体时, 各原子内层电子轨道很少交叠, 甚至不发生交叠, 故可认为原子内层能级 (常称芯能级) 仍保持孤立原子的特征.

按照能量最小原理, 晶体中的电子应该由低到高依次占据芯能级和能带. 电子在能带的各个能级中的分布也遵从泡利不相容原理, 即每一能级分布两个电子.

能带中所有能级 (能态) 都被电子填满则称为满带 [见图 1-7 (a)(b)]; 能带中各能态尚无电子填充, 则称为空带. 在电子未被激发的正常情况下, 导带没有电子填充, 因而是空带. 价带中各能态均为电子填充则称为满带; 价带中有时只有一部分被电子填满, 此部分成为满带; 其未填充的部分也称为导带 [见图 1-7 (c)].

由于形成固体的原子、分子种类的不同以及结合类型 (化学键) 的不同等, 晶体的能带结构也不同. 能带结构的基本类型如图 1-7 所示.

绝缘体能带结构如图 1-7 (a) 所示. 其特点为价带已被电子填满成为满带. 价带与最低空带 (导带) 间的禁带宽度较宽, 约为 $3 \sim 6 \text{ eV}$. 大多数离子晶体 (NaCl 、 KCl 等)、分

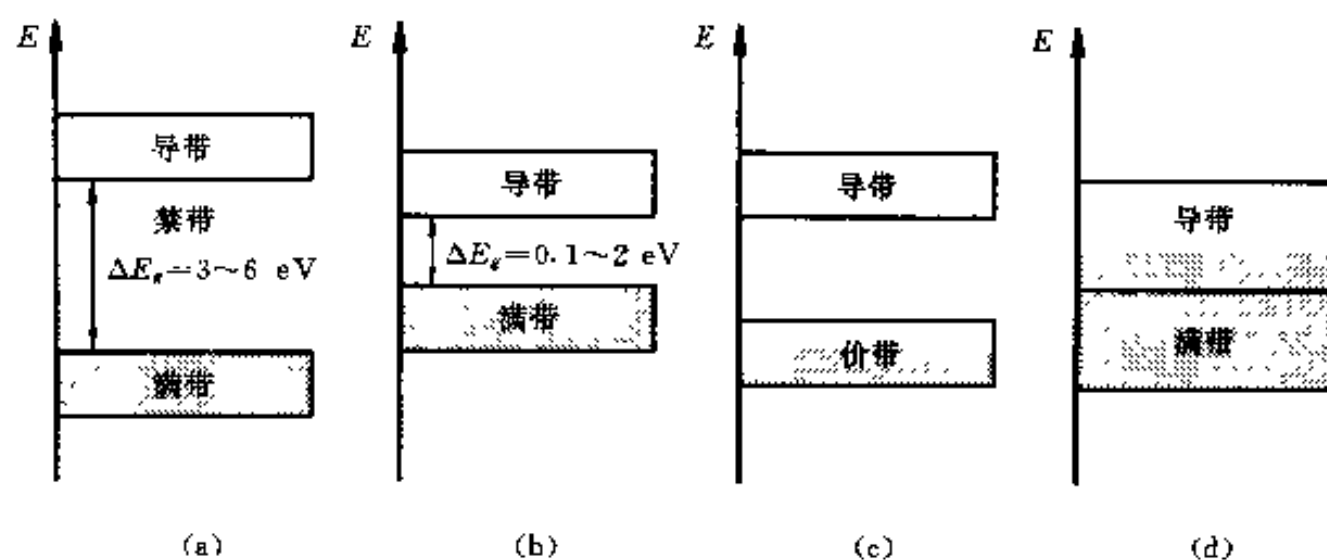


图 1-7 固体能带结构的基本类型 (示意图)

(a) 绝缘体 (b) 本征半导体 (c) 导体 (d) 导体

子晶体(Cl_2 、 CO_2 等)和由具有偶数个价电子的原子组成的大多数共价晶体属于此类。

本征半导体能带结构如图 1-7 (b) 所示。与绝缘体相比,其特点是最高满带(价带)与最低空带(导带)间禁带宽度较窄,约为 $0.1 \sim 2 \text{ eV}$ 。本征半导体(不掺杂质的半导体)一般是 IVA 族的 Si 或 Ge。

导体的能带结构特点是:价带只填入部分电子[见图 1-7 (c)]或者价带虽已填满但与另一相临空带紧密相接或部分重叠[见图 1-7 (d)];前者如碱金属元素组成的晶体,后者如 Mg、Be、Zn、Cd 等金属晶体。

绝对零度时固体中电子占据的最高能级称为费米能级,其能量称费米能(E_F)。对于导体, E_F 处于价带与导带的分界处。对于非导体(禁带中无杂质能级时), E_F 则位于禁带中央。

第三节 材料结构基础 (二)

一、晶体结构

1. 空间点阵的概念

晶体是指组成它的原子(或离子、分子、原子团等,以下不需加以区别时,泛称原子)有规则排列的固体。

为了描述晶体中原子的排列规则,将每一个原子抽象视为一个几何点(称为阵点),并从而得到一个按一定规则(即晶体中原子排列规则)排列分布的无数多个阵点组成的空间阵列,称为空间点阵或晶体点阵,简称点阵。为了表达方便,可将各阵点用直线联接成为空间格子,又称为晶格。空间点阵(晶格)如图 1-8 所示。

2. 阵胞与点阵类型

周期性与对称性是晶体中原子规则排列的基本特征。在点阵中选择一个由阵点连接而成的几何图形(一般为平行六面体)作为点阵的基本单元来表达晶体结构的周期性,称为阵胞(晶胞)。

平行六面体的阵胞可由表示其形状与大小的 3 个矢量 a 、 b 、 c 来描述,称为单位阵胞矢量(点阵基矢或基本平移矢量); a 、 b 、 c 的长度即晶胞 3 个棱边的长度 a 、 b 、 c 称为点阵常数, b 与 c 、 c 与 a 及 a 与 b 的夹角分别记为 α 、 β 、 γ 。阵胞与点阵周期性的关系表现

为阵胞在空间的重复堆砌即可构成空间点阵, 亦即阵胞在空间重复平移 (移动方向和单位移动距离由 a 、 b 、 c 决定) 即可构成空间点阵. 若以阵胞任一阵点 (常取左下角后面一点) 为坐标原点, 沿交于此点的 3 个棱边延伸为坐标轴 (称为晶轴) x 、 y 、 z 且分别以 a 、 b 、 c 为相应坐标轴单位矢量, 则点阵中任意阵点位置均可表达为 (阵点矢量坐标表达式)

$$\mathbf{r}_{xyz} = x\mathbf{a} + y\mathbf{b} + z\mathbf{c} \quad (1-38)$$

式中: \mathbf{r}_{xyz} ——原点与任一阵点 (坐标 x 、 y 、 z) 的连接矢量.

若仅考虑表达点阵的周期性, 则晶胞的选取有许多种不同的方式. 布拉菲 (A. Bravais) 在确定的阵胞选取原则 (如: 在表达点阵周期性的同时能反映其对称性等原则) 基础上, 通过数学方法推算出可能的阵胞只有 14 种, 即所有晶体均可分别用这 14 种阵胞表达的空间点阵 (称为布拉菲点阵) 来描述其原子排布规则. 14 种布拉菲点阵列于表 1-5. 按阵胞形状特征将 14 种布拉菲点阵归纳为 7 个晶系; 按阵胞中阵点位置又分为简单阵胞 (初基阵胞) 和复合阵胞 (非初基阵胞). 简单阵胞只占有一个阵点 (阵胞 8 个角顶位置上有阵点, 但每一阵点为相毗邻的 8 个阵胞所共有), 复合阵胞则含有 1 个以上阵点 (除角顶位置外, 在面心、体心或底心位置尚有阵点).

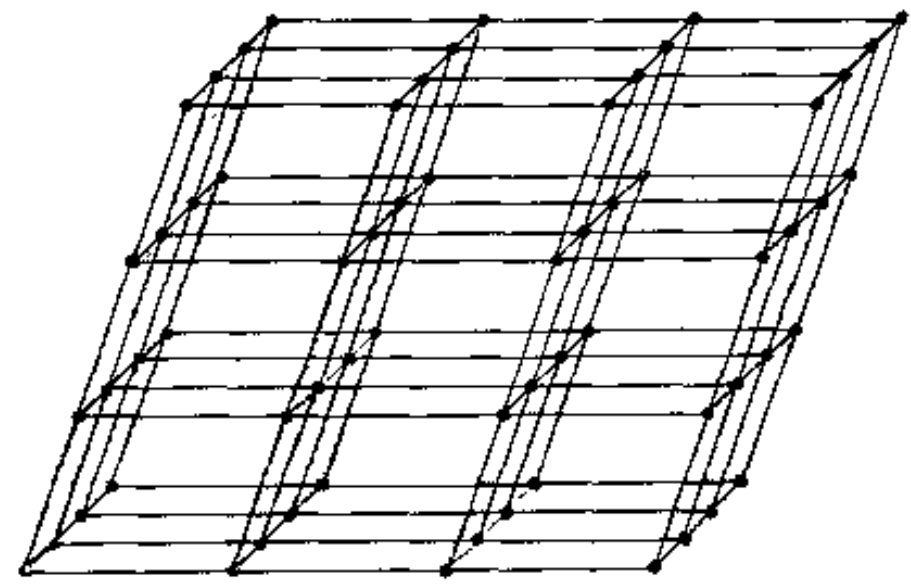


图 1-8 空间点阵 (晶格)

表 1-5 布 拉 菲 点 阵

晶 系	阵胞形状特征 (点阵参数)	布拉菲点阵	点阵符号	阵胞内阵点数	阵点坐标
立方 (等轴)	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	简单立方	P	1	000
		体心立方	I	2	$000, \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$
		面心立方	F	4	$000, \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0, \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}, 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$
正方 (四方)	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	简单正方	P	1	000
		体心正方	I	2	$000, \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$
斜方 (正交)	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	简单斜方	P	1	000
		体心斜方	I	2	$000, \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$
		底心斜方	C	2	$000, \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$
		面心斜方	F	4	$000, \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0, \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}, \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$

续表

晶 系	阵胞形状特征 (点阵参数)	布拉菲点阵	点阵符号	阵胞内阵点数	阵点坐标
菱方 (三方)	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	简单菱方	R	1	000
六方	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	简单六方	P	1	000
单斜	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	简单单斜	P	1	000
		底心单斜	C	2	$000, \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$
三斜	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	简单三斜	P	1	000

各布拉菲阵胞如图 1-9 所示。

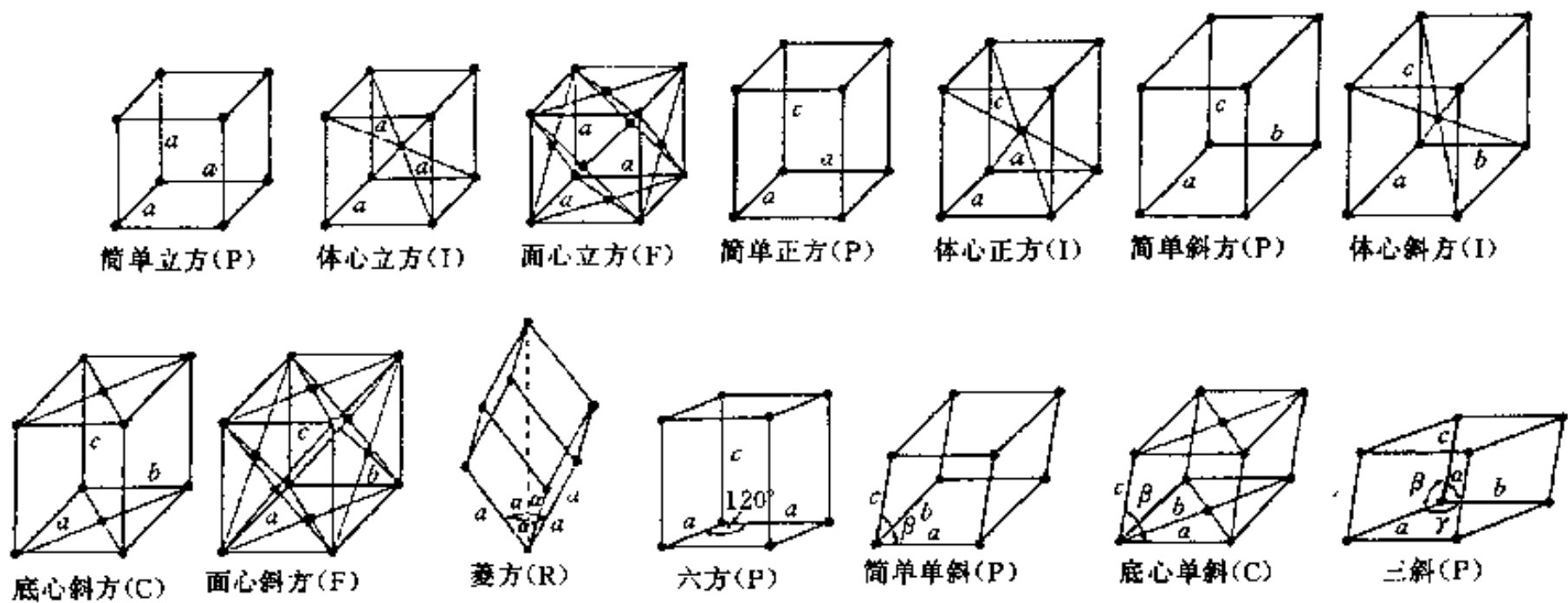


图 1-9 布拉菲点阵阵胞

3. 晶体结构与空间点阵

由空间点阵的概念可知, 若将组成晶体的原子 (离子、分子等, 以下称为结构基元) 置于点阵的各个阵点上, 则将还原为晶体结构, 即可认为: 晶体结构 = 空间点阵 + 结构基元。应当注意, 晶体中结构基元的划分应满足每个阵点上结构基元 (物质组成及其在基元内的分布) 相同的原则。

虽然空间点阵只有 14 种, 但由于结构基元的多样性 (可能是同种或异种原子、离子, 也可能是分子、原子团等, 而原子团内的原子分布也不尽相同等), 因而每一种点阵因结构基元不同可表示多种晶体结构 (示例如图 1-10), 即晶体结构的种类是无限的。

4. 晶向指数与晶面指数

晶体中由原子组成的直线 (原子列) 和平面 (原子面) 分别称为晶向和晶面 (相应于点阵中的阵点列和阵点面)。为了表示晶向和晶面的空间取向 (方位), 采用统一的标识, 称为晶向指数和晶面指数; 国际通用密勒 (W.H.Miller) 的标识方法, 故又称为密勒指数。

(1) 晶向指数 晶向指数的确定方法如下:

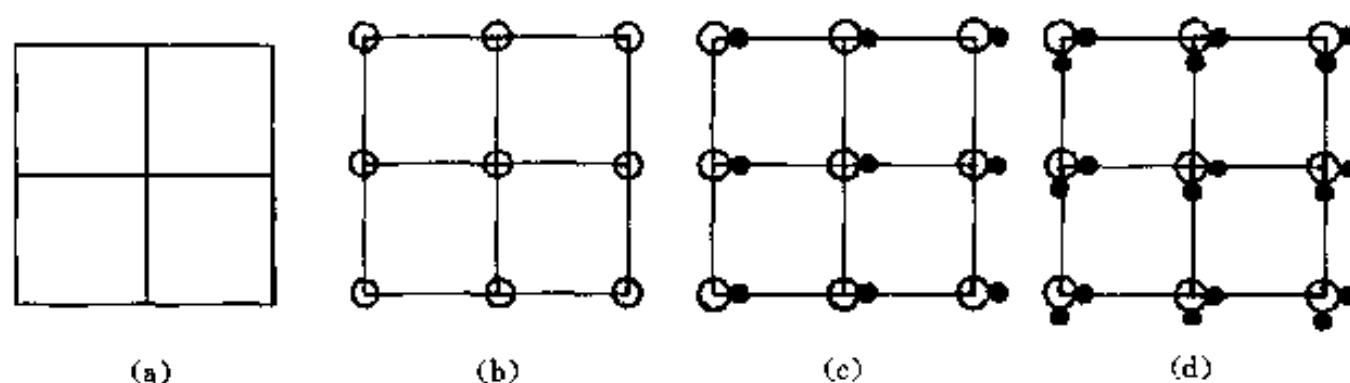


图 1-10 同一点阵因结构基元不同形成多种晶体结构

①建立坐标系，即以任一阵点为坐标原点，以晶轴为坐标轴，并以点阵基矢 a 、 b 、 c 分别为相应坐标轴单位矢量；

②通过坐标原点引一直线，使其平行于待标识的晶向；

③求出该直线上任意一点的坐标；

④将 3 个坐标值按比例化为最小整数（即互质的整数）并加方括号，型如 $[uvw]$ （坐标值负时，则在相应指数上加“-”号，例如 $[\bar{u}vw]$ ），即为所求晶向指数。

显然，空间所有相互平行（方向一致）的晶向，其晶向指数相同，称之为晶向组；即同一 $[uvw]$ 表示的不仅是一个晶向，而是同一晶向组内的所有晶向。

将晶体中方位不同但原子排列状况相同的所有晶向组合称为一个晶向族，用 $\langle uvw \rangle$ 表示。例如立方系 $\langle 100 \rangle$ （晶向族）表示与 $[100]$ 原子排列状况相同的 6 个晶向组，即有 $\langle 100 \rangle = [100] + [010] + [001] + [\bar{1}00] + [0\bar{1}0] + [00\bar{1}]$ 。

(2) 晶面指数 晶面指数确定方法如下：

①建立坐标系 [同 (1)]；

②求出待标识晶面在 3 个坐标轴上的截距（若晶面与某轴平行，则在该轴之截距为 ∞ ）；

③取 3 个截距值的倒数，将其按比例化为最小整数（即互质的整数）并加圆括号，型如 (hkl) ，即为所求晶面指数（若某截距为负值，则在相应指数上加“-”号）。

显然， (hkl) 表示的也不仅是一个晶面，而是空间所有相互平行（方位一致）的晶面，称之为晶面组。

将晶体中方位不同但原子排列状况相同的所有晶面组合称为一个晶面族，用 $\{hkl\}$ 表示。例如立方系 $\{111\} = (111) + (\bar{1}11) + (1\bar{1}1) + (11\bar{1}) + (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) + (1\bar{1}\bar{1}) + (\bar{1}1\bar{1}) + (\bar{1}\bar{1}1)$ 。

立方系中，凡指数相同的晶向与晶面均互相垂直，如 $[110] \perp (110)$ ， $[\bar{2}11] \perp (\bar{2}11)$ 等。

图 1-11 所示为立方系中几个主要晶面与晶向。

(3) 六方晶系晶向指数与晶面指数 六方系晶向与晶面除采用密勒指数标识外，根据六方晶系对称性特点，还可采用四轴定向方法标识，称为密勒 布拉菲指数。即以 a_1 、 a_2 、 a_3 及 c 为坐标轴单位矢量建立四轴坐标系（参见图 1-12），然后仍按密勒标识方法的步骤确定晶向指数和晶面指数，但此时获得的晶向指数和晶面指数均由 4 个数值组成，型如 $[uvtrw]$ 和 $(hkil)$ 。

六方系四数值晶向指数 $[uvtrw]$ 与四数值晶面指数 $(hkil)$ 中均只有 3 个值是独立的，有

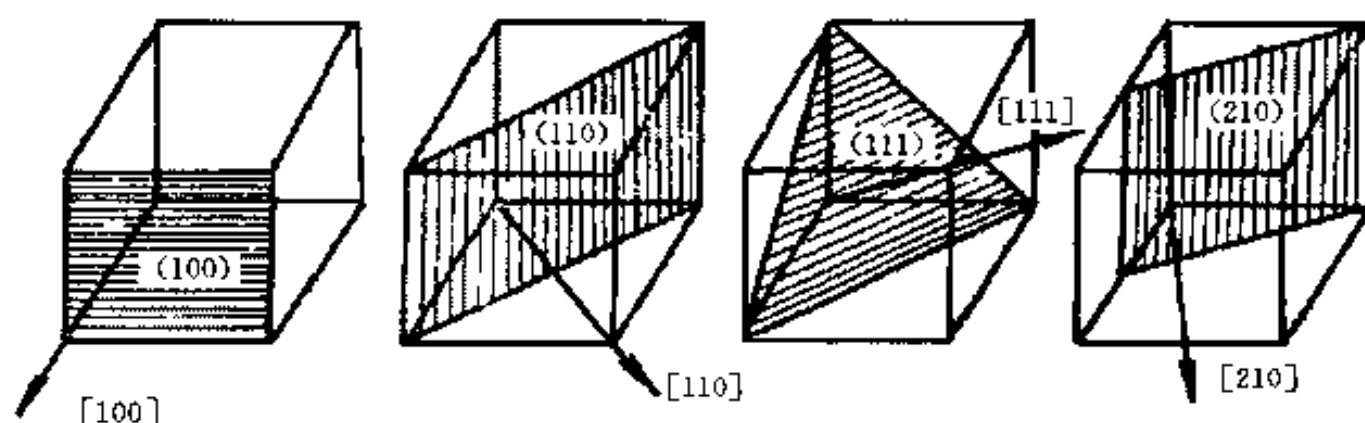


图 1-11 立方系中几个主要晶面与晶向

$$t = - (u + v) \quad (1-39)$$

$$i = - (h + k) \quad (1-40)$$

图 1-12 所示为六方系部分晶面与晶向。

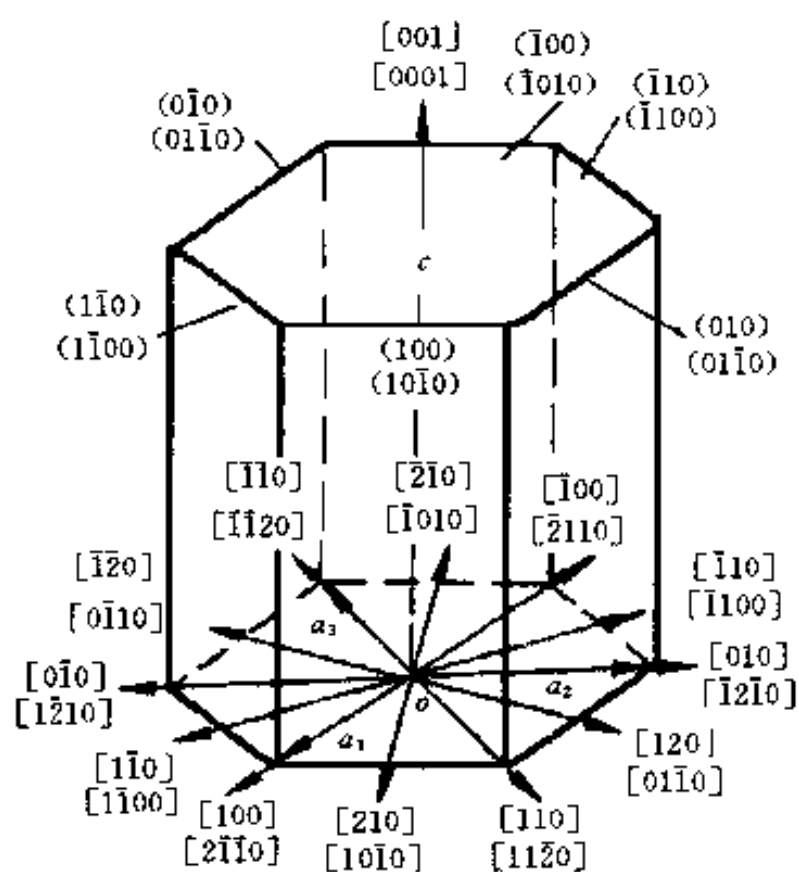


图 1-12 六方系部分晶面与晶向

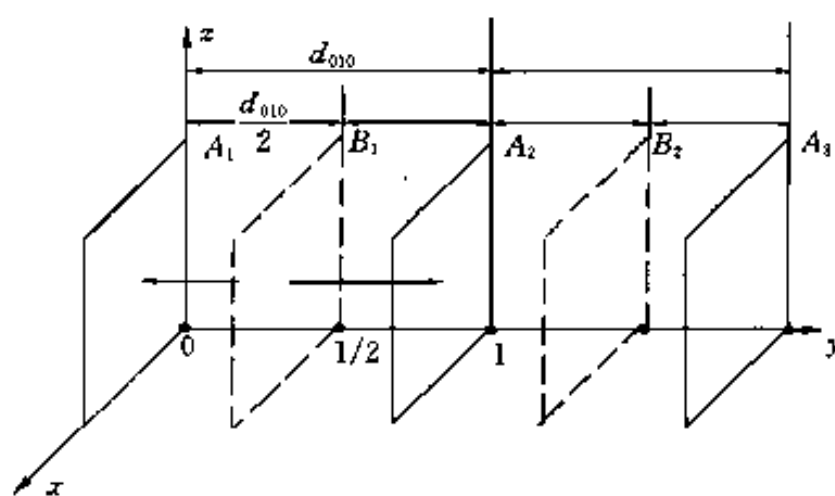
5. 干涉指数

在有关材料衍射分析的理论与应用中经常使用干涉指数的概念。干涉指数讨论的问题是：在 (hkl) 晶面组（其晶面间距记为 d_{hkl} ）同一空间方位上，设若有晶面间距为 d_{hkl}/n （ n 为任意整数）的晶面（组），应如何标识？图 1-13 为干涉指数引例。图中之 A_1, A_2, A_3, \dots 为 (010) 晶面（组）（其面间距记为 d_{010} ），在此组晶面中分别插入 B_1, B_2, \dots 晶面，则形成晶面间距为 $d_{010}/2$ 的 $A_1, B_1, A_2, B_2, \dots$ 晶面（组）。 $A_1, B_1, A_2, B_2, \dots$ 最靠近坐标原点的晶面（ B_1 ）在 3 个坐标轴上截距的倒数分别为 0, 2, 0，加圆括号可表示为 (020) ，化为互质整数则仍为 (010) 。由此可知，若仅考虑晶面的空间方位，则 $A_1, B_1, A_2, B_2, \dots$

与 A_1, A_2, A_3, \dots 一样，均以晶面指数 (010) 标识，但若进一步考虑二者晶面间距之不同，则可分别用 (010) 和 (020) 标识，此即为干涉指数。

干涉指数是对晶面空间方位与晶面间距的标识。干涉指数与晶面指数的关系可表述为：若将 (hkl) 晶面间距记为 d_{hkl} ，则晶面间距为 d_{hkl}/n （ n 为正整数）的晶面干涉指数为 $(nh \ nk \ nl)$ ，记为 (HKL) （ d_{hkl}/n 则记为 d_{HKL} ）。例如晶面间距分别为 $d_{110}/2, d_{110}/3$ 的晶面，其干涉指数分别为 (220) 和 (330) 。

干涉指数 (HKL) 可以认为是可带有公约数 (n) 的晶面指数 [即 $(nh \ nk \ nl)$ ，或写为 $n(hkl)$]，即广义的晶面指数。对于一定方位的晶面组 [以 (hkl) 标识]，若将其划分（或插入）为不同晶面间距之晶面组时，可进而以

图 1-13 (010) 与 (020) 面（干涉指数引例）

($nh\ nk\ nl$) 标识. 若将干涉指数按比例化为最小整数 (互质整数), 即 $n = 1$, 则不论晶面间距如何, 其干涉指数均还原为晶面指数 (hkl), 此时意味着只以晶面空间方位来标识晶面.

应当指出, 干涉指数表示的晶面并不一定是晶体中的真实原子面, 即干涉指数表示的晶面上不一定有原子分布 (参见习题 1-8). 干涉指数概念的建立是出于衍射分析等工作的实际需要, 它使许多问题的解决得以简化 (如简化布拉格方程; 建立倒易阵点与正点阵晶面的一一对应关系等. 具体内容将在后文中介绍).

二、倒易点阵

1. 倒易点阵的定义

倒易点阵是由晶体点阵按照一定的对应关系建立的空间 (几何) 点 (的) 阵 (列), 此对应关系可称为倒易变换.

定义: 对于一个由点阵基矢 a_i ($i = 1, 2, 3$, 应用中常记为 a, b, c) 定义的点阵 (可称正点阵), 若有另一个由点阵基矢 a_j^* ($j = 1, 2, 3$, 可记为 a^*, b^*, c^*) 定义的点阵, 满足

$$a_j^* \cdot a_i = \begin{cases} K (K \text{ 为常数}), & i = j \text{ 时}; \\ 0, & i \neq j \text{ 时} \end{cases} \quad (1-41)$$

则称由 a_j^* 定义的点阵为 a_i 定义的点阵的倒易点阵.

定义式 (1-41) 中之常数 K , 多数情况下取 $K = 1$, 有时取 $K = \lambda$ (入射波长) 或 $K = 2\pi$. 下文中不特别说明时, 则认为 $K = 1$.

式 (1-41) 表达了倒易点阵与正点阵的对应关系, 将其分项写出, 有

$$\begin{aligned} a_1^* \cdot a_1 &= a_2^* \cdot a_2 = a_3^* \cdot a_3 = K \\ a_1^* \cdot a_2 &= a_1^* \cdot a_3 = a_2^* \cdot a_1 = a_2^* \cdot a_3 = a_3^* \cdot a_1 = a_3^* \cdot a_2 = 0 \end{aligned} \quad (1-42)$$

由倒易点阵定义式中 a_i 与 a_j^* 的位置对称可知: 正点阵与倒易点阵互为倒易, 即满足式 (1-41) 之 a_i ($i = 1, 2, 3$) 定义的点阵是其倒易点阵 [a_j^* ($j = 1, 2, 3$) 定义的点阵] 的倒易点阵.

2. 倒易点阵基矢表达式

由式 (1-42) 可导出由 a_i ($i = 1, 2, 3$) 表达 a_j^* ($j = 1, 2, 3$) 的关系式, 即

$$\begin{cases} a_1^* = (a_2 \times a_3) / [a_1 \cdot (a_2 \times a_3)] = (a_2 \times a_3) / V \\ a_2^* = (a_3 \times a_1) / [a_2 \cdot (a_3 \times a_1)] = (a_3 \times a_1) / V \\ a_3^* = (a_1 \times a_2) / [a_3 \cdot (a_1 \times a_2)] = (a_1 \times a_2) / V \end{cases} \quad (1-43)$$

式中: V ——阵胞 (a_1, a_2, a_3 构成之平行六面体) 体积, 按矢量混合积几何意义, $V = a_1 \cdot (a_2 \times a_3)$.

倒易点阵参数及 α^* (a_2^* 与 a_3^* 夹角)、 β^* (a_3^* 与 a_1^* 夹角) 和 γ^* (a_1^* 与 a_2^* 夹角) 由正点阵参数表达为

$$\begin{cases} a_1^* = (a_2 a_3 \sin \alpha) / V \\ a_2^* = (a_3 a_1 \sin \beta) / V \\ a_3^* = (a_1 a_2 \sin \gamma) / V \\ \cos \alpha^* [= (a_2^* \cdot a_3^*) / a_2^* a_3^*] = (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) / \sin \beta \sin \gamma \\ \cos \beta^* [= (a_3^* \cdot a_1^*) / a_3^* a_1^*] = (\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta) / \sin \gamma \sin \alpha \\ \cos \gamma^* [= (a_1^* \cdot a_2^*) / a_1^* a_2^*] = (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) / \sin \alpha \sin \beta \end{cases} \quad (1-44)$$

按正点阵与倒易点阵互为倒易, 类比式 (1-43), 可直接得出由倒易点阵基矢表达正点阵基矢的关系为

$$\begin{cases} a_1 = (a_2^* \times a_3^*) / V^* \\ a_2 = (a_3^* \times a_1^*) / V^* \\ a_3 = (a_1^* \times a_2^*) / V^* \end{cases} \quad (1-45)$$

式中: V^* ——倒易阵胞体积, $V^* = a_1^* \cdot (a_2^* \times a_3^*)$.

式 (1-43) 与式 (1-44) 为对各晶系普遍适用的表达式, 结合不同晶系特点可得到进一步简化. 以立方晶系为例: 立方晶系有 $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $V = a^3$; 将其代入式 (1-44), 则有 $a^* = \frac{bc \sin \alpha}{V} = \frac{a^2 \sin 90^\circ}{a^3} = \frac{1}{a}$; $\cos \alpha^* = \frac{\cos 90^\circ \cos 90^\circ - \cos 90^\circ}{\sin 90^\circ \sin 90^\circ} = 0$, $\alpha^* = 90^\circ$; 同理可得 b^* 、 c^* 、 γ^* 、 β^* , 即

$$\begin{cases} a^* = b^* = c^* = \frac{1}{a} \\ \alpha^* = \beta^* = \gamma^* = 90^\circ \end{cases} \quad (1-46)$$

3. 倒易矢量及其基本性质

在倒易点阵中建立坐标系: 以任一倒易阵点为坐标原点 (以下称倒易原点, 一般取其与正点阵坐标原点重合), 以 a_1^* 、 a_2^* 、 a_3^* 分别为三坐标轴单位矢量. 由倒易原点向任意倒易阵点 (以下常简称为倒易点) 的连接矢量称为倒易矢量, 用 r^* 表示. 若 r^* 终点 (倒易点) 坐标为 (H, K, L) (此时可将 r^* 记作 r_{HKL}^*), 则 r^* 在倒易点阵中的坐标表达式为

$$r_{HKL}^* = H a_1^* + K a_2^* + L a_3^* \quad (1-47)$$

r_{HKL}^* 的基本性质为: r_{HKL}^* 垂直于正点阵中相应的 (HKL) 晶面, 其长度 r_{HKL}^* 等于 (HKL) 之晶面间距 d_{HKL} 的倒数.

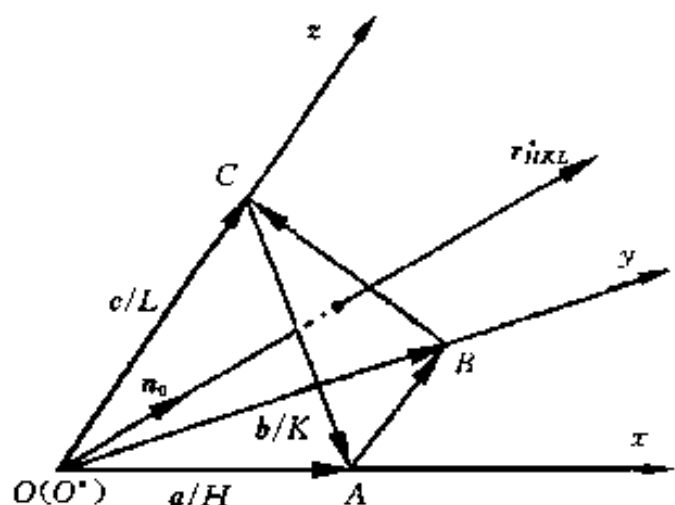


图 1-14 倒易矢量性质 (与正点阵中对应晶面的关系) 的导出

如图 1-14 所示, 正点阵坐标系 $O-xyz$; 设平面 ABC 为 (HKL) 晶面组中距原点最近的晶面, 则由干涉指数标识方法可知其在 3 个坐标轴上的截距分别为 $1/H$ 、 $1/K$ 和 $1/L$, 即有

$$OA = a/H, OB = b/K, OC = c/L$$

又设 n_0 为 (HKL) 法线单位矢量, 并设倒易原点 (O^*) 与正点阵坐标原点 (O) 重合.

$$\text{由 } AB = OB - OA = b/K - a/H$$

$$\text{有 } r_{HKL}^* \cdot AB = (H a_1^* + K a_2^* + L a_3^*) \cdot (b/K - a/H)$$

将上式右边分项展开并按式 (1-42), 可得

$$\mathbf{r}_{HKL}^* \cdot \mathbf{AB} = 0$$

即

$$\mathbf{r}_{HKL}^* \perp \mathbf{AB}$$

同理可得

$$\mathbf{r}_{HKL}^* \perp \mathbf{BC}$$

$\mathbf{r}_{HKL}^* \perp \mathbf{AB}$ 且 $\mathbf{r}_{HKL}^* \perp \mathbf{BC}$, 故 \mathbf{r}_{HKL}^* 垂直于平面 ABC , 即 $\mathbf{r}_{HKL}^* \perp (HKL)$. 因 $\mathbf{r}_{HKL}^* \perp (HKL)$, 故其与 \mathbf{n}_0 共线, 有

$$\mathbf{n}_0 = \mathbf{r}_{HKL}^* / r_{HKL}^* = (H\mathbf{a}_1^* + K\mathbf{a}_2^* + L\mathbf{a}_3^*) / r_{HKL}^*$$

又, d_{HKL} 为 \mathbf{OA} 在 \mathbf{n}_0 方向上的投影, 即

$$d_{HKL} = (\mathbf{OA})_{\mathbf{n}_0} = \mathbf{OA} \cdot \mathbf{n}_0 = (\mathbf{a}/H) \cdot [(H\mathbf{a}_1^* + K\mathbf{a}_2^* + L\mathbf{a}_3^*) / r_{HKL}^*]$$

分项展开并按式 (1-42), 得

$$d_{HKL} = \frac{1}{r_{HKL}^*}$$

即

$$r_{HKL}^* = \frac{1}{d_{HKL}} \quad (1-48)$$

以下就与 \mathbf{r}^* 及其性质有关的问题进行说明.

(1) 倒易阵点与正点阵 (HKL) 晶面的对应关系 \mathbf{r}_{HKL}^* 的基本性质确切表达了其与 (HKL) 的一一对应关系, 即一个 \mathbf{r}^* 与一组 (HKL) 对应; \mathbf{r}_{HKL}^* 的方向与大小表达了 (HKL) 在正点阵中的方位与晶面间距; 反之, (HKL) 决定了 \mathbf{r}_{HKL}^* 的方向与大小. \mathbf{r}_{HKL}^* 的基本性质也建立了作为 \mathbf{r}_{HKL}^* 终点的倒易(阵)点与 (HKL) 的一一对应关系: 正点阵中每一 (HKL) 对应着一个倒易点, 该倒易点在倒易点阵中的坐标(可称阵点指数)即为 HKL ; 反之, 一个阵点指数为 HKL 的倒易点对应正点阵中一组 (HKL) , (HKL) 方位与晶面间距由该倒易点相应的 \mathbf{r}_{HKL}^* 决定. 图 1-15 为晶面与倒易矢量(倒易点)对应关系示例.

(2) 倒易点阵的建立 若已知晶体点阵参数, 即由式 (1-44) 可求得相应倒易点阵参数, 从而建立其倒易点阵. 也可依据 \mathbf{r}_{HKL}^* 与 (HKL) 的对应关系, 通过作图法建立倒易点阵. 即在正点阵中取若干不同方位的 (HKL) , 并据其作出对应的 \mathbf{r}_{HKL}^* , 各 \mathbf{r}_{HKL}^* 终点的阵列即为倒易点阵.

4. 晶面间距与晶面夹角公式

(1) 晶面间距公式 晶面间距是材料衍射分析等工作中用以表达晶体结构的重要参数. 本处作为倒易点阵应用的典型实例导出晶面间距与点阵参数的关系式.

按式 (1-48), 有 $(r_{HKL}^*)^2 = 1/d_{HKL}^2$; 按矢量点积性质, 有 $\mathbf{r}_{HKL}^* \cdot \mathbf{r}_{HKL}^* = (r_{HKL}^*)^2$, 故

$$1/d_{HKL}^2 = \mathbf{r}_{HKL}^* \cdot \mathbf{r}_{HKL}^*$$

$$1/d_{HKL}^2 = (H\mathbf{a}^* + K\mathbf{b}^* + L\mathbf{c}^*) \cdot (H\mathbf{a}^* + K\mathbf{b}^* + L\mathbf{c}^*)$$

$$1/d_{HKL}^2 = H^2 (\mathbf{a}^*)^2 + K^2 (\mathbf{b}^*)^2 + L^2 (\mathbf{c}^*)^2 + 2HK (\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{b}^*) + 2HL (\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{c}^*) + 2KL (\mathbf{b}^* \cdot \mathbf{c}^*) \quad (1-49)$$

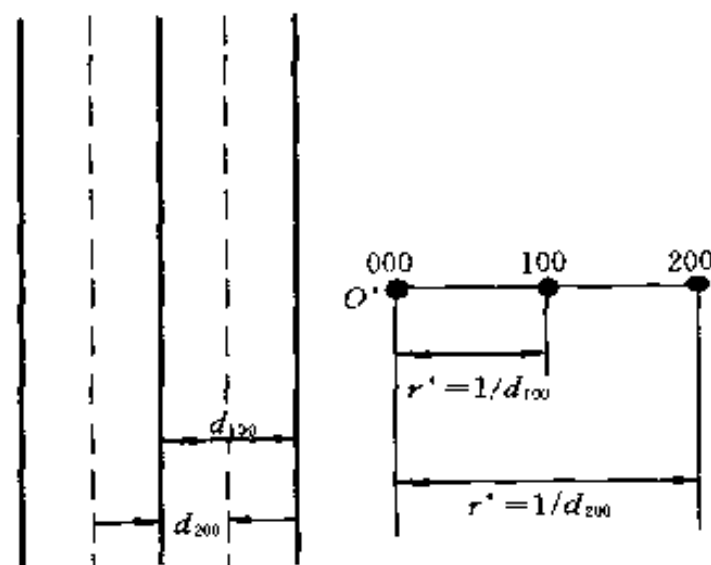


图 1-15 晶面与倒易矢量(倒易点)的对应关系

式 (1-49) 为晶面间距的倒易点阵参数表达式, 适用于各个晶系。按各晶系倒易点阵参数与正点阵参数的关系进行换算, 即可得到不同晶系各自的晶面间距与点阵参数关系式。以立方晶系为例, 由式 (1-46), 有

$$(a^*)^2 = (b^*)^2 = (c^*)^2 = \frac{1}{a^2}, \quad \cos\alpha^* = \cos\beta^* = \cos\gamma^* = 0$$

代入式 (1-49), 得

$$\frac{1}{d_{HKL}^2} = \frac{H^2 + K^2 + L^2}{a^2}$$

或

$$d_{HKL} = \frac{a}{\sqrt{H^2 + K^2 + L^2}} \quad (1-50)$$

式 (1-50) 即为立方系晶面间距公式。由此式可知, d_{HKL}^2 不仅与点阵常数 a^2 有关, 而且反比于晶面干涉指数平方和。其余晶系之晶面间距公式可据式 (1-49) 自行推算或查阅资料获得。

(2) 晶面夹角公式 由于两晶面 $(H_1K_1L_1)$ 与 $(H_2K_2L_2)$ 之夹角 (ϕ) 可用两晶面法线夹角表示, 也即可用两晶面对应之倒易矢量夹角表示, 故有

$$\begin{aligned} \cos\phi &= \frac{\mathbf{r}_{H_1K_1L_1}^* \cdot \mathbf{r}_{H_2K_2L_2}^*}{|\mathbf{r}_{H_1K_1L_1}^*| |\mathbf{r}_{H_2K_2L_2}^*|} \\ \cos\phi &= \frac{(H_1\mathbf{a}^* + K_1\mathbf{b}^* + L_1\mathbf{c}^*) \cdot (H_2\mathbf{a}^* + K_2\mathbf{b}^* + L_2\mathbf{c}^*)}{r_{H_1K_1L_1}^* r_{H_2K_2L_2}^*} \\ \cos\phi &= \frac{1}{r_{H_1K_1L_1}^* r_{H_2K_2L_2}^*} [H_1H_2(a^*)^2 + K_1K_2(b^*)^2 + L_1L_2(c^*)^2 + K_1H_2\mathbf{b}^* \cdot \mathbf{a}^* + \\ &\quad L_1H_2\mathbf{c}^* \cdot \mathbf{a}^* + H_1K_2\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{b}^* + L_1K_2\mathbf{c}^* \cdot \mathbf{b}^* + H_1L_2\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{c}^* + K_1L_2\mathbf{b}^* \cdot \mathbf{c}^*] \end{aligned} \quad (1-51)$$

式 (1-51) 为晶面夹角的倒易点阵参数表达式, 适用于各个晶系。根据各晶系的特点将倒点阵参数与正点阵参数换算, 即可得到不同晶系各自的晶面夹角与点阵参数关系式。仍以立方晶系为例, 将式 (1-46) 及 $r_{HKL}^* = \frac{1}{d_{HKL}} = \frac{\sqrt{H^2 + K^2 + L^2}}{a}$ 代入式 (1-51), 得

$$\cos\phi = \frac{H_1H_2 + K_1K_2 + L_1L_2}{\sqrt{H_1^2 + K_1^2 + L_1^2} \cdot \sqrt{H_2^2 + K_2^2 + L_2^2}} \quad (1-52)$$

式 (1-52) 即为立方系晶面夹角公式。

三、晶带

晶体中, 与某一晶向 $[uvw]$ 平行的所有 (HKL) 晶面属于同一晶带, 称为 $[uvw]$ 晶带; 晶向 $[uvw]$ 中过 (点阵坐标) 原点的直线称为晶带轴, 其矢量坐标表达式为 $\mathbf{r}_{uvw} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}$ (\mathbf{a} 、 \mathbf{b} 、 \mathbf{c} 为点阵基矢)。

由于同一 $[uvw]$ 晶带各 (HKL) 晶面中法线与晶带轴垂直, 也即各 (HKL) 面对应的倒易矢量 \mathbf{r}_{HKL}^* 与晶带轴垂直, 故有

$$\mathbf{r}_{uvw} \cdot \mathbf{r}_{HKL}^* = (u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}) \cdot (H\mathbf{a}^* + K\mathbf{b}^* + L\mathbf{c}^*) = 0$$

$$\text{得} \quad Hu + Kv + Lw = 0 \quad (1-53)$$

式(1-53)称为晶带定理,表明了晶带轴指数 $[uvw]$ 与属于该晶带之晶面指数 (HKL) 的关系.

显然,同一 $[uvw]$ 晶带中各 (HKL) 面对应的倒易(阵)点(及相应的倒易矢量)位于过倒易原点 O^* 的一个倒易(阵点)平面内.反之,也可以说过 O^* 的每一个倒易(阵点)平面上各倒易点(或倒易矢量)对应的(正点阵中的)各 (HKL) 晶面属于同一晶带,晶带轴 $[uvw]$ 的方向即为此倒易平面的法线方向,此平面称为 $(uvw)_0^*$ 零层倒易平面.在倒易点阵中,以 $[uvw]$ 为法线方向的一系列相互平行的倒易平面中, $(uvw)_0^*$ 即为其中过倒易原点的那个倒易平面.

$[uvw]$ 晶带与 $(uvw)_0^*$ 零层倒易平面的关系如图1-16所示.

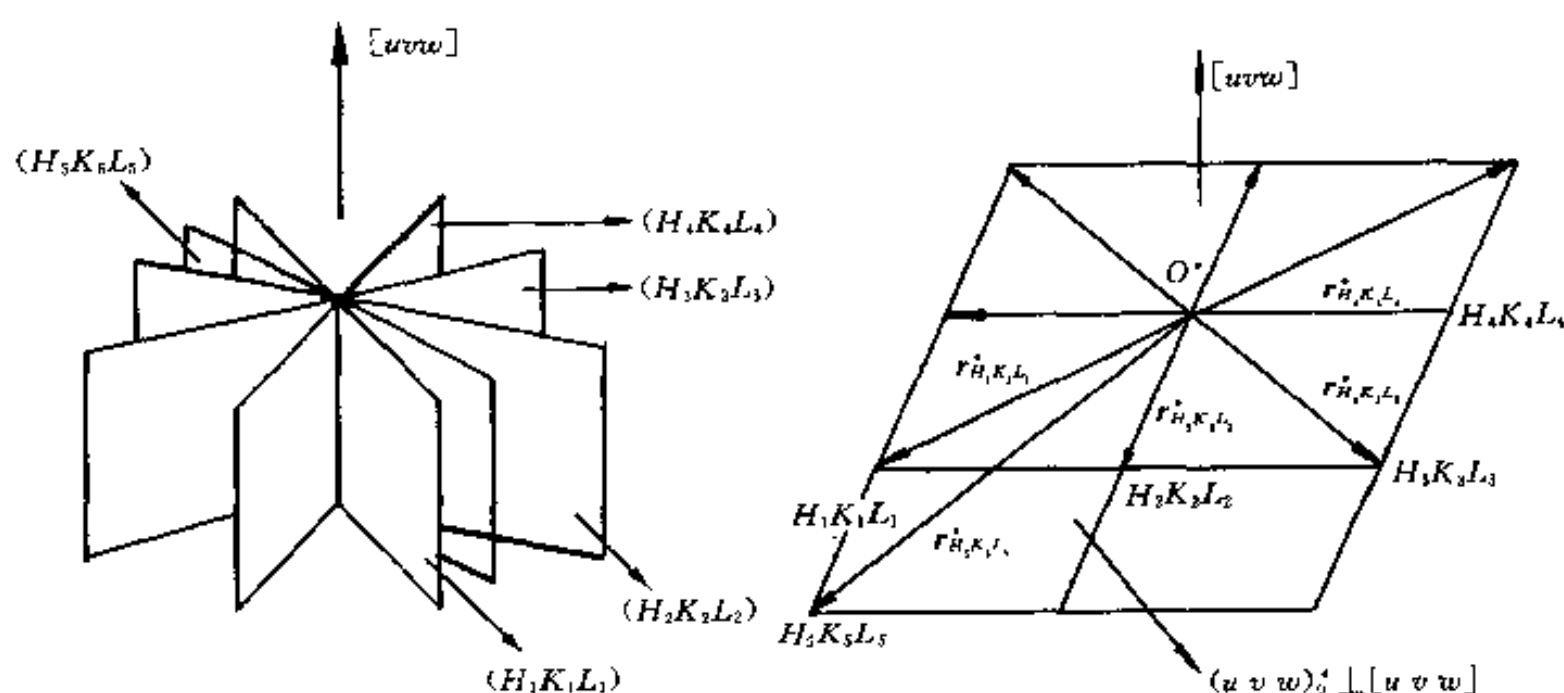


图1-16 $[uvw]$ 晶带与 $(uvw)_0^*$ 零层倒易平面

若已知 $[uvw]$ 晶带中任意两晶面 $(H_1K_1L_1)$ 与 $(H_2K_2L_2)$,则可按晶带定理求晶带轴指数.按式(1-53),有

$$\begin{cases} H_1u + K_1v + L_1w = 0 \\ H_2u + K_2v + L_2w = 0 \end{cases}$$

解此联立方程,得

$$\begin{aligned} u:v:w &= \begin{vmatrix} K_1 & L_1 \\ K_2 & L_2 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} L_1 & H_1 \\ L_2 & H_2 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} H_1 & K_1 \\ H_2 & K_2 \end{vmatrix} \\ &= (K_1L_2 - K_2L_1) : (L_1H_2 - L_2H_1) : (H_1K_2 - H_2K_1) \end{aligned} \quad (1-54)$$

参 考 文 献

- 1 重庆大学,工科普通化学.重庆:重庆大学出版社,1987
- 2 西安交通大学,普通化学.北京:高等教育出版社,1987
- 3 威切曼 E.H. 量子物理学.北京:科学出版社,1978
- 4 周公度,结构化学基础.北京:北京大学出版社,1989
- 5 徐光宪,王祥云.物质结构.北京:高等教育出版社,1987
- 6 赵藻藩,周性尧,张悟铭等.仪器分析.北京:高等教育出版社,1990

- 7 奚治文, 曾永昌, 向立人等. 仪器分析. 四川: 四川大学出版社, 1992
- 8 李树堂. 晶体 X 射线衍射学基础. 北京: 冶金工业出版社, 1990
- 9 刘国勋. 金属学原理. 北京: 冶金工业出版社, 1980
- 10 肖序钢. 晶体结构的几何理论. 北京: 人民教育出版社, 1960
- 11 亚沃尔斯基. 倒易晶格空间结构. 北京: 地质出版社, 1959

习 题

1-1 计算下列电磁辐射的有关参数:

- (1) 波数为 $3\,030\text{ cm}^{-1}$ 的芳烃红外吸收峰的波长 (μm);
- (2) 5 m 波长射频辐射的频率 (MHz);
- (3) 588.995 nm 钠线相应的光子能量 (eV).

1-2 量子数 n 、 l 与 m 如何表征原子能级? 在什么情况下此种表征失去意义?

1-3 某原子的一个光谱项为 4^5F_J , 试用能级示意图表示其光谱支项与塞曼能级.

1-4 辨析原子轨道磁矩、电子自旋磁矩与原子核磁矩的概念.

1-5 下列原子核中, 哪些核没有自旋角动量?

$^{12}\text{C}_6$ 、 $^{19}\text{F}_9$ 、 $^{31}\text{P}_{15}$ 、 $^{16}\text{O}_8$ 、 $^1\text{H}_1$ 、 $^{14}\text{N}_7$.

1-6 何谓满带、禁带、价带、导带? 何谓费米能?

1-7 辨析点阵与阵胞、点阵与晶体结构、阵胞与晶胞的关系.

1-8 分别在简单立方晶胞和面心立方晶胞中标明 (001)、(002) 和 (003) 面, 并据此回答: 干涉指数表示的晶面上是否一定有原子分布? 为什么?

1-9 已知某点阵 $|a| = 3\text{\AA}$, $|b| = 2\text{\AA}$, $\gamma = 60^\circ$, $c \parallel a \times b$, 试用图解法求 r_{110}^* 与 r_{210}^* .

1-10 下列哪些晶面属于 $[\bar{1}11]$ 晶带?

$(\bar{1}\bar{1}1)$ 、 $(\bar{2}\bar{3}1)$ 、 (231) 、 (211) 、 (101) 、 $(\bar{1}01)$ 、 $(1\bar{3}3)$.

第二章 电磁辐射与材料的相互作用

第一节 概 述

电磁辐射与材料相互作用,产生辐射的吸收、发射、光电离、散射等,是材料现代分析方法的主要技术基础。

一、辐射的吸收与发射

1. 辐射的吸收与吸收光谱

辐射的吸收是指辐射通过物质时,其中某些频率的辐射被组成物质的粒子(原子、离子或分子等)选择性地吸收从而使辐射强度减弱的现象。

辐射吸收的实质在于辐射使物质粒子发生由低能级(一般为基态)向高能级(激发态)的能级跃迁。被选择性吸收的辐射光子能量应为跃迁后与跃迁前两个能级间的能量差,即

$$h\nu = \Delta E = E_2 - E_1 \quad (2-1)$$

式中: E_2 与 E_1 ——高能级与低能级能量。

辐射(能量)被吸收的程度(一般用吸光度等表示,见第四章)与 ν 或 λ 的关系(曲线)即辐射被吸收程度对 ν 或 λ 的分布称为吸收光谱。不同物质粒子的能态(能级结构、能量大小等)各不相同,故对辐射的吸收也不相同,从而具有表明各自特征的不同吸收光谱。

2. 辐射的发射与发射光谱

辐射的发射是指物质吸收能量后产生电磁辐射的现象。辐射发射的实质在于辐射跃迁,即当物质的粒子吸收能量被激发至高能态(E_2)后,瞬间返回基态或低能态(E_1),多余的能量以电磁辐射的形式释放出来。发射的电磁辐射频率取决于辐射前后两个能级的能量(E_2 与 E_1)之差,即

$$\nu = \frac{\Delta E}{h} = \frac{E_2 - E_1}{h} \quad (2-2)$$

辐射的发射,前提是使物质吸收能量即激发。使物质激发的方式很多,可分为两类:非电磁辐射激发(非光激发)和电磁辐射激发(光激发)。非电磁辐射激发又有热激发与电激发等多种方式。电弧、火花等放电光源和火焰等通过热运动的粒子碰撞而使物质激发称为热激发,而通过被电场加速的电子轰击使物质激发则称为电(子)激发。电磁辐射激发又称为光致发光,作为激发源的辐射光子称一次光子,而物质微粒受激后辐射跃迁发射的光子(二次光子)称为荧光或磷光。吸收一次光子与发射二次光子之间延误时间很短($10^{-8} \sim 10^{-4}$ s)则称为荧光;延误时间较长($10^{-4} \sim 10$ s)则称为磷光。

物质粒子发射辐射的强度(能量)对 ν 或 λ 的分布称为发射光谱;光致发光者,则称为荧光或磷光光谱。不同物质粒子也具有各自的特征发射光谱。

3. 光谱的分类

按辐射与物质相互作用性质,光谱分为吸收光谱、发射光谱与散射光谱(拉曼散射谱,

见后文)。

吸收光谱与发射光谱按发生作用的物质微粒不同可分为原子光谱和分子光谱等。由于吸收光谱与发射光谱的波长与物质微粒辐射跃迁的能级能量差相应，而物质微粒能级跃迁的类型不同，能级差的范围也不同，因而吸收或发射光谱波长范围(谱域)不同。据此，吸收或发射光谱又可分为红外、紫外、可见光谱，X射线谱等。吸收光谱与发射光谱常用分类列于表2-1。

表 2-1 吸收与发射光谱分类

光谱(分类)名称	作用物质	能级跃迁类型	吸收或发射辐射种类	备注
吸收光谱	莫斯堡尔谱	原子核	原子核能级	γ 射线
	X射线吸收谱	原子(内层电子)	电子能级跃迁(低能级到高能级)	X射线
	原子吸收光谱	原子(外层电子)	价电子能级跃迁(低能级到高能级)	紫外线、可见光
	紫外、可见吸收光谱	分子(外层电子)	分子电子能级跃迁(低能级到高能级)	紫外线、可见光
	红外吸收光谱	分子	分子振动能级跃迁(低能级到高能级)	红外线
	顺磁共振波谱	原子(未成对电子)	电子自旋能级(磁能级)跃迁	微波
	核磁共振波谱	原子核	原子核磁能级跃迁	射频
发射光谱	X射线荧光光谱	原子中电子	电子能级跃迁(光子激出内层电子, 外层电子向空位跃迁)	二次X射线(荧光)
	原子发射光谱	原子(外层电子)	价电子能级跃迁(高能级到低能级)	紫外线、可见光
	原子荧光光谱	原子(外层电子)	价电子能级跃迁(高能级到低能级)	紫外线、可见光(原子荧光)
	分子荧光光谱	分子	分子能级	紫外线、可见光(分子荧光)
	分子磷光光谱	分子	分子能级	紫外线、可见光(分子磷光)

光谱按强度对波长的分布(曲线)特点(或按胶片记录的光谱表观形态)可分为线光谱、带光谱和连续光谱3类。连续光谱表现为强度对波长连续分布,即各种波长的光都有,连续不断(在感光胶片上则形成连续的背景),连续光谱是非特征光谱即不含有物质的特征信息,构成线状或带状光谱的背景,在材料光谱分析工作中造成遮盖特征谱线、干扰分析的不利影响。除在单晶体衍射分析等应用连续谱的场合外,在分析工作中一般应注意尽可能减弱其强度或对其进行扣除。线光谱表现为在某些特定波长的位置有强度很高的狭仄谱线(在

胶片上则为一些分立的谱线), 如图 2-1 (a) 与 (b) 所示. 带光谱则表现为多条波长相近的谱线形成的谱带 (不同谱线的波长如此接近, 以至这些谱线形成难于分辨的一条“宽线”, 即谱带), 如图 2-1 (c) 与 (d) 所示. 线状光谱与带状光谱都是含有物质特征信息的光谱, 是材料光谱分析工作的技术依据.

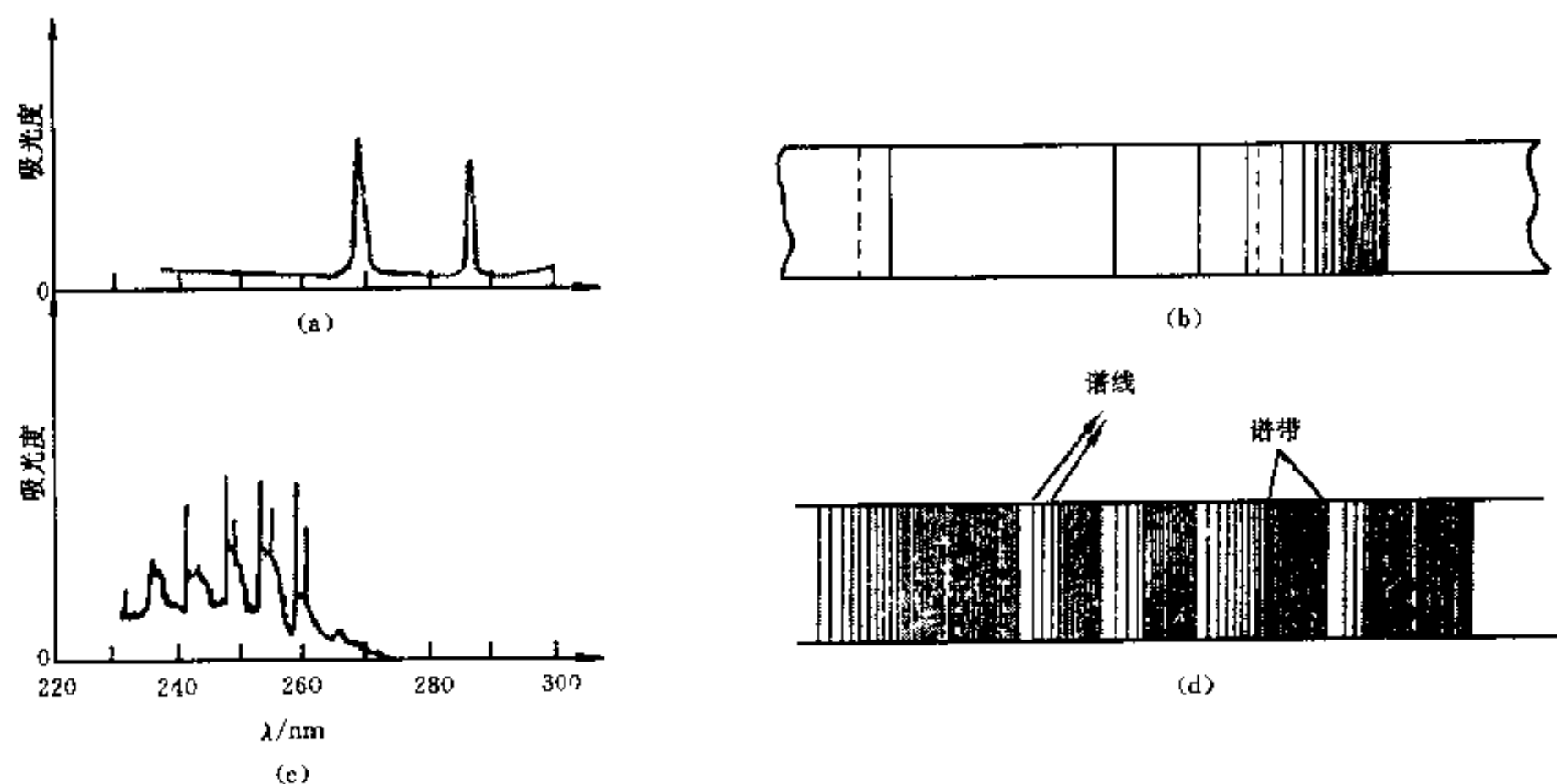


图 2-1 线光谱与带光谱示例

- (a) 线光谱 (钠蒸气吸收光谱) (b) 线光谱 (氢原子发射光谱)
(c) 带光谱 (苯蒸气吸收光谱) (d) 带光谱 (氰分子发射光谱)

二、辐射的散射

辐射的散射指电磁辐射(与物质发生相互作用)部分偏离原入射方向而分散传播的现象.

物质中与入射的辐射即入射线相互作用而致其散射的基本单元可称散射基元. 散射基元是实物粒子, 可能是分子、原子中的电子等, 取决于物质结构及入射线波长大小等因素.

1. 分子散射

分子散射是入射线与线度即尺寸大小远小于其波长的分子或分子聚集体相互作用而产生的散射. 分子散射包括瑞利散射与拉曼散射两种.

瑞利散射是指入射线光子与分子发生弹性碰撞作用, 仅光子运动方向改变而没有能量变化的散射. 瑞利散射线与入射线同波长.

拉曼散射是指入射线(单色光)光子与分子发生非弹性碰撞作用, 在光子运动方向改变的同时有能量增加或损失的散射. 拉曼散射线与入射线波长稍有不同, 波长短于入射线者称为反斯托克斯线, 反之则称为斯托克斯线. 在光谱上斯托克斯线和反斯托克斯线出现在入射光谱线附近, 称为拉曼散射谱. 拉曼散射产生的实质在于入射光子与分子作用时分子的振动能级或转动能级跃迁, 因而拉曼散射谱谱线的多少、强度与波长等均与分子的能级结构、性质等密切相关. 拉曼散射谱也是含有物质特征信息的光谱.

2. 晶体中的电子散射

X 射线等谱域的辐射照射晶体, 电子是散射基元. 晶体中的电子散射包括相干散射与非

相干散射两种。

相干散射是指入射线光子与原子内受核束缚较紧的电子（如内层电子）发生弹性碰撞作用，仅其运动方向改变而没有能量改变的散射。相干散射又称为弹性散射。

相干散射的产生及特点可用经典电动力学的观点加以说明。当入射线光子能量不足以使原子电离也不足以使原子发生能级跃迁时，原子中的电子可能在入射线电场力（交变电场）的作用下围绕其平衡位置产生与入射线频率相一致的受迫振动并从而产生交变电磁场。如此，每个受迫振动的电子便成为新的电磁波源，向四周辐射与入射线同频率的电磁波。即入射线被电子散射实质上是在入射线作用下电子作为新的电磁波源产生的次级电磁辐射。在入射线作用下，因晶体中各个电子受迫振动产生的散射均与入射线具有确定的位相关系，故而各电子散射波间有可能产生相互干涉，所以称为相干散射。

因为汤姆逊（J.J. Thomson）首先用经典电动力学方法研究相干散射现象，故又称其为经典散射或汤姆逊散射。按汤姆逊的工作，一个电子对一束强度为 I_0 的偏振化的入射线〔偏振光，即其光矢量（电场矢量） E_0 只沿一个固定方向振动〕散射波的强度 I_e 为

$$I_e = I_0 \frac{e^4}{m^2 c^4 R^2} \sin^2 \phi \quad (2-3)$$

式中： e 与 m ——电子电荷与质量；

c ——光速；

R ——散射线任意点（观测点）与电子的距离；

ϕ ——散射线方向与 E_0 的夹角。

非相干散射是指入射线光子与原子内受束缚较弱的电子（如外层电子）或晶体中自由电子发生非弹性碰撞作用，在光子运动方向改变的同时有能量损失的散射，又称为非弹性散射。电子对入射光子的非相干散射现象是由康普顿（A.H. Compton）和我国物理学家吴有训首先发现的，故又称为康普顿-吴有训效应或康普顿散射。因其只能用量子理论解释，也称之为量子散射。

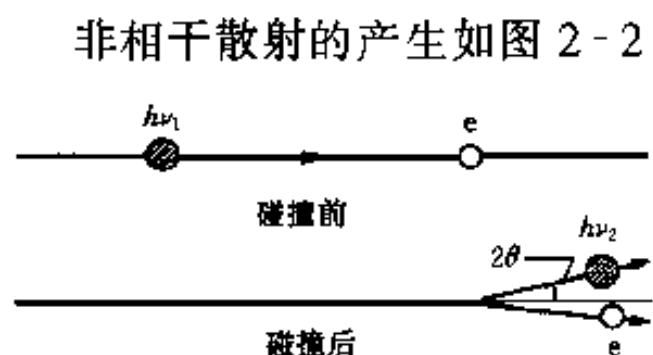


图 2-2 非相干散射的产生

非相干散射的产生如图 2-2 所示。能量为 $h\nu_1$ 的入射光子与电子相遇，在将部分能量给予电子并将电子撞向一边（此电子称反冲电子）的同时，本身偏离原方向且能量减少为 $h\nu_2$ ，此即为非相干散射。非相干散射的波长（ λ' ）较原入射波长（ λ ）增加，与入射线无固定位相关系，因而各电子散射波间不能产生干涉作用，故名非相干散射。散射波长增加值 $\Delta\lambda$ 随散射方向改变，其关系为

$$\Delta\lambda = \lambda' - \lambda = 0.00243(1 - \cos 2\theta)(\text{nm}) \quad (2-4)$$

式中： 2θ ——散射方向与入射方向的夹角。

相干散射是材料 X 射线衍射分析等方法的技术基础；非相干散射在一般情况下则给衍射分析带来不利影响。

三、光电离

光电离是指入射光子能量（ $h\nu$ ）足够大时使原子或分子产生电离的现象，其过程可表示为

律或选择定则；否则跃迁不能发生，称跃迁是禁阻的。光谱选律为：

- (1) 主量子数变化 $\Delta n = 0$ 或任意正整数；
- (2) 总角量子数变化 $\Delta L = \pm 1$ ；
- (3) 内量子数变化 $\Delta J = 0, \pm 1$ （但 $J = 0$ 时， $\Delta J = 0$ 的跃迁是禁阻的）；
- (4) 总自旋量子数的变化 $\Delta S = 0$ 。

2. 共振线与灵敏线

共振线是指电子在基态与任一激发态之间直接跃迁所产生的谱线，而电子在基态与最低激发态之间跃迁所产生的谱线则称为主共振线或第一共振线。对于原子吸收光谱，电子吸收辐射光子后从基态跃迁至任一激发态所产生的吸收谱线即为共振吸收线；而由基态跃迁至最低激发态产生的共振吸收线称为主共振吸收线。反之，对于原子发射光谱，电子由任一激发态跃迁至基态及最低激发态跃迁至基态产生的谱线则分别称为共振发射线和主共振发射线。习惯上常称的共振线仅指主共振线。

原子光谱中最容易产生的谱线称为灵敏线。由于原子基态至最低激发态之间的跃迁最容易发生，因此一般主共振线即为灵敏线。但对于 Fe、Co、Ni 等部分谱线复杂元素，由于谱线间的相互干扰作用使主共振线灵敏性降低。

3. 原子线与离子线

离子也可产生吸收与发射光谱。一般称原子产生的光谱线为原子线，称离子产生的光谱线为离子线。光谱分析中常在元素符号后加罗马字母 I、II、III 等分别标记中性原子、一次离子、二次离子等光谱线。

4. 多重线系及光谱精细结构、塞曼效应

如第一章中所述，一个光谱项 $n^M L_J$ 可产生 M 个能量稍有不同的分裂能级（光谱支项）。原子光谱中，如果同一光谱项的各光谱支项参加辐射跃迁，则将获得一组波长相近的光谱线，称之为多重线系。例如 Na 的 3^2P_J 光谱项有两个光谱支项 $3^2P_{1/2}$ 与 $3^2P_{3/2}$ ；由 $3^2S_{1/2} - 3^2P_J$ 的辐射跃迁获得的多重线系由 $3^2S_{1/2} - 3^2P_{1/2}$ （波长 5 895.9 Å）和 $3^2S_{1/2} - 3^2P_{3/2}$ （波长 5 889.9 Å）两条谱线组成。

光谱分析中将这种光谱项多重分裂造成的波长差异细小的多重线系称为原子光谱的精细结构。原子光谱分析主要是利用精细结构谱线，且多采用共振线。当有外磁场存在时，光谱支项将进一步分裂为能量差异更小的若干能级（见第一章），可称之为塞曼能级。同一光谱支项各塞曼能级参加辐射跃迁，则光谱线将进一步分裂为波长差更小（约为 $10^{-3} \sim 10^{-2}$ nm）的若干谱线，此现象称为塞曼效应。原子各光谱支项塞曼能级之间的跃迁除遵从前述之光谱选律外，还必须满足总磁量子数的变化 $\Delta M_J = 0$ 或 ± 1 的条件（但 $M_J = 0$ 时， $\Delta M_J = 0$ 的跃迁一般也是禁阻的）。

5. 原子荧光光谱的产生与分类

受具有特定波长（ λ_a ）的电磁辐射（单色光）激发，气态原子外层电子从基态或低能态跃迁至高能态，在很短时间内（约为 10^{-8} s）又跃回基态并发射辐射，即为原子荧光。原子荧光是光致发光现象。

原子荧光按荧光波长（ λ_f ）与激发光波长的关系分为共振荧光（ $\lambda_f = \lambda_a$ ）和非共振荧光（ $\lambda_f \neq \lambda_a$ ）；非共振荧光又分为斯托克斯荧光（ $\lambda_f > \lambda_a$ ）和反斯托克斯荧光（ $\lambda_f < \lambda_a$ ）。原子荧光分类及各类荧光产生机理如图 2-4 所示。

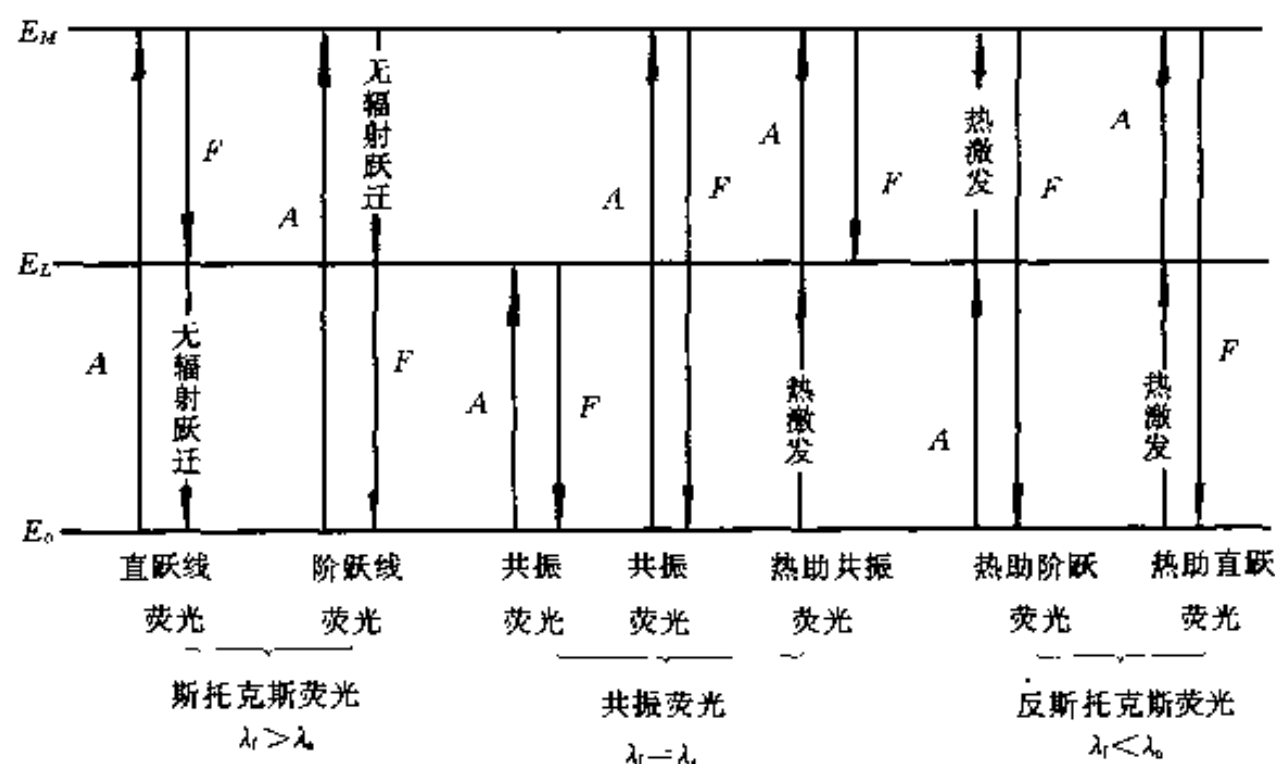


图 2-4 原子荧光类型及其产生机理示意图

$A \uparrow$ —光激发 $F \downarrow$ —辐射跃迁产生荧光

共振荧光即外层电子由基态被辐射激发至高能级后，直接辐射跃迁返回基态发出的荧光。斯托克斯荧光是受激至高能级的电子返回基态时部分能量用于非辐射跃迁的荧光（故 $\lambda_f > \lambda_a$ ）。斯托克斯荧光又分为直跃线荧光（受激至高能级的电子先辐射跃迁至高于基态的低能级并发出荧光，然后非辐射跃迁返回基态）和阶跃线荧光（受激至高能级的电子先无辐射跃迁至高于基态的低能级，然后辐射跃迁至基态发出荧光）。反斯托克斯荧光是电子在被光激发至高能级的过程中伴有热激发（称热助激发），然后由高能级辐射跃迁返回基态或低能级发出的荧光。反斯托克斯荧光又分为热助直跃荧光（先热激发再光激发）和热助阶跃荧光（先光激发再热激发）。

二、分子光谱

分子光谱是由分子能级跃迁而产生的光谱。材料分析中应用的分子光谱有分子吸收光谱和分子荧光、磷光光谱。

分子吸收的辐射，其谱域与分子跃迁能级的能量差相对应，故分子吸收光谱可分为紫外、可见（吸收）光谱，红外（吸收）光谱与远红外（吸收）光谱 3 类。辐射谱域与分子不同类型能级跃迁能量差范围可参见表 1-1。

1. 紫外、可见（吸收）光谱

紫外、可见光谱是物质在紫外、可见辐射作用下分子外层电子在电子能级间跃迁而产生的，故又称为电子光谱。由于分子振动能级跃迁与转动能级跃迁所需能量远小于分子电子能级跃迁所需能量，故在电子能级跃迁的同时伴有振动能级与转动能级的跃迁，即电子能级跃迁产生的紫外、可见光谱中包含有振动能级与转动能级跃迁产生的谱线，也即分子的紫外、可见光谱是由谱线非常接近甚至重叠的吸收带组成的带状光谱。

2. 红外（吸收）光谱

红外吸收光谱是物质在红外辐射作用下分子振动能级跃迁（由振动基态向振动激发态）而产生的，由于同时伴有分子转动能级跃迁，因而红外吸收光谱又称振-转光谱，也是由吸收带组成的带状光谱。

红外辐射与物质相互作用产生红外吸收光谱, 必须有分子偶极矩的变化. 只有发生偶极矩变化的分子振动, 才能引起可观测到的红外吸收光谱带, 称这种分子振动为红外活性的, 反之则称为非红外活性的.

分子的极性与偶极矩: 分子由带正电的原子核和带负电的电子组成. 对于中性分子, 正、负电荷数相等, 即整个分子是电中性的; 但正、负电荷中心(重心)可以重合, 也可以不重合, 正、负电荷中心不重合的分子称为极性分子. 在极性分子中, 正、负电荷中心分别形成正、负两极, 又称偶极; 偶极间距离称偶极长度(r). 以偶极矩(μ)作为衡量分子有无极性和极性大小的物理量, μ 方向由正电中心指向负电中心, 其大小(μ)是 r 与正(或负)极上电荷量(q)的乘积, 即

$$\mu = qr \quad (2-6)$$

分子吸收红外辐射产生振动能级跃迁, 这种能量的转移实质是通过偶极矩的变化来实现的. 分子(或基团)内原子在不断地振动, 引起偶极矩不断变化的振动是指在振动过程中, 偶极矩(正、负电荷中心距离)的瞬时值在不断变化, 引起分子(或基团)电荷分布不均匀的振动. 非极性分子的振动、极性分子的对称伸缩振动偶极矩变化为零, 不产生红外吸收.

3. 分子荧光、磷光光谱

分子荧光、磷光的产生是分子光致发光的结果. 分子荧光、磷光的产生与分子能级的单重态、三重态结构有关.

分子单重态、三重态能级结构及分子荧光、磷光产生机理如图2-5所示. 无激发时, 分子一般都处在电子自旋成对的基态(称单重基态) S_0 上. 一个电子激发到较高能级, 若激发态与基态中电子自旋方向相反, 则称为单重激发态, 以 S_1, S_2, \dots 表示; 反之, 激发态与基态电子自旋方向相同, 则称为三重激发态, 以 T_1, T_2, \dots 表示. 受激单重态的平均寿命约为 10^{-8} s, 而受激三重态平均寿命可达1 s以上.

分子在电磁辐射(紫外、可见谱域)的照射下, 则其电子由单重基态 S_0 激发到第一单

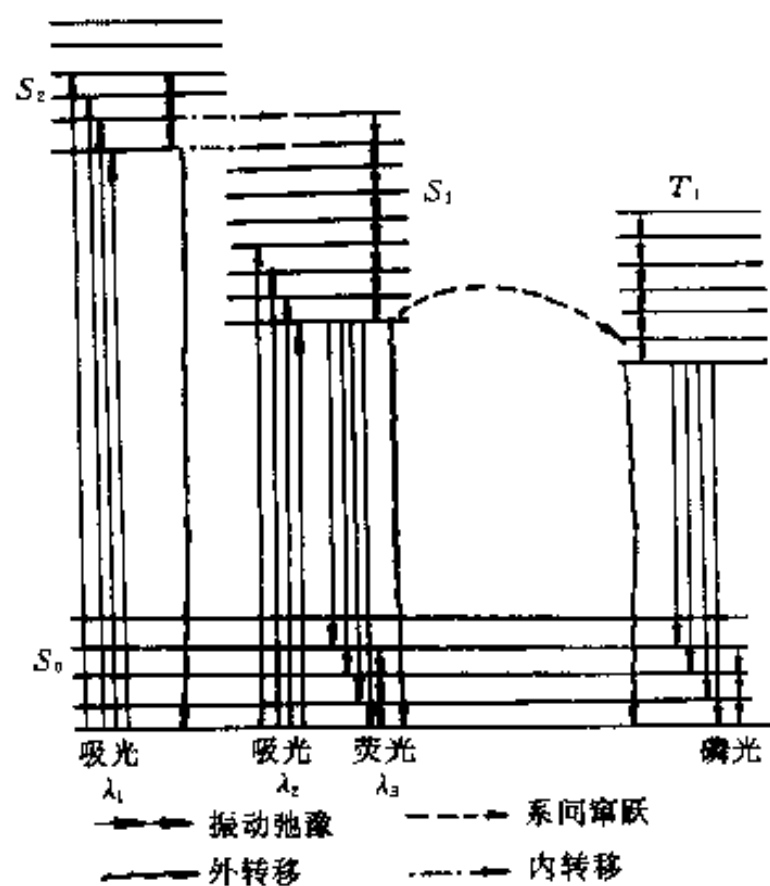


图2-5 分子单重态、三重态能级结构及分子荧光、磷光产生示意图

重激发态 S_1 或更高单重激发态, 如 S_2 等; 处于激发态的电子将以辐射跃迁或无辐射跃迁方式返回基态. 无辐射跃迁又包括振动弛豫(VR)、内部转移(IR)、系间窜跃(IX)及外部转移(EC)等方式.

电子由 S_0 激发至 S_1 的任意振动能级后, 它首先通过无辐射跃迁至 S_1 的最低振动能级(此种同一电子能级中无辐射跃迁至最低振动能级的过程即为VR); 然后以辐射跃迁返回基态 S_0 任意振动能级, 产生荧光; 最终也以VR方式回到 S_0 最低振动能级. 若电子由 S_0 激发至更高单重激发态, 如 S_2 , 则首先通过内转移(IR)和VR无辐射跃迁至 S_1 之最低振动能级, 然后辐射跃迁返回 S_0 各振动能级, 产生荧光, 仍以VR方式至 S_0 最低能级. IR是指两个电子能级比较靠近(如图

2-5中之 S_1 与 S_2) 以至其振动能级有重叠时, 依据此重叠振动能级, 电子由高能级 (S_2) 向低能级 (S_1) 的转移。

电子从 S_0 直接跃迁至第一三重激发态 T_1 , 将导致分子中电子自旋改变, 这种跃迁是禁阻的, 但是电子从 S_0 直接跃迁至第一单重激发态后, 可以通过系间窜跃方式 (IX) 无辐射跃迁至 T_1 ; 然后通过 VR 至 T_1 最低振动能级, 再辐射跃迁至基态任意振动能级, 产生磷光, 最后通过 VR 至基态最低振动能级。IX 是指不同多重态间的无辐射跃迁, 通常是电子由 S_1 的较低振动能级转移至 T_1 的较高振动能级。

由于电子自激发态返回基态时, 部分能量用于无辐射跃迁, 故分子荧光波长长于激发光波长; 又由于 T_1 比 S_1 能级低, 因而磷光波长比荧光波长长。

此外, 被激发分子可能与溶液 (样品) 中其它分子作用而发生能量转移, 称为外转移 (EC), EC 可使荧光或磷光强度减弱甚至消失, 这一现象称为“熄灭”或“猝灭”。

三、光电子能谱

1. 光电子发射过程及其能量关系

光电子发射过程由光电子的产生 (入射光子与物质相互作用, 光致电离产生光电子)、输运 (光电子自产生之处输运至物质表面) 和逸出 (克服表面势垒而发射至物质外, 物质外环境为真空) 3 步组成。发射过程的能量关系称光电子发射方程, 一般可由下式表达 (对于固体样品, 可参见图 2-6), 即

$$h\nu = E_b + \Phi_s + E_k + A \quad (2-7)$$

式中: $h\nu$ ——入射光子能量;

E_b ——电子结合能或电离能, 即使物质产生光电离所需能量 (E_b 之确切含义见下文);

A ——光电子输运过程中因非弹性碰撞而损失的能量;

Φ_s ——逸出功 (功函数), 固体样品中光电子逸出表面所需能量, $\Phi_s = E_v - E_F$ (E_v 为真空能级, 见图 2-6);

E_k ——光电子动能。

对于自由原子发射光电子, 式 (2-7) 中 $A=0$, $\Phi_s=0$, 则光电子发射方程为

$$h\nu = E_b + E_k \quad (2-8)$$

对于自由分子发射光电子, 光子能量除用于分子电离 (激发光电子并使分子成为分子离子) 外, 还使分子离子振动能级、转动能级跃迁至激发态, 故光电子发射方程 ($A=0$, $\Phi_s=0$) 为

$$h\nu = E_b + E_k + E_v + E_r \quad (2-9)$$

式中: E_v ——分子振动能;

E_r ——分子转动能。

式 (2-8) 与式 (2-9) 中的 E_b 分别为原子和分子电离能。

对于辐射光子能量使固体样品原子内层电子激

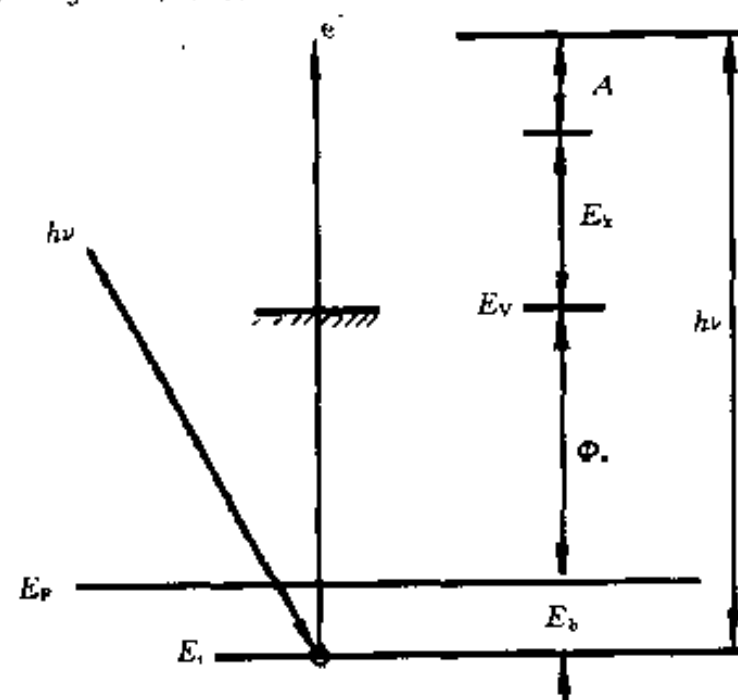


图 2-6 固体的光电子发射能量关系

发为光电子, 式 (2-7) 中之电子结合能 E_b 是指电子由原来所处能级 (E_i) 跃迁至费米能级 (E_F) 所需的能量 (参见图 2-6), 即

$$E_b = E_F - E_i \quad (2-10)$$

实际分析测试固体光电子能谱时, 样品与谱仪相连 (置于谱仪样品架上), 两者具有良好电接触, 则费米能级相等. 固体 (导体) 样品与谱仪材料有关能量关系如图 2-7 (a) 所示.

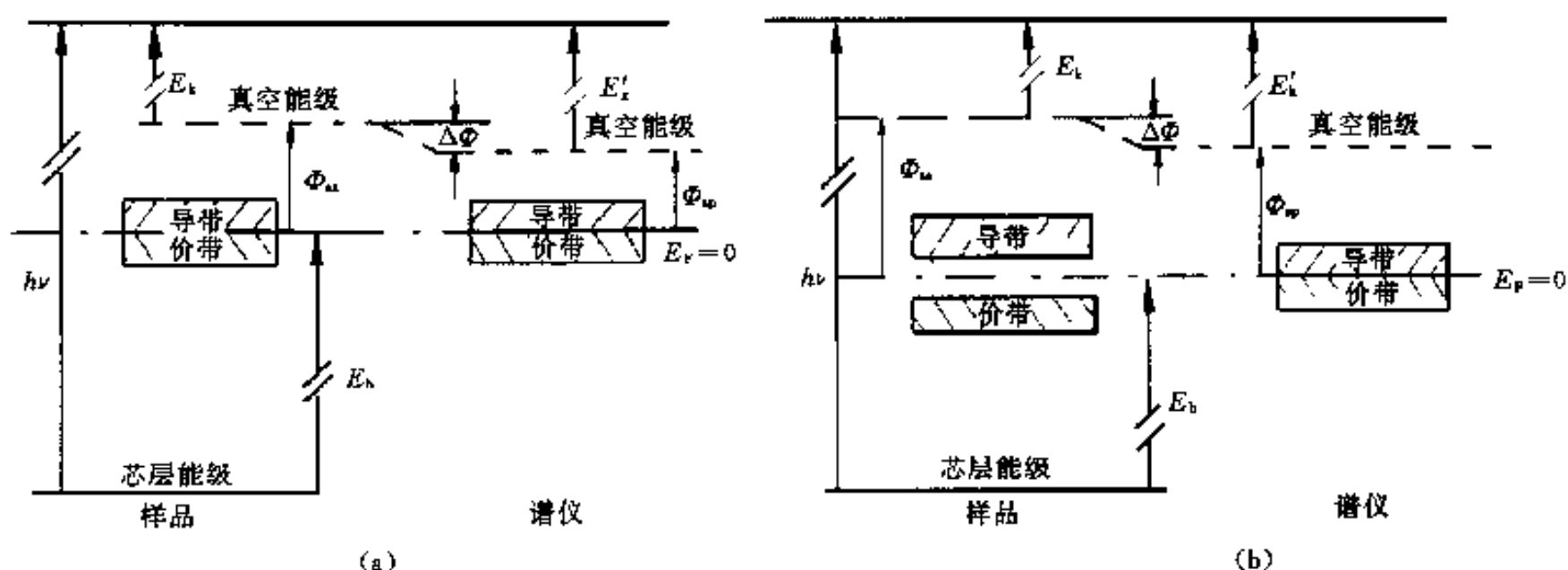


图 2-7 固体样品与谱仪的能量关系

(a) 导体 (样品) (b) 非导体 (样品)

由图可知, 由于谱仪 (样品架材料) 功函数 Φ_{sp} 与样品功函数 Φ_{sa} 不同, 将使由谱仪测量的光电子动能 E'_k 与样品发射的光电子动能 E_k 不同, 有

$$E_k + \Phi_{sa} = E'_k + \Phi_{sp} \quad (2-11)$$

将式 (2-11) 代入式 (2-7), 并设 $A=0$, 有

$$h\nu = E_b + E'_k + \Phi_{sp} \quad (2-12)$$

或

$$E_b = h\nu - E'_k - \Phi_{sp} \quad (2-13)$$

由式 (2-13) 可知, 若已知谱仪功函数 Φ_{sp} (当样品与谱仪接触良好时, Φ_{sp} 为一定值, 约为 4 eV) 和入射光电子能量 $h\nu$, 并由谱仪测得光电子动能 E'_k , 即可求得样品中该电子结合能 E_b .

图 2-7 (b) 表示非导体样品与谱仪材料的有关能量关系.

2. 光电子能谱图

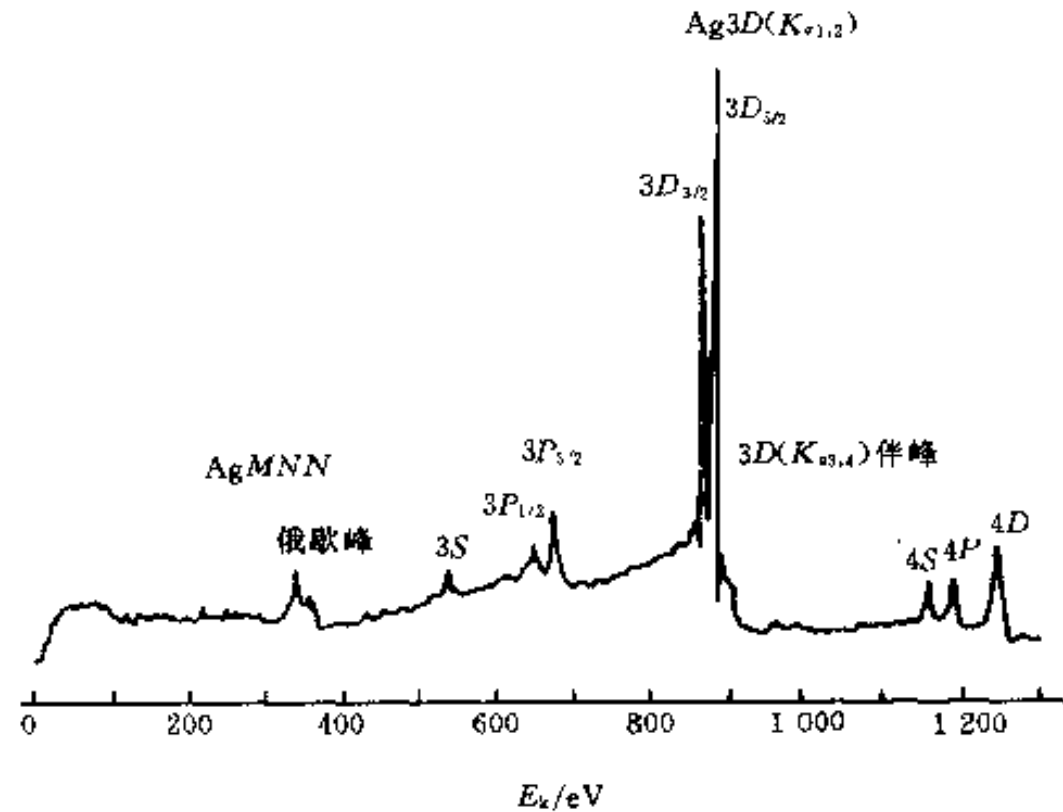
光电子能谱 (图) 即光电子产额 (光电子强度) 对光电子动能或电子结合能的分布 (图), 光电子产额通常由检测器计数或计数率 (单位时间的平均计数) 表示. 图 2-8 所示为 Ag 的光电子能谱.

光电子能谱谱线 (谱峰) 以被激出电子原来所在能级命名, 如图 2-8 中之 3S、 $3P_{1/2}$ 、 $3P_{3/2}$ 等为 Ag 之 M 层电子激出形成的光电子谱线 (峰).

光电子能谱图中表征样品电子结合能的一系列光电子谱峰称为主峰或特征峰. 能谱图中还存在非光电子峰, 称之为伴峰 (见图 2-8). 伴峰有俄歇电子峰、多重态分裂峰等, 在谱图分析时, 应加以辨认 (有关内容见第十三章).

3. 光电子能谱按激发能源分类

按激发光源的不同, 光电子能谱可分为 X 射线光电子能谱和紫外光电子能谱. 此外, 用电子束照射样品也可获得光电子能谱 (可称次级光电子能谱, 见第三章).

图 2-8 Ag 的光电子能谱图 (Mg K_{α} 激发)

(1) X 射线光电子能谱 以单色 X 射线为光源, 激发样品中原子内层 (芯层) 电子, 产生光电子发射, 称为 X 射线光电子。X 射线光源能量范围为 100 eV~10 keV。

固体样品 X 射线光电子发射方程可由式 (2-12) 或式 (2-13) 表示。

对于气体分子的 X 射线光电子发射方程, 因 E_b 为内层电子结合能 (即电离能), 远大于 E_r 和 E_v , 故 E_r 与 E_v 可忽略 (参见式 2-9), 则

$$h\nu = E_b + E_k \quad (2-14)$$

当原子相互靠近形成分子或晶体时, 外层原子轨道交叠形成能带, 而内层原子轨道很少交叠, 甚至不发生交叠, 故来自内层的 X 射线光电子能谱具有表征元素电子结合能的特征, 宜于进行样品成分 (元素组成) 分析。

(2) 紫外光电子能谱 以紫外光为光源激发样品获得的光电子能谱, 称为紫外光电子能谱。目前应用的真空紫外光源 $h\nu = 10 \sim 100$ eV, 这个能量能激发原子、分子的外层价电子和固体的价带电子, 故紫外光电子能谱宜于研究分子轨道与结合键和有机化合物结构以及固体能带结构等。

气体分子紫外光电子发射方程由式 (2-9) 表达。采用高分辨紫外光电子能谱仪可以获得表征分子振动的谱带 (振动的精细结构)。

带有固体物质 (样品) 结构与成分信息的光电子多数来自于物质表层和浅层 (自样品深层激发的电子因输运过程中的能量损失难于逸出表面); 逸出深度约为几个原子层, 即表面至内部几~十几 Å 的范围。由此可知光电子能谱适于物质表面分析。在固体中激发电子的逸出深度 (λ_e) 与其能量 (E) 有关, 如图 2-9 所示。由图 2-9 可知, 在 $E = 70$ eV 左右时, λ_e 有最小值, 故紫外光电子能谱特别适用于固体表面状态分析。

四、俄歇电子能谱

1. 俄歇电子的产生——俄歇效应

X 射线激发固体中原子内层电子使原子电离, 原子在发射光电子的同时内层出现空位, 此时原子 (实际是离子) 处于激发态, 将发生较外层电子向空位跃迁以降低原子能量的过

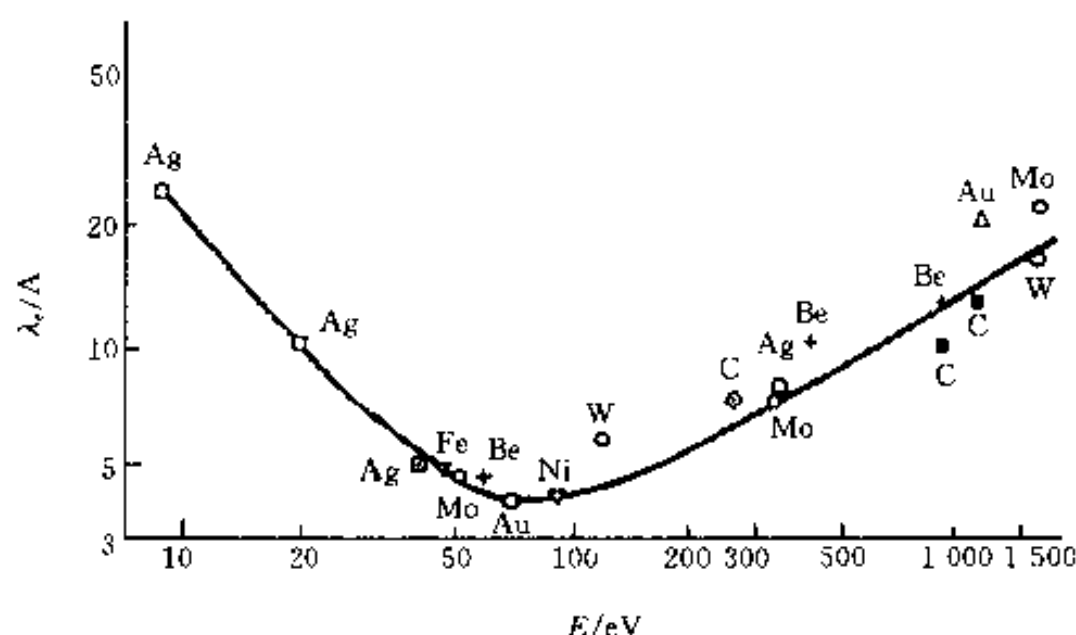


图 2-9 固体中电子逸出深度 λ_e 与能量 E 的关系 (示意图)

程, 此过程可称为退激发或去激发过程. 退激发过程有两种互相竞争的方式, 即发射特征 X 射线或发射俄歇电子.

原子内层 (例如 K 层) 出现空位, 较外层 (例如 L 层) 电子向内层辐射跃迁, 发射的辐射即 X 射线, 其光子频率取决于电子跃迁前 (电子在 L 层) 与跃迁后 (电子在 K 层) 的能级差 ($h\nu = \Delta E = E_L - E_K$), 也可说取决于初态 (跃迁前, K 层空位) 与终态 (跃迁后, L 层空位) 电子结合能之差 ($h\nu = \Delta E_b = E_{bK} - E_{bL}$), 故称为特征 X 射线 (表征元素的特征信息). 由于是光激发 (光致电离), 故发射的 X 射线为荧光 (二次) X 射线. 如原子的退激发不以发射 X 射线的方式进行则将以发射俄歇电子的方式进行, 此过程称俄歇过程或俄歇效应, 如图 2-10 所示. 图 2-10 仍以 K 层出现空位为例, L 层 (如 L_2 层) 电子向 K 层跃迁, 多余能量不以产生辐射的形式释故, 而使 L 层 (图例为 L_3 , 也可以是 L_2) 上另一电子脱离原子发射出去, 此电子即称为俄歇电子. 显然, 俄歇效应是一个无辐射跃迁过程.

2. 俄歇电子的标识与俄歇电子的能量

图 2-10 所示之俄歇电子标识为 KL_2L_3 俄歇电子; KL_2L_3 顺序表示俄歇过程初态空位所在能级、向空位作无辐射跃迁电子原在能级及所发射电子原在能级的能级符号. 俄歇电子标识用能级符号如表 2-2 所列 (与 X 射线能级符号相同).

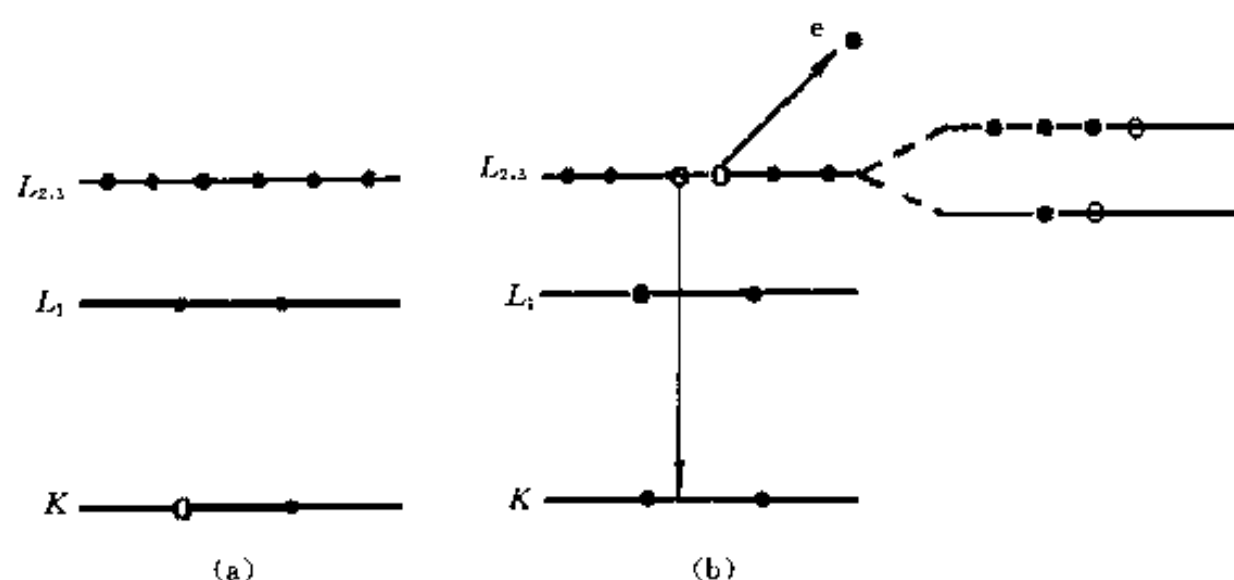


图 2-10 俄歇效应——俄歇电子的产生 (示意图)

(a) 初态 (b) 终态

表 2-2 俄歇电子能级符号

符号	K	L ₁	L ₂	L ₃	M ₁	M ₂	M ₃	M ₄	M ₅	N ₁	N ₂	N ₃	N ₄
能级	1S	2S	2P _{1/2}	2P _{3/2}	3S	3P _{1/2}	3P _{3/2}	2D _{3/2}	3D _{5/2}	4S	4P _{1/2}	4P _{3/2}	4D _{3/2}
符号	N ₅	N ₆	N ₇	O ₁	O ₂	O ₃	O ₄	O ₅	O ₆	O ₇	O ₈	O ₉	
能级	4D _{5/2}	4F _{5/2}	4F _{7/2}	5S	5P _{1/2}	5P _{3/2}	5D _{3/2}	5D _{5/2}	5F _{5/2}	5F _{7/2}	5G _{7/2}	5G _{9/2}	

注：原子量子数表示能级，S、P、D等均应大写（见第一章），应注意现有许多文献中常用小写s、p、d等或大、小写混用，未加区别。

显然，对于孤立原子 KL_2L_3 俄歇电子能量（动能） $E_{KL_2L_3}$ 取决于俄歇电子过程初态与终态能量（电子结合能）之差，即

$$E_{KL_2L_3} = E_{bK} - (E'_{bL_2} + E'_{bL_3}) \quad (2-15)$$

式中： E_{bK} 与 E'_{bL_2} ——原子K层与一次离子（因原子已一次电离） L_2 层电子结合能；

E'_{bL_3} ——一次离子 L_3 层电子结合能。

原子电离后带正电，核对核外各电子的吸引作用（相对于中性原子）增强，故 $E'_{bL_2} > E_{bL_2}$ ， $E'_{bL_3} > E_{bL_3}$ 。由于电子结合能（ E_b ）与原子种类（原子序数 Z ）相关， Z 增加，则 E_b 增加，故可将因原子电离使 E_b 增加的作用视为原子序数增加使 E_b 增加的作用，即设 $E'_b(Z) = E_b(Z + \Delta)$ ，则式（2-15）可写为

$$E_{KL_2L_3}(Z) = E_{bK}(Z) - [E_{bL_2}(Z + \Delta) + E_{bL_3}(Z + \Delta)] \quad (2-16)$$

式中： Δ —— Z 增加量，实验测得 $\Delta = 1/2 \sim 3/4$ 。

对于 Z 元素原子组成的固体样品，一般地，有

$$E_{wxy}(Z) = E_{bw}(Z) - [E_{bx}(Z + \Delta) + E_{by}(Z + \Delta)] - \Phi_s \quad (2-17)$$

式中： wxy ——代表标识俄歇电子的能级符号；

Φ_s 与 $E_{wxy}(Z)$ ——样品逸出功与样品产生的 wxy 俄歇电子能量。

将式（2-17）中之 Φ_s 代之以谱仪功函数 Φ_A ，则 $E_{wxy}(Z)$ 为进入谱仪分析器的 wxy 俄歇电子能量。

俄歇电子能谱以俄歇电子强度〔密度（电子数） $N(E)$ 或其微分 $dN(E)/dE$ 〕为纵坐标，以电子能量（ E ）为横坐标，即俄歇能谱是俄歇电子产额对其能量的分布。图2-11为俄歇电子能谱示例。俄歇电子能谱分析也是材料表面分析的重要方法之一。

五、核磁共振

当有外磁场 B 存在时，则核磁矩 μ_I 与 B 相互作用，相互作用能（ E ）为

$$E = -\mu_I \cdot B = -\mu_{Iz}B$$

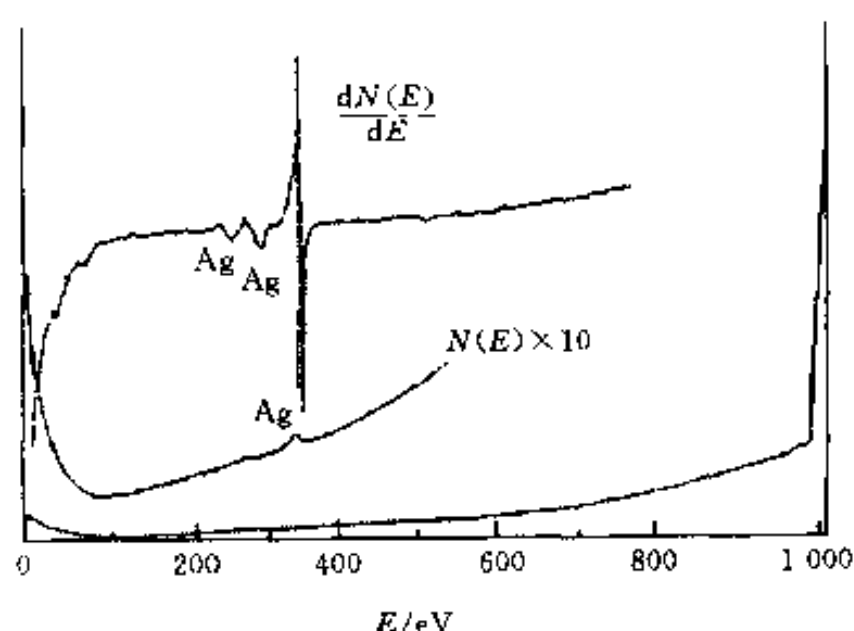


图 2-11 俄歇电子能谱示例（银原子的俄歇能谱）

按式 (1-35), $\mu_{Iz} = g_I m_I \beta_I$, 故

$$E(m_I) = -g_I m_I \beta_I B \quad (2-18)$$

式中: B ——磁感应强度 (T); g_I 与 β_I 意义见式 (1-34).

自旋磁量子数 m_I 表征自旋量子数为 I 的核在外磁场中的分量. $m_I = I, I-1, \dots, -I$, 共 $2I+1$ 个取值, 表明自旋量子数为 I 的核在外磁场中可有 $2I+1$ 个取向, 每个取向对应着一定的能量 $[E(m_I)]$, 且各不相同, 称之为核磁能级, 以 m_I 表征.

设相邻两能级能量分别为 $E(m_I)$ 和 $E(m_I-1)$, 则 $\Delta E = E(m_I-1) - E(m_I)$, 按式 (2-18), 有

$$\Delta E = g_I \beta_I B \quad (2-19)$$

式 (2-19) 即为两相邻核磁能级能量差之表达式. 某些文献中以下列两式分别表达核磁能级能量 E 及相邻两能级差 ΔE , 即

$$E = -\frac{m_I \mu}{I} \beta_I B \quad (2-20)$$

$$\Delta E = \frac{\mu}{I} \beta_I B \quad (2-21)$$

两式中: μ ——以 μ 在外磁场方向最大投影表示的核磁矩. μ 值由实验测定, ^1H 核 (质子) $\mu = 2.79\beta_I$, 其余核的 μ 值可查阅有关文献.

由式 (1-37), 可以证明式 (2-20) 与式 (2-21) 分别等效于式 (2-18) 与式 (2-19).

射频谱域的电磁辐射能量与核磁能级跃迁相适应. 以合适的射频波照射处于外磁场 B 中的核, 处于低能态的核将吸收射频能量而跃迁至高能级, 这种现象称为核磁共振, 其吸收光谱即为核磁共振谱, 共振吸收频率为

$$\nu = \frac{g_I \beta_I}{h} B = \frac{\mu \beta_I}{h I} B \quad (2-22)$$

第三节 X射线的产生及其与物质的相互作用

一、X射线的产生与X射线谱

X射线衍射分析、X射线荧光分析、X射线光电子能谱分析和X射线激发俄歇能谱分析等材料分析方法均以X射线为信号源.

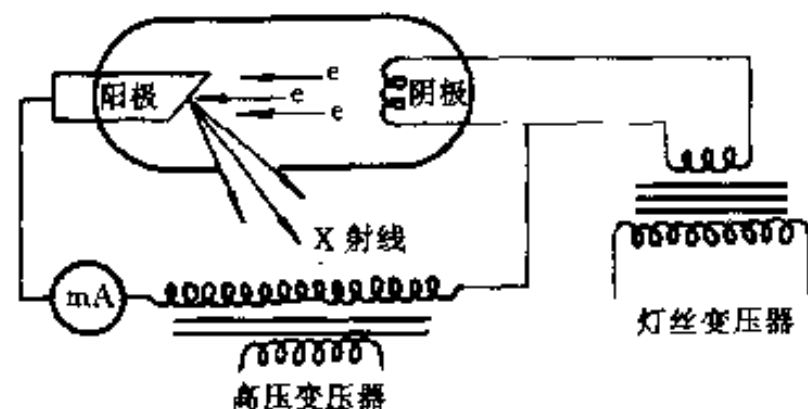


图 2-12 X射线管 (原理示意图)

1. 源 X射线的产生

X射线管是产生X射线的装置, 如图 2-12 所示. 其基本原理是以由阴极发射并在管电压 (V) 作用下向靶材 (阳极) 高速运动的电子流为激发源, 致靶材发射辐射. X射线管产生的辐射按射线谱特征分为连续X射线和特征X射线两类.

2. 连续 X 射线谱

连续 X 射线谱如图 2-13 所示, 由某一最短波长 (λ_0 , 称短波限) 开始, 强度 (I) 对波长连续分布, 即连续 X 射线是覆盖很大波长范围且连续变化的电磁辐射 (实际已含非 X 射线谱域的辐射)。

改变 V 、 i (管电流) 及更换靶材均可影响连续谱。 V 增加, 则 λ_0 减小, 且 $I(\lambda)$ 曲线上移 (见图 2-13); i 增加, 则 $I(\lambda)$ 上移, 但 λ_0 不变; 靶材原子序数 (Z) 增加, 也使 $I(\lambda)$ 上移, 且 λ_0 不变。

按经典电磁理论, 高速运动的电子与靶材相撞获得很大负加速度, 其周围产生急剧变化的电磁场, 即电磁辐射。极大数量的电子与靶材随机碰撞, 碰撞过程与条件及每次碰撞的能量等千变万化, 因而产生的是波长不同且连续的辐射 (常称为韧致辐射), 即连续 X 射线。极端的情况, 电子与靶材相撞, 其能量 (eV) 全部转变为辐射光子能量, 此时光子能量最大, 相应具有最短波长 λ_0 , 即

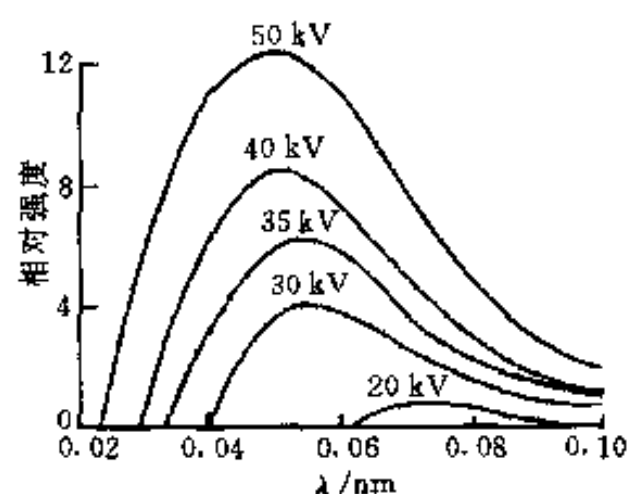


图 2-13 连续 X 射线谱及管电压 (V) 对连续谱的影响 (钨靶)

$$eV = h\nu_{\max} = \frac{hc}{\lambda_0}$$

$$\lambda_0 = \frac{hc}{eV} \quad (2-23)$$

若 V 以 kV 为单位, 并将 h 、 c 及 e 值代入上式, 有

$$\lambda_0 = \frac{1.24}{V} (\text{nm})$$

连续谱总强度 ($I_{\text{连}}$) 即 $I(\lambda)$ 曲线积分面积, 有经验公式

$$I_{\text{连}} = \int_{\lambda_0}^{\infty} I(\lambda) d\lambda = \alpha izV^2 \quad (2-24)$$

式中: α ——常数。

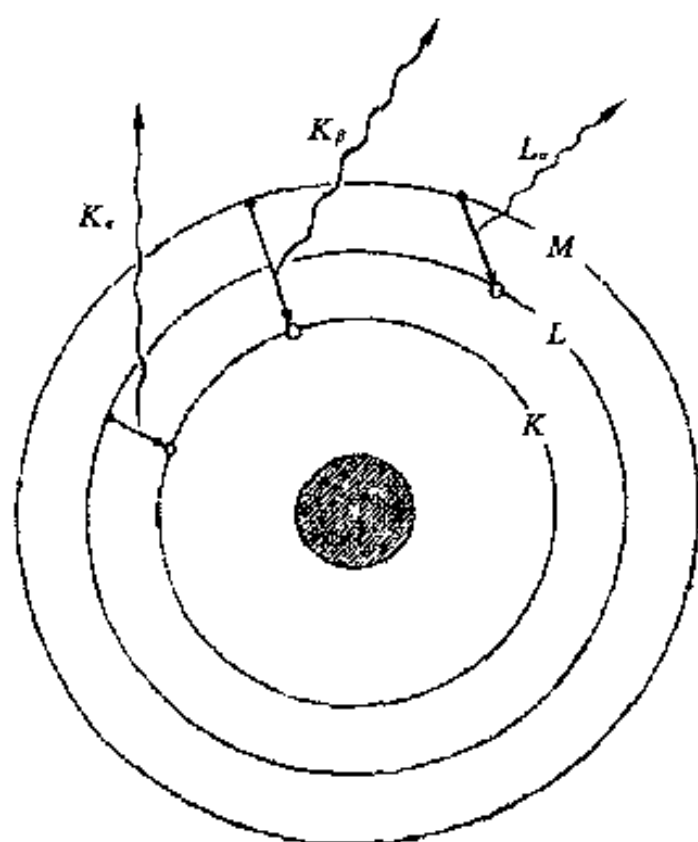


图 2-14 特征 X 射线的产生

3. 特征 X 射线谱

特征 X 射线的产生如图 2-14 所示。由本章前述内容可知, 若管电压增至某一临界值 (称激发电压) 使撞击靶材的电子具有足够能量时, 可使靶原子内层产生空位, 此时较外层电子将向内层跃迁产生辐射即特征 X 射线。特征 X 射线光子能量 (相应的频率及波长) 取决于跃迁前后能级差。以 K 层产生空位为例 (相应的激发电压记为 V_K), L 层电子向 K 层跃迁, 辐射的 X 射线光子能量

$$h\nu_{L \rightarrow K} = E_L - E_K \quad (2-25)$$

若 K 层产生空位, 其外层电子向 K 层跃迁产生的 X 射线统称为 K 系特征辐射, 其中由 L 层或 M 层或更外层电子跃迁产生的 K 系特征辐射分别顺

序称为 K_α , K_β , ... 射线; 但距 K 层越远的能级, 电子向 K 层跃迁几率越小, 相应产生的辐射光子数越少, 故通常除 K_α 、 K_β 外, 忽略其它辐射. 若 L 层产生空位, 其外 M , N , ... 层电子向其跃迁产生的谱线分别顺序称为 L_α , L_β , ... 射线, 并统称为 L 系特征辐射. M 系等依此类推.

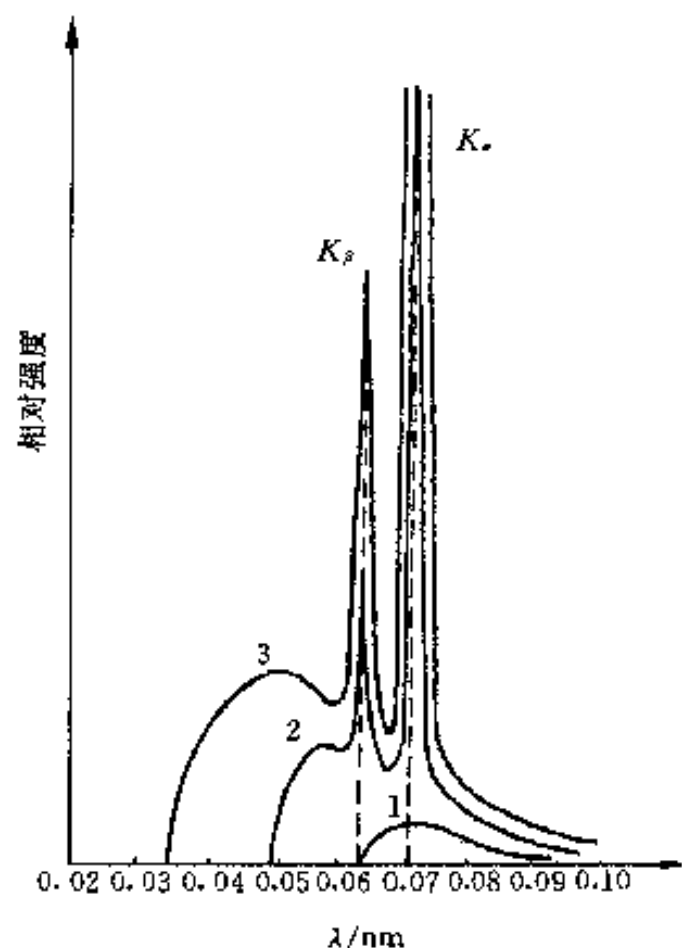


图 2-15 特征 X 射线谱及管电压对特征谱的影响

铜靶 K 系 1-20 kV 2-25 kV 3-35 kV

特征 X 射线谱如图 2-15 所示, 特征 X 射线是在某些特定波长位置出现的叠加在连续谱上的高而狭仄的谱线. 依据特征 X 射线的产生机理不难理解有关特征 X 射线谱的一些实验规律: K , L , ... 系谱线激发电压 V_K , V_L , ... 不同, 有 $V_K > V_L > \dots$; 同系各谱线按 α , β , ... 波长顺序减少, 如 $\lambda_{K_\beta} < \lambda_{K_\alpha}$ 等; 特征谱线位置 (波长) 仅与靶材 (Z) 有关而与 V 无关 ($V > V_{\text{激发}}$, 继续增加 V , 仅使谱线强度增加) 等.

特征谱线波长与物质原子序数的关系由莫塞莱 (Moseley) 定律表述, 即

$$\sqrt{\frac{1}{\lambda}} = c(z - \sigma) \quad (2-26)$$

式中: c 与 σ ——与线系有关的常数.

特征 X 射线的产生遵从光谱选律. 特征 X 射线也有多重线系, 如图 2-16 所示之 K_{α_1} 与 K_{α_2} 为 K_α 的双重线, 分别由 L_2 及 L_3 层电子向 K 层跃迁而产生.

二、X 射线与物质的相互作用

X 射线照射固体物质 (样品), 可能发生的各种相互作用如图 2-17 所示.

当入射 X 射线光子能量达到某一阈值可击出物质原子内层电子时, 产生光电效应. 与此能量阈值相应的波长称为物质的吸收限. 以击出原子 K 层电子为例, X 射线光子能量用于克服原子对 K 层电子的束缚而作功 (W_K), 有

$$h\nu_K = \frac{hc}{\lambda_K} = W_K$$

$$\lambda_K = \frac{hc}{W_K} \quad (2-27)$$

式中: λ_K —— K 吸收限, 使原子 K 层电子击出的阈值波长.

光电效应产生光电子, 是 X 射线光电子能谱分析方法的技术基础. 光电效应使原子产生空位后的退激发过程产生俄歇电子或 X 射线荧光辐射则是 X 射线激发俄歇能谱分析方法和 X 射线荧光分析方法的技术基础. X 射线荧光辐射因入射线 (一次光子) 照射样品所致 (即光致发光), 故又称二次特征辐射. 二次特征辐射与入射的 (一次) 特征 X 射线相比, 其产生机理及特征波长与物质原子序

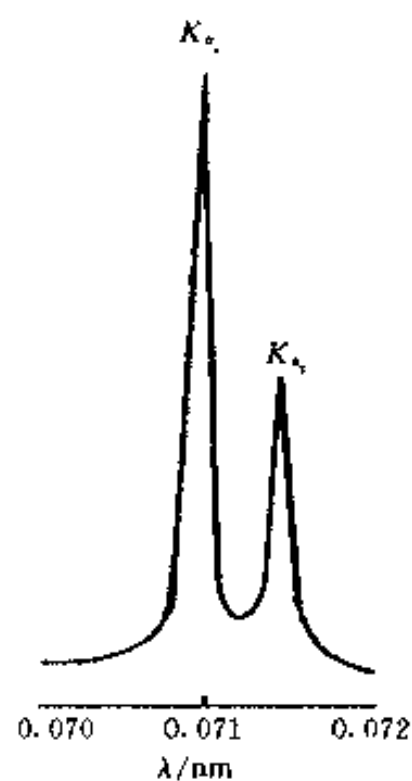


图 2-16 K_α 射线的双重线 K_{α_1} 与 K_{α_2} (铜靶)

数的关系等均相同。

入射 X 射线可使样品产生相干散射和非相干散射。相干散射是 X 射线衍射分析方法的技术基础。

此外,若 X 射线照射(气态)自由原子,原子内层电子吸收辐射向高能级跃迁是 X 射线吸收光谱分析方法的技术基础。

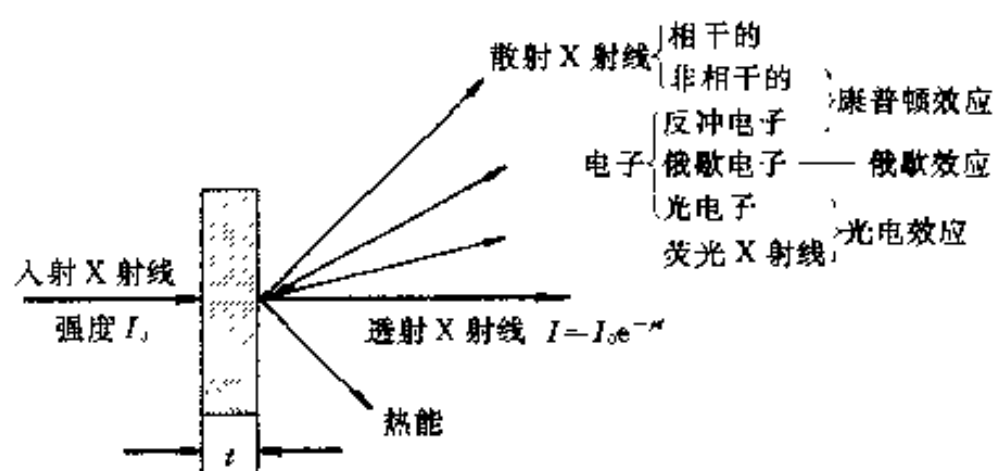


图 2-17 X 射线与固体物质的相互作用

三、X 射线的衰减

入射 X 射线通过物质,沿透射方向强度显著下降的现象称为 X 射线的衰减。显然, X 射线的衰减是由于 X 射线与物质发生相互作用,其能量转换或损失的结果。

如图 2-18 所示,设强度为 I_0 的入射线透入样品厚度 x 处时强度为 $I(x)$, $I(x)$ 通过微厚度 dx 后,其相对变化 $dI(x)/I(x)$ 与 dx 成正比,即

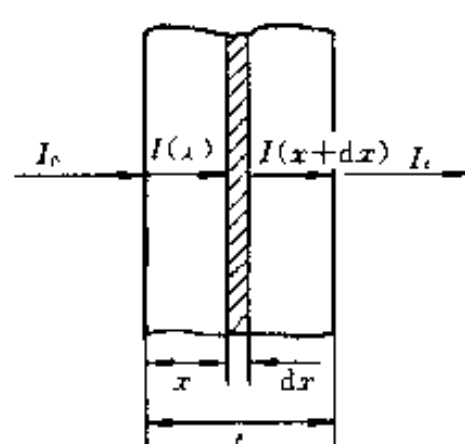


图 2-18 X 射线的衰减

$$\frac{dI(x)}{I(x)} = -\mu \cdot dx \quad (2-28)$$

式中: μ ——比例系数,称线吸收系数 (cm^{-1})。

设样品厚度 t ,透射强度 I_t ,对式 (2-28) 积分,即

$$\int_{I_0}^{I_t} \frac{dI(x)}{I(x)} = -\mu \int_0^t dx$$

$$I_t = I_0 e^{-\mu t} \quad (2-29)$$

式 (2-29) 即为 X 射线衰减规律,此式表明, X 射线通过物质时,其强度按指数规律衰减。

由式 (2-28),有 $\mu = -\frac{dI(x)}{I(x)} / dx$,故知 μ 表示 X 射线通过单位长度物质时强度的衰减。强度为 (垂直于传播方向上) 单位面积的能量,故 μ 亦为 X 射线通过单位体积物质时能量的衰减。常称 μ 为单位体积物质对 X 射线的吸收,但此处之“吸收”包括导致 X 射线衰减的各种作用 (光电效应、散射和热损失等),与本章第一节中“辐射的吸收”概念不同。

设 $\mu_m = \mu / \rho$ (ρ 为物质密度),称 μ_m 为质量吸收系数 (cm^2/g)。由式 (2-29) 有

$$I_t = I_0 e^{-(\mu/\rho)t} = I_0 e^{-\mu_m t} \quad (2-30)$$

显然, μ_m 为 X 射线通过单位质量物质时 (能量) 的衰减,亦称单位质量物质对 X 射线的吸收。

若物质是由 n ($n \geq 2$) 个元素组成的混合物、化合物、合金等,则 μ_m 由下式计算,即

$$\mu_m = \sum_{j=1}^n (\mu_m)_j \cdot w_j \quad (2-31)$$

式中: $(\mu_m)_j$ ——元素 j 的质量衰减系数;

w_j ——元素 j 的质量分数。

四、X射线的防护

X射线等短波谱域的电磁波具有杀伤生物细胞的作用, 过量照射将对人体产生有害影响, 其影响程度取决于波长、强度、照射时间和人体接受部位等。由于铅可强烈吸收X射线 (μ_m 很大), 故在实验室内可采用铅屏或铅玻璃屏屏蔽, 必要时操作人员可使用铅玻璃眼镜、铅橡胶手套和铅围裙等防护用具。专业工作人员应经常监测个人所接受的剂量。尽管X射线对人体有害, 但只要严格遵守《射线防护规定》(GBJ8-74), 意外事故是完全可以避免的。

参 考 文 献

- 1 陈允魁. 仪器分析. 上海: 上海交通大学出版社, 1992
 - 2 Willard H H, et al. Instrumental methods of analysis. 6th ed. Wadsworth Publishing Company, 1981
 - 3 Skoog D A. Principles of instrumental analysis. 3rd ed. Saunders College Publishing, 1985
 - 4 薛增泉, 吴全德. 电子发射与电子能谱. 北京: 北京大学出版社, 1993
 - 5 王建琪, 吴文辉, 冯大明. 电子能谱学. 北京: 国防工业出版社, 1992
 - 6 陆家和, 陈长彦. 现代分析技术. 北京: 清华大学出版社, 1995
 - 7 Cullity B D. Elements of X-ray diffraction. Addison-Wesley Publishing Company Inc, 1978
 - 8 范雄. 金属X射线学. 北京: 机械工业出版社, 1989
 - 9 利弗森 E. 材料的特征检测 (第 I 部分). 北京: 科学出版社, 1998
- 其余见第一章参考文献 4、5、6、7、8.

习 题

2-1 辨析下列概念:

- (1) 线光谱、带光谱与连续光谱;
- (2) 吸收光谱、发射光谱与散射光谱;
- (3) X射线荧光、原子荧光与分子荧光;
- (4) 瑞利散射、拉曼散射、汤姆逊散射与康普顿散射;
- (5) X射线光电子能谱与X射线荧光光谱;
- (6) 核磁共振与顺磁共振.

2-2 下列各光子能量 (eV) 各在何种电磁波谱域内? 各与何种跃迁所需能量相适应?

$1.2 \times 10^6 \sim 1.2 \times 10^2$ 、 $6.2 \sim 1.7$ 、 $0.5 \sim 0.02$ 、 $2 \times 10^{-2} \sim 4 \times 10^{-7}$.

2-3 下列哪种跃迁不能产生?

$3^1S_0 \rightarrow 3^1P_1$ 、 $3^1S_0 \rightarrow 3^1D_2$ 、 $3^3P_2 \rightarrow 3^3D_3$ 、 $4^3S_1 \rightarrow 4^3P_1$.

2-4 解释名词:

辐射跃迁与非辐射跃迁, 选择跃迁与禁阻跃迁, 共振线与灵敏线, 激发电位与电离电位.

2-5 分子能级跃迁有哪些类型? 紫外、可见光谱与红外光谱相比, 各有何特点?

2-6 以 $\text{Mg } K_\alpha$ ($\lambda = 9.89 \text{ \AA}$) 辐射为激发源, 由谱仪 (功函数 4 eV) 测得某元素 (固体样品) X 射线光电子动能为 981.5 eV , 求此元素的电子结合能.

2-7 用能级示意图比较 X 射线光电子、特征 X 射线与俄歇电子的概念.

2-8 将 ^1H 核置于磁感应强度为 2.35 T 的磁场中, 其共振吸收频率是多少?

2-9 已知 ^{19}F 和 ^{13}C 的核磁矩分别为 $2.63\beta_{\text{I}}$ 和 $0.73\beta_{\text{I}}$. 欲使核磁共振发生, 问: (1) 若入射电磁波频率相同, 哪一个所需外磁场强? (2) 若外磁场相同, 哪一个所需入射波频率高?

2-10 解释名词:

K_α 射线与 K_β 射线、短波限与吸收限、线吸收系数与质量吸收系数.

2-11 对于同种材料, 有 $\lambda_K < \lambda_{K_\beta} < \lambda_{K_\alpha}$, 试证明此式成立并据此分析下列荧光辐射产生的可能性: (1) $\text{Cu } K_\alpha$ 辐射激发 $\text{Cu } K_\alpha$ 荧光辐射; (2) $\text{Cu } K_\beta$ 辐射激发 $\text{Cu } K_\alpha$ 荧光辐射.

2-12 X 射线实验室用防护铅屏, 若其厚度为 1 mm , 试计算其对 $\text{Cu } K_\alpha$ 、 $\text{Mo } K_\alpha$ 辐射的透射因子 ($I_{\text{透射}}/I_{\text{入射}}$) 各为多少?

第三章 粒子（束）与材料的相互作用

第一节 电子束与材料的相互作用

在材料现代分析方法中，电子束是一种最常用的人射激发源之一。入射电子（又称为初始或一次电子）照射固体时与固体中粒子相互作用，它包括：（1）入射电子的散射；（2）入射电子对固体的激发；（3）受激发粒子在固体中的传播。电子散射源于库仑相互作用，它不同于光子在固体中的散射。

一、散射

入射电子照射固体时将与固体中的电子、原子核等作用而发生散射。与辐射的散射一样，电子散射同样有弹性和非弹性散射之分。

1. 弹性散射

设原子的质量为 M ，质量数（质子数与中子数之和）为 A ，碰撞前原子处于静止状态。电子质量与原子质量的比值为 $m_e/M = 1/1836A$ 。根据动量和能量守恒定理，入射电子与原子（核）碰撞后的最大能量损失可表示为

$$\Delta E_{\max} = 2.17 \times 10^{-3} \frac{E_0}{A} \sin^2 \theta \quad (3-1)$$

式中： E_0 ——入射的电子能量；

θ ——半散射角，散射角（ 2θ ）即散射电子运动方向与入射方向之间的夹角。

以 100 keV 的电子为例，对于小角度散射（ $\theta < 5^\circ$ ），电子的能量损失在 $10^{-3} \sim 10^{-1}$ eV 的范围；对于背散射电子（ $\theta \approx \pi/2$ ），能量损失可以达到几个 eV。可见电子的能量损失与入射能量相比，完全可以忽略。因此，原子核对电子的散射一般情况下均可视为弹性散射。

2. 非弹性散射

当入射电子与原子中电子的作用成为主要过程时，由于作用粒子的质量相同，散射后入射电子的能量发生显著变化，这种过程称为非弹性散射。在非弹性散射过程中，入射电子把部分能量转移给原子，引起原子内部结构的变化，产生各种激发现象。因为这些激发现象都是入射电子作用的结果，所以称为电子激发。电子激发是非电磁辐射激发的一种形式（第二章第一节）。

3. 散射截面

入射电子被原子核散射时，散射角 2θ 的大小与瞄准距离（电子入射方向与原子核的距离） r_n 、原子核电荷 Ze 以及入射电子的加速电压 V 有关。如图 3-1 所示，其关系为

$$2\theta = \frac{Ze}{Vr_n} \quad \text{或} \quad r_n = \frac{Ze}{V(2\theta)} \quad (3-2)$$

由上式可知，当入射电子作用在以原子核为中心、 r_n 为半径的圆内时将被散射到大于

2θ 的角度以外, 故可用 πr_n^2 (以原子核为中心、 r_n 为半径的圆的面积) 来衡量一个孤立原子核把入射电子散射到大于 2θ 角度以外的能力。由于电子与原子核的作用表现为弹性散射, 故将 πr_n^2 叫做弹性散射截面, 用 σ_n 表示。

当入射电子与核外电子作用时, 散射角为

$$2\theta = \frac{e}{Vr_e} \quad \text{或} \quad r_e = \frac{e}{V(2\theta)} \quad (3-3)$$

同理, 可用 πr_e^2 (r_e 是入射电子对核外电子的瞄准距离) 来衡量一个孤立核外电子把入射电子散射到 2θ 角以外的能力, 并称 πr_e^2 为核外电子的非弹性散射截面, 用 σ_e 表示。

对一个原子序数为 Z 的孤立原子, 弹性散射截面为 σ_n , 非弹性散射截面则为所有核外电子非弹性散射截面之和 $Z\sigma_e$ 。由式 (3-2) 与式 (3-3) 可得 $\sigma_n/Z\sigma_e = Z$ 。因此, 原子序数越高, 产生弹性散射的比例就越大。

4. 电子吸收

由于库仑相互作用, 入射电子在固体中的散射比 X 射线强得多, 同样固体对电子的“吸收”比对 X 射线的吸收快得多。随着激发次数的增多, 入射电子的动能逐渐减小, 最终被固体吸收(束缚)。电子吸收主要指由于电子能量衰减而引起的强度(电子数)衰减, 显然不同于 X 射线的“真吸收”。电子被吸收时所达到的深度称为最大穿入深度(R)。在不同固体中, 电子激发过程有差别, 多数情况下激发二次电子是入射电子能量损失的主要过程。单位入射深度电子能量变化 (dE/dz) 与入射深度 (z) 的关系如图 3-2 所示。曲线与横坐标的交点即为入射电子的最大穿入深度。

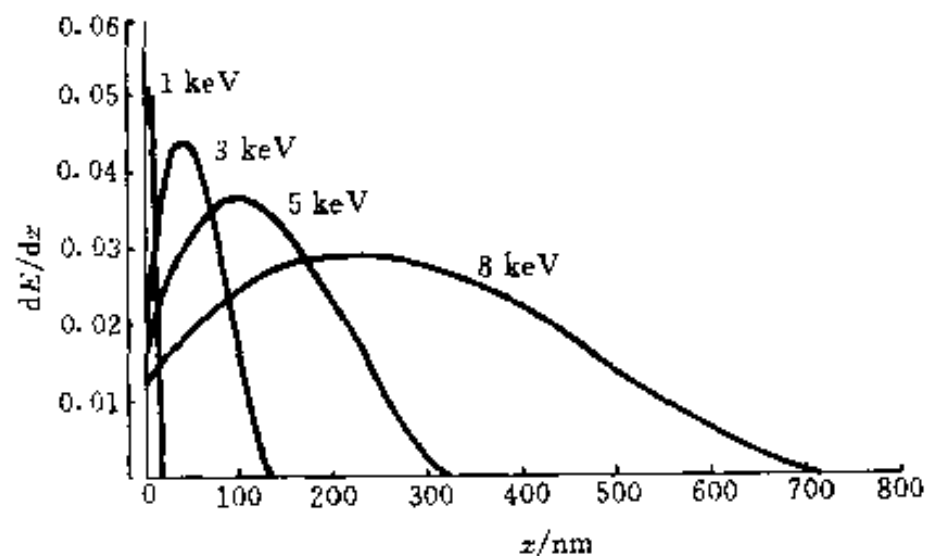


图 3-2 入射电子在固体中传播时的能量损失曲线
($E_0 = 1 \text{ keV}$ 、 3 keV 、 5 keV 和 8 keV)

二、电子与固体作用产生的信号

弹性散射和非弹性散射同时发生。前者使电子偏离原来方向引起电子在固体中扩散; 后者使电子能量逐渐减小, 直至被固体吸收, 从而限制了电子在固体中的扩散范围, 这个范围称为电子与固体的作用区。扫描电子显微镜和其它相关分析技术检测的各种信号和辐射正是来自这个作用区。

1. 电子与固体作用产生的信号

入射电子与固体作用区及其与固体作用产生的信号可用图 3-3 简单描述。

I_0 是入射电子流, 单位是 A。描述入射电子的另一物理量是电子束流密度, 单位是 A/cm^2 。在强聚焦的情况下, 电子束流密度很高, 而总的电子流往往很小。

I_R 为背散射电子流, 它是入射电子与固体作用后又离开固体的总电子流。背散射电子主要由两部分组成, 一部分是被样品表面原子反射回来的入射电子, 另一部分是入射电子进入固体后通过散射连续改变前进方向, 最后又从样品表面发射出去的入射电子。前者一般没

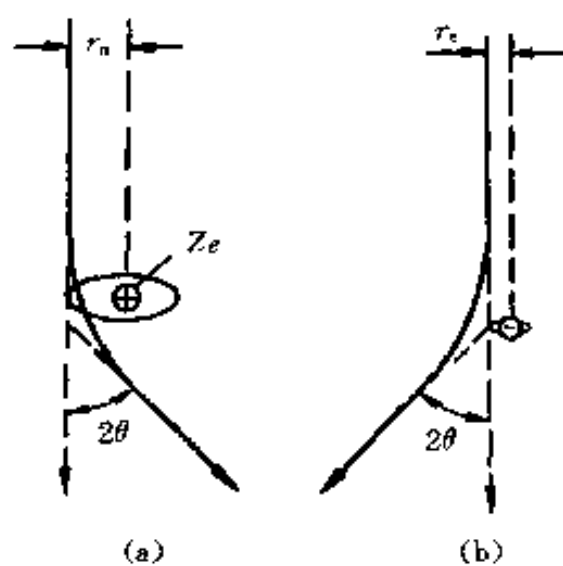


图 3-1 电子散射示意图

(a) 与原子核作用 (b) 与核外电子作用

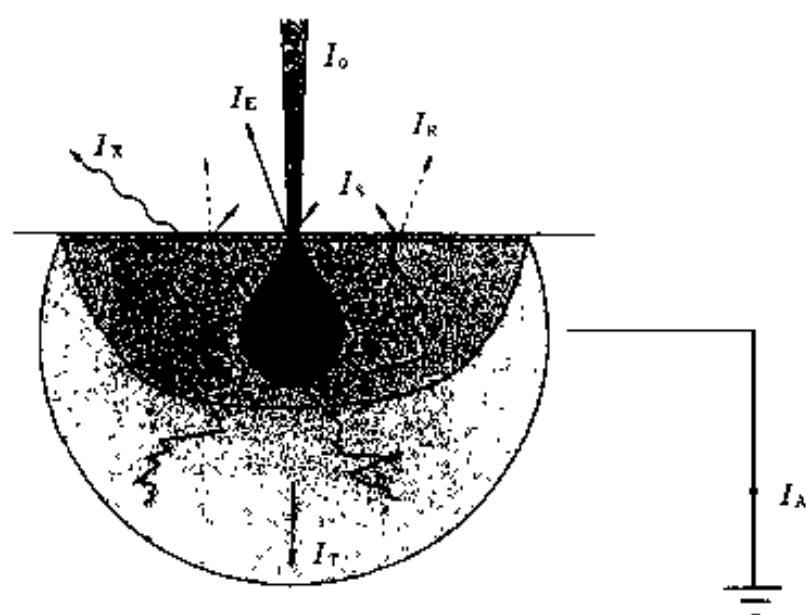


图 3-3 入射电子束与固体作用产生的发射现象

有能量损失，称为弹性背散射电子；后者通常有能量损失，称为非弹性背散射电子。背散射电子的最大信息深度约为电子最大穿入深度的一半。

I_S 表示二次电子流，它包括入射电子从固体中直接击出的原子核外电子和激发态原子退回基态（退激发）时产生的电子发射（如俄歇电子）。前者称为（真）二次电子，它们的能量较低，强度按能量连续分布；后者称为特征二次电子，它们的能量取决于原子本身的电子结构，取一些分立的能量值。当背散射电子返回到样品表面层，并具有足够的能量继续产生电子激发时，

对二次电子发射也有贡献。

从表面发射出去的二次电子流与入射电子流的比值 (I_S/I_0) 称为二次电子产额，用 δ 表示。图 3-4 表示二次电子产额与入射电子能量和入射角（入射束与样品表面法线的夹角 α ）的普遍关系。在某一能量范围内 ($E_{C1} < E < E_{C2}$) 二次电子产额大于 1，随着 α 的增大二次电子产额曲线的极大值增大，并向高能方向推移。对于多数固体材料，在适当的入射电子能量和入射角下，二次电子产额都可能大于 1，氧化镁的二次电子产额可以高达 22。

I_X 表示电子激发诱导的 X 射线辐射强度。在入射电子发生非弹性散射过程中，X 射线通过两种截然不同的过程产生。①入射电子在原子实（原子核和束缚电子，即失去价电子的正离子）的库仑场中减速，产生能量连续的 X 射线，其能量从 0 延伸到入射电子能量值。②当电子激发使原子内层电离，外层电子跳到内层填充空穴，这个跃迁过程伴随着能量的变化，原子以发射特征 X 射线或一个俄歇电子的形式释放能量（第二章第二节）。X 射线

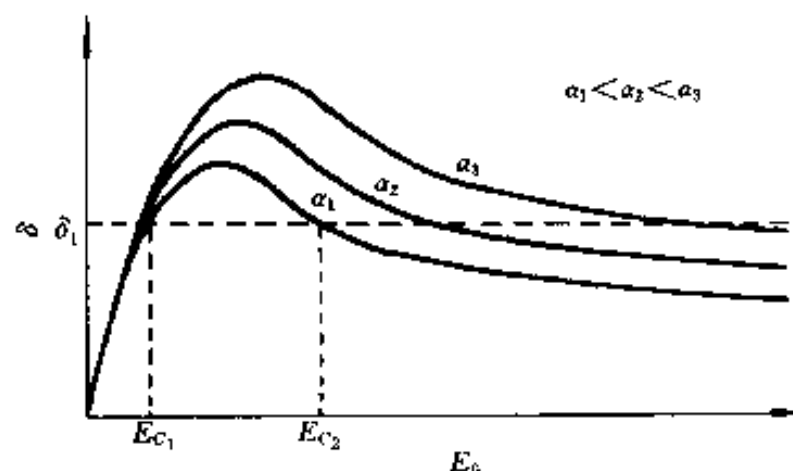


图 3-4 二次电子产额与电子能量和入射角的普遍关系

在样品中可以进一步产生激发，例如对多元素固体样品，当 X 射线光子能量大于某元素的电离能时，该元素原子吸收 X 射线，发射 X 射线荧光（二次特征 X 射线，第二章第二节）。X 射线荧光的发射体积取决于样品对入射电子和 X 射线的吸收，可以超出如图 3-3 所示之电子作用区。

I_E 表示表面元素发射的总强度。尽管在材料分析中入射电子的能量不足以把固体原子直接击出，但电子激发可能引起一些固体的表面原子电离，使表面元素活化乃至解吸，这种现象又称为电子辐照分解。电子束可引起部分氧化物、多数氟化物和几乎所有的有机物的辐照分解。

I_A 为样品吸收电流。入射电子在固体中传播时，能量逐渐减小，最后失去全部动能，被样品“吸收”。

I_T 为透射电子流。当样品的厚度小于入射电子的平均穿入深度时，有一部分入射电子

穿过样品, 在样品的背面被接收或检测。

所有这些发射信号的强度均与固体材料的结构、成分、表面状态等性质有关, 同时受人射电子的能量和入射角的影响。对导电样品(接地), 如果忽略透射方向的二次电子发射和表面元素脱附对样品总电荷量的影响, 上述电子信号之间满足

$$I_0 = I_R + I_S + I_A + I_T \quad (3-4)$$

2. 电子非弹性散射平均自由程和信息深度

入射电子、二次电子和背散射电子在固体中传播时不断经受非弹性散射, 相继两次非弹性散射之间电子所经过的平均路程称为电子非弹性散射平均自由程, 用 λ_e 表示。非弹性散射平均自由程是反映电子与固体相互作用的一个重要物理量, 它与材料的组成、结构以及入射电子的能量有关。对单元素固体, 实验发现

$$\lambda_e = \frac{538}{E^2} + 0.41 \sqrt{aE} \quad (\text{单原子层厚度}) \quad (3-5)$$

式中: E ——电子的能量 (keV);

a ——固体的单原子层厚度 (nm)。

对于无机和有机固体材料, 上式分别变为

$$\lambda_e = \frac{2.170}{E^2} + 0.72 \sqrt{aE} \quad (\text{单原子层厚度}) \quad (3-6)$$

$$\lambda_e = \frac{49}{E^2} + 0.11 \sqrt{E} \quad (\text{mg/m}^2) \quad (3-7)$$

式中: a ——平均单原子层厚度 (nm)。

式 (3-5) 和式 (3-6) 单位为单原子层厚度, 乘以 a 得长度单位; 式 (3-7) 单位为质量厚度, 除以密度得长度单位。

在各向同性的固体中, 而且在没有外场的条件下, 二次电子从它产生处向各个方向传播的几率相同。由于散射作用, 二次电子在传播过程中能量不断减小, 而且运动方向不断改变, 强度按指数规律 e^{-z/λ_e} 衰减, z 是从表面垂直向体内测量的距离。因此, 从表面发射出去的二次电子仅是所有二次电子的一部分。

和光电子一样, 二次电子在不同纯金属固体中的逸出深度如图 2-9 所示。当二次电子沿表面法向向外传播时, 逸出深度近似等于非弹性散射平均自由程。

3. 电子能谱

如果收集记录背散射电子和二次电子就得到如图 3-5 所示的电子能谱, 即电子发射强度按能量的分布。这些电子携带着固体材料的特定信息, 如有关化学成分、原子排列和电子结构等的信息, 相应地就产生了各种分析方法。

(1) 能谱的低能端隆起的峰由真二次电子 (能量 ≤ 50 eV) 构成。用扫描电子显微镜作表面形貌观测时就是收集这部分电子并用来成像。

(2) 在中间平滑背底上叠加着一些小峰, 它们

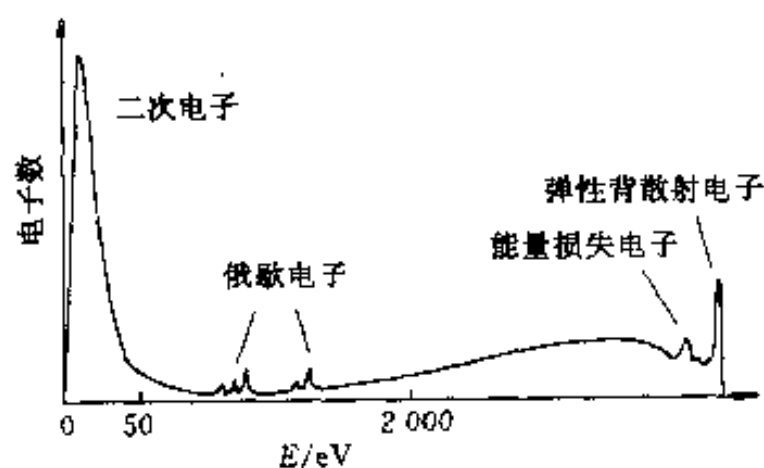


图 3-5 电子与固体作用产生的发射电子谱 (示意图)

对应俄歇电子峰或者入射电子的特征能量损失峰。前者对应俄歇电子能谱 (AES)，后者则构成电子能量损失谱 (EELS)，它们都是常规的表面分析方法。

(3) 能谱中能量等于入射能量的电子是弹性背散射电子。当入射电子照射晶体样品时，由于电子的波动性，受不同原子弹性散射电子（弹性背散射电子或透射电子）之间的干涉产生的衍射现象是材料电子衍射分析方法的基础。电子衍射分为低能电子衍射 (LEED)、反射式高能电子衍射 (RHEED) 和透射电子衍射 (TEM)，详见第八章。

电磁辐射（如 X 射线）与物质相互作用（第二章第二节）产生的电子发射谱不同于图 3-5 所示电子能谱，它没有能量损失电子和背散射电子，但出现强的光电子峰（图 2-8）。

三、电子激发产生的其它现象

1. 等离子体振荡

按晶体结构理论，金属晶体中的正离子（原子实）处于晶体点阵的平衡位置，而价电子（原子最外层电子）为整个晶体所共有，构成自由流动的电子云。在没有外界扰动的情况下，在整个金属晶体空间正离子与电子云保持电中性，即构成所谓等离子体。

当入射电子通过金属晶体时，入射电子轨迹周围的电中性被破坏，迫使电子云背离入射电子轨迹径向运动，结果在入射电子轨迹近旁形成正电荷区域，而在较远处形成负电荷区域。入射电子通过后，电子云受到正电荷的吸引，试图恢复电中性状态。当电子云径向扩散运动超过平衡位置时，就形成连续的往复运动，造成电子云的集体振荡，称为等离子体振荡。伴随着等离子体振荡的激发，入射电子损失能量。由于等离子体振荡的能量是量子化的，取一定的特征值，因此，在等离子体振荡激发过程中，入射电子的能量损失也具有一定的特征值，并随样品成分的不同而异。图 3-5 中靠近弹性散射峰的能量损失电子峰即为入射电子激发等离子体振荡引起的上述特征损失峰。

2. 电声效应

在固体中电子能量损失的 40%~80% 最终转化为热。在实际工作中，入射电子束采用扫描工作模式，样品的温升并不严重。当用周期性脉冲电子束照射样品时，样品中会产生周期性衰减声波（晶格振动），这种现象称为电声效应。用压电器件和成像技术可将电声效应信息用于成像。

3. 电子感生电导

电子在半导体中的非弹性散射产生电子-空穴对。通过外加电压（电场）可以分离正负电荷，产生附加电导，称为电子感生电导 (ENIC)；而 p-n 结对这些自由载流子的收集作用可以产生附加电动势，称为电子感生伏特。载流子可以在整个样品中扩散，其中少数载流子的浓度随扩散距离 x 指数衰减 $[n \propto e^{-x/L}]$ ， L 是扩散长度。利用这种效应可以测量少数载流子的扩散长度和寿命。

4. 阴极荧光

在本征和掺杂半导体中，电子-空穴可以通过杂质原子能级复合发光，即所谓阴极荧光 (CL)。阴极荧光同样可以在一些有机荧光化合物中产生。

对于不同种类固体，产生阴极荧光的物理过程不同，而且对杂质和缺陷的特征十分敏感。因此，阴极荧光是检测杂质和缺陷的有效方法，常用于鉴定物相、杂质或缺陷的分布。

电子与材料相互作用产生的信号带有材料的不同信息, 由这些信号所派生出来的分析方法在表 3-1 中概括列出。

表 3-1 电子与材料相互作用产生的信号及据之发展起来的分析方法

信 号		方法或仪器	
电 子	二次电子	SEM	扫描电子显微镜
	弹性散射电子	LEED RHEED TEM	低能电子衍射 反射式高能电子衍射 透射电子衍射 (透射电镜)
	非弹性背散射电子	EELS	电子能量损失谱
	俄歇电子	AES	俄歇电子能谱
光 子	特征 X 射线	WDS EDS	波谱 能谱
	X 射线的吸收 (或由吸收引起)	XRF CL	X 射线荧光 阴极荧光
元 素	离子、原子	ESD	电子受激解吸

第二节 离子束与材料的相互作用

离子是电离态的原子。因为离子是荷电粒子, 所以用离子轰击固体表面时发生类似于电子与固体作用的过程。但是, 由于离子的质量和半径与被轰击固体(靶)的原子的质量和半径相当, 入射离子与原子(原子核)的碰撞几率很大, 由此引起的能量损失比入射离子与电子碰撞损失的能量大得多。因此, 动量和能量转移是离子与固体相互作用的重要特征。

一、散射

对于能量为数千电子伏特的入射离子, 离子与固体中原子相互作用的时间低于 1 ps。一般情况下, 离子枪的输出离子束流密度远小于 $10^3 \text{ A/cm}^2 \approx 10^{22} \text{ 离子}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s}) = 10^{10} \text{ 离子}/(\text{cm}^2 \cdot \text{ps})$ (第十四章), 而固体表面原子的密度约为 $3 \times 10^{14} \text{ 原子}/\text{cm}^2$, 在作用时间内, 可以认为各个离子对表面原子的作用不会重叠。因此, 离子与固体原子的碰撞可以用台球间的碰撞来描述。对碰撞过程的约束(来自电子的非弹性散射)可想像为在台球桌面上有一层水, 即在两次碰撞之间也有能量损失。因此, 离子的能量取决于碰撞过程和碰撞之间所经历的路程。

1. 弹性散射

考虑两粒子 1 和 2, 质量和原子序数分别为 M_1 、 Z_1 和 M_2 、 Z_2 。粒子 1 以速度 v_0 和能量 $E_0 = M_1 v_0^2/2$ 向静止的粒子 2 运动并与粒子 2 发生碰撞, 如图 3-6 所示。由于是弹性碰撞, 碰撞过程中两粒子的总能量和总动量守恒。设粒子 1 出现在散射方向 2θ 的几率为 p , 则有

$$p \propto \frac{Z_1^2 Z_2^2 e^4}{16 E_0^2 \sin^4 \theta} \quad (3-8)$$

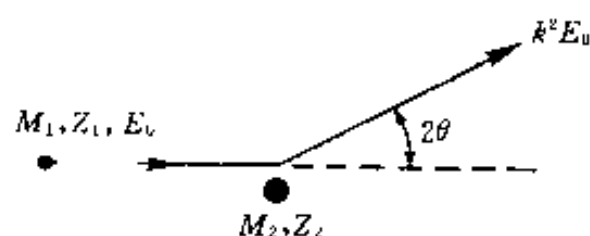


图 3-6 离子-原子碰撞

散射后离子的能量

$$E_1 = k^2 E_0 \quad (3-9)$$

其中

$$k^2 = \frac{[(M_2^2 - M_1^2 \sin^2 2\theta)^{\frac{1}{2}} + M_1 \cos^2 2\theta]^2}{(M_1 + M_2)^2} \quad (3-10)$$

当 $2\theta = 90^\circ$ 时, $k^2 = |M_2 - M_1| / (M_1 + M_2)$. 显然碰撞后离子的能量损失与靶原子的质量有关, 离子与轻元素靶原子碰撞的能量损失比与重元素靶原子碰撞的能量损失大.

2. 非弹性散射

离子在固体中传播时由于被电子非弹性散射产生的能量损失率称为固体对离子的阻止功率, 它与离子的种类、能量以及样品的成分有关. 阻止功率的单位是 $\text{eV} / (10^{15} \text{原子}/\text{cm}^2)$. 例如, 如果阻止功率等于 $20 \text{ eV} / (10^{15} \text{原子}/\text{cm}^2)$, 则离子在固体中传播时, 每通过包含 $10^{15} \text{原子}/\text{cm}^2$ 的层厚损失 20 eV 能量. 如果离子在固体中运动时能量连续减少, 用 dE/dz 表示从表面垂直向体内单位长度上离子的能量损失, 它与坐标 z 的关系类似于图 3-3 所示曲线.

二、溅射与二次离子

1. 离子溅射

能量为 E_0 的入射离子轰击固体时, 直接或间接地迫使固体表面许多原子运动, 这种过程称为级联碰撞. 当表面原子获得足够的动量和能量背离表面运动时, 就引起表面粒子(原子、离子、原子团等)的发射, 这种现象称为溅射. 离子溅射可用于去除样品表面微观尺度的材料. 通过严格控制溅射过程可以一层一层地剥蚀样品. 用离子溅射配合其它表面分析方法, 如俄歇电子能谱, 可确定样品的成分随深度的变化, 这就是材料的纵深剖析.

溅射产额是描述入射离子对样品剥蚀快慢的物理量, 它与入射离子束的参数和样品的性质有关. 只有在整个分析层内的溅射产额已知的情况下, 才能通过纵深剖析精确标定样品分析层中的成分. 溅射产额 (Y) 定义为溅射出的粒子数 (N_s) 与入射离子数目 (N_0) 的比值, 即

$$Y = \frac{N_s}{N_0} \quad (3-11)$$

设入射离子强度 J [$\text{离子}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$] 在溅射区均匀一致, J 、 Y 和剥蚀速率 v_z (单位时间内剥蚀深度) 以及靶样品原子浓度 N ($\text{原子}/\text{cm}^3$) 之间满足关系

$$v_z = \frac{YJ}{N} \quad (3-12)$$

对于给定的样品, N 可由计算得出, 实验中测定 v_z 和 J , Y 就可以确定. 同样如果 Y 已知, J 通过实验测定, v_z 就被确定. 因此在任一情况下精确测定 J 都是非常重要的.

对溅射产额可以作如下理论估计. 设一个入射离子在它的动能耗尽前通过直接或级联碰

撞使 N_d 个粒子(原子或离子)发生位移, N_d 可表示为

$$N_d = \xi \frac{E_n}{2E_d} \quad (3-13)$$

式中, $E_n \approx 0.75E_0$, 是能量为 E_0 (eV) 的入射离子与固体中原子碰撞并产生粒子位移的总能量损失; E_d 是固体中粒子受到碰撞离开其位置时的能量, 典型值为 $E_d = 15$ eV; 常数 $\xi = 0.8$. 于是

$$N_d = \frac{E}{50 \text{ eV}} \quad (3-14)$$

按式 (3-14), 一个 5 keV 的入射离子可以使约 100 个固体粒子发生位移. 然而, 由于产生位移的大部分粒子能量很低, 因此实际从固体表面溅射出去的粒子(离子或原子)数约为 2、3 个.

2. 二次离子

固体原子可以以原子态、正离子或负离子态溅射出去, 也可以以中性原子团或离子态原子团的形式溅射出去. 不同形态的溅射粒子间的比率与入射离子的性质和溅射条件有关, 也受固体样品本身的性质和表面状态的影响. 入射离子与材料相互作用产生的信号及依此建立的分析方法在表 3-2 中概括列出.

固体表面原子以离子态发射叫做二次离子. 收集分析二次离子得到二次离子质谱, 它可以用于分析所有元素(包括氢和所有同位素). 二次离子质谱的背底信号很小, 它的分析极限可以到 $10^{-6} \sim 10^{-9}$ g 的元素含量, 所以可有效地用于半导体材料的痕量分析. 二次离子质谱目前包括微区分析、纵深剖析、三维实时成像、界面分析、同位素分析等(参见第十四章).

表 3-2 离子与材料相互作用产生的信号及据之建立的分析方法

信 号		分 析 方 法	
离 子	初始离子	ISS	离子散射谱
	二次离子	SIMS TOF SIMS	二次离子质谱 飞行时间二次离子质谱
中性粒子	原子、分子	SNMS	二次中性粒子质谱

参 考 文 献

- 1 Goldstein J I 主编. 扫描电子显微技术与射线显微分析. 张大同译. 北京: 科学出版社, 1998
- 2 Eberhart J P. Structure and chemical analysis of materials. New York: John Wiley & Sons, 1991
- 3 Hansheng Guo. Ph D thesis. Clausthal: Clausthal Press, 1996
- 4 常铁军, 祁欣. 材料近代分析测试方法. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 1999
- 5 Briggs D, Seah M P. Practical surface analysis. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 1992

习 题

3-1 电子与固体作用产生多种粒子信号 (图 3-3). 哪些对应入射电子? 哪些是由电子激发产生的?

3-2 电子“吸收”与光子吸收有何不同?

3-3 入射 X 射线比同样能量的入射电子在固体中穿入深度大得多, 而俄歇电子与 X 光电子的逸出深度相当. 这是为什么?

3-4 电子逸出深度是电子从产生地点没有能量就逃出表面的垂直深度. 在与表面垂直方向上电子的非弹性散射平均自由程在数值上近似等于逸出深度, 为什么? 那么在与表面法向成 θ 夹角方向上运动的电子的逸出深度如何表示?

3-5 式 (3-5) 和式 (3-6) 分别表示电子在单质金属和无机化合物中的非弹性散射平均自由程. 可以看出若电子能量相同, 且假设 a 相同时, 电子在无机化合物中的非弹性散射平均自由程比在单质金属中大. 试解释为什么.

3-6 设坐标原点在表面, 从表面向下为 z 轴正向, 在离表面深度为 z 处产生的二次电子没有能量损失就逃出表面的几率为 e^{-z/λ_e} , 从表面发射出的电子总数为 $N_0 \propto e^{-z/\lambda_e}$. 试分别计算从离表面一个 λ_e 、 $2\lambda_e$ 和 $3\lambda_e$ 层内发射出的二次电子数与 N_0 的比值. 并由此说明表面分析方法探测的信号深度.

3-7 为什么动能和动量转移是离子与固体相互作用的重要特征? 这种作用特征的结果是什么?

3-8 配合表面分析方法用离子溅射实行纵深剖析是确定样品表面层成分和化学状态的重要方法. 试分析纵深剖析应注意哪些问题.

第四章 材料现代分析方法概述

第一节 一般原理

材料现代分析方法是关于材料成分、结构、微观形貌与缺陷等的现代分析、测试技术及其有关理论基础的科学。

材料现代分析、测试技术的发展,使得材料分析不仅包括材料(整体的)成分、结构分析,也包括材料表面与界面分析、微区分析、形貌分析等诸多内容。材料现代分析方法也不仅是以材料成分、结构等分析、测试为唯一目的,而是成为材料科学的重要研究手段,广泛应用于研究和解决材料理论和工程实际问题。

材料分析是通过对表征材料的物理性质或物理化学性质参数及其变化(称为测量信号或特征信息)的检测实现的。换言之,材料分析的基本原理(或称技术基础)是指测量信号与材料成分、结构等的特征关系。采用各种不同的测量信号(相应地具有与材料的不同特征关系)形成了各种不同的材料分析方法。

基于电磁辐射及运动粒子束与物质相互作用的各种性质建立的各种分析方法已成为材料现代分析方法的重要组成部分,大体可分为光谱分析、电子能谱分析、衍射分析与电子显微分析等四大类方法。此外,基于其它物理性质或电化学性质与材料的特征关系建立的色谱分析、质谱分析、电化学分析及热分析等方法也是材料现代分析的重要方法。

尽管不同方法的分析原理(检测信号及其与材料的特征关系)不同及具体的检测操作过程和相应的检测分析仪器不同,但各种方法的分析、检测过程均可大体分为信号发生、信号检测、信号处理及信号读出等几个步骤。相应的分析仪器则由信号发生器、检测器、信号处理器与读出装置等几部分组成。信号发生器使样品产生(原始)分析信号,检测器则将原始分析信号转换为更易于测量的信号(如光电管将光信号转换为电信号)并加以检测,被检测信号经信号处理器放大、运算、比较等后由读出装置转变为可被人读出的信号被记录或显示出来。依据检测信号与材料的特征关系,分析、处理读出信号,即可实现材料分析的目的。

第二节 衍射分析方法概述

衍射分析方法是以材料结构分析为基本目的的现代分析方法。电磁辐射或运动电子束、中子束等与材料相互作用产生相干散射(弹性散射),相干散射相长干涉的结果——衍射是材料衍射分析方法的技术基础。衍射分析包括X射线衍射分析、电子衍射分析及中子衍射分析等方法。

一、X射线衍射分析

X射线照射晶体,晶体中电子受迫振动产生相干散射(见第二章),同一原子内各电子散射波相互干涉形成原子散射波,各原子散射波相互干涉,在某些方向上一致加强,即形成

了晶体的衍射波(线)。衍射方向(衍射线在空间分布的方位)和衍射强度是据以实现材料结构分析等工作的两个基本特征。衍射方向以衍射角即入射线与衍射线的夹角 2θ 表达, 其与产生衍射晶面之晶面间距 $[d_{HKL}, (HKL) \text{ 为干涉指数表达之晶面}]$ 及入射线波长 (λ) 的关系即衍射产生的必要条件遵从布拉格方程(详见第五章)

$$2d_{HKL}\sin\theta = \lambda \quad (4-1)$$

多晶体 X 射线衍射分析基本方法为衍射仪法与(粉末)照相机法。(粉末)照相机以光源(X 射线管)发出的单色光(特征 X 射线, 一般为 K_α 射线)照射(粉末)多晶体(圆柱形)样品, 用底片记录产生的衍射线。用其轴线与样品轴线重合的圆柱形底片记录者称为德拜(Debye)法; 用平板底片记录者称为针孔法。较早的 X 射线衍射分析多采用照相机法, 而德拜法是常用的照相机法, 一般称照相机法即指德拜法, 德拜法照相装置称德拜相机(参见图 6-2)。衍射仪法分析装置称衍射仪, 由光源、测角计、检测器(计数管)、辐射测量电路(信号处理器)及读出部分组成(测角计参见图 6-10)。衍射仪法亦以单色光照射(置于测角计中心样品架上的)多晶体(平板)样品, 检测器与样品台同步转动(保持 2:1 的角速度比), 扫描接收衍射线并转换为电脉冲信号, 再经信号处理并记录或显示, 得到 I (衍射强度)— 2θ 曲线。近年来衍射仪法已在绝大多数场合下取代了照相机法, 成为衍射分析的主要方法。

单晶体 X 射线衍射分析的基本方法为劳埃(Laue)法与周转晶体法。劳埃法以光源发出的复合光即连续 X 射线照射置于样品台上不动的单晶体样品, 用平板底片记录产生的衍射线。底片置于样品前方者称为透射劳埃法, 底片处于光源与样品之间者称为背射劳埃法。劳埃法照相装置称劳埃相机(参见图 6-14)。周转晶体法以光源发出的单色光照射转动的单晶体样品, 用以样品转动轴为轴线的圆柱形底片记录产生的衍射线。周转晶体法应用较少[可用于对称性较低的晶体(如正交、单斜等晶系晶体)结构分析]。

四圆衍射仪是近年来在综合衍射仪法与周转晶体法基础上发展起来的单晶体衍射方法, 已成为单晶体结构分析的最有效方法。四圆衍射仪由光源、样品台、检测器等部件构成, 其特点是实现样品在空间 3 个方向的圆运动(转动)以及检测器的圆运动(转动), 前 3 个圆运动共同调节晶体样品的取向, 后者保证衍射线进入检测器。

X 射线衍射方法的大致应用列于表 4-1。

表 4-1 X 射线衍射分析方法的应用

分析方法	基本分析项目	在材料科学研究中的应用举例
衍射仪法	物相定性分析, 物相定量分析, 点阵常数测定, 一、二、三类应力测定, 晶粒度测定, 织构测定, 单晶定向(单晶样品要转动), 非晶态结构分析	塑性形变的 X 射线分析: 孪晶面与滑移面指数的测定(单晶定向)、形变与再结晶织构测定、应力分析等; 相变过程与产物的 X 射线研究(如马氏体相变、合金时效等); 相变过程中产物(相)结构的变化及最终产物、工艺参数对相变的影响、新生相与母相的取向关系等;
(粉末)照相机法	物相定性分析、点阵常数测定、织构测定	固溶体的 X 射线分析: 固溶极限测定、点阵有序化(超点阵)参数测定、短程有序分析等;
劳埃法	单晶定向(晶体取向的测定)、晶体对称性测定	高分子材料的 X 射线分析: 高聚物鉴定、晶态与非晶态及晶型的确定、结晶度测定、微晶尺寸测定等
四圆衍射仪法	单晶结构分析、晶体学研究、化学键(键长、键角等)测定	

二、电子衍射分析

电子衍射分析立足于运动电子束的波动性（见第一章），入射电子被样品中各个原子弹性散射（见第三章），被各原子弹性散射的电子（束）相互干涉，在某些方向上一致加强，即形成了样品的电子衍射波（束）。

依据入射电子的能量大小，电子衍射可分为高能电子衍射和低能电子衍射。依据电子束是否穿透样品，电子衍射可分为透射式电子衍射与反射式电子衍射。

高能电子衍射分析（HEED），入射电子能量为 $10 \sim 200$ keV。高能电子衍射方向（ 2θ ）和晶体样品中产生衍射晶面（ hkl ）之晶面间距（ d_{hkl} ）及电子入射波长（ λ ）的关系即电子衍射产生的必要条件也由布拉格方程描述 [见式（4-1）]。由于原子对电子的散射能力远高于其对 X 射线的散射能力（约高 10^4 倍以上），故电子穿透能力差，因而透射式高能电子衍射只适用于对薄层样品（薄膜）的分析。高能电子衍射的专用设备为电子衍射仪，但随着透射电子显微镜（TEM）的发展，电子衍射分析多在透射电子显微镜上进行。与 X 射线衍射分析相比，透射电子显微镜上具有可实现样品选定区域电子衍射（选区电子衍射）并可实现微区样品结构（衍射）分析与形貌观察相对应的特点。

反射式高能电子衍射分析（RHEED）以高能电子照射较厚固体样品来研究分析其表面结构。为获得表面信息，入射电子采用掠射方式即电子束以与样品表面夹角很小（小于 5° ）的方式照射样品表面，使弹性散射（衍射）发生在样品的近表面层。反射式高能电子衍射仪由电子枪（信号源）、样品架及荧光屏等部分组成，在超高真空环境下工作。

低能电子衍射（LEED），以能量为 $10 \sim 1\,000$ （一般为 $10 \sim 500$ ）eV 的电子（束）照射样品表面，产生电子衍射。由于入射电子能量低，因而低能电子衍射给出的是样品表面 $1 \sim 5$ 个原子层的（结构）信息，故低能电子衍射是分析晶体表面结构的重要方法，应用于表面吸附、腐蚀、催化、外延生长、表面处理等材料表面科学与工程领域。低能电子衍射来自样品表面原子的相干散射，故可将样品表面视为二维点阵，其衍射线方向（衍射产生的必要条件）可由二维劳埃方程描述 [见式（5-9）或（5-10）]。

低能电子衍射测试工作在低能电子衍射仪上进行，低能电子衍射仪由电子光学系统、控制电源、记录系统和超真空系统等部分组成（参见图 8-11）。

X 射线衍射分析与电子衍射分析方法的比较列于表 4-2。电子衍射分析方法的大致应用列于表 4-3。

表 4-2 X 射线衍射与电子衍射（TEM 上）分析方法的比较

衍射分析方法	X 射线衍射	电子衍射（TEM 上）
源信号（入射束）	X 射线（ λ ， 10^{-1} nm 数量级）	电子（波）束（ λ ， 10^{-3} nm 数量级）
技术基础（入射束与样品的作用）	X 射线被样品中各原子核外电子弹性散射的相长干涉	电子束被样品中各原子核弹性散射的相长干涉
样 品	固体（一般为晶态）	薄膜（一般为晶态）
辐射深度	几 μm ~ 几十 μm （数量级）	$< 1 \mu\text{m}$ （数量级）
辐射对样品作用体积	约 $0.1 \sim 0.5 \text{ mm}^3$	$\approx 1 \mu\text{m}^3$
衍射角（ 2θ ）	$0^\circ \sim 180^\circ$	$0^\circ \sim 3^\circ$

续表

衍射分析方法	X射线衍射	电子衍射 (TEM上)
衍射方位的描述 (详见第五章)	布拉格方程	布拉格方程
结构因子概念与消光规律 (详见第五章)	相同	相同
应 用	见表 4-1	见表 4-3
晶体取向测定准确度	$<1^\circ$	约 $\pm 5^\circ$ *

* 此为按单晶电子衍射花样测定准确度, 借助菊池花样, 准确度可优于 0.1° 。

表 4-3 电子衍射分析方法的应用

方 法	样 品	基本分析项目与应用举例
高能电子衍射分析 (HEED) (TEM上)	薄膜样品 (样品 薄膜或复型膜)	微区晶体结构分析与物相鉴定 (如第二相在晶内析出过程分析、晶界沉淀物分析、弥散粒子物相鉴定等), 晶体取向分析 (如析出物与晶体取向关系、惯习面指数等), 晶体缺陷分析
低能电子衍射分析 (LEED)	固体样品	表面 (1~5 个原子层) 结构分析 [原子二维排列周期 (单元网格)、层间原子相对位置及层间距等], 表面吸附现象分析 (吸附原子排列周期、吸附原子相对基体原子位置、吸附是否导致表面重建等), 表面缺陷 (不完善结构) 分析 (空位、台阶表面等)
反射式高能电子衍 射分析 (RHEED)	固体样品 (尺寸 >5 mm)	表面结构分析, 表面缺陷分析 (样品的无序程度、台阶特征等), 表面原子逐层生长过程分析 (是否形成结晶、表面重构等). 典型应用: RHEED 监控人造超晶格材料的生长 (分子束外延、原子层外延或分子层外延生长等)

第三节 光谱分析方法概述

光谱分析方法是基于电磁辐射与材料相互作用产生的特征光谱波长与强度进行材料分析的方法。光谱分析方法包括各种吸收光谱分析和发射光谱分析法 (参见表 2-1) 以及散射光谱 (拉曼散射谱) 分析法。

一、光谱分析过程与仪器简述

各种光谱分析方法的技术基础见第二章所述。

原子发射光谱分析 (AES) 以直流电弧、交流电弧或高压火花等为信号激发源, 其能量使样品蒸发成气态原子并将气态原子外层电子激发至高能态, 处于激发态的原子向低能级跃迁产生辐射 (发射光谱), 产生的辐射经过分光仪器 (摄谱仪) 分光 (色散), 按波长顺序记录在感光板上, 从而获得了按谱线形式表达的样品发射光谱图 (参见图 11-1)。

由于每种元素均有各自的特征谱线, 故依据获得的样品光谱图即可实现样品化学成分定性分析, 即确定样品中含有何种元素或由哪些元素组成。定性分析经常采用样品光谱图和事先制备的“标准光谱图”进行比较的方法进行。由于谱线强度与样品中元素含量存在着一定

的函数关系,因而通过(采用测光仪)对各种特征谱线强度的测量即可确定样品中各元素的含量,从而实现样品化学组成的定量分析。

原子吸收光谱分析(AAS),其分析仪器称为原子吸收分光光度计,由信号源(光源)、原子化器、分光系统和检测系统组成(参见图 11-10)。信号源发射出含有待测元素特征谱线的光辐射;火焰或无火焰原子化器使样品中待测元素离解转变为原子蒸气(原子化),气态原子选择性地吸收由信号源发出的入射光辐射,使入射光减弱;分光系统(光栅单色器)由被减弱的光辐射中分离出待测元素单色光即将检测元素的吸收分析线(吸收光谱)与其它辐射线(称干扰谱线)分开;经检测器接收、转换(光电转换)、放大后记录或显示,即可获得样品中待测元素原子蒸气对入射光的吸光度。由于待测元素吸光度与其含量成正比,故根据测得的吸光度可确定样品中待测元素的含量,即实现元素含量的定量分析。吸光度(A)定义为入射光强度(I_0)与(透过样品原子蒸气的)透射光强度(I_L)之比的対数,即

$$A = \lg \frac{I_0}{I_L} \quad (4-2)$$

常用标准曲线法进行定量分析。配置一系列含有不同质量分数(C)的待测元素的标准溶液(标准溶液基体与待测样品基体相同),分别测出其吸光度(A),制作 $A-C$ 标准曲线。依据此曲线,由样品的 A 值即可查得样品中待测元素的质量分数。

原子荧光光谱分析(AFS),其分析仪器称为原子荧光光度计(参见图 11-15)。通过原子化器产生的样品原子蒸气被强光源发射的光辐射照射,原子外层电子产生荧光辐射;由分光系统(小光栅单色器或干涉滤光片)分离荧光并经检测器接收、转换为电信号,再经放大并读出。按分析原理,AFS 属原子发射光谱法,但由于是光激发发光,因而其分析仪器与原子吸收光谱仪器类似。

紫外、可见(分子)吸收光谱分析(UV、VIS),其分析仪器称为紫外、可见分光光度计(参见图 12-5)。光源辐射的复合光经单色器(棱镜或光栅)色散(即使不同波长光分散开)成纯度很高的单色光作为样品的入射光,入射光通过置于样品池(或称吸收池,样品池应能透过有关辐射线,即对入射光“透明”)中的样品溶液,被选择性吸收而减弱后再被检测器(光电管或光电倍增管)检测,最后被显示或记录。按获得的吸收光谱(吸光度对波长的分布)实现样品定性或定量分析。

红外(分子)吸收光谱分析(IR),其分析仪器称为红外分光光度计或红外光谱仪,如图 4-1 所示。红外分光光度计与紫外、可见分光光度计相似,也是由光源、单色器、样品池、检测器和记录装置等组成,但各组成部分的具体结构则与紫外、可见分光光度计不同。红外光谱仪依据单色器结构不同又可分为色散型(以光栅为单色器)和干涉型(以干涉计为单色器)红外光谱仪。红外检测与紫外、可见检测过程的基本区别在于前者将样品置于光源和单色器之间,而后者则将样品置于单色器之后。

分子荧光光谱分析(FS),其分析仪器称为荧光(分光)光度计(参见图 12-6)。荧光光度

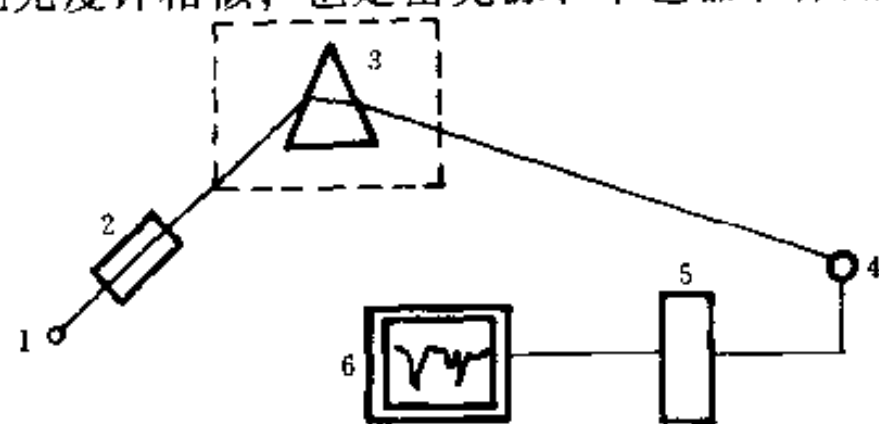


图 4-1 红外分光光度计结构示意图

1—光源 2—样品池 3—单色器
4—检测器 5—放大器 6—记录器

光源发出的紫外光辐射经第一单色器（激发光单色器）得到具有能被样品吸收所需波长的激发光，激发光照射样品池中的样品（溶液）使其激发而产生荧光，经第二单色器（荧光单色器）选择（消除溶液中可能共存的其它光线的干扰）后，由检测器接收转换为电信号，最后经放大并记录显示。

分子磷光光谱分析过程及仪器均与荧光光谱分析相似。荧光光度计可以配上磷光分析附件，也有可同时适用于荧光、磷光（及化学发光和生物发光）检测的发光光度计。磷光与荧光定量分析一般都采用标准曲线法进行。

X射线荧光光谱分析（XFS），其分析仪器分为荧光波谱仪（波长色散型）与荧光能谱仪（能量色散型）两种类型。

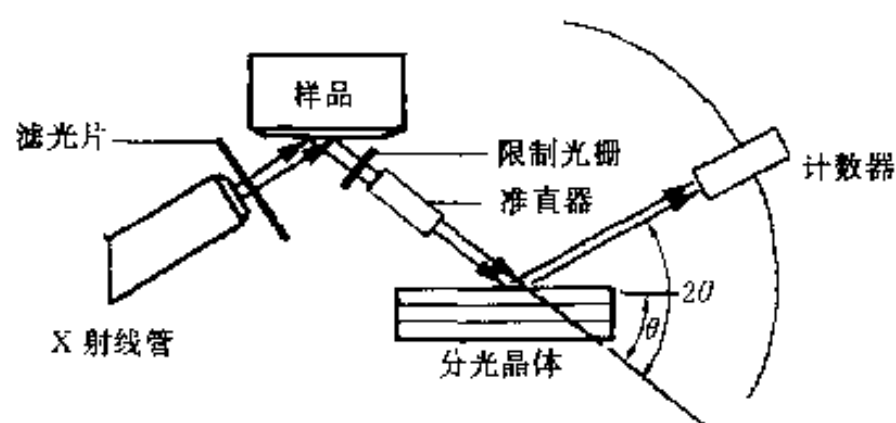


图 4-2 X射线荧光波谱仪示意图

X射线荧光波谱仪如图 4-2 所示，由光源、分光器、检测器、信号处理器和读出装置等部分组成。光源（X射线管）发出的 X 射线照射样品使之产生荧光辐射（二次特征 X 射线），一部分通过准直器（光栏）照射至分光晶体（或分析晶体）上进行色散（分光）并由与分光晶体同步转动（扫描）的检测器（计数器）接收、转换为电信号，再经信号处理器和读出装置，得到以 I （荧光强度）— 2θ （ 2θ 对应波长 λ 位置）曲线形式表达的荧光光谱图。荧光照射分光晶体产生色散的原理与规律（遵从布拉格方程）及其扫描检测与信号处理等过程均与 X 射线衍射仪类似。

X射线荧光能谱仪中样品产生的荧光不经过分光晶体分光，而是由半导体探测器接收、转换、放大后进入多道脉冲高度分析器，将 X 射线光子按其能量大小进行分类和统计，最后被记录或显示的是以脉冲数（表示 X 射线光子产额即荧光强度）—脉冲（表示 X 射线光子能量）曲线形式表达的 X 射线荧光能谱图。由于 X 射线光子能量（取决于原子能级结构）是元素种类的特征信息，而其产额（强度）则与元素含量相关，故据 X 荧光光谱图即可实现材料化学成分的定性分析与定量分析。

X射线荧光能谱仪中样品产生的荧光不经过分光晶体分光，而是由半导体探测器接收、转换、放大后进入多道脉冲高度分析器，将 X 射线光子按其能量大小进行分类和统计，最后被记录或显示的是以脉冲数（表示 X 射线光子产额即荧光强度）—脉冲（表示 X 射线光子能量）曲线形式表达的 X 射线荧光能谱图。由于 X 射线光子能量（取决于原子能级结构）是元素种类的特征信息，而其产额（强度）则与元素含量相关，故据 X 荧光光谱图即可实现材料化学成分的定性分析与定量分析。

核磁共振波谱分析（NMR），其分析仪器称为核磁共振（波）谱仪，由磁铁、探头、射频发生器、扫描发生器、接收器与记录仪等部件组成，如图 4-3 所示。探头包括样品管、传送线圈、接收线圈和预放大器等元件，置于磁极间隙内。磁铁提供稳定、均匀的强外磁场，射频发生器产生的射频源信号通过探头发射（传送）线圈向样品辐射；扫描发生器以扫场方式（保持频率恒定，线性地改变磁场，相当于在强外磁场上叠加线性变化的小磁场）或扫频方式（保持磁场恒定，线性地改变频率）扫描，当满足式（2-22）之关系时，

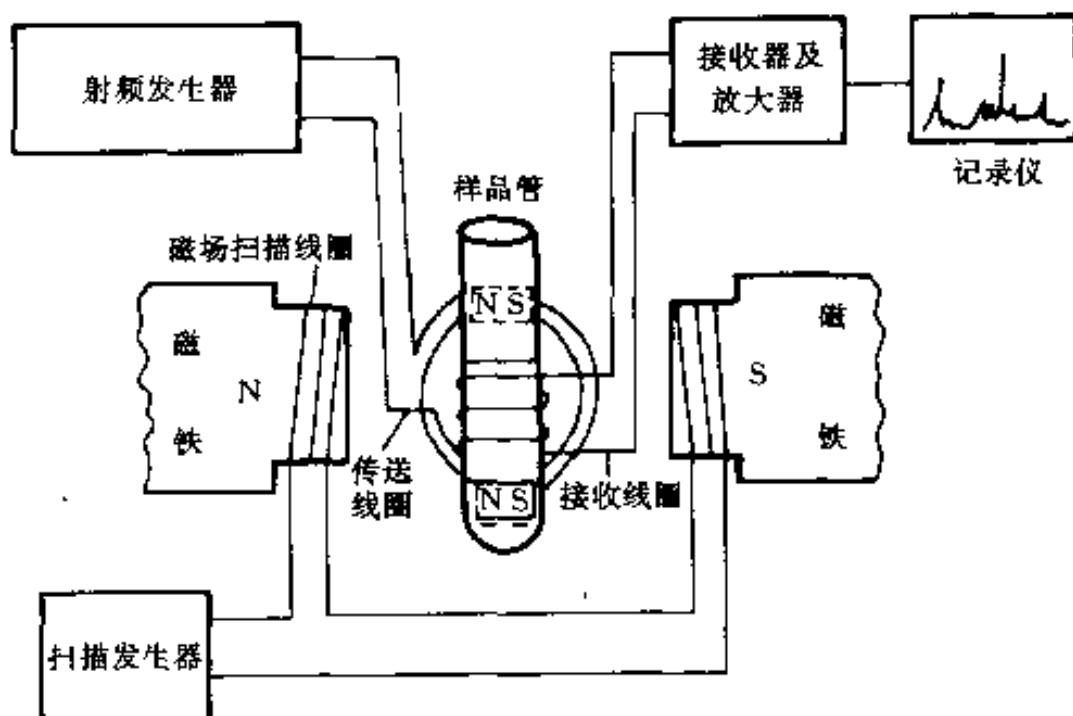


图 4-3 核磁共振谱仪示意图

样品发生核磁共振；探头接收线圈感应出共振信号，经预放大的载有核磁共振信号的射频由接收器接收，经一系列检波、放大后显示在示波器或记录仪上，得到核磁共振谱。

拉曼（Raman）光谱分析是一种散射光谱分析法。由于激光具有单色性好、方向性好、亮度高等特点，因而以激光为光源的激光拉曼光谱分析已成为材料分析的重要方法。激光拉曼光谱仪由激光光源、样品池、单色器、检测器、信号处理与读出系统等部分组成，如图 4-4 所示。光源发出的激光束（单色光）经反射镜和透镜照射到样品上，样品产生的拉曼散射经（由双光栅构成的）单色器分光后由检测器（光电倍增管）接收、转换为电信号，再经信号处理后由记录仪记录，得到样品拉曼光谱图。激光光源多采用连续式气体激光器，如 He-Ne 激光器、Ar 离子激光器和 Kr 离子激光器等。

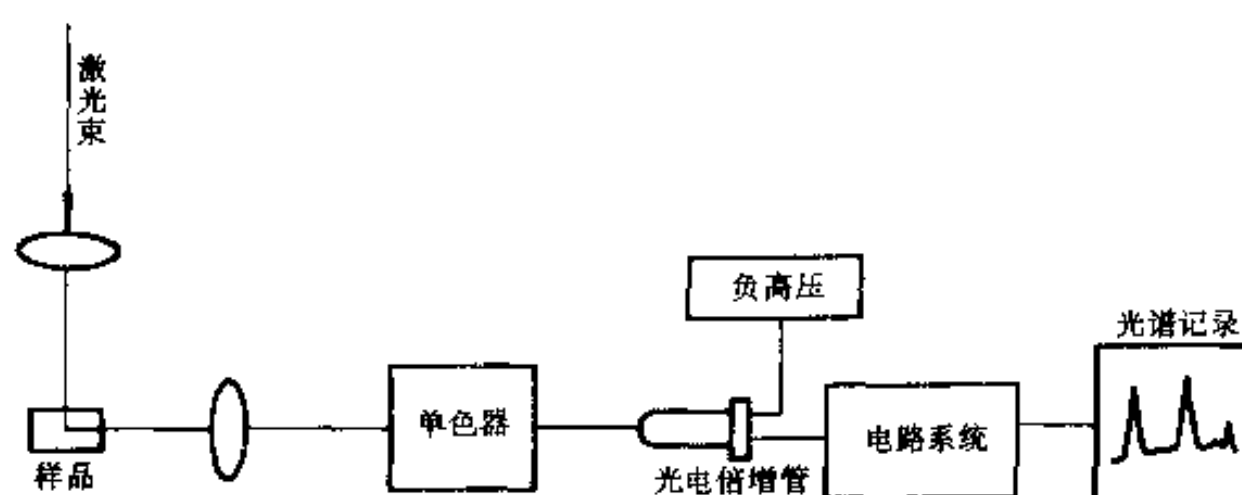


图 4-4 激光拉曼谱仪示意图

二、光谱分析方法的大致应用

光谱分析方法的大致应用列于表 4-4。

表 4-4 光谱分析方法的应用

分析方法（缩写）	样 品	基本分析项目与应用	应用特点
原子发射光谱分析（AES）	固体与液体样品，分析时被蒸发、解离为气态原子	元素定性分析、半定量分析与定量分析（可测所有金属和谱线处于真空紫外区的 C、S、P 等非金属共七八十种元素。对于无机物分析，是最好的定性、半定量分析方法）	灵敏度高，准确度较高；样品用量少（只需几 mg ~ 几十 mg）；可对样品作全元素分析，分析速度快（光电直读光谱仪只需 1 ~ 2 min 可测 20 多种元素）
原子吸收光谱分析（AAS）	液体（固体样品配制溶液），分析时为原子蒸气	元素定量分析（可测几乎所有金属和 B、Si、Se、Te 等非金属元素约 70 种）	灵敏度很高（特别适用于元素微量和超微量分析），准确度较高；不能作定性分析，不便于作单元素测定；仪器设备简单，操作方便，分析速度快

续表

分析方法 (缩写)	样 品	基本分析项目与应用	应用特点
原子荧光 光谱分析 (AFS)	样品分析时为 原子蒸气	元素定量分析 (可测元素近 40 种)	灵敏度高; 可采用非色散简单仪器; 能同时进行多元素测定; 痕量分析新方法; 不如 AES、AAS 应用广泛
X 射线荧光 光谱分析 (XFS)	固体	元素定性分析、半定量分析、定量分析 (适用于原子序数 $Z \geq 5$ 的元素)	无损检测 (样品不受形状大小限制且过程中不被破坏), XFS 仪实现过程自动化与分析程序化。 灵敏度不够高, 只能分析含量在 0.0X% 以上的元素
紫外、可见吸 收光谱分析 (UV、VIS)	一般用液体 (样品配制溶液)	1. 结构定性分析 (有机化合物鉴定和结构分析); 2. (某些) 有机化合物构型和构象的测定; 3. 组分定量分析 (单一物质, 化合物组分, 混合物组分含量); 4. 化学和物理数据测定 (氢键强度、化合物相对分子质量测定等)	主要用于有机化合物微量和常量、组分定量分析。 在有机化合物定性鉴定和结构分析时有一定局限性, 常用于研究不饱和有机化合物, 特别是具有共轭体系的有机化合物。 作为重要辅助手段可与 IR、NMR 等配合进行有机化合物鉴定和结构分析
红外吸收 光谱分析 (IR)	气、液、固体 (薄膜) 样品 (需经样品制备过程)	1. 未知物定性分析 [已知物验证, 化合物纯度鉴定, 未知物结构鉴别 (常用于结构相近化合物鉴别)]; 2. 未知物结构分析 (确定分子结构等); 3. 定量分析 (单组分和多组分含量); 4. 反应机理研究 (高分子聚合过程、涂料成膜过程、高聚物光热老化过程等)	适用于分子 (基团) 振动中伴有偶极矩变化的有机化合物分析。 不适于微量组分定量分析
分子荧光 光谱分析 (FS)	样品配制溶液	1. 荧光物质定量分析 (质量分数); 2. 芳香族有机化合物分子结构分析	灵敏度高 (比分子吸收光谱高几个数量级), 取样量少。 直接法只适于具有荧光性质的物质分析 (芳香族有机化合物、稀土元素离子等)

续表

分析方法 (缩写)	样 品	基本分析项目与应用	应用特点
核磁共振 波谱分析 (NMR)	液体 (固体样 品配制溶液)	1. 定性分析 (有机化合物结构鉴定); 2. 定量分析 (化合物组分、混合物组分 含量); 3. 相对分子质量的测定; 4. 化学键性质研究	结构分析的重要手段, 可用以研 究反应过程与机理. 样品用量少, 检测过程中不破坏 样品. 仪器价格高, 相对灵敏度较差, 定量分析应用尚不广泛
激光拉曼 光谱分析	气体、液体、 固体样品	1. 定性分析 (判断有机化合物结构即结 构鉴定); 2. 分子结构分析 (几何构型等); 3. 高聚物研究 (结晶度、取向性、碳链 结构等)	适用于没有偶极矩变化的有机化 合物分析, 因而与 IR 配合成为判断 有机化合物的重要手段. 除应用于有机化合物外, 还应用 于无机化合物分析 (如无机络合物 组成、结构与稳定性等)、液晶物相 变化分析等方面

第四节 电子能谱分析方法概述

电子能谱分析法是基于光子 (电磁辐射) 或运动实物粒子 (电子、离子、原子等) 照射或轰击材料 (原子、分子或固体) 产生的电子能谱 (电子产额对能量的分布) 进行材料分析的方法。

电子能谱分析方法主要类型列于表 4-5, 其中光电子能谱 (X 射线光电子能谱与紫外光电子能谱) 分析与俄歇电子能谱分析是已经得到广泛应用的重要电子能谱分析方法。

光电子能谱分析仪由光源、样品室、能量分析器及信号处理与记录系统组成 (参见图 13-9), 样品室保持在超高真空 (约 $10^{-7} \sim 10^{-9}$ Pa) 中。光源发射的 X 射线或紫外线照射安装在样品架上的样品致其光电离, 发射的光电子进入能量分析器按能量分类 (“色散”, 即测量光电子的能量分布) 后由检测器 (通道式电子倍增器) 接收, 再经放大、甄别、整形并由记录仪记录, 获得光电子能谱 (图)。现代光电子能谱仪的运行、数据采集和信息处理均由计算机控制完成。

表 4-5 电子能谱分析方法

方法名称		缩写	源信号 (入射束)	技术基础 (源信号与样品的作用)	检测信号 (出射束)	备 注
光电子能谱	X 射线光 电子能谱	XPS 或 ESCA	X 光子 (单色)	样品光电离	光电子	样品芯 (内层) 能级光电子谱
	紫外光电 子能谱	UPS 或 PES	紫外光子 (单色)	样品光电离	光电子	样品价层能级光电子谱

续表

方法名称		缩写	源信号 (入射束)	技术基础(源信号与样品的作用)	检测信号 (出射束)	备 注
俄歇电子能谱	X射线引发俄歇能谱	XAES	X光子	X光子引发样品俄歇效应	俄歇电子	俄歇电子动能只与样品元素组成有关,不随入射光子(或粒子)的能量而改变,故入射束不需单色
	电子引发俄歇能谱	EAES或AES	电子(束)	电子束引发样品俄歇效应	俄歇电子	
离子中和谱		INS	离子(束)	离子(束)轰击样品,产生俄歇电子	俄歇电子	INS给出固体价态密度信息,用于固体表面分析,比UPS灵敏度高
电子(轰击)能量损失谱		ELS或EELS	电子(束)(单色)	样品对电子的非弹性散射	非弹性散射电子(特征能量)	给出固体费米能级以上空带密度的信息,而XPS、AES等给出的是费米能级以下填充态密度信息

俄歇电子能谱仪亦由光源、样品室、能量分析器、信号处理与记录系统组成(参见图13-3)。电子激发俄歇能谱仪以电子枪发射电子为激发源,多采用镜筒分析器测量俄歇电子能量分布。X射线光电子能谱与紫外光电子能谱及俄歇电子能谱分析方法的大致应用列于表4-6。

表4-6 光电子能谱与俄歇电子能谱分析方法的应用

分析方法	AES	XPS	UPS
元素定性分析	适于除H、He以外的所有元素	适于除H、He以外的所有元素	不适于元素定性分析
元素定量分析	一般用于 Z (原子序数) <33 的元素。 准确度较XPS差,相对灵敏度与XPS相近,分析速度较XPS快	适于 Z 大之重元素。 相对灵敏度不高(只能测样品 $w>0.1\%$ 的组分),绝对灵敏度高(痕量分析)	难于准确定量
结构分析与物质分析研究	结构定性分析[确定元素的化学状态(环境)——元素存在于何种化合物中(常与XPS结合分析)]	1. 结构定性分析[确定元素的化学状态(环境)(常与AES结合分析)]; 2. 固体能带结构测量[角分辨光电子谱(AR-XPS)]; 3. 电子(轨道)结构分析(轨道结构特征、电子量子数检测、自旋-轨道耦合、多重分裂研究等); 4. 有机分子电荷转移(CT)现象的研究	1. 结构定性分析(简单混合物组分、某些同分异构体鉴定等); 2. 固体能带结构测量[角分辨光电子谱(AR-UPS或UARPS)]; 3. 电子(轨道)结构分析(项目同XPS); 4. 分子振-转结构分析[振动精细结构(高分辨UPS)]等; 5. 原子簇(小的原子聚集体)的UPS研究(原子簇价带测定等)

续表

分析方法	AES	XPS	UPS
固体表面分析	1. 表面成分分析 (EAES: 微区分析、点分析、线分析、面分析, 深度剖析); 2. 表面结构定性分析与表面化学研究 (如: 表面碳的存在形态鉴定, 表面内氢的状态分析, 含硅化合物的电子结构分析, 催化剂结构分析, 铜合金腐蚀机理研究等)	1. 表面成分分析 (可作深度剖析); 2. 表面能带结构分析 (如半导体能带结构测定等); 3. 表面结构定性分析与表面化学研究 [如: 元素存在的化学状态, 粉末样品氧化层厚度的测定, 硅片氧化层厚度测定与层状结构分析 (AR-XPS) 等]	1. 表面能带结构分析 (如聚合物价带结构分析等); 2. 表面结构定性分析与表面化学研究 [表面原子排列与电子结构分析 (表面弛豫与重构), 表面吸附性质、表面催化机理研究等]
固体样品探测深度	约 0.4~2 nm (俄歇电子能量 50~2 000 eV 范围内) (与电子能量及样品材料有关)	约 0.5~2.5 nm (金属及金属氧化物); 约 4~10 nm (有机物和聚合材料)	约 0.4~2 nm (光电子能量 10~100 eV 范围内)

电子能谱分析可使用固体样品、气体样品和液体样品 [液体样品应蒸发为气体或沸腾或做成载体 (线) 上的液体膜等]。

第五节 电子显微分析方法概述

广义而言, 电子显微分析是基于电子束 (波) 与材料的相互作用而建立的各种材料现代分析方法, 大致如表 4-7 所列。电子显微分析方法以材料微观形貌、结构与成分分析为基本目的。从分析原理 (技术基础) 来看, 各种电子显微分析方法中的一些方法也可归于光谱分析 (如电子探针)、能谱分析 (如电子激发俄歇能谱) 和衍射分析 (如电子衍射) 等方法范畴。透射电子显微 (镜) 分析与扫描电子显微 (镜) 分析及电子探针分析是基本的、得到广泛应用的电子显微分析方法, 俄歇能谱分析也得到较广泛应用。

透射电子显微镜 (TEM) 可简称透射电镜, 用于薄层 (一般小于 200 nm) 样品微观形貌观察与结构分析。透射电镜成像原理与光学显微镜类似, 即以电子束 (代替光束) 为照明源, 经聚光镜 (电磁透镜) 聚焦后照射样品, 透射电子 (TE, 透过样品的电子) 经成像系统聚焦、放大、成像, 并由荧光屏显示或底片记录 (参见图 9-2)。依据样品不同位置透射电子束强度不同而成像, 得到的是样品形貌像; 依据 (被样品) 弹性散射电子相长干涉 (衍射) 方向与强度不同而成像, 则得到样品衍射像 (衍射花样、衍射谱)。

扫描电子显微镜 (SEM) 可简称扫描电镜, 由电子光学系统 (电子枪、聚光镜、扫描系统、样品室等)、信号检测与放大系统、图像显示和记录系统及真空系统等组成 (参见图 10-1)。由电子光学系统获得的在样品表面聚焦的细电子束 (最小直径 1~10 nm) 与样品相互作用产生各种特征物理信号 (见第三章)。物理信号经检测系统接收、视频放大等处理后成为显示系统的调制信号, 调制信号调制阴极射线管 (CRT) 电子束强度 (荧光屏亮度), 从而在 CRT 荧光屏上获得显示样品特征的图像。入射电子束在样品表面扫描并由扫描系统保证阴极射线管电子束 (在荧光屏上) 与其同步扫描, 因而荧光屏上获得的是样品表面的扫描图像。采用不同的特征物理信号, 并经不同检测系统检测, 将获得显示样品不同特征的图

像。由于二次电子强度（产额）对样品表面微观形貌敏感，故通过电子检测器对二次电子的检测可获得表征样品表面形貌特征的样品形貌像。

电子探针 X 射线显微分析仪简称电子探针（EPA 或 EPMA），其技术基础与 X 射线荧光光谱分析相似，主要区别是以电子束代替 X 光子为激发源，适用于样品微区成分分析。电子探针与 X 射线荧光光谱仪相似，亦分为波谱仪（波长色散谱仪，WDS）与能谱仪（能量色散谱仪，EDS）。电子探针作为附件配备于透射电子显微镜或扫描电子显微镜，则可实现样品微区成分分析与形貌分析的有机结合。现代电子探针一般都是扫描型电子探针（并多配备于扫描电子显微镜），可实现样品成分的点分析（某点的元素浓度）、线分析（沿样品某方向的元素浓度分布）和面分析（与样品形貌像相对应的样品表面元素浓度分布）等。

电子激发俄歇电子能谱（XAES 或 AES）已如本章第四节所述。近年来出现的扫描俄歇探针（SAM）用细聚焦电子束在样品表面扫描，可实现样品表面成分的点分析、线分析、面分析和深度剖面分析（利用离子枪发射惰性气体离子对样品表面溅射刻蚀，用俄歇谱逐层测定化学成分，从而获得元素沿样品深度方向的浓度分布）。俄歇探针带有二次电子及吸收电子显示器并配备有 X 射线能谱探头（EDS），因而兼具扫描电镜和电子探针的功能。

表 4-7 电子显微分析方法

方法或仪器名称（缩写）	技术基础（分析原理）	检测信息（物理信号）	样 品	基 本 应 用
透射电镜（TEM）	透射和衍射	透射电子和衍射电子	薄膜和复型膜	1. 形貌分析（显微组织、晶体缺陷）； 2. 晶体结构分析； 3. 成分分析（配附件）
高压透射电镜（HVEM）	透射和衍射	透射电子和衍射电子	薄膜和复型膜	1. 形貌分析（显微组织、晶体缺陷、结构像、原子像）； 2. 结构分析； 3. 成分分析（配附件）与电子结构分析
扫描电镜（SEM）	电子激发二次电子； 电子吸收和背散射	二次电子、背散射电子和吸收电子	固体	1. 形貌分析 [显微组织、断口形貌、三维立体形态（通过深浸蚀）]； 2. 成分分析（配附件）； 3. 断裂过程动态研究； 4. 结构分析（配附件）
扫描透射电镜（STEM）	透射和衍射	透射电子和衍射电子	薄膜和复型膜	1. 形貌分析（显微组织、晶体缺陷等）； 2. 晶体结构分析； 3. 成分分析（配附件）与电子结构分析
电子探针（EPMA）	电子激发特征 X 射线	X 光子	固体	1. 成分（元素）分析（离表面 1~10 μm 层内）：点分析、线分析、面分析； 2. 固体表面结构与表面化学分析
俄歇电子能谱（AES）	电子激发俄歇效应	俄歇电子	固体	成分分析（ $\leq 1 \text{ nm}$ ，几个原子层内）：点分析、线分析、面分析，并可作深度剖析
场发射显微镜（FEM）	（电）场致电子发射	场发射电子	针尖状（电极）	1. 晶面结构分析； 2. 晶面吸附、扩散和脱附等分析（分辨率一般可达 2.3 nm，最高小于 1 nm）

续表

方法 (仪器) 名称 (缩写)	技术基础 (分析原理)	检测信息 (物理信号)	样 品	基 本 应 用
场离子显微镜 (FIM)	场电离	正离子	针尖状 (电极)	1. 形貌分析 (直接观察原子排列组态, 即结构像、晶体缺陷像等); 2. 表面缺陷、表面重构、扩散等分析 (分辨率可达 0.25 nm)
原子探针-场 离子显微镜 (AP-FIM)	场蒸发	正离子	针尖状 (电极)	1. FIM 的用途; 2. 确定单个原子 (离子) 种类; 3. 元素分布研究 (如晶界、相界元素偏聚和分布); (AP-FIM 是各种质谱计与 FIM 相结合的装置, 可有各种结合形式, 且各具特色)
扫描隧道 显微镜 (STM)	隧道效应	隧道电流	固体 (具有一定导电性)	1. 表面形貌与结构分析 (表面原子三维轮廓); 2. 表面力学行为、表面物理与表面化学研究 (不能检测样品深层信息)
原子力显微镜 (AFM)	隧道效应; 并通过力传感器建立其针尖尖端上原子与样品表面原子间作用力 (原子力) 和扫描隧道电流的关系	隧道电流	固体 (绝缘体、半导体、导体)	1. 表面形貌与结构分析 (接近原子分辨水平); 2. 表面原子间力与表面力学性质的测定
扫描电子 声学显微镜 (SEAM)	热弹性效应	声波	固体	1. 材料力学性能与马氏体相变研究; 2. 集成电路性能与缺陷分析

第六节 色谱、质谱及电化学分析方法概述

一、色谱分析法

色谱分析法是基于混合物中各组分在互不相溶的两相 (固定相与流动相) 中分配系数、吸附能力、溶解能力或阻滞能力等物理性质的差异, 进行混合物组分分离和分析的方法。

色谱分析过程中有两相, 即流动相和固体相。按所用流动相的不同, 色谱法可分为气相色谱法 (GC) 和液相色谱法 (LC)。气相色谱法以气体为流动相, 而液相色谱法以液体为流动相, 固定相则一般为固体吸附剂或涂在载体 (担体) 上的液体。

气相色谱法分析仪器为气相色谱仪。气相色谱仪由气路系统、进样系统、分离系统、检测和记录系统及温控系统等部分组成 (参见图 15-3)。分离系统是装有固定相的色谱柱。进样系统将载气 (流动相) 和样品 (在进样口被气化) 快速而定量地转入到色谱柱中, 由于装在色谱柱中的固定相对样品中各组分有不同的吸附能力或溶解能力 (即各组分在固定相和流动相之间的分配系数不同), 故各组分随载气在色谱柱中向前移动的速度不同 (在柱内滞留

的时间不同),从而实现样品组分的分离.各组分随载气以不同时间(速度)流出色谱柱,顺序进入检测器,检测器将载气中样品组分含量(质量或质量分数)转换为电信号,经放大后由记录器记录,从而获得样品色谱图.

色谱图即检测器响应信号(表征组分含量)对于响应时间(与组分类型有关)的分布图.依据色谱图上色谱峰的位置(响应时间)和峰高(或面积)的大小进行样品组分定性和定量分析.

现代液相色谱分析方法称为高效液相色谱分析法(高效液相色谱法),“高效”指分析的高效率、高灵敏度和高速度等,系相对于经典液相色谱分析而言.液相色谱分析与气相色谱分析技术基础与过程相似,根本区别在于其以液体为流动相.

色谱法广泛应用于多组分物质的分离和分析,具有能解决那些物理常数相近、化学性质相似的同系物、异构体等复杂组成混合物分析问题的特点.色谱法灵敏度高(绝对灵敏度可达 $10^{-11} \sim 10^{-12}$ g),分析速度快.色谱法不仅可分析有机物,也可分析无机物.高效液相色谱法与气相色谱法比较,前者不受样品挥发度和热稳定性的限制,非常适合于离子型化合物、不稳定的天然产物以及其它各种高分子化合物等;后者则只适用于在操作温度下能气化而不分解的物质.在已知的化合物中,能用高效液相色谱法分析的约为 70%~80%,而能用气相色谱法分析的约为 20%.但在实际应用中,由于气相色谱法比高效液相色谱法灵敏度高、速度快、耗资少,故能用气相色谱法分析时,一般不用高效液相色谱法.

除用作分析外,色谱法作为各种分离技术(如重结晶、萃取、化学沉积与电解沉积等)中应用最广和效率最高的一种,用于纯物质的制备和混合物的分离.由于色谱法长于对复杂有机物的分离和定量,而定性(鉴别)能力差,质谱法则鉴别能力强,而对复杂有机物定量则显烦琐和困难,因而可将色谱与质谱连用(色谱·质谱连用技术,GC-MS),各自扬长避短,实现复杂组分样品的定性与定量分析.

二、质谱分析法

质谱分析法(MS)是基于元素(离子)的质荷比(质量与电荷的比值, m/e)进行材料定性、定量结构分析,特别是研究有机化合物结构的重要方法.

质谱仪一般由进样系统、电离源、质量分析(分离)器、离子检测器和记录器及高真空系统组成,如图 4-5 所示.经进样系统处理的气体样品分子(固体或液体样品的蒸气分子)进入电离室(离子化区)并在离子源作用下电离为离子,质量分析器依据电磁场对电荷的偏转性质(即不同离子质荷比不同,被磁场偏转的程度也不同)将来自电离室的离子束按其质荷比大小顺序聚焦和分开,即实现质量“色散”.被“色散”的离子束依次被检测器接收、转换为电信号,经放大后由记录器(记录仪、荧光屏、照相干板等)记录或显示,从而获得样品的质谱图.

质谱是离子数量(强度)对质荷比的分布,以质谱图或质谱表的形式表达.质谱图以离子相对强度(常称丰度)为纵坐标,以质荷比(m/e)为横坐标,相对强度以各离子峰高(强度)与最强峰(基峰)峰高的相对百分数表示(即设基峰强度为 100%).

无机化合物质谱分析主要应用于元素定性分析(样品全元素分析或确定样品中是否含有某些元素)、半定量或定量分析.质谱分析灵敏度很高,能检测相对含量达 10^{-12} 级的元素,属无机痕量分析方法.对于性质极为相似的 Hf、Nb 和 Ta,稀土元素等(采用其它方法分

析较困难), 采用质谱分析结果可靠, 故质谱分析特别适用于半导体材料等超纯物质分析。质谱也可用于无机物的多组分复杂混合物组分分析 (尤其是能对许多元素同时进行灵敏的测定)。有机化合物质谱分析主要应用于相对分子质量的测定 (分析速度快、结果精确, 是目前最好的方法), 化合物化学式 (分子式) 的测定和样品定性分析 (有机化合物结构鉴定) 等。

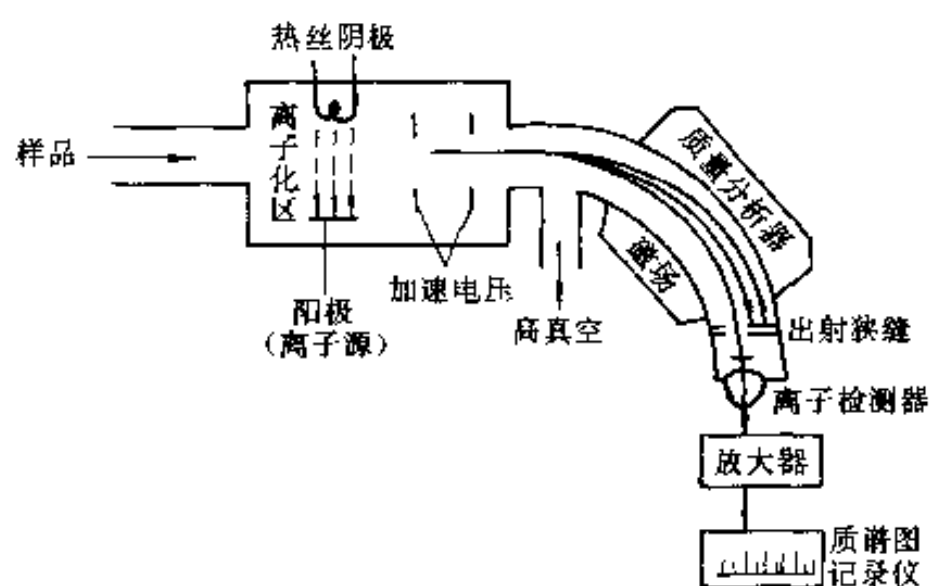


图 4-5 质谱仪示意图

三、电化学分析法

电化学分析法是基于物质溶液的各种电化学性质与物质的特征关系确定其组成的分析方法。电化学分析法依据检测信号 (电化学参数) 的不同分类及其大致应用, 如表 4-8 所列。

表 4-8 电化学分析法分类与应用

方法名称	基本过程	检测信号	应 用	备 注
电位分析法	用一个指示电极 [其电位与被测物活 (浓) 度有关] 与一个参比电极 (其电位保持恒定) 和样液组成化学电池	电池电动势或指示电极电位	用于测定许多阴、阳离子及有机离子, 生物物质等, 特别是其它方法难以测定的碱金属离子及一价阴离子。电位测定法简便快速但精确度不高; 电位滴定法提高了灵敏度, 易于自动化	分为电位测定法 (直接电位法) 和电位滴定法
电解分析法	外加电源电解样液, 即用一对电极 (通常为 Pt 电极) 与被测物 (金属离子) 组成电解池, 在恒电流或恒电压下进行电解	在电极上析出 (以金属或其它形式析出) 的被测物质量	金属元素的常量分析 (不能用于痕量分析), 准确度高, 不需基准物质和标准溶液	电解分析法也称为电重量法。电解用于物质分离则称电解分离法
库仑分析法	外加电源电解样液, 即用一对电极与被测物 (金属离子) 组成电解池, 在恒电流或恒电压 (外加电源) 下进行电解	电解过程中所消耗的电量	物质的常量分析与微量分析, 不要求被测物质在电极上沉积, 特别适用于有机物的分析。具有简便、快速, 易于实现自动化, 准确度高, 不需基准物质和标准溶液的特点	分为恒电位库仑分析法与库仑滴定法 (恒电流库仑分析法)

续表

方法名称	基本过程	检测信号	应 用	备 注
极谱分析法和伏安法	用微电极电解样液, 采用液态电极(其表面可作周期性连续更新)为工作电极, 称为极谱法; 采用固态或固定电极为工作电极, 称为伏安法	电流—电压曲线	用于能在电极上被还原和被氧化的无机离子和有机物分析, 应用广泛	小面积工作电极与参比电极组成电解池, 电解样品稀溶液

参 考 文 献

见第一章参考文献 6~8 及第二章参考文献 1~6.

习 题

4-1 一般地讲, 材料现代分析各种方法的检测过程大体可分为哪几个步骤? 各种不同分析方法的根本区别是什么?

4-2 试举例说明 X 射线衍射分析与各类电子衍射分析方法的应用.

4-3 试列举各种光谱分析方法所用之仪器, 并据各仪器之组成简述各方法的基本分析过程.

4-4 试比较 X 射线光电子能谱分析、紫外光电子能谱分析及俄歇电子能谱分析的应用特点.

4-5 什么是电子显微分析? 简述 TEM、SEM、EPMA 和 AES 分析方法各自的特点及用途.

4-6 何谓色谱分析? 高效液相色谱法与气相色谱法各有何优缺点?

4-7 简述质谱分析的基本过程. 采用色谱-质谱连用技术有何意义?

4-8 何谓电化学分析? 电化学分析方法如何分类? 试举例说明各种电化学分析方法的应用.

4-9 试比较以下名词、术语:

- (1) 元素定性分析与物相定性分析;
- (2) 元素定量分析与物相定量分析;
- (3) 物相定性分析与化合物结构定性分析;
- (4) 化合物结构定性分析与结构分析;
- (5) 化合物定性分析与定量分析;
- (6) 元素分析与组分分析.

4-10 试比较以下名词、术语:

- (1) 晶体结构分析与物相定性分析;
- (2) 表面结构分析、表面结构缺陷分析与表面化学分析;
- (3) 微区结构分析与微区形貌观察.

4-11 试为下述分析工作选择你认为恰当的(一种或几种)分析方法:

- (1) 钢液中 Mn、S、P 等元素的快速定量分析;
- (2) 区别 FeO 、 Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 ;
- (3) 测定 Ag 的点阵常数;
- (4) 测定高纯 Y_2O_3 中稀土杂质元素质量分数;
- (5) 砂金中含金量的检测;
- (6) 黄金制品中含金量的无损检测;
- (7) 几种高聚物组成之混合物的定性分析与定量分析;
- (8) 推断分子式为 $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$ 的化合物之结构;
- (9) 某薄膜 (样品) 中极小弥散颗粒 (直径远小于 $1\text{ }\mu\text{m}$) 的物相鉴定;
- (10) 验证奥氏体 (γ) 转变为马氏体 (α) 的取向关系 (即西山关系): $(1\bar{1}0)_\alpha // (1\bar{1}\bar{1})_\gamma$, $[001]_\alpha // [011]_\gamma$;
- (11) 淬火钢中残留奥氏体质量分数的测定;
- (12) 镍-铬合金钢回火脆断口晶界上微量元素铈的分布 (偏聚) 的研究;
- (13) 淬火钢中孪晶马氏体与位错马氏体的形貌观察;
- (14) 固体表面元素定性分析及定量分析;
- (15) 某聚合物的价带结构分析;
- (16) 某半导体的表面能带结构测定.

第二篇 衍 射 分 析

第五章 X 射线衍射原理

X 射线照射晶体，电子受迫振动产生相干散射；同一原子内各电子散射波相互干涉形成原子散射波。由于晶体内各原子呈周期排列，因而各原子散射波间也存在固定的位相关系而产生干涉作用，在某些方向上发生相长干涉，即形成了衍射波。由此可知，衍射的本质是晶体中各原子相干散射波叠加（合成）的结果。

衍射波的两个基本特征——衍射线（束）在空间分布的方位（衍射方向）和强度，与晶体内原子分布规律（晶体结构）密切相关。

第一节 衍 射 方 向

1912 年劳埃 (M. Von. Laue) 用 X 射线照射五水硫酸铜 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 获得世界上第一张 X 射线衍射照片，并由光的干涉条件出发导出描述衍射线空间方位与晶体结构关系的公式（称劳埃方程）。随后，布拉格父子 (W. H. Bragg 与 W. L. Bragg) 类比可见光镜面反射安排实验，用 X 射线照射岩盐 (NaCl)，并依据实验结果导出布拉格方程。

本节首先介绍表达衍射线空间方位与晶体结构关系的布拉格方程，进而结合倒易矢量的概念导出衍射矢量方程及其几何图解形式 (Ewald 图解)，然后介绍劳埃方程并简单讨论有关衍射方向各种表达形式之间的等效关系。

一、布拉格方程

1. 布拉格实验

布拉格实验装置如图 5-1 所示，是现代 X 射线衍射仪的原型。入射的 X 射线照射到安装在样品台的样品上，在满足反射定律的方向设置反射线接收（记录）装置（设入射线与反射面之夹角为 θ ，称掠射角或布拉格角，则按反射定律，反射线与反射面之夹角也应为 θ ）。X 射线照射过程中，记录装置与样品台以 2:1 的角速度同步转动，以保证记录装置始终处于接收反射线的位置上。

布拉格实验得到了“选择反射”的结果。即当 X 射线以某些角度入射时，记录到反射线（以 Cu K_α

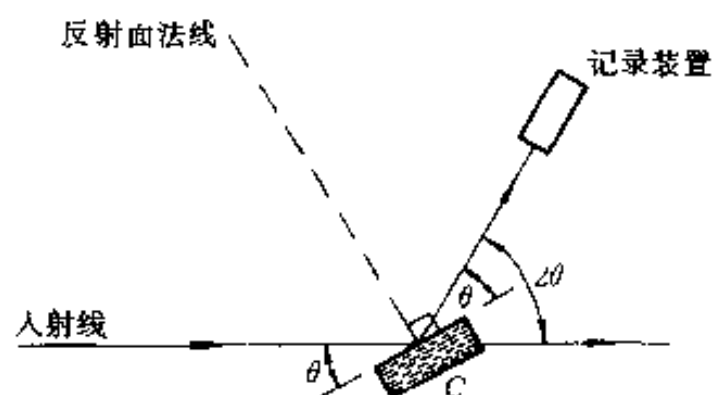


图 5-1 布拉格实验装置

射线照射 NaCl 表面, 当 $\theta = 15^\circ$ 和 $\theta = 32^\circ$ 时记录到反射线); 其它角度入射, 则无反射。

2. 布拉格方程的导出

考虑到: ①晶体结构的周期性, 可将晶体视为由许多相互平行且晶面间距 (d) 相等的原子面组成, ②X 射线具有穿透性, 可照射到晶体的各个原子面上, ③光源及记录装置至样品的距离比 d 数量级大得多, 故入射线与反射线均可视为平行光, 布拉格将 X 射线的“选择反射”解释为: 入射的平行光照射到晶体中各平行原子面上, 各原子面各自产生的相互平行的反射线间的干涉作用导致了“选择反射”的结果。据此, 导出布拉格方程。

如图 5-2 所示, 设一束平行的 X 射线 (波长 λ) 以 θ 角照射到晶体中晶面指数为 (hkl) 的各原子面上, 各原子面产生反射。任选两相邻面 (A_1 与 A_2), 反射线光程差 $\delta = ML + LN = 2d \sin \theta$; 干涉一致加强的条件为 $\delta = n\lambda$, 即

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (5-1)$$

式中: n ——任意整数, 称反射级数。

式 (5-1) 即称为布拉格方程, 式中 d 为 (hkl) 晶面间距, 即 d_{hkl} 。

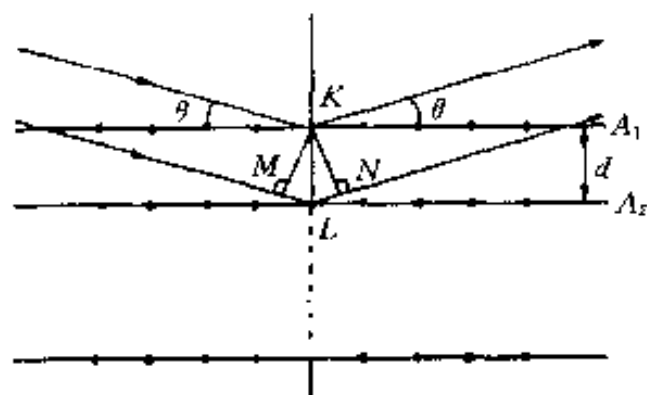


图 5-2 布拉格方程的导出

3. 布拉格方程的讨论

(1) 布拉格方程描述了“选择反射”的规律。产生“选择反射”的方向是各原子面反射线干涉一致加强的方向, 即满足布拉格方程的方向。

(2) 布拉格方程表达了反射线空间方位 (θ) 与反射晶面面间距 (d) 及入射线方位 (θ) 和波长 (λ) 的相互关系。

(3) 入射线照射各原子面产生的反射线实质是各原子面产生的反射方向上的相干散射线。而被接收记录的样品反射线实质是各原子面反射方向上散射线干涉一致加强的结果, 即衍射线。因此, 在材料的衍射分析工作中, “反射”与“衍射”作为同义词使用。

(4) 布拉格方程由各原子面散射线干涉条件导出, 即视原子面为散射基元。原子面散射

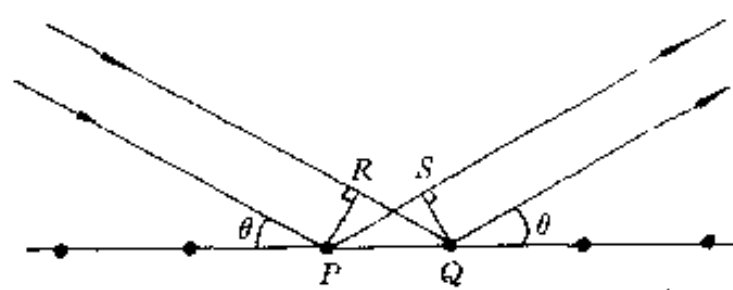


图 5-3 单一原子面的反射

是该原子面上各原子散射相互干涉 (叠加) 的结果。图 5-3 表示单一原子面反射方向上各原子散射线的关系, 任意两相邻原子 (P 和 Q) 散射线光程差 $\delta = QR - PS = PQ \cos \theta - PQ \cos \theta = 0$ 。由此可知同一原子面反射方向上各原子散射线同位相, 干涉一致加强, 故视原子面为散射基元导出布拉格方程是可靠的。

(5) 干涉指数表达的布拉格方程 由式 (5-1) 可知, 一组 (hkl) 晶面随 n 值的不同, 可能产生 n 个不同方向的反射线 (分别称为该晶面的一级, 二级, \dots , n 级反射)。为了方便, 将式 (5-1) 写为

$$2 \frac{d_{hkl}}{n} \sin \theta = \lambda \quad (5-2)$$

由于干涉指数的概念 (见第一章) 可知, 面间距为 $\frac{d_{hkl}}{n}$ 的晶面可用于干涉指数 (HKL) 表达, 即有

$$2d_{HKL}\sin\theta = \lambda \quad (5-3)$$

式(5-3)即为干涉指数表达的布拉格方程[相应地可称式(5-1)为密勒指数表达的布拉格方程],此式的意义在于,将面间距为 d_{hkl} 的晶面(hkl)的 n 级反射转化为面间距为 $d_{HKL}(=d_{hkl}/n)$ 的一级反射,从而简化了布拉格方程[第一章曾指出干涉指数晶面(HKL)上并不一定有原子,由此处应可得到理解].

(6) 衍射产生的必要条件 “选择反射”即反射定律+布拉格方程是衍射产生的必要条件,即当满足此条件时有可能产生衍射;若不满足此条件,则不可能产生衍射.对此,作如下说明:

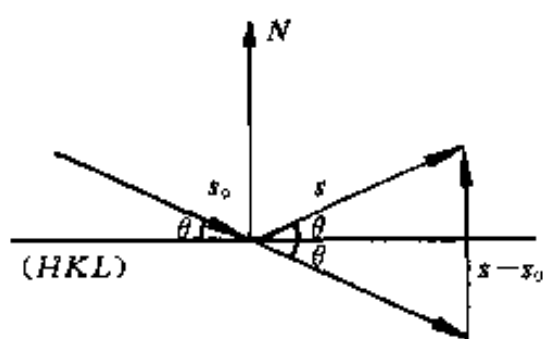
①布拉格方程由原子面反射方向上散射线的干涉(一致)加强条件导出,而各原子面非反射方向上散射线是否可能因干涉(部分)加强从面产生衍射线呢?按衍射强度理论(见本章第二节)可知,对于理想情况(即当晶体无限大时),非反射方向散射的干涉加强作用可忽略不计,故“选择反射”是衍射产生的必要条件(实际晶体的情况见本章第二节);

②“选择反射”作为衍射的必要条件,意味着即使满足“选择反射”条件的方向上也不一定有反射线(衍射产生的充分必要条件将在本章第二节中讨论).

二、衍射矢量方程

由“反射定律+布拉格方程”表达的衍射必要条件,可用一个统一的矢量方程式即衍射矢量方程表达.

设 s_0 与 s 分别为入射线与反射线方向单位矢量, $s-s_0$ 称为衍射矢量,则反射定律可表达为: s_0 及 s 分居反射面(HKL)法线(N)两侧且 s_0 、 s 与 N 共面, s_0 及 s 与(HKL)面夹角相等(均为 θ).据此可推知 $s-s_0 \parallel N$ (此可称为反射定律的数学表达式),



如图5-4所示.由图5-4亦可知 $|s-s_0|=2\sin\theta$,故布拉格方程[式(5-3)]可写为 $|s-s_0|=\lambda/d$.综上所述,“反射定律+布拉格方程”可用衍射矢量($s-s_0$)表示为

$$\begin{cases} s-s_0 \parallel N \\ |s-s_0| = \frac{\lambda}{d_{HKL}} \end{cases} \quad (5-4)$$

图5-4 反射定律的数学表达

由倒易矢量性质可知(见第一章),(HKL)晶面对应的倒易矢量 $r_{HKL}^* \parallel N$ 且 $|r_{HKL}^*|=1/d_{HKL}$.引入 r_{HKL}^* ,则式(5-4)可写为

$$(s-s_0)/\lambda = r_{HKL}^* \quad (|r_{HKL}^*|=1/d_{HKL}) \quad (5-5)$$

式(5-5)即称为衍射矢量方程.由导出过程可知,衍射矢量方程等效于“反射定律+布拉格方程”,是衍射必要条件的矢量表达式.

若设 $R_{HKL}^* = \lambda r_{HKL}^*$ (λ 为入射线波长,可视为比例系数),则式(5-5)可写为

$$s-s_0 = R_{HKL}^* \quad (|R_{HKL}^*|=\lambda/d_{HKL}) \quad (5-6)$$

式(5-6)亦为衍射矢量方程.

三、厄瓦尔德图解

讨论衍射矢量方程的几何图解形式。

衍射矢量方程的几何图解如图 5-5 所示, 入射线单位矢量 s_0 与反射晶面 (HKL) 倒易矢量 R_{HKL}^* 及该晶面反射线单位矢量 s 构成矢量三角形 (称衍射矢量三角形)。该三角形为等腰三角形 ($|s_0| = |s|$); s_0 终点是倒易 (点阵) 原点 (O^*), 面 s 终点是 R_{HKL}^* 的终点, 即 (HKL) 晶面对应的倒易点, s 与 s_0 之夹角为 2θ , 称为衍射角, 2θ 表达了入射线与反射线的方向。

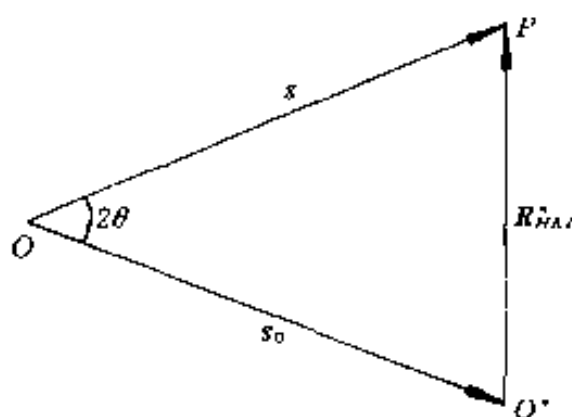


图 5-5 衍射矢量三角形——衍射矢量方程的几何图解

晶体中有各种不同方位、不同晶面间距的 (HKL) 晶面。当一束波长为 λ 的 X 射线以一定方向照射晶体时, 哪些晶面可能产生反射? 反射方向如何? 解决此问题的几何图解即为厄瓦尔德 (Ewald) 图解。

按衍射矢量方程, 晶体中每一个可能产生反射的 (HKL) 晶面均有各自的衍射矢量三角形。各衍射矢量三角形的关系如图 5-6 所示, s_0 为各三角形之公共边; 若以 s_0 矢量起点 (O) 为圆心, $|s_0|$ 为半径作球面 (此球称为反射球或厄瓦尔德球), 则各三角形之另一腰即 s 的终点在此球面上; 因 s 的终点为 R_{HKL}^* 之终点, 即反射晶面 (HKL) 之倒易点也落在此球面上。

由上述分析可知, 可能产生反射的晶面, 其倒易点必落在反射球上。据此, 厄瓦尔德作出了表达晶体各晶面衍射产生必要条件的几何图解, 如图 5-7 所示。厄瓦尔德图解步骤为:

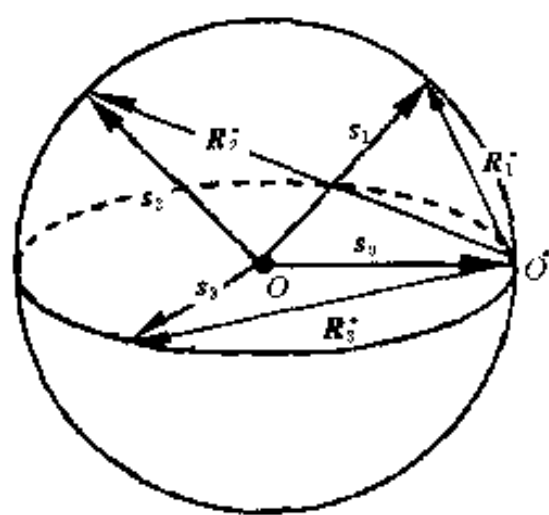


图 5-6 同一晶体各晶面衍射矢量三角形关系
脚标 1、2、3 分别代表晶面指数 $H_1K_1L_1$ 、
 $H_2K_2L_2$ 和 $H_3K_3L_3$

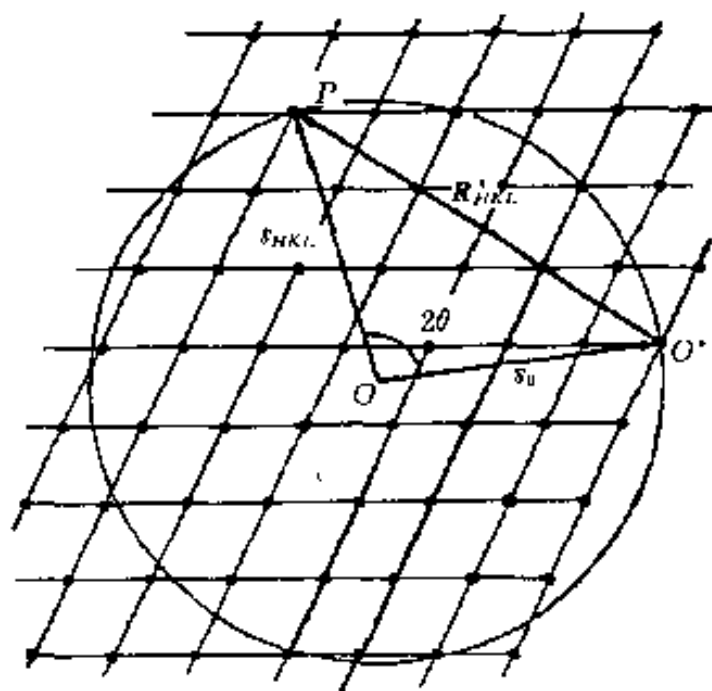


图 5-7 厄瓦尔德图解

1. 作 $OO^* = s_0$;
2. 作反射球 (以 O 为圆心、 $|OO^*|$ 为半径作球);
3. 以 O^* 为倒易原点, 作晶体的倒易点阵;

4. 若倒易点阵与反射球 (面) 相交, 即倒易点落在反射球 (面) 上 (例如图 5-7 中之 P 点), 则该倒易点相应之 (HKL) 面满足衍射矢量方程; 反射球心 O 与倒易点的连接矢量 (如 OP) 即为该 (HKL) 面之反射线单位矢量 s , 面 s 与 s_0 之夹角 (2θ) 表达了该

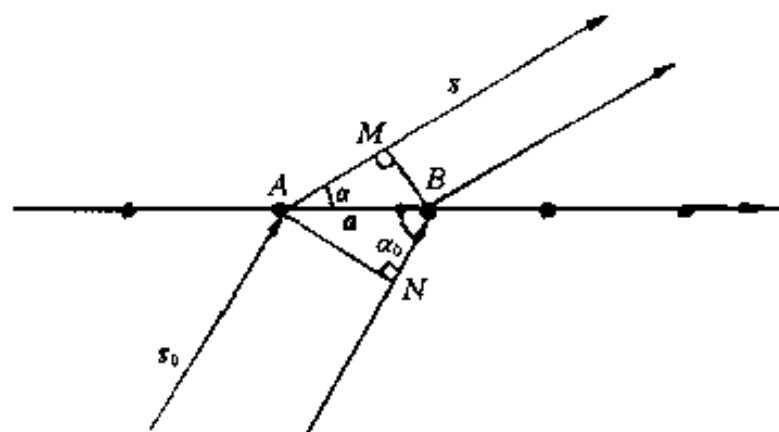
(*HKL*) 面可能产生的反射线方位。

四、劳埃方程

由于晶体中原子呈周期性排列，劳埃设想晶体为光栅（点阵常数为光栅常数），晶体中原子受 X 射线照射产生球面散射波并在一定方向上相互干涉，形成衍射光束。

1. 一维劳埃方程

考虑单一原子列（一维点阵）的衍射方向。如图 5-8 所示，设 s_0 及 s 分别为入射线及



任意方向上原子散射线单位矢量， a 为点阵基矢， α_0 及 α 分别为 s_0 与 a 及 s 与 a 之夹角，则原子列中任意两相邻原子（A 与 B）散射线间光程差（ δ ）为

$$\delta = AM - BN = a \cos \alpha - a \cos \alpha_0$$

散射线干涉一致加强的条件为 $\delta = H\lambda$ ，即

$$a(\cos \alpha - \cos \alpha_0) = H\lambda \quad (5-7)$$

图 5-8 一维劳埃方程的导出

式中： H ——任意整数。

此式表达了单一原子列衍射线方向（ α ）与入射线波长（ λ ）及方向（ α_0 ）和点阵常数（ a ）的相互关系，称为一维劳埃方程。

式（5-7）亦可写为

$$a \cdot (s - s_0) = H\lambda \quad (5-8)$$

2. 二维劳埃方程

考虑单一原子平面（二维点阵）的衍射方向。设 a 与 b 为二维点阵基矢，分别列出沿 a 方向与沿 b 方向之一维劳埃方程，即

$$\begin{cases} a(\cos \alpha - \cos \alpha_0) = H\lambda \\ b(\cos \beta - \cos \beta_0) = K\lambda \end{cases} \quad (5-9)$$

式中： H 与 K ——任意整数；

α_0 及 β_0 —— s_0 与 a 及 b 的夹角；

α 及 β —— s 与 a 及 b 的夹角。

式（5-9）称为二维劳埃方程。可以证明（证明从略），单一原子平面受 X 射线照射必须同时满足式（5-9）中之两个方程，才可能产生衍射。

式（5-9）亦可写为

$$\begin{cases} a \cdot (s - s_0) = H\lambda \\ b \cdot (s - s_0) = K\lambda \end{cases} \quad (5-10)$$

3. 三维劳埃方程

考虑三维晶体的衍射方向，分别列出沿点阵基矢 a 、 b 、 c 方向上的一维劳埃方程，即

$$\begin{cases} a(\cos \alpha - \cos \alpha_0) = H\lambda \\ b(\cos \beta - \cos \beta_0) = K\lambda \\ c(\cos \gamma - \cos \gamma_0) = L\lambda \end{cases} \quad (5-11)$$

式中： H 、 K 及 L ——任意整数；

α_0 、 β_0 及 γ_0 —— s_0 与 a 、 b 及 c 的夹角；

α 、 β 及 γ —— s 与 a 、 b 及 c 的夹角。

式(5-11)称为三维劳埃方程。三维晶体若要产生衍射，必须满足此式。式(5-11)亦可写为

$$\begin{cases} a \cdot (s - s_0) = H\lambda \\ b \cdot (s - s_0) = K\lambda \\ c \cdot (s - s_0) = L\lambda \end{cases} \quad (5-12)$$

由解析几何可知， α_0 、 β_0 与 γ_0 及 α 、 β 与 γ 必须满足几何条件

$$\begin{cases} \cos^2 \alpha_0 + \cos^2 \beta_0 + \cos^2 \gamma_0 = 1 \\ \cos^2 \alpha + \cos^2 \beta + \cos^2 \gamma = 1 \end{cases} \quad (5-13)$$

式(5-13)称为劳埃方程的约束性或协调性方程。

五、衍射方向理论小结

本节研究衍射线在空间分布的方位，即衍射方向问题。所导出的布拉格方程、衍射矢量方程、厄瓦尔德图解和劳埃方程均表达了衍射方向与晶体结构和入射线波长及方位的关系。

衍射矢量方程是衍射必要条件的矢量表达式。衍射矢量方程由“布拉格方程+反射定律”导出；厄瓦尔德图解是衍射矢量方程的几何图解形式。因而，作为衍射必要条件，衍射矢量方程、布拉格方程+反射定律及厄瓦尔德图解三者之间是等效的。此外，可以证明（证明从略），“劳埃方程+协调性方程”等效于“布拉格方程+反射定律”，即劳埃方程+协调性方程也是衍射必要条件的一种表达形式。

衍射矢量方程以一个矢量表达式描述衍射必要条件，并具有坐标不变性，在理论分析上具有普遍意义。

布拉格方程是衍射矢量方程的绝对值方程，即对衍射矢量方程（等式两边）取绝对值可得布拉格方程。由

$$|(s - s_0)/\lambda| = |r^*| \quad (|r^*| = 1/d)$$

得

$$2d \sin \theta = \lambda$$

布拉格方程为数值方程，特别适用于 λ 、 θ 、 d 的关系计算。

劳埃方程是衍射矢量方程的投影方程，即将衍射矢量方程向点阵基矢 a 、 b 、 c 方向投影可得劳埃方程。如

$$[(s - s_0)/\lambda]_a = (r^*)_a$$

$$a \cdot (s - s_0)/\lambda = a \cdot (Ha^* + Kb^* + Lc^*)$$

得

$$a \cdot (s - s_0) = H\lambda$$

同理，由 $[(s - s_0)/\lambda]_b = (r^*)_b$ 和 $[(s - s_0)/\lambda]_c = (r^*)_c$ ，可分别得 $b \cdot (s - s_0) = K\lambda$ ， $c \cdot (s - s_0) = L\lambda$ 。

由衍射矢量方程向 a 、 b 、 c 方向投影获得劳埃方程的过程可知，劳埃方程中之任意整数 H 、 K 、 L 相应于反射晶面（ hkl ）的干涉指数值。

一维、二维和三维劳埃方程可分别描述一维、二维和三维晶体的衍射方向。

厄瓦尔德图解直观、易理解，是讨论各种衍射方法成像原理与衍射花样（记录下来的衍射线）特征的工具。

最后指出，本节关于 X 射线衍射必要条件的各种表达式，也适用于电子衍射分析。

第二节 X 射线衍射强度

X 射线衍射强度理论包括运动学理论和动力学理论，前者只考虑入射 X 射线的一次散射，后者考虑入射 X 射线的多次散射。本书仅介绍有关 X 射线衍射强度运动学理论的内容。

X 射线衍射强度涉及因素较多，问题比较复杂。一般从基元散射，即一个电子对 X 射线的（相干）散射强度开始，逐步进行处理。本节处理 X 射线衍射强度问题的过程（思路）如图 5-9 所示。

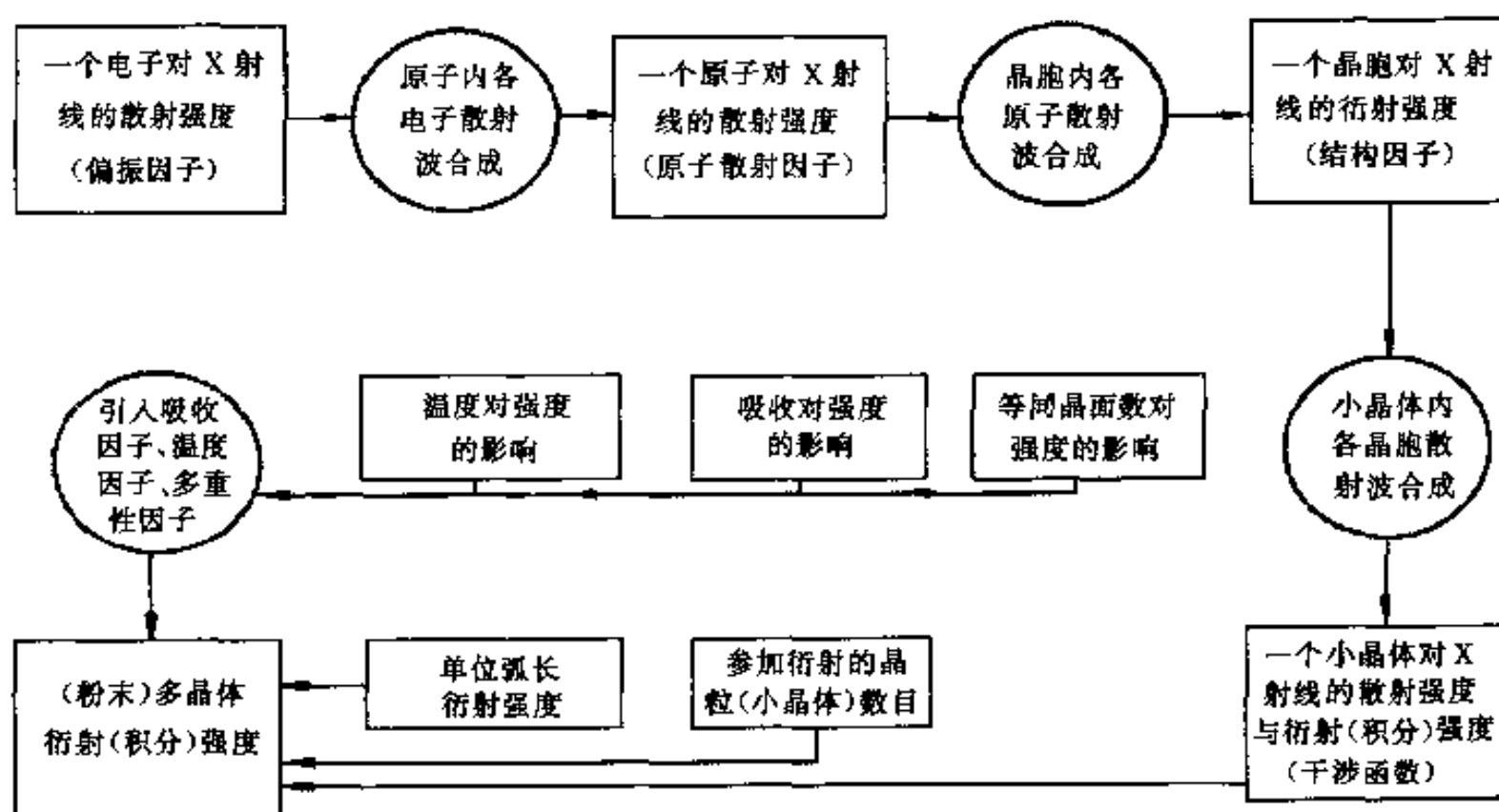


图 5-9 X 射线衍射强度问题的处理过程

一、一个电子的散射强度

一束偏振的 X 射线照射晶体，基元散射即晶体中原子内电子散射（相干散射）的强度（ I_e ）由式（2-3）给出，即

$$I_e = I_0 \frac{e^4}{R^2 m^2 c^4} \sin^2 \phi$$

材料衍射分析工作中，通常采用非偏振 X 射线为入射光（其光矢量 E_0 在垂直于传播方向的固定平面内指向任意方向）。对此，可将其分解为互相垂直的两束偏振光（光矢量分别为 E_{0x} 和 E_{0z} ），如图 5-10 所示。为简化问题，设 E_{0x} 与入射光传播方向（ Oy ）及所考察散射线（ OP ）在同一平面内。光矢量的分解遵从平行四边形法则，即有 $E_0^2 = E_{0x}^2 + E_{0z}^2$ ；又由于完全非偏振光 E_0 指向各个方向几率相同，故 $E_{0x} = E_{0z}$ ；因而有 $E_{0x}^2 = E_{0z}^2 = \frac{1}{2} E_0^2$ 。光强度（ I ）正比于光矢量振幅的平方；衍射分析中只考虑相对强度，设 $I = E^2$ ，故有 $I_0 = E_0^2$ ， $I_{0x} = E_{0x}^2$ 及 $I_{0z} = E_{0z}^2$ ，而 $I_0 = I_{0x} + I_{0z}$ ，且

$$I_{0x} = I_{0z} = \frac{1}{2} I_0 \quad (5-14)$$

由图 5-10 可知, 对于光矢量为 E_{0z} 的偏振 X 射线入射, 按式 (2-3), 电子散射强度 (I_{ez}) 为

$$I_{ez} = I_{0z} \frac{e^4}{R^2 m^2 c^4} \sin^2 \phi_z$$

$\phi_z = 90^\circ - 2\theta$ (2θ 为入射方向与散射线方向的夹角), 故

$$I_{ez} = \frac{I_0}{2} \cdot \frac{e^4}{R^2 m^2 c^4} \cos^2 2\theta \quad (5-15)$$

对于光矢量为 E_{0x} 的偏振光入射, 电子散射强度 (I_{ex}) 则为

$$I_{ex} = I_{0x} \cdot \frac{e^4}{R^2 m^2 c^4} \sin^2 \phi_x$$

ϕ_x 为 E_{0x} 与 OP 的夹角, $E_{0x} \perp OP$, 故

$$I_{ex} = \frac{I_0}{2} \cdot \frac{e^4}{R^2 m^2 c^4} \quad (5-16)$$

按光合成的平行四边形法则, $I_e = I_{ex} + I_{ez}$ 则为电子对光矢量为 E_0 的非偏振光入射时的散射强度, 按式 (5-15)、式 (5-16), 可得

$$I_e = I_0 \cdot \frac{e^4}{R^2 m^2 c^4} \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right) \quad (5-17)$$

由式 (5-17) 可知, 对于一束非偏振 X 射线入射, 电子散射在各个方向的强度不同, 其值取决于 $\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}$ [在衍射分析时, 式 (5-17) 中其余各参数均为常量], 即电子对非偏振入射线的散射线被偏振化了, 故称 $\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}$ 为偏振因子或极化因子。

X 射线照射晶体时, 也可使原子中荷电的质子受迫振动从而产生质子散射; 但质子质量远大于电子质量, 故由式 (5-17) 可知, 质子散射与电子散射相比, 可忽略不计。

二、原子散射强度

一个原子对入射 X 射线的散射是原子中各电子散射波相互干涉的结果。

首先考虑一种“理想”的情况, 即设原子中 Z 个电子 (Z 为原子序数) 集中在一点, 则所有电子散射波间无位相差 ($\phi = 0$)。此时, 原子散射波振幅 (E_a) 即为单个电子散射波振幅 (E_e) 的 Z 倍, 即 $E_a = ZE_e$; 而原子散射强度 $I_a = E_a^2$, 故有

$$I_a = Z^2 I_e \quad (5-18)$$

原子中的电子分布在核外各电子层上, 如图 5-11 所示, 任意两电子 (如 A 与 B) 同方向散射线间位相差 $\phi = \frac{2\pi}{\lambda} \delta = \frac{2\pi}{\lambda} (BC - AD)$, 且 ϕ 随 2θ 增加而增加。对于与入射线同方向各电子散射线间, 因 $2\theta = 0$, 故 $\phi = 0$; 又当入射线波长远大于原子半径时, $\delta = BC - AD$ 远小于 λ , 此时亦可认为 $\phi \approx 0$ 。以上两种特殊情况即相当于原子中 Z 个电子集中在一点的情形, 即有 $I_a = Z^2 I_e$ 。一般情况下, 任意方向 ($2\theta \neq 0$) 上原子散射强度 I_a 因各电子散射线间

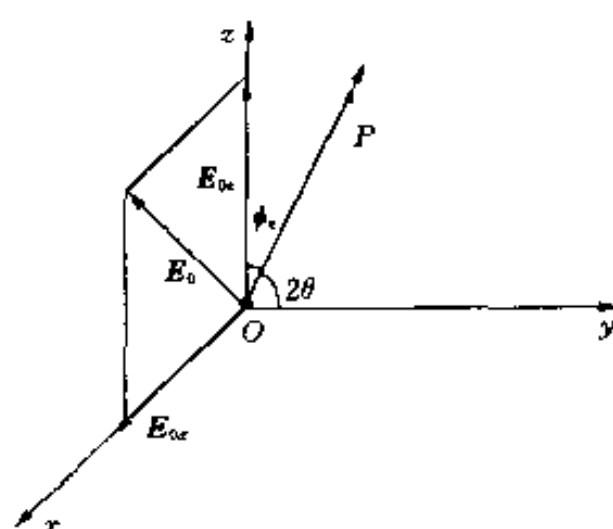


图 5-10 一个电子对 X 射线的散射

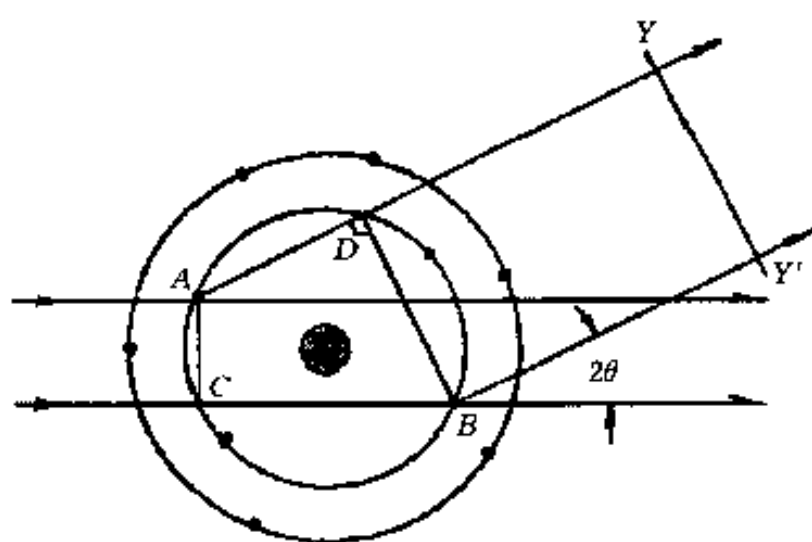


图 5-11 原子中各电子散射波的相互干涉

加或 λ 减小, 则因 ϕ 增加使 I_a 减小, 从而 f 减小. 将 θ 及 λ 对 f 的影响表示为 $f - \frac{\sin\theta}{\lambda}$ 曲线, 称 f 曲线, 如图 5-12 所示. 利用本书附录, 可由 $\frac{\sin\theta}{\lambda}$ 值查到 f 值.

需要注意, 当入射线波长接近原子的某一吸收限 (如 K 吸收限 λ_K) 时, f 值将明显下降, 此现象称为原子的反常散射, 此时, 需对 f 值进行校正: 即 $f' = f - \Delta f$, Δf 称原子散射因子校正值, 可通过查表 (表见本书附录) 得到, f' 为校正后的原子散射因子.

三、晶胞衍射强度

1. 晶胞散射波的合成与晶胞衍射强度

一个晶胞对入射 X 射线的散射是晶胞内各原子散射波合成的结果.

为了进行晶胞内原子散射波的合成工作, 首先考虑晶胞内任意两原子散射波的位相差.

如图 5-13 所示, 取晶胞内任意两原子 O 与 A, 取 O 原子位置为坐标原点, 并设 A 原子坐标为 (x_j, y_j, z_j) , 则 $OA = x_j a + y_j b + z_j c$. O 原子与 A 原子散射波位相差为

$$\phi = \frac{2\pi}{\lambda} \delta = \frac{2\pi}{\lambda} OA \cdot (s - s_0) \quad (5-21)$$

若仅考虑 O 原子与 A 原子在 (HKL) 面反射线方向上的散射线, 则其干涉相长条件应满足衍射矢量方程 [式 (5-5)]. 将式 (5-5) 代入式 (5-21), 则 O 原子与 A 原子在 (HKL) 面反射方向上散射线位相差为

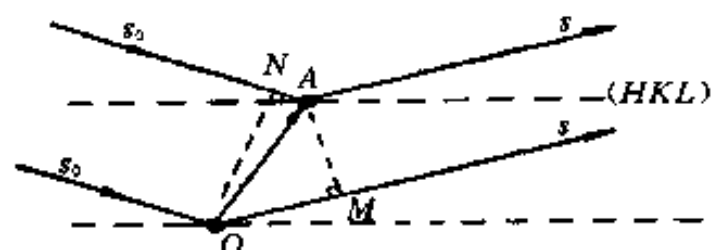


图 5-13 晶胞内任意两原子的相干散射

$$\begin{aligned} \phi &= 2\pi OA \cdot r_{HKL}^* \\ \phi &= 2\pi(x_j a + y_j b + z_j c) \cdot (Ha^* + Kb^* + Lc^*) \\ \phi &= 2\pi(Hx_j + Ky_j + Lz_j) \end{aligned} \quad (5-22)$$

波的干涉可用波矢量的合成 (叠加) 表达. 波矢量在复数平面中的表达如图 5-14 所示, 波矢量的长度

($\phi \neq 0$) 的干涉作用而小于 $Z^2 I_e$. 据此, 考虑一般情况并比照式 (5-18), 引入因子 f , 将原子散射强度表达为

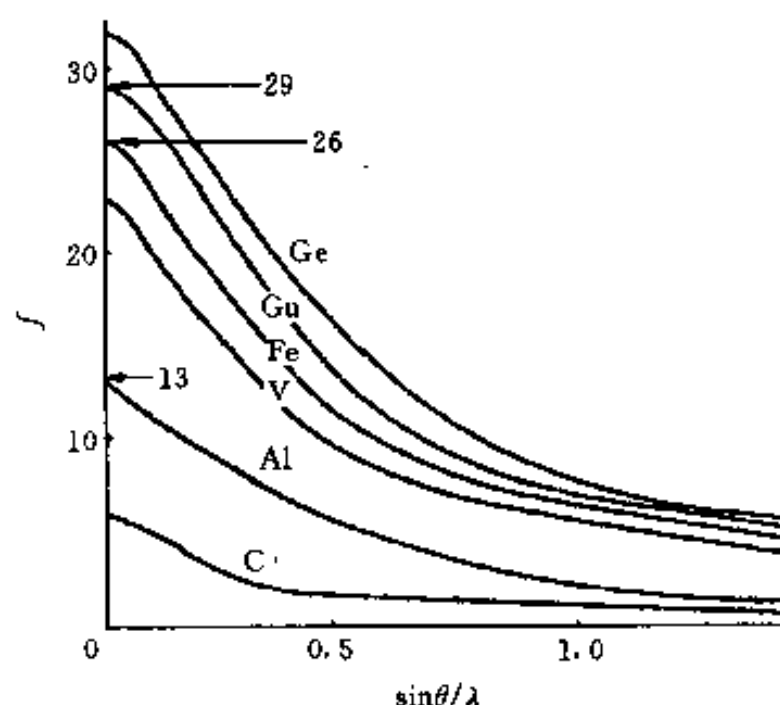
$$I_a = f^2 I_e \quad (5-19)$$

式中: f ——原子散射因子, 显然 $f \leq Z$.

由式 (5-19) 可知, 原子散射因子的物理意义为: 原子散射波振幅与电子散射波振幅之比, 即

$$f = \frac{E_a}{E_e} \quad (5-20)$$

由前述可知, f 的大小与 θ 及 λ 有关. θ 增

图 5-12 f 曲线—— f 与 $\sin\theta/\lambda$ 的关系
 $\sin\theta=0$ 时, $f=Z$

(A) 及波矢量与实数轴的夹角 (ϕ) 分别为波的振幅与位相; 波矢量的解析表达式为: $A\cos\phi + iA\sin\phi$. 按欧拉公式 ($\cos\phi + i\sin\phi = e^{i\phi}$), 有

$$A\cos\phi + iA\sin\phi = Ae^{i\phi} \quad (5-23)$$

波 (矢量) 既可用式 (5-23) 左侧的复三角函数形式表示, 也可用右侧的复指数形式表达.

复数模的平方等于该复数乘以其共轭复数, 即有

$$|Ae^{i\phi}|^2 = Ae^{i\phi} \cdot Ae^{-i\phi} = A^2 \quad (5-24)$$

式 (5-24) 表明, 波矢量模的平方即为其振幅的平方.

按式 (5-23), 可将晶胞内任意原子 (j) 沿 (HKL) 面反射方向的散射波用复数表示为

$$Ae^{i\phi} = f_j e^{2\pi i(Hx_j + Ky_j + Lz_j)} \quad (5-25)$$

式 (5-25) 中以原子散射因子 (f_j) 作为 j 原子散射波振幅; 以 j 原子散射波与处于坐标原点位置的原子散射波间的位相差为位相 [即相对位相, 见式 (5-22)].

晶胞沿 (HKL) 面反射方向的散射波即衍射波 F_{HKL} 是晶胞所含各原子相应方向上散射波的合成波, 设晶胞含 n 个原子, 有

$$F_{HKL} = \sum_{j=1}^n f_j e^{2\pi i(Hx_j + Ky_j + Lz_j)} \quad (5-26)$$

式 (5-26) 为 F 的复指数函数表达式, 其复三角函数表达式为

$$F_{HKL} = \sum_{j=1}^n f_j [\cos 2\pi(Hx_j + Ky_j + Lz_j) + i\sin 2\pi(Hx_j + Ky_j + Lz_j)] \quad (5-27)$$

F 的模 $|F|$ 即为其振幅. 由于合成 F 时, 以 f_j 为各原子散射波的振幅, 而 f_j 是以两种振幅的比值定义的 ($f_j = E_{aj}/E_e$), 故 $|F|$ 也是以两种振幅的比值定义的, 即

$$|F| = \frac{E_b}{E_e} \quad (5-28)$$

式中: E_b ——晶胞散射波振幅.

按 $E_b^2 = I_b$, $E_e^2 = I_e$, 故有

$$I_b = |F|^2 I_e \quad (5-29)$$

式 (5-29) 即晶胞衍射波 [沿 (HKL) 面反射线方向的散射波] 强度表达式. 晶胞衍射波 F 称为结构因子, 其振幅 $|F|$ 称为结构振幅.

2. 结构因子的计算

F 可按式 (5-26) 或式 (5-27) 计算. 当按式 (5-26) 计算 F 时, 经常用到下述关系:

$$e^{n\pi i} = (-1)^n \quad (5-30)$$

式中: n ——任意整数.

例 1 计算简单 (点阵) 晶胞的 F 与 $|F|^2$ 值.

简单晶胞仅含有一个原子, 取其位置为坐标原点, 按式 (5-26), 有

$$F = f e^{2\pi i(0)} = f$$

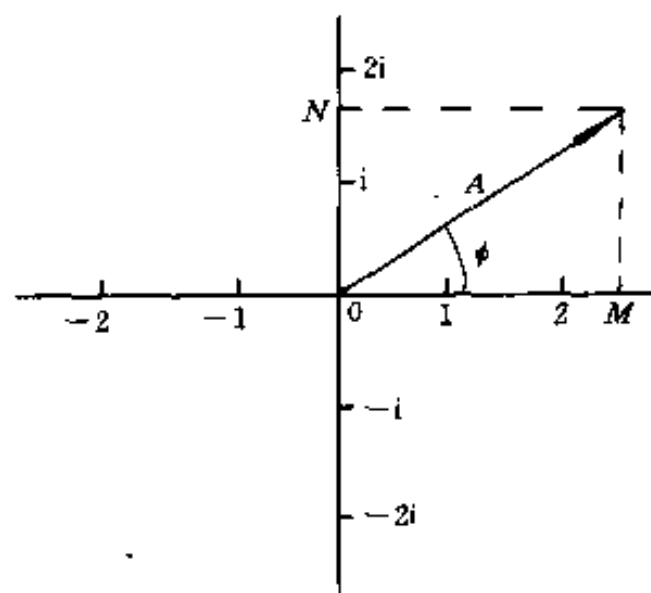


图 5-14 复平面中的波矢量

$$|F|^2 = f^2$$

例2 计算体心(点阵)晶胞的 F 与 $|F|^2$ 值.

体心晶胞含有两个原子, 原子坐标分别为 $(0, 0, 0)$ 与 $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. 按式 (5-26), 有

$$F = fe^{2\pi i(0)} + fe^{2\pi i(H/2 + K/2 + L/2)} = f[1 + (-1)^{(H+K+L)}]$$

$$\therefore F = \begin{cases} 2f, & \text{当 } H+K+L = \text{偶数时;} \\ 0, & \text{当 } H+K+L = \text{奇数时} \end{cases}$$

$$|F|^2 = \begin{cases} 4f^2, & \text{当 } H+K+L = \text{偶数时;} \\ 0, & \text{当 } H+K+L = \text{奇数时} \end{cases}$$

例3 计算面心(点阵)晶胞的 F 与 $|F|^2$ 值.

面心晶胞中含有4个原子, 原子坐标分别为 $(0, 0, 0)$ 、 $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ 、 $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ 及 $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, 按式 (5-26), 有

$$F = fe^{2\pi i(0)} + fe^{2\pi i[(H+K)/2]} + fe^{2\pi i[(H+L)/2]} + fe^{2\pi i[(K+L)/2]}$$

$$= f[1 + (-1)^{(H+K)} + (-1)^{(H+L)} + (-1)^{(K+L)}]$$

$$\therefore F = \begin{cases} 4f, & \text{当 } H, K, L \text{ 全(为)奇(数)或全(为)偶(数)时;} \\ 0, & \text{当 } H, K, L \text{ 奇(数)、偶(数)混杂时} \end{cases}$$

$$|F|^2 = \begin{cases} 16f^2, & \text{当 } H, K, L \text{ 全奇或全偶时;} \\ 0, & \text{当 } H, K, L \text{ 奇、偶混杂时} \end{cases}$$

由以上各例可知, F 值只与晶胞所含原子数及原子位置有关而与晶胞形状无关. 如例2, 不论体心晶胞形状为正方、立方或是斜方, 均对 F 值的计算无影响. 此外, 以上各例计算中, 均设晶胞内为同类原子 (f 相同); 若原子不同类, 则 F 的计算结果不同.

3. 系统消光与衍射的充分必要条件

按式 (5-29), 晶胞沿 (HKL) 面反射方向散射即衍射强度 $(I_b)_{HKL} = |F_{HKL}|^2 I_e$, 若 $|F_{HKL}|^2 = 0$, 则 $(I_b)_{HKL} = 0$, 这就意味着 (HKL) 面衍射线的消失. 这种因 $|F|^2 = 0$ 而使衍射线消失的现象称为系统消光. 例如: 体心点阵, $H+K+L$ 为奇数时, $|F|^2 = 0$, 故其 (100) 、 (111) 等晶面衍射线消失. 由此可知, 衍射产生的充分必要条件应为: 衍射必要条件(衍射矢量方程或其它等效形式)加 $|F|^2 \neq 0$.

系统消光有点阵消光与结构消光两类. 点阵消光即如例2与例3所示, 是取决于晶胞中原子(阵点)位置而导致的 $|F|^2 = 0$ 的现象. 实际晶体中, 位于阵点上的结构基元若非由一个原子组成, 则结构基元内各原子散射波间相互干涉也可能产生 $|F|^2 = 0$ 的现象. 此种在点阵消光的基础上, 因结构基元内原子位置不同而进一步产生的附加消光现象, 称为结构消光. 有兴趣的读者可通过对金刚石型晶体 F 的计算来理解结构消光(见本章习题). 各种布拉菲点阵的 $|F|^2$ 值可参见本书附录.

四、小晶体散射与衍射积分强度

1. 小晶体散射波的合成与干涉函数的引入

小晶体即小的单晶体, 在多晶体中即指晶粒或亚晶粒. 如图 5-15 所示, 设小晶体为平

行六面体, N_1 、 N_2 、 N_3 分别为点阵基矢 a 、 b 、 c 方向上的晶胞数, 晶胞总数为 $N = N_1 N_2 N_3$. 以各晶胞中所处位置相当的原子 (如各晶胞左下后方原子) 位置表示晶胞位置.

如图 5-16 所示, 设任意两晶胞 O 与 A 坐标分别为 $(0, 0, 0)$ 和 (m, n, p) , 则两晶胞连接矢量

$$r = ma + nb + pc$$

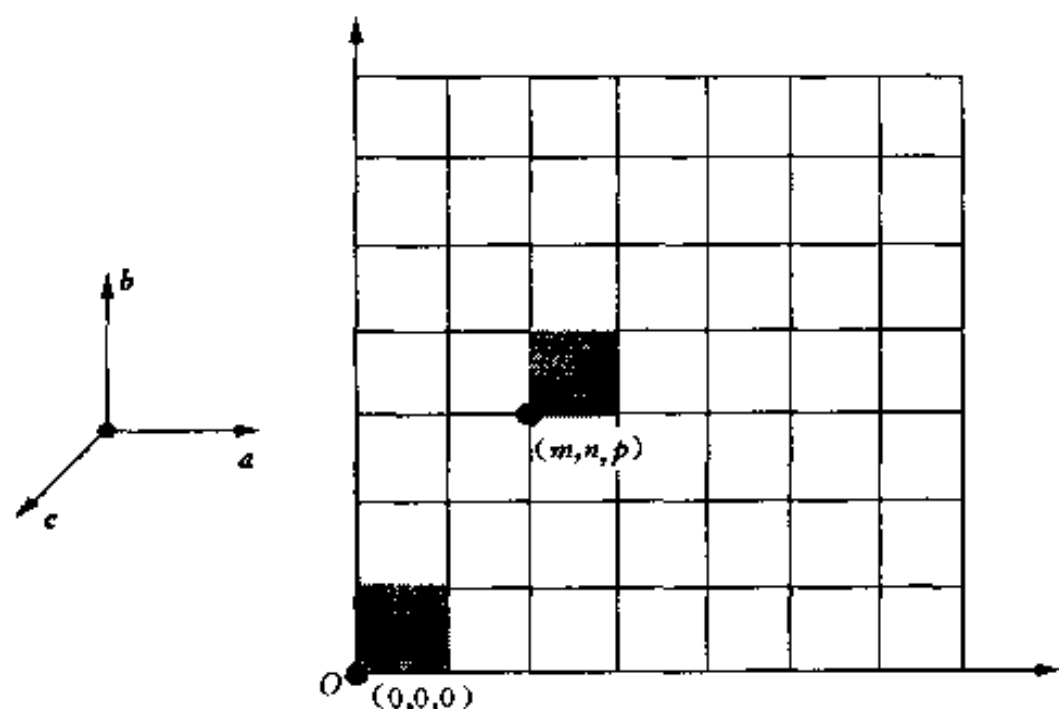


图 5-15 小晶体点阵示意图

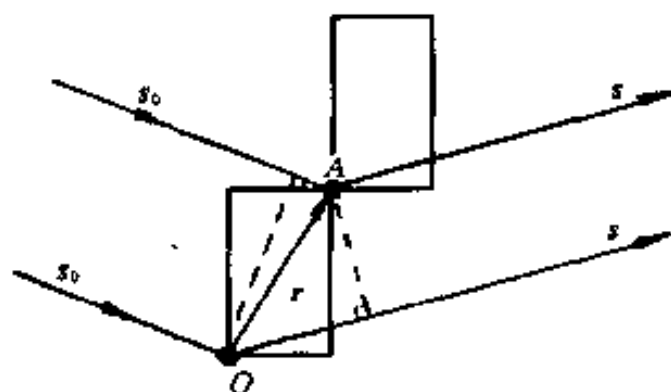


图 5-16 小晶体内任意两晶胞的相干散射

两晶胞散射波间位相差为

$$\phi = \frac{2\pi}{\lambda} \delta = \frac{2\pi}{\lambda} r \cdot (s - s_0)$$

设 $k = \frac{2\pi}{\lambda} (s - s_0)$, 则

$$\phi = k \cdot (ma + nb + pc) \quad (5-31)$$

小晶体内任意晶胞散射波可表示为

$$|F| e^{i\phi} = |F| e^{ik \cdot (ma + nb + pc)} \quad (5-32)$$

式 (5-32) 中以 $|F|$ 为晶胞散射振幅, 各晶胞之 $|F|$ 相同; 以各晶胞相对于处于坐标原点位置的晶胞散射波间的位相差 ϕ 为位相 (即相对位相).

小晶体散射波 (T) 为

$$\begin{aligned} T &= \sum_N |F| e^{i\phi} = |F| \sum_N e^{ik \cdot (ma + nb + pc)} \\ &= |F| \sum_{m=0}^{N_1-1} e^{ima \cdot k} \sum_{n=0}^{N_2-1} e^{inb \cdot k} \sum_{p=0}^{N_3-1} e^{ipc \cdot k} \end{aligned} \quad (5-33)$$

$$\text{设 } G = \sum_N e^{i\phi}, G_1 = \sum_{m=0}^{N_1-1} e^{ima \cdot k}, G_2 = \sum_{n=0}^{N_2-1} e^{inb \cdot k}, G_3 = \sum_{p=0}^{N_3-1} e^{ipc \cdot k}, \text{ 则 } G = G_1 G_2 G_3, \text{ 且} \quad (5-34)$$

$$T = |F| G$$

G_1 、 G_2 、 G_3 均为等比级数的求和式, 故按等比级数前 n 项和 $s_n = (a_1 - a_n q) / (1 - q)$, 有

$$G_1 = \frac{1 - e^{(N_1-1)ia \cdot k} e^{ia \cdot k}}{1 - e^{ia \cdot k}} = \frac{1 - e^{iN_1 a \cdot k}}{1 - e^{ia \cdot k}}$$

$|G_1|^2$ 为 G_1 乘其共轭复数 (G_1^*), 即

$$\begin{aligned}|G_1|^2 &= G_1 \cdot G_1^* = \frac{1 - e^{iN_1 \mathbf{a} \cdot \mathbf{k}}}{1 - e^{i\mathbf{a} \cdot \mathbf{k}}} \cdot \frac{1 - e^{-iN_1 \mathbf{a} \cdot \mathbf{k}}}{1 - e^{-i\mathbf{a} \cdot \mathbf{k}}} \\ &= \frac{2 - (e^{iN_1 \mathbf{a} \cdot \mathbf{k}} + e^{-iN_1 \mathbf{a} \cdot \mathbf{k}})}{2 - (e^{i\mathbf{a} \cdot \mathbf{k}} + e^{-i\mathbf{a} \cdot \mathbf{k}})}\end{aligned}$$

按欧拉公式, 可得 $|G_1|^2$ 的三角函数表达式, 即

$$|G_1|^2 = \frac{1 - \cos(N_1 \mathbf{a} \cdot \mathbf{k})}{1 - \cos(\mathbf{a} \cdot \mathbf{k})} = \frac{\sin^2\left(\frac{1}{2}N_1 \mathbf{a} \cdot \mathbf{k}\right)}{\sin^2\left(\frac{1}{2}\mathbf{a} \cdot \mathbf{k}\right)}$$

同理可得

$$|G_2|^2 = \frac{\sin^2\left(\frac{1}{2}N_2 \mathbf{b} \cdot \mathbf{k}\right)}{\sin^2\left(\frac{1}{2}\mathbf{b} \cdot \mathbf{k}\right)}, \quad |G_3|^2 = \frac{\sin^2\left(\frac{1}{2}N_3 \mathbf{c} \cdot \mathbf{k}\right)}{\sin^2\left(\frac{1}{2}\mathbf{c} \cdot \mathbf{k}\right)}$$

$|G|^2 = |G_1|^2 |G_2|^2 |G_3|^2$, 称 $|G|^2$ 为干涉函数. 有

$$|G|^2 = \frac{\sin^2\left(\frac{1}{2}N_1 \mathbf{a} \cdot \mathbf{k}\right)}{\sin^2\left(\frac{1}{2}\mathbf{a} \cdot \mathbf{k}\right)} \cdot \frac{\sin^2\left(\frac{1}{2}N_2 \mathbf{b} \cdot \mathbf{k}\right)}{\sin^2\left(\frac{1}{2}\mathbf{b} \cdot \mathbf{k}\right)} \cdot \frac{\sin^2\left(\frac{1}{2}N_3 \mathbf{c} \cdot \mathbf{k}\right)}{\sin^2\left(\frac{1}{2}\mathbf{c} \cdot \mathbf{k}\right)} \quad (5-35)$$

设 $\phi_1 = \frac{1}{2}\mathbf{a} \cdot \mathbf{k}$, $\phi_2 = \frac{1}{2}\mathbf{b} \cdot \mathbf{k}$, $\phi_3 = \frac{1}{2}\mathbf{c} \cdot \mathbf{k}$, 则

$$|G|^2 = \frac{\sin^2 N_1 \phi_1}{\sin^2 \phi_1} \cdot \frac{\sin^2 N_2 \phi_2}{\sin^2 \phi_2} \cdot \frac{\sin^2 N_3 \phi_3}{\sin^2 \phi_3} \quad (5-36)$$

2. 小晶体散射强度及 $|G|^2$ 的物理意义

$|T|$ 为 T 的振幅. 由于合成 T 时, 以 $|F|$ 为各晶胞散射波振幅 [见式 (5-33)], 而 $|F|$ 是以两种振幅的比值定义的 ($|F| = E_b/E_e$), 故 $|T|$ 也应以两种振幅的比值定义, 即 $|T| = E_m/E_e$, E_m 为晶胞散射波振幅. 按 $I_m = E_m^2$, $I_e = E_e^2$, 由式 (5-34), 有

$$\begin{aligned}I_m/I_e &= |F|^2 |G|^2 \\ I_m &= |F|^2 \cdot I_e |G|^2 = |G|^2 I_b\end{aligned} \quad (5-37)$$

式 (5-37) 即为小晶体散射强度 (I_m) 表达式. 由此式可知, 干涉函数 $|G|^2$ 之物理意义为 I_m 与 I_b 之比值 ($|G|^2 = I_m/I_b$). 同一小晶体各晶胞 I_b 相同, 因而 I_m 取决于 $|G|^2$.

3. $|G|^2$ 的分布

讨论小晶体散射强度对方位的分布 (小晶体各个方向散射线强度), 只需讨论 $|G|^2$ 的分布.

仍以 $|G_1|^2$ 为例, 图 5-17 所示为 $N_1 = 5$ 时的 $|G_1|^2$ 函数曲线. 由图 5-17 可知, $|G_1|^2 = \frac{\sin^2 5\phi_1}{\sin^2 \phi_1}$ 曲线由强度很高的主峰和强度很弱的副峰组成; 主峰两侧第一副峰强度约为主峰的 5% (随 N_1 的增加, 副峰强度将进一步下降, 故副峰强度可忽略不计).

$|G_1|^2$ 主峰最大值及其出现位置可按罗必达法则获得:

$$\frac{\frac{d}{d\psi_1}(\sin^2 N_1 \psi_1)}{\frac{d}{d\psi_1}(\sin^2 \psi_1)} = N_1 \frac{\sin N_1 \psi_1 \cos N_1 \psi_1}{\sin \psi_1 \cos \psi_1} = N_1 \frac{\sin 2N_1 \psi_1}{\sin 2\psi_1}$$

$$N_1 \frac{\frac{d}{d\psi_1}(\sin 2N_1 \psi_1)}{\frac{d}{d\psi_1}(\sin 2\psi_1)} = N_1^2 \left(\frac{\cos 2N_1 \psi_1}{\cos 2\psi_1} \right)_{\psi_1 = H\pi}$$

$$= N_1^2 \quad (H \text{ 为整数})$$

即当 $\psi_1 = H\pi$ (H 为整数) 时, $|G_1|_{\max}^2 = N_1^2$.

同理可得

$$\psi_2 = K\pi (K \text{ 为整数}) \text{ 时, } |G_2|_{\max}^2 = N_2^2$$

$$\psi_3 = L\pi (L \text{ 为整数}) \text{ 时, } |G_3|_{\max}^2 = N_3^2$$

设 $|G_1|^2 = 0$, 可求得 $|G_1|^2$ 主峰有强度范围为 $\psi_1 = H\pi \pm \pi/N_1$. 同理可得 $|G_2|^2$ 与 $|G_3|^2$ 主峰有强度范围分别为 $\psi_2 = K\pi \pm \pi/N_2$ 和 $\psi_3 = L\pi \pm \pi/N_3$.

由于 $|G|^2 = |G_1|^2 |G_2|^2 |G_3|^2$, 故 $|G|^2$ 主峰最大值为 $|G|_{\max}^2 = N_1^2 N_2^2 N_3^2 = N^2$; 主峰最大值出现位置为

$$\psi_1 = H\pi, \psi_2 = K\pi, \psi_3 = L\pi \quad (5-38)$$

$|G|^2$ 主峰有强度范围为

$$\psi_1 = H\pi \pm \frac{\pi}{N_1}, \psi_2 = K\pi \pm \frac{\pi}{N_2}, \psi_3 = L\pi \pm \frac{\pi}{N_3} \quad (5-39)$$

按 $\psi_1 = \frac{1}{2} \mathbf{a} \cdot \mathbf{k}$, $\psi_2 = \frac{1}{2} \mathbf{b} \cdot \mathbf{k}$, $\psi_3 = \frac{1}{2} \mathbf{c} \cdot \mathbf{k}$ 及 $\mathbf{k} = \frac{2\pi}{\lambda}(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0)$, 式(5-38)可写为

$$\begin{cases} \mathbf{a} \cdot (\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) = H\lambda \\ \mathbf{b} \cdot (\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) = K\lambda \\ \mathbf{c} \cdot (\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) = L\lambda \end{cases}$$

此式即劳埃方程 [见式 (5-12)]. 由此可知, 关于“衍射方向”的讨论实质上就是关于晶体散射强度主峰最大值位置的讨论, 小晶体散射主峰强度就是小晶体的衍射强度. 由式 (5-39) 可知, 主峰有强度范围与 N_1 、 N_2 、 N_3 有关, 即与晶体大小有关. 对于理想的无限大晶体 (N_1 、 N_2 、 $N_3 \rightarrow \infty$), 主峰有强度范围趋于零, 即只在主峰位置有强度. 由此不难理解, 对于理想的无限大的晶体, 衍射矢量方程 (及其各种等效形式) 是衍射产生的必要条件.

4. 小晶体的衍射积分强度

实际晶体都有一定大小, 故 $|G|^2$ 主峰有一个存在范围, 且晶体越小, 存在范围越大. 由 $I_m = |G|^2 I_0$ 可知, 对应 $|G|^2$ 主峰的存在范围, I_m 也相应有一个存在范围. 故小晶体衍射强度 I_m 应为主峰有强度范围内的积分强度 (以下用 I_m 表示小晶体衍射积分强度).

可以证明 (从略, 可见本章参考文献 [1]), 对于波长为 λ 的入射线, 小晶体衍射积分强度为

$$I_m = I_e |F|^2 \frac{\lambda^3}{V_0^2} \Delta V \cdot \frac{1}{\sin 2\theta} \quad (5-40)$$

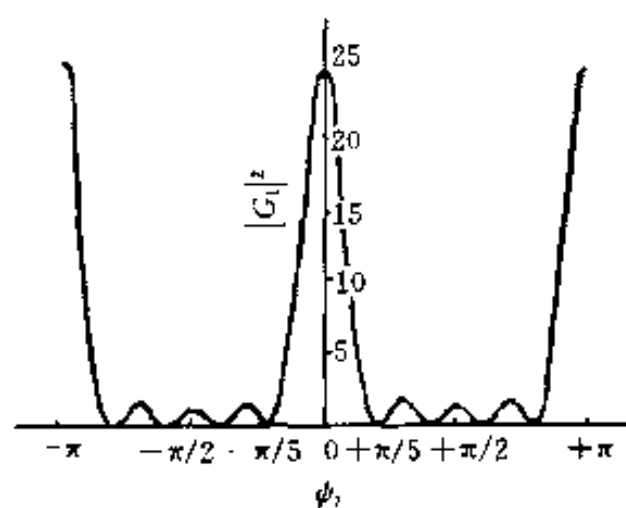


图 5-17 $|G_1|^2$ 函数曲线 ($N_1=5$)

式中: V_0 ——晶胞体积;
 ΔV ——小晶体体积.

五、多晶体衍射积分强度

1. 多晶体参与衍射的晶粒数目

多晶体样品由数目极多的细小晶粒(小晶体)组成. 一般, 各晶粒的取向[可以以各晶粒中同名(HKL)面的空间方位表达]是任意分布的. 因而, 方位任意的极多晶粒中的同名(HKL)面相应的各个倒易点将集合面成为球面, 此球面以(HKL)面倒易矢量长度 $|r_{HKL}^*|$ ($=1/d_{HKL}$)为半径, 称为(HKL)面的倒易球.

图 5-18 所示为多晶体衍射的厄瓦尔德图解, 倒易球与反射球交线为圆.

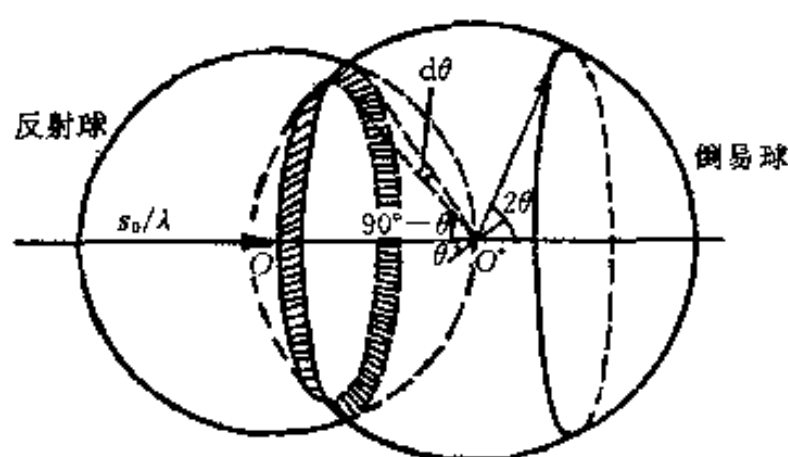


图 5-18 多晶体衍射的厄瓦尔德图解

按厄瓦尔德图解的实质[(HKL)倒易点若在反射球上, 则晶体中相应的(HKL)面满足衍射必要条件]不难理解, 多晶体(HKL)倒易球与反射球的交线圆上各倒易点相应的各个方位晶粒中的(HKL)面满足衍射必要条件, 相应的各 s/λ (即反射球中心 O 到交线圆上各倒易点的连接矢量)集合而成为以 s_0 为轴、以 2θ 为半锥角的圆锥体(称衍射圆锥). 又由小晶体的衍射积分强度分析可知, 衍射线都存在一个有强度范围. 换言之, 即当某(HKL)晶面反射时, 衍射角有一定的波动范围,

这也意味着(HKL)面法线方向(即倒易矢量 r_{HKL}^* 方向)有一定的波动范围. 因此, 对应于各个方位晶粒(HKL)反射的有强度范围, 倒易球与反射球的交线圆成为一个有一定宽度的圆环带(环带宽度为 $|r_{HKL}^*| \cdot d\alpha$).

由于倒易球上每一倒易点对应着一个晶粒, 因而可认为上述圆环带上的每一倒易点对应着一个参与(HKL)反射的晶粒. 据此, 参加(HKL)衍射的晶粒数目(Δq)与多晶体样品总晶粒数(q)之比值可认为是上述圆环带面积与倒易球面积之比, 即

$$\frac{\Delta q}{q} = \frac{2\pi |r^*| \sin(90^\circ - \theta) \cdot |r^*| d\theta}{4\pi |r^*|^2} = \frac{\cos\theta}{2} d\theta$$

故
$$\Delta q = q \cdot \frac{\cos\theta}{2} d\theta \quad (5-41)$$

一个晶粒的衍射积分强度 I_m 已由式(5-40)给出, 若乘以多晶体中实际参与(HKL)衍射的晶粒数 Δq , 即可得到多晶体的(HKL)衍射积分强度. 需要指出的是, 式(5-41)中之 $d\theta$ 对应着(HKL)衍射的有强度范围, 而 I_m 也是对于衍射线的有强度范围积分面来, 即由 $I_m \Delta q$ 求得多晶体衍射积分强度(暂记为 $I_{\text{多}}$)时, Δq 表达式中之 $d\theta$ 已在 I_m 推导时考虑过了, 故

$$I_{\text{多}} = I_m q \frac{\cos\theta}{2}$$

$$I_{\text{多}} = I_e \frac{\lambda^3}{V_0^2} |F_{HKL}|^2 \Delta V \cdot q \frac{\cos\theta}{2} \cdot \frac{1}{\sin 2\theta}$$

$$I_{\text{多}} = I_e \frac{\lambda^3}{V_0^2} V |F_{HKL}|^2 \cdot \frac{1}{4\sin\theta} \quad (5-42)$$

式中：V——样品被照射体积， $V = \Delta V \cdot q$ 。

2. 单位弧长的衍射积分强度

粉末照相法采用（粉末）多晶体样品并以胶片记录衍射花样。若采用垂直于入射线的平板胶片，获得的（HKL）衍射花样即为（HKL）衍射圆锥与胶片的交线——衍射圆环；若以样品中心为轴，将长条胶片卷成圆柱形，则获得的衍射花样为衍射圆环的部分弧段，如图5-19所示。式(5-42)中之 $I_{\text{多}}$ 即为衍射圆环的积分强度。

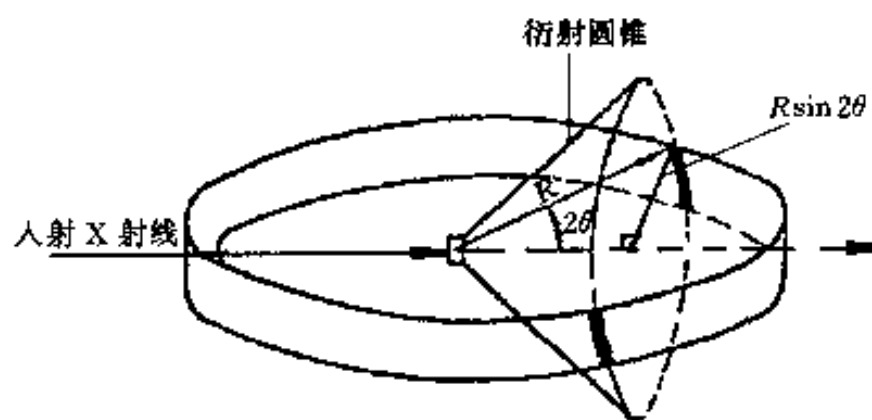


图 5-19 单位弧长的衍射积分强度

多晶体衍射分析工作中考虑或测量的是衍射圆环单位弧长的积分强度（暂记为 I' ）。设衍射圆环至样品距离为 R ，则其周长为 $2\pi R \sin 2\theta$ 。故

$$\begin{aligned} I' &= \frac{I_{\text{多}}}{2\pi R \sin 2\theta} = I_e \frac{\lambda^3}{2\pi R} \frac{V}{V_0^2} |F_{HKL}|^2 \cdot \frac{1}{4\sin\theta} \cdot \frac{1}{\sin 2\theta} \\ I' &= I_0 \frac{e^4}{R^2 m^2 c^4} \cdot \frac{\lambda^3}{2\pi R} \cdot \frac{V}{V_0^2} |F_{HKL}|^2 \cdot \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right) \cdot \frac{1}{8\sin^2 \theta \cos \theta} \\ I' &= I_0 \frac{\lambda^3 e^4}{32\pi R^3 m^2 c^4} \cdot \frac{V}{V_0^2} |F_{HKL}|^2 \cdot \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right) \end{aligned} \quad (5-43)$$

六、影响衍射强度的其它因素

考虑等同晶面组数目、温度、物质吸收等因素对衍射强度的影响并引入相应的修正因子，各因子均以乘子的形式出现在衍射积分强度公式中以校正衍射积分强度计算值。

1. 多重性因子

晶体中晶面间距相等的晶面（组）称为等同晶面（组）。晶体中各（HKL）面的等同晶面（组）的数目称为各自的多重性因子（ P_{HKL} ）。以立方系为例，（100）面共有6组等同晶面〔（100）、（010）、（001）、（ $\bar{1}00$ ）、（0 $\bar{1}0$ ）、（00 $\bar{1}$ ）〕，故 $P_{100}=6$ ；（111）面有8组等同晶面，则 $P_{111}=8$ 。

由布拉格方程可知，等同晶面的衍射线空间方位相同（衍射线重叠）。即当考虑某（HKL）面的衍射强度时，包含其等同晶面的贡献。显然，由于不同（HKL）之 P_{HKL} 值不同，因面等同晶面对衍射强度的贡献也不同。 P_{HKL} 值越大，即参与（HKL）衍射的等同晶面数越多，则对（HKL）衍射强度的贡献越大。为此，将多重性因子 P_{HKL} 直接乘入强度公式以表达等同晶面（组）数目对衍射强度的不同影响。 P_{HKL} 值可查本书附录。

2. 吸收因子

样品对X射线的吸收将造成衍射强度的衰减，故在衍射强度计算中引入吸收因子 $A(\theta)$ ，以校正样品吸收对衍射强度的影响。设无吸收时， $A(\theta)=1$ ；吸收越多，衍射强度衰减程度越大，则 $A(\theta)$ 越小。

照相法采用圆柱形（粉末）多晶体样品。圆柱形样品对X射线的吸收情况如图5-20所

示. 显然, 样品半径(r)越大和线吸收系数(μ)越大, 则对 X 射线吸收越多, 故 $A(\theta)$ 越小. 当 μ 与 r 都较大时, 入射 X 射线进入样品一定深度后就被全部吸收, 实际上只有样品表层物质[如图 5-20(b)中之阴影部分]参加衍射. 同时, 衍射线穿过样品也要被吸收, 故透射衍射线($2\theta < 90^\circ$)强度衰减厉害, 背射衍射线($2\theta > 90^\circ$)则受吸收影响较小. 即当 μr 一定时, θ 越小, 衍射线穿过样品之路径越长, 吸收越多, 故 $A(\theta)$ 越小. 圆柱形样品吸收因子与 μr 及 θ 的关系如图 5-21 所示. 吸收因子数据可在本章参考文献 1 等中查到.

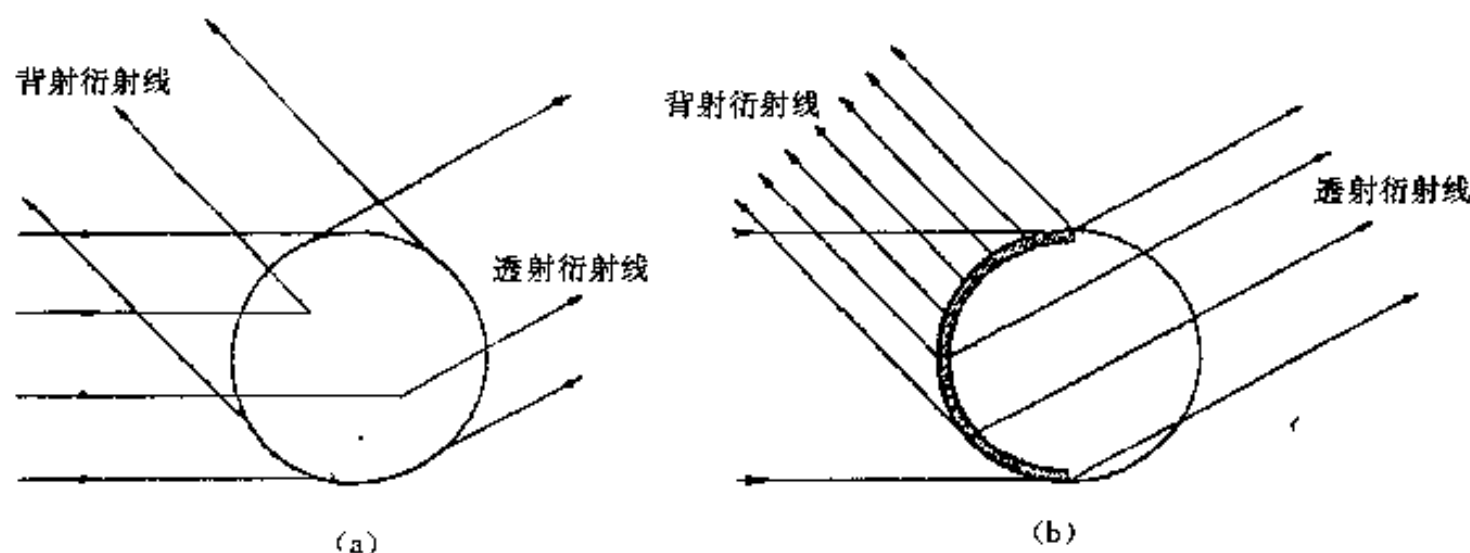


图 5-20 圆柱样品对 X 射线的吸收情况

(a)一般情况 (b)高度吸收的情况

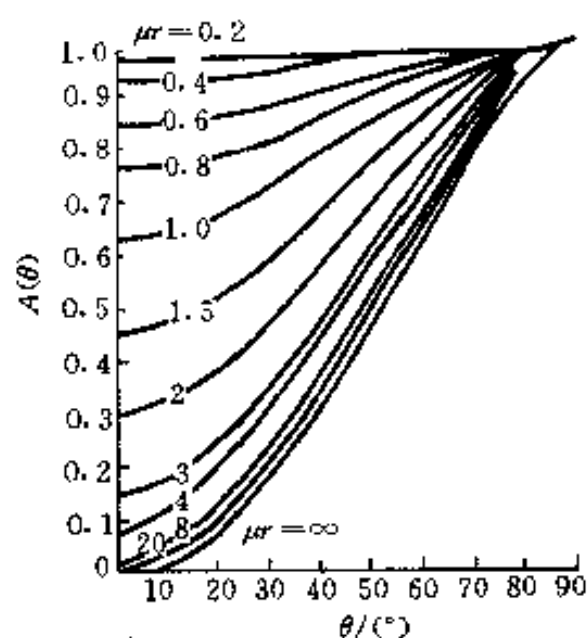


图 5-21 圆柱形样品吸收因子与 μr 及 θ 的关系

衍射仪法使用平板样品 (衍射仪法见第六章), 其吸收因子 $A = 1/2\mu$, 与 θ 无关.

3. 温度因子

在上述衍射强度公式的推导与讨论中, 我们一直将晶体中的原子看作是固定不动的. 实际上晶体中的原子始终围绕其平衡位置振动.

为了了解热振动对衍射强度的影响, 设晶体中某原子面某瞬时偏离平衡位置的距离为 Z (如图 5-22 所示), 这使反射线方向 (原来严格遵从布拉格方程, 干涉一致加强的方向)

产生附加位相差 (ϕ): $\phi = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \delta = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot 2Z \sin \theta = 4\pi Z \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)$, 从而使衍射强度减弱.

热振动随温度升高而加剧. 在衍射强度公式中引入温度因子以校正温度 (热振动) 对衍射强度的影响.

根据固体比热理论的计算, 温度因子以指数形式 e^{-2M} 表达, 其物理意义为考虑原子热振动时的衍射强度 (I_T) 与不考虑原子热振动时的衍射强度 (I) 之比, 即 $e^{-2M} = I_T/I$ 或 $e^{-M} = f/f_0$ (e^{-M} 称为德拜-瓦洛因子, f_0 为绝对零度时的原子散射因子). e^{-2M} 的表达式为

$$e^{-2M} = \exp \left\{ -\frac{12h^2}{m_a K \Theta} \left[\frac{\phi(x)}{x} + \frac{1}{4} \right] \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2 \right\}$$

$$\text{或} \quad e^{-2M} = \exp \left\{ -\frac{12h^2 T}{m_a K \Theta^2} \left[\phi(x) + \frac{x}{4} \right] \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2 \right\} \quad (5-44)$$

式中: h ——普朗克常数;

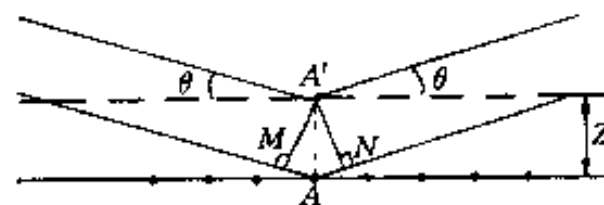


图 5-22 原子热振动产生附加位相差

K ——波尔兹曼常数;

m_a ——原子质量;

Θ ——特征温度平均值, $\Theta = h\nu_m/K$ (ν_m 为固体弹性振动最大频率), 部分元素的 Θ 值见本书附录;

$x = \Theta/T$, T 为实验时温度 (绝对温度);

$\phi(x)$ ——德拜函数, $\phi(x) = \frac{1}{x} \int_0^x \frac{\xi d\xi}{e^\xi - 1}$, $\xi = \frac{h\nu}{KT}$ (ν 为固体弹性振动频率).

$\frac{\phi(x)}{x} + \frac{1}{4}$ 之值可查本书附录.

由于原子热振动方向的无规性, 故除减弱反射线方向衍射强度外, 增加了非衍射各个方向的散射强度, 此现象称为热漫散射, 其结果是引起衍射花样背底的增高.

将 P_{HKL} 、 $A(\theta)$ 及 e^{-2M} 乘入式(5-43), 即得到多晶体(HKL)衍射积分强度(I)公式, 即

$$I = I_0 \frac{\lambda^3 e^4}{32\pi R^3 m^2 c^4} \cdot \frac{V}{V_0^2} |F_{HKL}|^2 \cdot P_{HKL} \cdot \phi(\theta) A(\theta) e^{-2M} \quad (5-45)$$

式中: $\phi(\theta)$ ——角因子, $\phi(\theta) = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta}$.

参 考 文 献

- 1 李树棠. 晶体 X 射线衍射学基础. 北京: 冶金工业出版社, 1990
- 2 柯列迪 B D. X 射线金属学. 北京: 中国工业出版社, 1965
- 3 范雄. 金属 X 射线学. 北京: 机械工业出版社, 1989
- 4 周玉, 武高辉. 材料分析测试技术——材料 X 射线衍射与电子显微分析. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 1998
- 5 利弗森 E. 材料特征检测 (第 I 部分). 北京: 科学出版社, 1998
- 6 漆曙, 戎咏华. X 射线衍射与电子显微分析. 上海: 上海交通大学出版社, 1992
- 7 Cullity B D. Elements of X-ray diffraction. Addison-Wesley Publishing Company Inc, 1978

习 题

5-1 试述由布拉格方程与反射定律导出衍射矢量方程的思路.

5-2 “一束 X 射线照射一个原子列 (一维晶体), 只有镜面反射方向上才有可能产生衍射线”, 此种说法是否正确?

5-3 辨析概念: X 射线散射、衍射与反射.

5-4 某斜方晶体晶胞含有两个同类原子, 坐标位置分别为: $\left(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, 1\right)$ 和 $\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}\right)$, 该晶体属何种布拉菲点阵? 写出该晶体 (100)、(110)、(211)、(221) 等晶面反射线的 F^2 值.

5-5 说明原子散射因子 f 、结构因子 F 、结构振幅 $|F|$ 及干涉函数 $|G|^2$ 各自的物理意义.

5-6 多重性因子、吸收因子及温度因子是如何引入多晶体衍射强度公式的? 衍射分析

时如何获得它们的值?

5-7 金刚石晶体属面心立方点阵, 每个晶胞含 8 个原子, 坐标为: $(0,0,0)$ 、 $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ 、 $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ 、 $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ 、 $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ 、 $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$ 、 $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$ 、 $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$, 原子散射因子为 f_0 . 求其系统消光规律 (F^2 最简表达式), 并据此说明结构消光的概念.

5-8 “衍射线在空间的方位仅取决于晶胞的形状与大小, 而与晶胞中的原子位置无关; 衍射线的强度则仅取决于晶胞中原子位置, 而与晶胞形状及大小无关”, 此种说法是否正确?

5-9 Cu K_α 射线 ($\lambda_{K_\alpha} = 0.154 \text{ nm}$) 照射 Cu 样品. 已知 Cu 的点阵常数 $a = 0.361 \text{ nm}$, 试分别用布拉格方程与厄瓦尔德图解法求其 (200) 反射的 θ 角.

第六章 X射线衍射方法

第一节 多晶体衍射方法

多晶体 X 射线衍射方法包括照相法与衍射仪法。

一、照相法

照相法是以光源 (X 射线管) 发出的特征 X 射线 (单色光) 照射多晶体样品, 使之发生衍射, 并用照相底片记录衍射花样的方法。照相法常用粉末 (粘结成圆柱形) 多晶体样品, 故又称为粉末照相法或粉末法。照相法也可用非粉末块、板或丝状样品。

根据样品与底片的相对位置, 照相法又可分为德拜法 (德拜-谢乐法)、聚焦法和针孔法, 其中德拜法应用最普遍, 除非特别说明, 照相法一般即指德拜法。

1. 成像原理与衍射花样特征

多晶体衍射的厄瓦尔德图解如图 5-18 所示。样品中各晶粒同名 (hkl) 面倒易点集合而成倒易球 (面), 倒易球与反射球交线为圆环, 因而样品各晶粒同名 (hkl) 面衍射线构成以入射线为轴、 2θ 为半锥角的圆锥体——(hkl) 衍射圆锥。不同 (hkl) 面衍射角 2θ 不同, 但各衍射圆锥共顶; 而等同晶面衍射圆锥则重叠 (因为 2θ 角相同)。

若采用垂直于入射线方向的平板底片记录衍射信息 (针孔法), 则获得的衍射花样是一些同心的衍射圆环——各 (hkl) 衍射圆锥与平板底片的交线。德拜法以卷成圆柱状并与样品同轴安装的底片记录衍射信息, 获得的衍射花样是一些衍射弧 (对) ——各 (hkl) 衍射圆锥与底片的交线。如图 6-1 所示。

2. 德拜相机与实验技术

(1) 德拜相机 德拜照相装置称德拜相机, 由圆筒形外壳、样品架、光栏和承光管 (后光栏) 等部分组成, 如图 6-2 所示。

照相底片紧贴相机外壳内壁安装 (底片曲率半径等于相机外壳内径)。常用相机内直径 (D) 为 57.3 mm, 故底片上每 mm 长度对应 2° 圆心角。有时用 D 为 114.6 mm 的相机, 则底片上每 mm 长度对应 1° 圆心角。

样品架在相机中心轴上, 并有专门调节装置, 以使安装在架上之圆柱形样品与相机中心同轴。

光栏的主要作用是限制入射线的发散度 (不平行度), 固定入射线位置和控制入射线截面 (尺寸) 的大小。

穿透样品后的入射线进入承光管, 经过一层黑纸和荧光屏后被铅玻璃吸收 (荧光屏可显

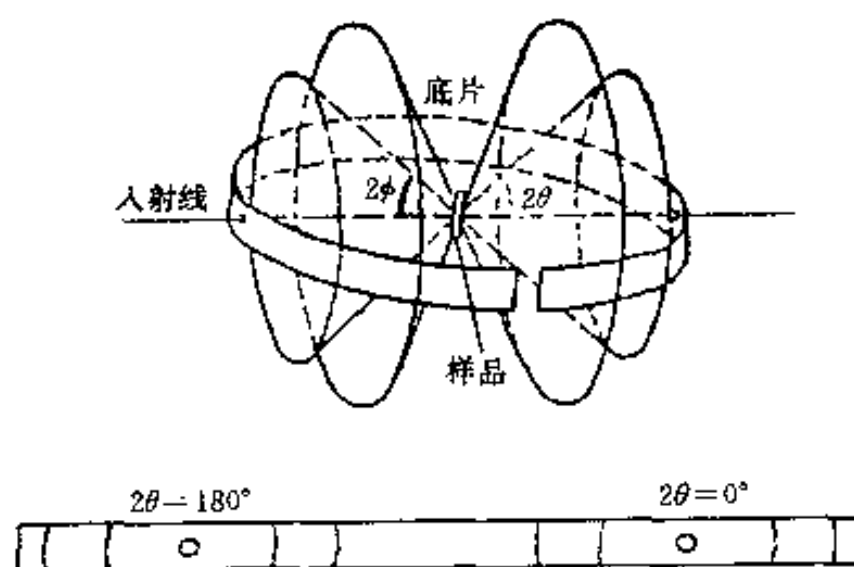


图 6-1 德拜法的衍射花样

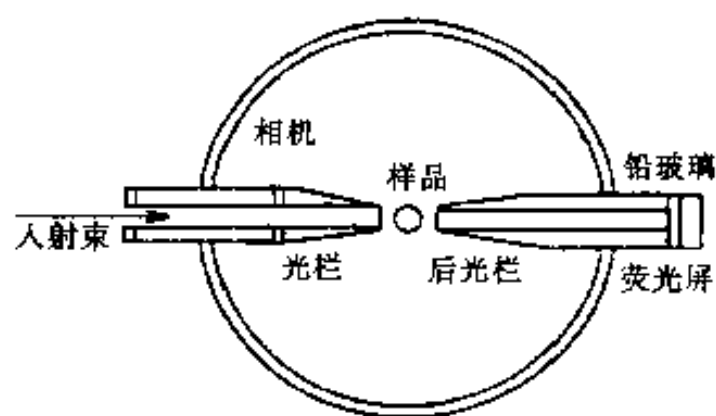


图 6-2 德拜相机构造示意图

示入射线与样品的相对位置)。

(2) 样品制备 粉末样品制备一般经过粉碎(韧性材料用锉刀锉)、研磨、过筛(250~325目)等过程,最后粘接为细圆柱状(直径0.2~0.8 mm左右),长度约为10~15 mm。经研磨后的韧性材料粉末应在真空或保护气氛下退火,以清除加工应力。

(3) 底片的安装 将双面乳胶专用底片按相机尺寸裁成长方形并在适当位置打孔后紧贴相机内壁安装(光栏或承光管穿过底片圆孔)、压紧。根据底片圆孔位置和开口所在位置不同,安装方法分为3种。

正装法:安装时底片正中圆孔穿过承光管,开口在光栏两侧,记录的衍射弧对(有时称衍射线)按 2θ 增加的顺序由底片孔中心向两侧展开,如图6-3(a)所示。此法常用于物相分析。

反装法:底片正中圆孔穿过光栏,开口在承光管两侧,衍射线按 2θ 增加的顺序逐渐移向底片孔中心,如图6-3(b)所示。此法常用于测定点阵常数。

偏装法(不对称安装法):底片上两圆孔分别穿过光栏和承光管,开口在光栏和承光管之间,如图6-3(c)所示。此法可校正由于底片收缩及相机半径不准确等因素产生的测量误差,适用于点阵常数的精确测定等工作。

(4) 选靶与滤波 主要依据是 λ 与 μ_m 的关系

①选靶。选靶是指选择X射线管阳极(靶)所用材料。选靶的基本要求是:靶材产生的特征X射线(常用 K_α 射线)尽可能少地激发样品的荧光辐射,以降低衍射花样背景,使图像清晰。

物质对X射线的吸收与入射X射线波长有关,如图6-4所示。由图可知, μ_m 随 λ 的变化是不连续的,当波长等于吸收限时,因X射线“激发”样品光电效应产生荧光辐射,故 μ_m 值很大;而在吸收限两侧, $\mu_m-\lambda$ 曲线由两根相似的分枝组成, μ_m 随 λ 的减小而减小。

按 μ_m 与 λ 的关系可知,当入射的 K_α 射线波长($\lambda_{K_\alpha\text{靶}}$)远长于样品的K吸收限

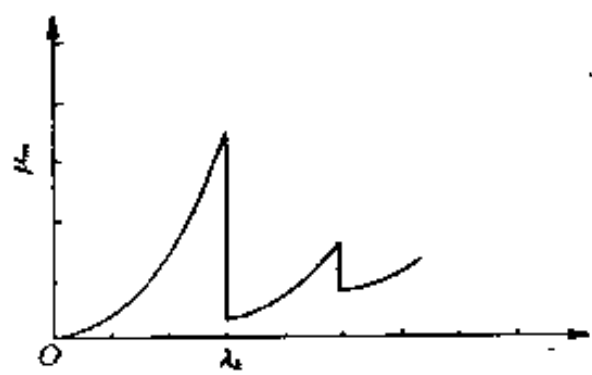


图 6-4 质量吸收系数(μ_m)与波长(λ)关系示意图

($\lambda_{K\text{样}}$)或 $\lambda_{K_\alpha\text{靶}}$ 远短于 $\lambda_{K\text{样}}$ 时可避免荧光辐射的产生[见图6-5(a)与(c)]。当 $\lambda_{K_\alpha\text{靶}}$ 稍长于 $\lambda_{K\text{样}}$ ($\lambda_{K_\alpha\text{靶}} < \lambda_{K\text{样}} < \lambda_{K_\beta\text{靶}}$)时, K_α 射线也不会激发样品的荧光辐射[见图6-5(b)]。由 $\mu_m-\lambda$ 曲线也可知, $\lambda_{K_\alpha\text{靶}}$ 稍长于 $\lambda_{K\text{样}}$ 时, $\lambda_{K_\alpha\text{靶}}$ 处于曲线低谷处,(与 $\lambda_{K_\alpha\text{靶}}$ 远长于 $\lambda_{K\text{样}}$ 相比) K_α 射线被样品吸收少,有利于衍射实验。

靶材原子序数($Z_{\text{靶}}$)与样品原子序数($Z_{\text{样}}$)满足一定

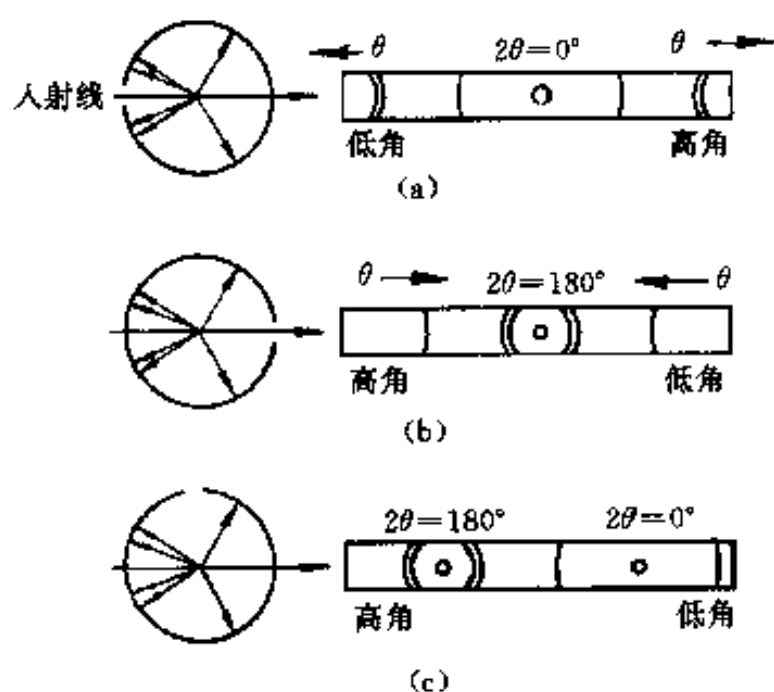


图 6-3 德拜相机底片安装方法
(a) 正装法 (b) 反装法 (c) 偏装法

关系时, 上述 $\lambda_{K_{\alpha}\text{靶}}$ 与 $\lambda_{K\text{样}}$ 的关系成立, 即 $Z_{\text{靶}} < Z_{\text{样}}$ 时, $\lambda_{K_{\alpha}\text{靶}} > \lambda_{K\text{样}}$; $Z_{\text{靶}} \gg Z_{\text{样}}$ 时, $\lambda_{K_{\alpha}\text{靶}} \ll \lambda_{K\text{样}}$; $Z_{\text{靶}} = Z_{\text{样}} + 1$ 时, $\lambda_{K_{\beta}\text{靶}} < \lambda_{K\text{样}} < \lambda_{K_{\alpha}\text{靶}}$. 按 $Z_{\text{靶}}$ 与 $Z_{\text{样}}$ 关系选靶以避免激发样品荧光辐射称之为按样品化学成分选靶. 当样品中含有多种元素时, 一般按含量较多的几种元素中 Z 最小的元素选靶.

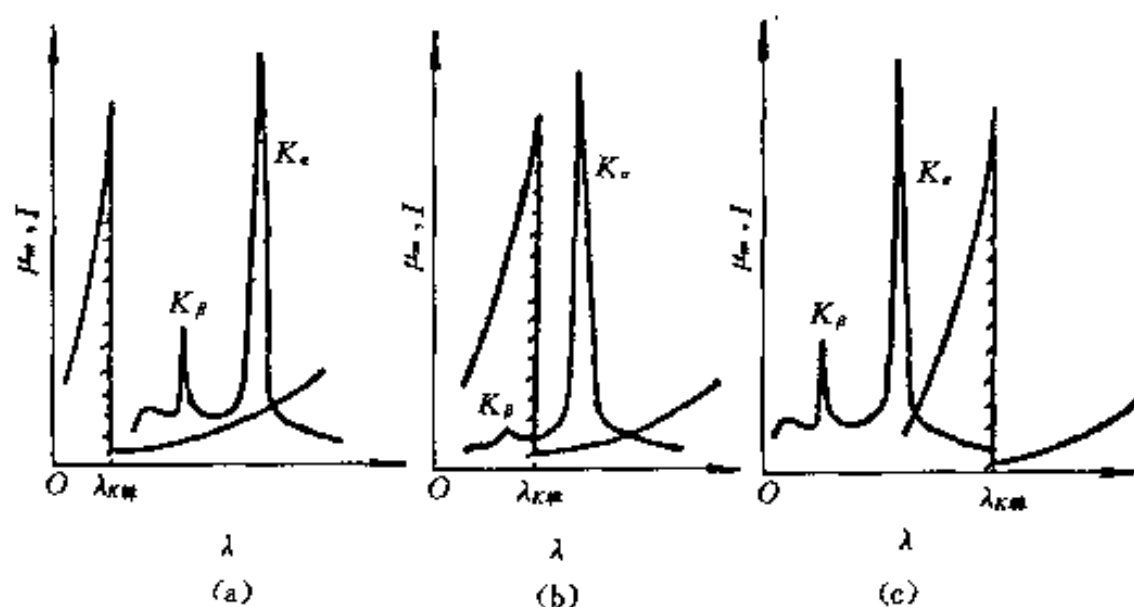


图 6-5 按样品的化学成分选靶

(a) $Z_{\text{靶}} < Z_{\text{样}}$ (b) $Z_{\text{靶}} = Z_{\text{样}} + 1$ (c) $Z_{\text{靶}} \gg Z_{\text{样}}$

选靶时还需考虑其它因素. 如入射线波长对衍射线条多少的影响: 由于 $\sin\theta \leq 1$, 故由布拉格方程可知 $d \geq \lambda/2$, 即只有满足此条件的晶面才有可能产生衍射, 因此 λ 越长则可能产生的衍射线条越少. 又如, 通过波长的选择可调整衍射线条的出现位置等.

②滤波. K 系特征辐射包括 K_{α} 与 K_{β} 射线, 因二者波长不同, 将使样品产生两套方位不同的衍射花样, 使衍射分析工作复杂化. 为此, 在 X 射线源与样品间放置薄片 (称为滤波片) 以吸收 K_{β} 射线, 从而保证 K_{α} 射线的纯度, 此则称为滤波.

依据 μ_m 与 λ 的关系选择滤波片材料. 选择滤片材料, 使其 K 吸收限 ($\lambda_{K\text{滤}}$) 处于入射的 K_{α} 射线与 K_{β} 射线波长之间 ($\lambda_{K_{\beta}\text{靶}} < \lambda_{K\text{滤}} < \lambda_{K_{\alpha}\text{靶}}$), 则 K_{β} 射线因激发滤片的荧光辐射而被滤片吸收. 滤片材料原子序数 ($Z_{\text{滤}}$) 与 $Z_{\text{靶}}$ 满足下述条件时, $\lambda_{K_{\beta}\text{靶}} < \lambda_{K\text{滤}} < \lambda_{K_{\alpha}\text{靶}}$: 当 $Z_{\text{靶}} < 40$ 时, $Z_{\text{滤}} = Z_{\text{靶}} - 1$; 当 $Z_{\text{靶}} > 40$ 时, $Z_{\text{滤}} = Z_{\text{靶}} - 2$.

(5) 摄影参数的选择 摄影参数包括 X 射线管电压、管电流, 摄影 (曝光) 时间等. 管电压通常为阳极 (靶材) 激发电压 (V_K) 的 3~5 倍, 此时特征谱对连续谱强度比最大. 管电流较大可缩短摄影时间, 但以不超过管额定功率为限. 摄影时间的影响因素很多, 一般在具体实验条件下通过试照确定 (德拜法常用摄影时间以 h 计).

(6) 衍射花样的测量和计算 主要是通过测量底片上衍射线条的相对位置计算 θ 角 (并确定各衍射线条的相对强度). (HKL) 衍射弧对与其 θ 角的关系如图 6-6 所示. 由图可知, 对于前反射区 ($2\theta < 90^\circ$) 衍射弧对, 有

$$2L = R \cdot 4\theta \quad (6-1)$$

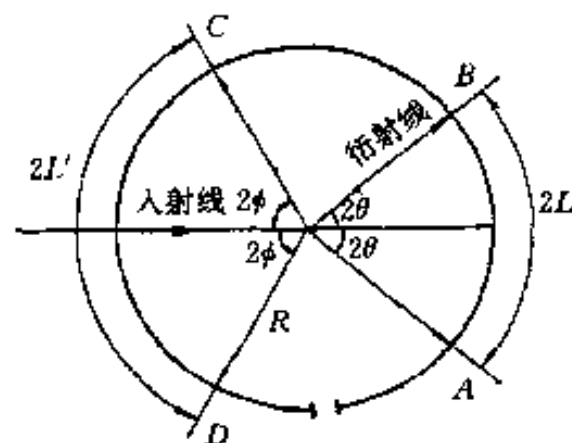
式中: R ——相机半径;

$2L$ ——衍射弧对间距.

式 (6-1) 中 θ 为弧度, 若 θ 用角度表示, 则有

$$\theta = 2L \cdot \frac{57.3}{4R} \quad (6-2)$$

对于背反射区 ($2\theta > 90^\circ$), 有 $2L' = R \cdot 4\phi$ (ϕ 为弧度), 图 6-6 衍射弧对与 θ 角的关系



若 ϕ 用角度表示, 则有

$$\phi = 2L' \cdot \frac{57.3}{4R} \quad (6-3)$$

式中, $\phi = 90^\circ - \theta$.

当相机直径 $2R = 57.3 \text{ mm}$ 时, 由式 (6-2) 和式 (6-3), 有

$$\begin{cases} \theta = 2L/2(^{\circ}), 2\theta < 90^{\circ}; \\ \phi = 2L'/2(^{\circ}), \theta = 90^{\circ} - \phi, 2\theta > 90^{\circ} \end{cases} \quad (6-4)$$

应用上述各式计算 θ 时, θ 值受相机半径误差和底片收缩误差等的影响. 底片经显影、定影、冲洗及干燥后其长度将发生变化 (一般为收缩), 上述各式中之 $2L$ (或 $2L'$) 由于干燥收缩后的底片测量而来, 而各式中视为圆筒状底片曲率半径的相机半径 R 值却与底片无关, 即不能反映因底片收缩导致其曲率半径变化的影响, 由此导致的 θ 值误差称为底片收缩误差.

采用冲洗干燥后的底片 (圆) 周长 (S) 替换 θ 计算式 [式 (6-2) 与式 (6-3)] 中之 R , 并用不对称装片法测量 S 值, 即可校正底片收缩误差和相机半径误差对 θ 值的影响. 将 $S = 2\pi R$ 代入式 (6-2) 及式 (6-3), 得

$$\begin{cases} \theta = \frac{2L}{4R} \cdot \frac{180}{\pi} = \frac{2L}{S} \cdot 90^{\circ}, 2\theta < 90^{\circ}; \\ \phi = \frac{2L'}{4R} \cdot \frac{180}{\pi} = \frac{2L'}{S} \cdot 90^{\circ}, \theta = 90^{\circ} - \phi, 2\theta > 90^{\circ} \end{cases} \quad (6-5)$$

采用不对称装片法实现对 S 的测量. 由图 6-6 可知, 因含有底片开口部而无法直接测量的弧段 $\widehat{DA} = \widehat{BC}$, 故 $S = \widehat{AB} + \widehat{BC} + \widehat{CD} + \widehat{DA} = \widehat{AB} + 2\widehat{BC} + \widehat{CD}$, 可在冲洗干燥后的底片上通过测量得到.

一般可将底片置于内有照明光源的底片测量箱毛玻璃上, 通过游标卡尺测量获得 $2L$ 及 S 值. 若需精确测量时, 则使用精密比长仪.

(7) 德拜相机的分辨本领 以分辨率描述相机分辨底片上相距最近衍射线条的本领. 分辨率 (ϕ) 的表达式为

$$\phi = \frac{\Delta L}{\Delta d/d} \quad (6-6)$$

式中: ΔL ——晶面间距变化值为 $\Delta d/d$ 时, 衍射线条的位置变化.

由式 (6-6) 可知, 当两晶面间距差值 Δd 一定时, ϕ 值大则意味着底片上两晶面相应衍射线条距离 (位置差) ΔL 大, 即两线条容易分辨.

将布拉格方程 [式 (5-3)] 写为 $\sin\theta = \lambda/(2d)$ 的形式, 对其微分并整理, 有

$$\Delta\theta = -\tan\theta(\Delta d/d) \quad (6-7)$$

对式 (6-1) 微分, 有

$$\Delta L = 2R \cdot \Delta\theta \quad (6-8)$$

由式 (6-7) 与式 (6-8), 可得

$$\phi = -2R\tan\theta \quad (6-9)$$

由式 (6-9) 可知, θ 越大则 ϕ 越大, 故背反射衍射线条 (较前反射线条) 分辨率高.

3. 衍射花样指数标定

衍射花样指数标定, 即确定衍射花样中各线条 (弧对) 相应晶面 (即产生该衍射线条的

晶面)的干涉指数,并以之标识衍射线,又称衍射花样指数化。

(1) 立方晶系衍射花样指数标定 由立方系晶面间距公式 [式 (1-50)] 与布拉格方程,可得

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} \cdot m \quad (6-10)$$

式中: m ——衍射晶面干涉指数平方和,即 $m = H^2 + K^2 + L^2$ 。

由式 (6-10) 可知,对于同一底片同一(物)相各衍射线条的 $\sin^2 \theta$ (从小到大的)顺序比(因 $\lambda^2/4a^2$ 为常数)等于各线条相应晶面干涉指数平方和(m)的顺序比,即

$$\sin^2 \theta_1 : \sin^2 \theta_2 : \sin^2 \theta_3 : \cdots = m_1 : m_2 : m_3 : \cdots \quad (6-11)$$

立方系不同结构类型晶体因系统消光规律不同,其产生衍射各晶面的 m 顺序比也各不相同,如表 6-1 所列。表 6-1 中也同时列出与 m 值相应的晶面干涉指数。

由上述可知,通过衍射线条的测量计算同一物相各线条的 $\sin^2 \theta$ 顺序比,然后与表 6-1 中的 m 顺序比相对照,即可确定该物相晶体结构类型及各衍射线条(相应晶面)的干涉指数。

表 6-1 立方晶系衍射晶面及其干涉指数平方和(m)

衍射线 顺序号	简单立方			体心立方			面心立方			金刚石立方		
	HKL	m	m_i/m_1	HKL	m	m_i/m_1	HKL	m	m_i/m_1	HKL	m	m_i/m_1
1	100	1	1	110	2	1	111	3	1	111	3	1
2	110	2	2	200	4	2	200	4	1.33	220	8	2.66
3	111	3	3	211	6	3	220	8	2.66	311	11	3.67
4	200	4	4	220	8	4	311	11	3.67	400	16	5.33
5	210	5	5	310	10	5	222	12	4	331	19	6.33
6	211	6	6	222	12	6	400	16	5.33	422	24	8
7	220	8	8	321	14	7	331	19	6.33	333, 511	27	9
8	300, 221	9	9	400	16	8	420	20	6.67	440	32	10.67
9	310	10	10	411, 330	18	9	422	24	8	531	35	11.67
10	311	11	11	420	20	10	333, 511	27	9	620	40	13.33

(2) 正方晶系与六方晶系衍射花样指数标定 正方晶系与六方晶系,其点阵常数不止一个,因而其衍射花样指数标定较立方系情况复杂,常用赫尔-戴维图表进行指数标定。

正方晶系晶面间距公式为

$$d_{HKL} = a / \sqrt{(H^2 + K^2) + L^2/(c/a)^2} \quad (6-12)$$

将式 (6-12) 代入布拉格方程,可得

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} [(H^2 + K^2) + L^2/(c/a)^2] \quad (6-13)$$

对于同一衍射花样同一相物质 [$\lambda^2/(4a^2)$ 为常数] 任意两衍射线条,按式 (6-13) 可得

$$(\lg \sin^2 \theta_1 - \lg \sin^2 \theta_2) = \lg [(H_1^2 + K_1^2) + L_1^2/(c/a)^2] - \lg [(H_2^2 + K_2^2) + L_2^2/(c/a)^2] \quad (6-14)$$

由式 (6-14) 可知,任意两衍射晶面 ($H_1K_1L_1$) 与 ($H_2K_2L_2$) 之 $\sin^2 \theta_1$ 与 $\sin^2 \theta_2$ 的

对数差相应于 $[(H_1^2 + K_1^2) + L_1^2 / (c/a)^2]$ 与 $[(H_2^2 + K_2^2) + L_2^2 / (c/a)^2]$ 的对数差, 且与轴比 (c/a) 有关, 此即为赫尔-戴维图表的制作和使用原理。

正方晶系赫尔-戴维图表如图 6-7 所示, 其纵坐标为轴比 (c/a) , 横坐标为 $(H^2 + K^2) + L^2 / (c/a)^2$ [对数坐标, 但标出的数字是 $(H^2 + K^2) + L^2 / (c/a)^2$ 的值]。对于每一 (HKL) , 图中绘出一条相应的 $\lg[(H^2 + K^2) + L^2 / (c/a)^2]$ 随 c/a 的变化曲线 [为叙述方便, 将各曲线分别以其相应晶面干涉指数命名, 如 (001) 曲线等]。赫尔-戴维图表横坐标上附有 $M \cdot \sin^2 \theta$ 值的对数分度尺 (但标出的是 $M \cdot \sin^2 \theta$ 值), M 为放大系数 [因为 $\sin^2 \theta$ 值小于 1, 取对数为负数, 为使分度方便, 故将 $\sin^2 \theta$ 乘以 M ; 由 $\lg(M \sin^2 \theta_1) - \lg(M \sin^2 \theta_2) = \lg \sin^2 \theta_1 - \lg \sin^2 \theta_2$ 可知, 此种方式不影响式 (6-14) 的成立]。

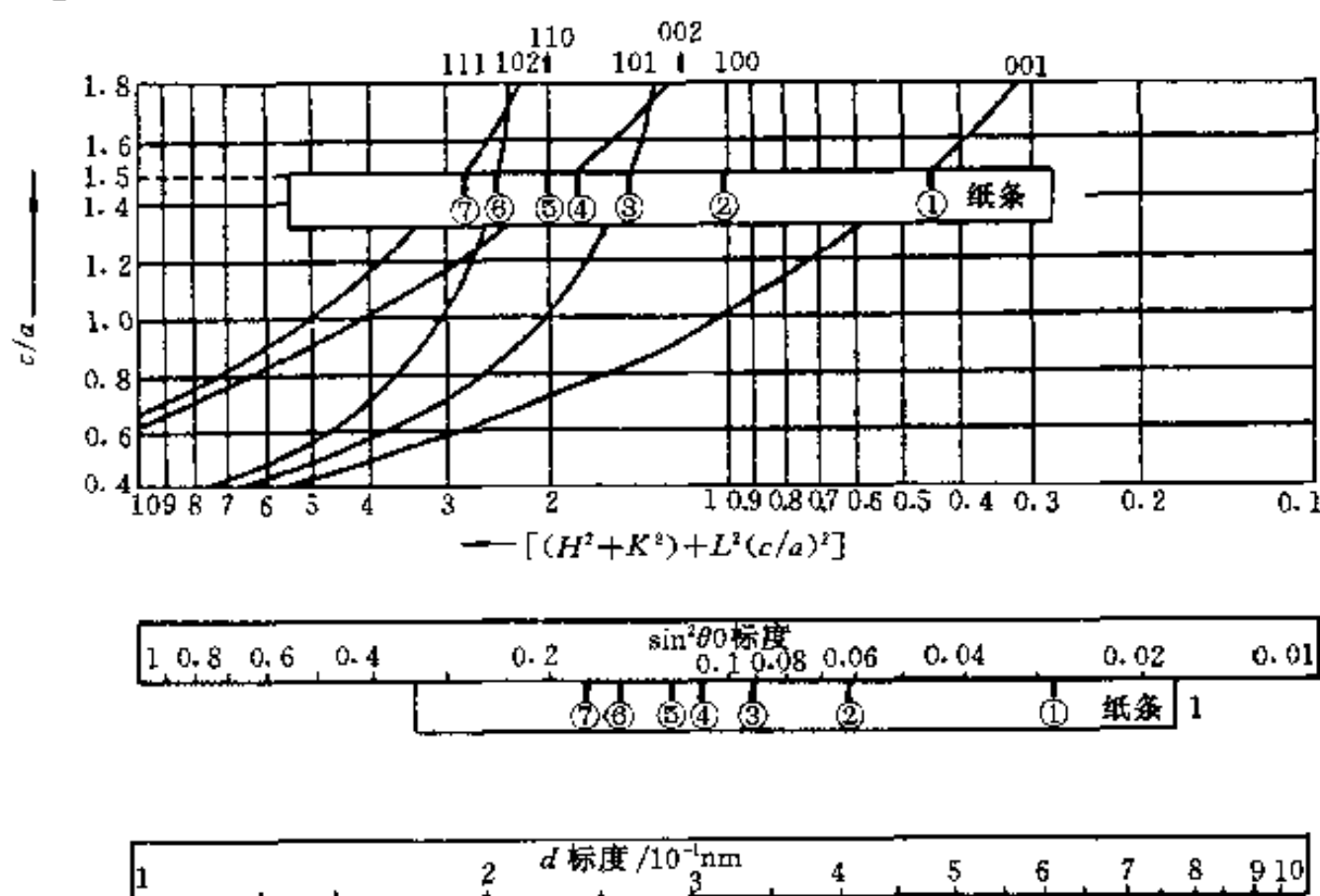


图 6-7 正方晶系赫尔-戴维图表

应用赫尔-戴维图表进行衍射花样指数标定步骤如下:

① 计算各衍射线 $\sin^2 \theta$ 值并乘以对数分度尺所用的 M 值;

② 应用 $M \cdot \sin^2 \theta$ 对数分度尺在纸条上标出各衍射线条的 $M \cdot \sin^2 \theta$ 值;

③ 将此纸条在赫尔-戴维图表上上下左右移动 [移动时必须保持各 $M \cdot \sin^2 \theta$ 标记点的连线 (纸条边缘) 与横坐标平行 (即保证各标记点相应于同一 c/a 值)], 直到每个标记点都各自与图表上某根 (HKL) 曲线重合 (见图 6-7 之示例); 此时, 曲线对应的干涉指数 (HKL) 即为相重合标记点相应衍射线条的指数。

按式 (6-12), 任意两晶面面间距 (d_1 与 d_2) 平方之比取对数, 可得

$$2(\lg d_2 - \lg d_1) = \lg[(H_1^2 + K_1^2) + L_1^2 / (c/a)^2] - \lg[(H_2^2 + K_2^2) + L_2^2 / (c/a)^2] \quad (6-15)$$

由此式可知, 按各衍射线条 d 值的对数为标记点, 也可用赫尔-戴维图表进行衍射花样指数标定, 其指数标定步骤与上述用 $\sin \theta$ 为标记点的步骤相似, 赫尔-戴维图表也附有 d 值的对数分度尺。

六方晶系晶面间距公式为

$$d_{HKL} = a / \sqrt{[4(H^2 + HK + K^2)/3] + L^2/(c/a)^2} \quad (6-16)$$

六方晶系按此公式制作赫尔-戴维图表的原理及衍射花样指数标定过程均与正方晶系相同。

4. 聚焦法简介

聚焦法照相，底片与样品处于同一圆周上；以具有较大发散度的单色 X 射线照射样品上较大区域，多晶体样品中同名 (HKL) 及其等同晶面的衍射线在底片上聚焦成一点（或一条细线）。聚焦法照相装置称聚焦相机。

塞曼-波林相机是一种聚焦相机，其构造如图 6-8 所示，入射线狭缝光栏 (S)、样品表面 (AB) 和底片 (MN) 处于相机外壁圆周（称聚焦圆）上。相机外壁有槽，以使入射线能照射到样品上和使衍射线能被底片记录。M 与 N 为金属刀口，（照相时）以其在底片上生成的阴影作为测量计算的参考基准。

聚焦法所依据的基本原理（聚焦几何）为：同一圆周上的同弧圆周角相等。如图 6-8 所示，由 S 发出的发散的 X 射线与 (HKL) 晶面衍射线夹角（圆周角）均为 $(\pi - 2\theta)$ ，故样品各处之 (HKL) 衍射线聚焦于一点 (F)。

设 $\widehat{SABN} = C$ ，则 C 为常数；又设刀口 N 到某衍射线 F 的弧长 $NF = L$ ，则有

$$4\theta R = L + C \quad (6-17)$$

或

$$\theta = 57.3(L + C)/4R \quad (^\circ) \quad (6-18)$$

由底片测量衍射线条的 L 值，即可据此式计算相应的 θ 角。对式 (6-17) 及布拉格方程微分，可得聚焦相机的分辨率为

$$\phi = -4R \tan \theta \quad (6-19)$$

当需应用背射（大角度）衍射线条进行分析工作时，可采用对称背射塞曼-波林相机，如图 6-9 所示。相机狭缝光栏正对样品中心，衍射线对称分布在光栏两侧，即可在底片上获得一对对的大角度衍射弧线。

一种将弯曲单色器与聚焦相机相结合的联合装置称为纪尼叶相机。纪尼叶相机具有以下特点：可同时安装 4 个样品，1 次摄影，从而消除了底片处理条件对衍射花样的影响，便于不同样品衍射花样的比较。其工作效率及相机灵敏度均远高于德拜相机。有关纪尼叶相机的原理、构造与使用等可参见本章参考文献 1。

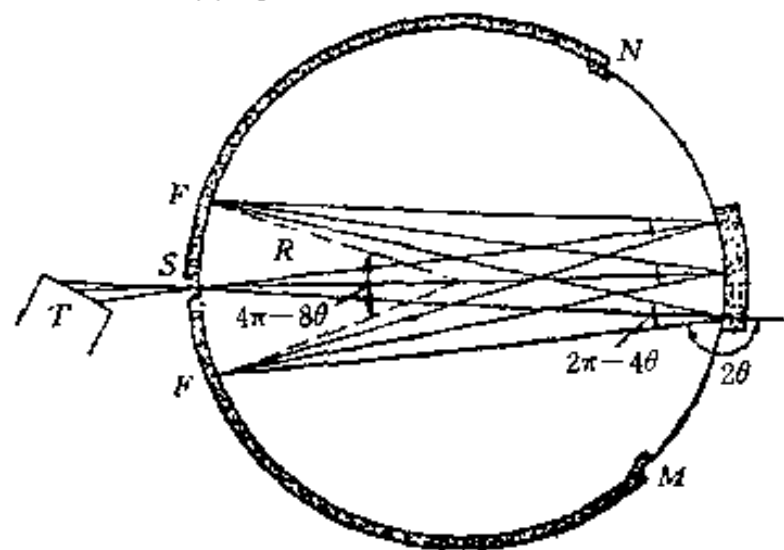


图 6-9 对称背射塞曼-波林相机

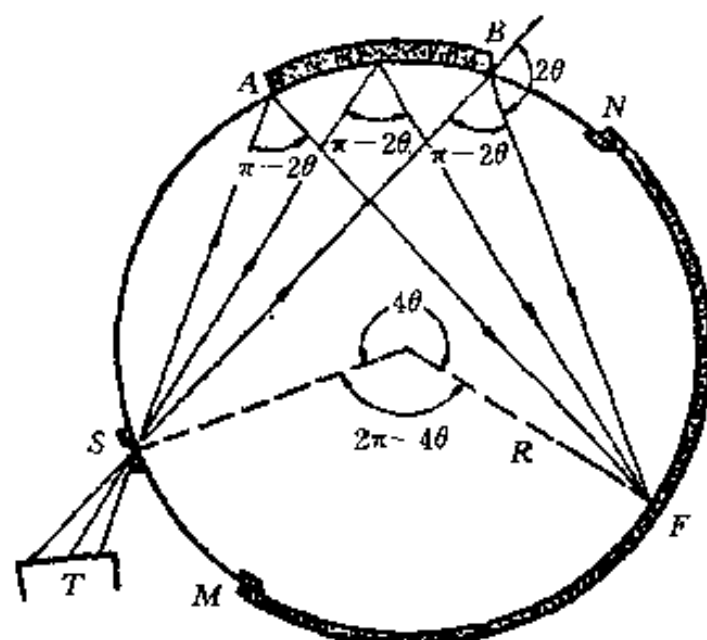


图 6-8 塞曼-波林相机

聚焦法可使用弯曲的（涂在硬纸板上的）粉末样品或整体样品；若使用平板状整体样品，则衍射线聚焦程度差。聚焦法与德拜法相比，具有曝光时间短、分辨率高的特点；但记录的衍射线条较少且

衍射线较宽。

二、衍射仪法

1. 概述

X射线(多晶体)衍射仪是以特征X射线照射多晶体样品,并以辐射探测器记录衍射信息的衍射实验装置。

X射线衍射仪是以布拉格实验装置(见图5-1)为原型,随着机械与电子技术等的进步,逐步发展和完善起来的。衍射仪由X射线发生器、X射线测角仪、辐射探测器和辐射探测电路4个基本部分组成,现代X衍射衍射仪还包括控制操作和运行软件的计算机系统。

X射线衍射仪成像原理(厄瓦尔德图解)与照相法相同,但记录方式及相应获得的衍射花样[强度(I)对位置(2θ)的分布($I-2\theta$ 曲线)]不同。

衍射仪采用的具有一定发散度的人射线,也因“同一圆周上的同弧圆周角相等”而聚焦,与聚焦(照相)法不同的是,其聚焦圆半径随 2θ 变化而变化。

X射线衍射仪法以其方便、快速、准确和可以自动进行数据处理等特点在许多领域中取代了照相法,已成为晶体结构分析等工作中的主要方法。

2. X射线测角仪

测角仪是X射线衍射仪的核心部分,其结构如图6-10所示。样品台(小转盘 H)与测角仪圆(大转盘 G)同轴(中心轴 O 与盘面垂直);X射线管靶面上的线状焦斑(S)与 O 轴平行;接收光栏(F)与计数管(C)共同安装在可围绕 O 轴转动的支架上;处于入射线与样品(D)之间的入射光栏(M)包括梭拉狭缝(S_1)与发散狭缝(K)(图中未画出), S_1 与 K 分别限制入射线的垂直(方向)与水平(方向)发散度;样品与接收光栏间有防散射狭缝(L)与梭拉狭缝(S_2)(图中未画出), S_2 限制衍射线垂直发散度,而 L 与 F 限制衍射线水平发散度; S 、 S_1 、 K 、 D 、 L 、 S_2 及 F 构成了测角仪的光学布置, S 发出的具有一定发散度的X射线经 S_1 与 K 后照射到样品 D 上,产生的衍射线经 L 、 S_2 后在光栏 F 处聚焦,然后进入计数管 C 。

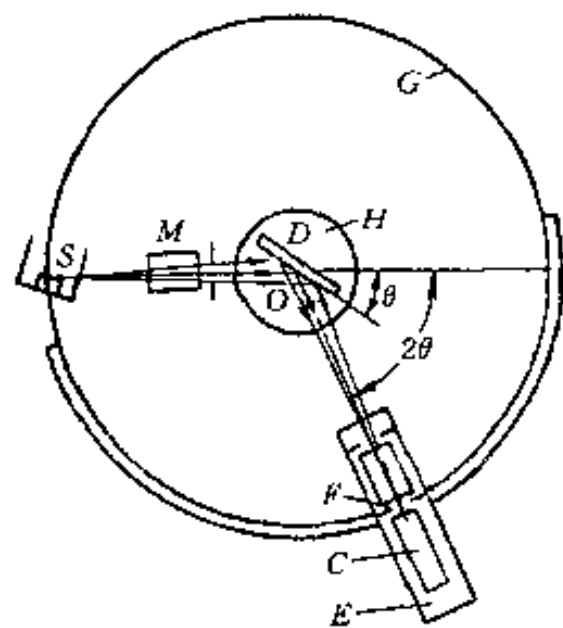


图 6-10 X射线测角仪
结构示意图

C—计数管 D—样品 E—支架
F—接收(狭缝)光栏 G—大转
盘(测角仪圆) H—样品台
M—入射光栏 O—测角
仪中心 S—管靶焦斑

衍射实验过程中,安装在 H 上的样品(其表面应与 O 轴重合)随 H 与支架 E 以1:2的角速度关系联合转动(常称为计数管与样品连动扫描,或称为 $\theta-2\theta$ 连动),以保证入射角等于反射角;连动扫描过程中,一旦 2θ 满足布拉格方程(且样品无系统消光时),样品将产生衍射线并被计数管接收。测角仪扫描范围:正向(顺时针) 2θ 可达 165° ,反向(逆时针) 2θ 可达 -100° 。 2θ 测量绝对精度 0.02° ,重复精度 0.001° 。

X射线管焦斑 S 与接收光栏 F 处于同一圆周,即测角仪圆上。 S 发出的发散X射线照射样品,样品产生的(hkl)衍射线在 F 处聚焦;按聚焦原理, S 、 O 与 F 决定的圆即为聚焦圆(S 、 O 与 F 共圆),如图6-11所示。在计数器与样品连动扫描过程中, F 点的位置沿测角仪圆周变化,即对应不同(hkl)衍射,焦点 F 位置不同,从而导致聚焦圆半径不

同。由聚焦几何可知，为保证聚焦效果，样品表面与聚焦圆应具有相同的曲率。但由于连动扫描过程中，测角仪聚焦圆曲率不断变化，样品表面不可能实现这一要求，故衍射仪只能作近似处理，即采用平板样品，使样品表面在扫描过程中始终与聚焦圆相切。

3. 辐射探测器

辐射探测器的作用是接收样品衍射线（光子），并将光信号转变为电（瞬时脉冲）信号。

(1) 正比计数器与盖革计数器 正比计数器与盖革计数器均为充气式计数器。

正比计数器以 X 射线光子可使气体电离的性质为基础，其结构如图 6-12 所示。它由一个充有惰性气体的圆筒形套管（阴极）和一根与圆筒同轴的细金属丝（阳极）构成，两极间维持一定电压。X 射线光子由窗口（铍片或云母）进入管内使气体电离，电离产生的电子和离子分别向两极运动；电子向阳极运动过程中被加速而获得更高的能量，且电场越强，电子加速速率越大。当两极间电压提高到一定值（约 600~900 V）时，电子因加速获得足够的能量，与气体分子碰撞时使气体进一步电离，而新产生的电子又可再使气体电离，如此反复不已，在极短的时间内，所产生的大量电子涌到阳极（即发生了所谓电子“雪崩效应”），此种现象称为气体的放大作用。每当一个 X 射线光子进入计数器时，就产生一次电子“雪崩”，从而在计数器两极间外电路中产生一个易于探测的电脉冲。

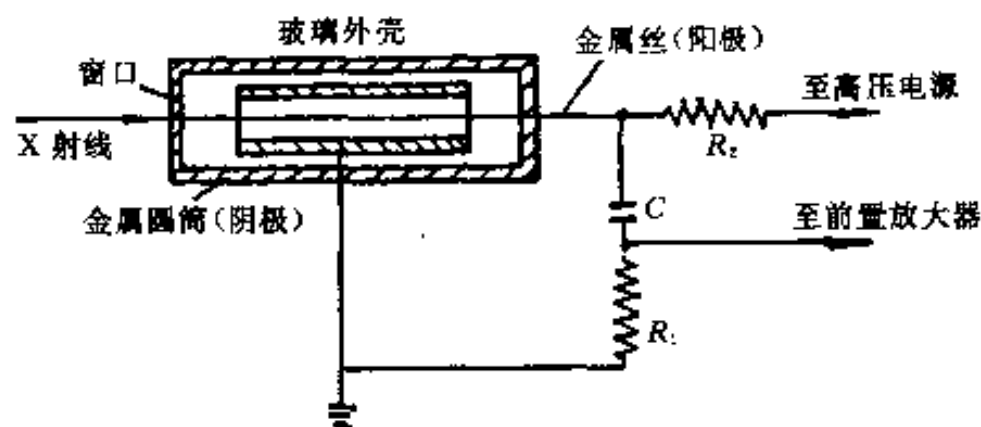


图 6-12 正比计数器结构示意图

若入射线光子（无气体放大作用时）直接致电离的气体分子数为 n ，而经放大作用致电离气体分子数为 An ，则称 A 为气体放大因子。 A 与计数器两极间施加的电压有关。当电压为 600~900 V 时， A 值约为 $10^3 \sim 10^5$ ，此为正比计数器工作区域。当电压达 1 000~1 500 V 时， A 值很大，约为 $10^8 \sim 10^9$ ，以此为工作区域者，为盖革计数器。

正比计数器产生的脉冲大小与入射的 X 射线光子能量成正比，可与脉冲高度分析器联用（见后述）。而盖革计数器脉冲大小与入射的 X 射线光子能量大小无关，无法与脉冲高度分析器联用。正比计数器可分辨输入率高达 $10^6/\text{s}$ 的分离脉冲，脉冲幅值为 mV 级，背底脉冲很低，计数效率很高，在理想情况下可认为没有计数损失（漏计）；正比计数器对温度敏感，需要高度稳定电压。盖革计数器分辨能力较低，当计数率超过 600/s 时即有计数损失，但盖革计数器脉冲幅值可达 1~10 V。

(2) 闪烁计数器 闪烁计数器是利用 X 射线激发某些固体物质（磷光体）发射可见荧光并通过光电倍增管放大的计数器。磷光体一般为加入少量铯作为活化剂的碘化物单晶体。一个 X 射线光子照射磷光体使其产生一次闪光，闪光射入光电倍增管并从光敏阴极上撞出许多电子，一个电子通过光电倍增管的倍增作用，在极短时间（小于 $1 \mu\text{s}$ ）内，可增至 $10^6 \sim 10^7$ 个电子，从而在计数器输出端产生一个易检测的电脉冲。

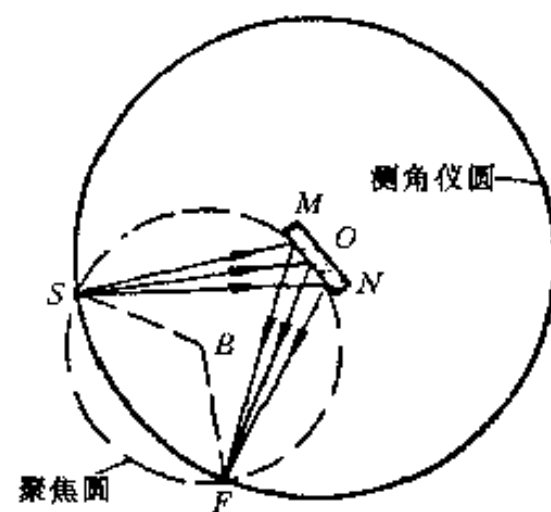


图 6-11 测角仪聚焦几何

闪烁计数器在计数率高达 $10^5/\text{s}$ 以下时使用, 不会有计数损失. 闪烁计数器跟正比计数器一样, 也可与脉冲高度分析器联用. 由于闪烁晶体能吸收所有的入射光子, 因而在整个 X 射线波长范围内吸收效率都接近 100%, 故闪烁计数器的主要缺点是本底脉冲过高. 此外, 由于光敏阴极可能产生热电子发射而使本底过高, 因而闪烁计数器应尽量在低温下工作或采用循环水冷却.

闪烁计数器与正比计数器是目前使用最为普遍的计数器. 要求定量关系较为准确的情况下习惯使用正比计数器, 盖革计数器的使用已逐渐减少. 除此以外, 还有锂漂移硅计数器、位能正比计数器等.

锂漂移硅计数器 [可表示为 Si (Li) 计数器], 是一种固体 (半导体) 探测器, 因具备分辨能力高、分析速度快及无计数损失等优点, 其应用已逐渐普遍. 但其需用液氮冷却, 且低温室内需保持 $1.33 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 以上的真空度, 给使用和维修带来一定困难.

位能正比计数器是一种高速检测衍射信息的计数器, 适用于相变等瞬间变化过程的分析研究, 也可测量微量样品和强度弱的衍射信息 (如漫散射).

4. 辐射测量电路

辐射测量电路是保证辐射探测器能有最佳状态的输出电 (脉冲) 信号, 并将其转变为操作者能够直观读取或记录数值的电子学电路, 电路方框图如图 6-13 所示.

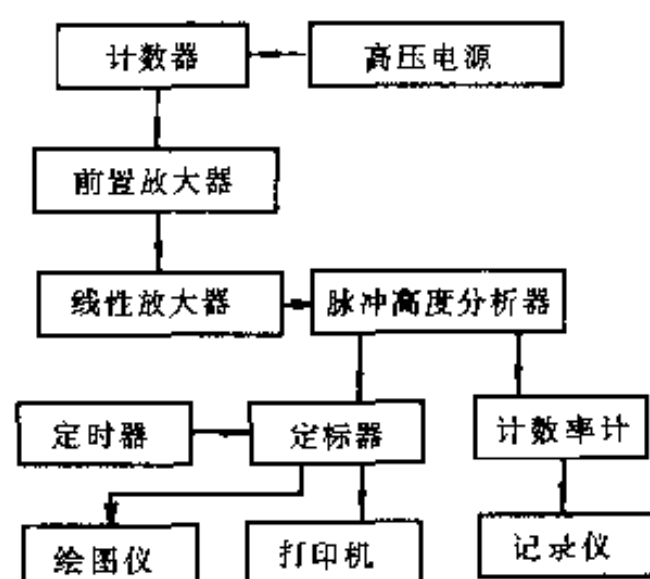


图 6-13 辐射测量电路方框图

(1) 脉冲高度分析器 脉冲高度分析器利用计数器产生的电脉冲高度 (脉冲电压) 与 X 射线光子能量成正比的原理来判断脉冲高度, 达到剔除干扰脉冲、提高峰背比的目的.

脉冲高度分析器由线性放大器、上限甄别电路、下限甄别电路和反符合 (反相同时) 电路组成. 只有脉冲高度介于上、下限甄别器之间的脉冲才能通过反符合电路, 从而起到去除杂质背底的作用. 下甄别器阈值称为基线, 上、下甄别器阈值之差称为道宽, 基线和道宽值可根据分析工作要求设定和调整.

(2) 定标器 定标器是对由计数器直接输入或经脉冲高度分析器输入的脉冲进行计数的电路. 定标器有定时计数和定数计时两种工作方式. 除非精确进行衍射线形分析或漫散射测量等特殊需要时采用定数计时方式外, 通常采用定时计数工作方式. 计数时间和计数值可由数显装置显示, 也可打印或由 $x-y$ 记录仪绘图. 由测量的脉冲数除以给定时间即获得平均脉冲速率.

(3) 计数率仪 定标器测量一段时间间隔内的脉冲数, 而计数率仪的功能则是直接地、连续地测量平均脉冲速率 (单位时间内平均脉冲数).

计数率仪由脉冲整形电路、RC (电阻、电容) 积分电路和电压测量电路组成. 经脉冲高度分析器输入的脉冲经整形电路整形, 成为具有一定高度和宽度的矩形脉冲, 然后输送到 RC 积分电路, 将单位时间内输入的平均脉冲数转变为平均直流电压值, 再由电子电位差计纸带记录, 从而获得衍射花样 ($I-2\theta$ 曲线).

5. 计数测量方法与测量参数选择

多晶体衍射仪计数测量方法分为连续扫描和步进 (阶梯) 扫描两种.

连续扫描法：将计数器与计数率仪相连接，在选定的 2θ 角范围内，计数器以一定的扫描速度与样品（台）联动扫描测量各衍射角相应的衍射强度，结果获得 $I-2\theta$ 曲线。连续扫描方式扫描速度快、工作效率高，一般用于对样品的全扫描测量（如物相定性分析时）。

步进扫描法：将计数器与定标器相连接，计数器首先固定在起始 2θ 角位置，按设定时间定时计数（或定数计时）获得平均计数速率（即为该 2θ 处衍射强度）；然后将计数器以一定的步进宽度（角度间隔）和步进时间（行进一个步进宽度所用时间）转动，每转动一个角度间隔重复一次上述测量，结果获得两两相隔一个步长的各 2θ 角对应的衍射强度。步进扫描测量精度高并受步进宽度与步进时间的影响，适于做各种定量分析工作。

测量参数包括狭缝光栏宽度、扫描速度、时间常数等。

各种狭缝（光栏）的作用如前所述。增加狭缝宽度可使衍射强度增加，但导致分辨率下降。增大发散狭缝宽度时应以避免在 θ 角较小时因光束过宽而照射到样品之外为原则（否则反而降低了有效衍射强度，并带来样品框等产生的干扰线条和背底强度）。防散射狭缝影响峰背比，一般取其宽度与发散狭缝同值。接收狭缝大小按强度及分辨率要求选择，一般情况下，只要衍射强度足够大，尽可能选用较小的狭缝宽度。

增大扫描速度可节省测试时间，但扫描速度过高，将导致强度和分辨率下降，并可导致衍射峰位偏移、峰形不对称宽化等现象。物相分析时，扫描速度常用 $1^\circ/\text{min}$ 或 $2^\circ/\text{min}$ 。使用位能正比计数器，扫描速度可达 $120^\circ/\text{min}$ 。

第二节 单晶体衍射方法

单晶体 X 射线衍射方法分类见第四章第二节有关内容。本节介绍劳埃法。

1. 概述

劳埃法是以连续 X 射线照射不动的单晶体样品，并用平板底片记录衍射信息的衍射方法。

劳埃法照相装置称劳埃相机，如图 6-14 所示。样品以胶泥固结于样品架（测角器）上，通过测角器可在照相前调节样品相对于入射线的方位。垂直于入射线的平板底片置于样品前方记录透射衍射线（此时称透射劳埃法），或置于样品后方记录背射衍射线（此时称背射劳埃法）。在一台劳埃相机上可同时进行透射和背射照相，也可单独进行透射或背射照相。

劳埃法常用钨靶，X 射线管工作电压在 $30\sim 70\text{ kV}$ 之间。背射劳埃法不受样品厚度和吸收的限制，是常用的方法，而透射法只适用于吸收系数较小和较薄的样品。

2. 成像原理与衍射花样特征

劳埃法的一种厄瓦尔德图解即衍射矢量方程 $\mathbf{s} - \mathbf{s}_0 = \mathbf{R}_{HKL}^*$ [式中 $|\mathbf{R}_{HKL}^*| = \lambda/d_{HKL}$ ，见式(5-6)] 的几何图解，如图 6-15 所示。由于劳埃法入射线波长 λ 连续变化，故 \mathbf{R}_{HKL}^* 的长度亦连续变化，因而 (HKL) 倒易点（ \mathbf{R}_{HKL}^* 的终点）成为一条沿 \mathbf{R}_{HKL}^* 方向的线段，称 (HKL) 倒易线段。只要此倒易线段与反射球相交，则相应的 (HKL) 而满足衍射矢量

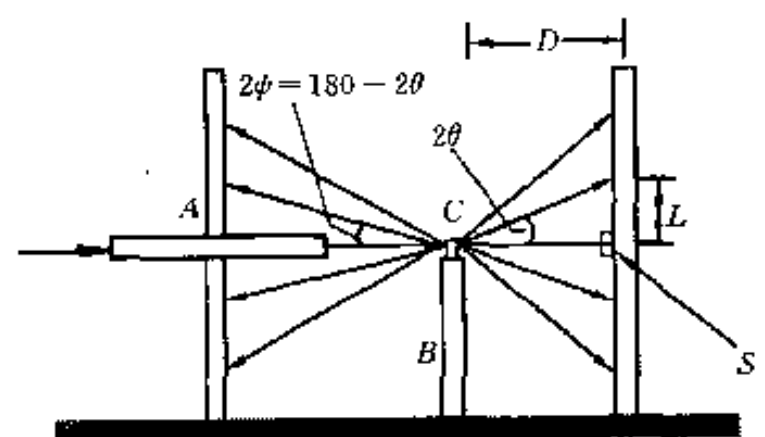


图 6-14 劳埃相机示意图

A—光阑 B—样品架 C—样品

S—铅块 D—样品至底片距离

L—劳埃斑至中心斑距离

方程, 反射球心 (O) 与交点的连接矢量即为 (HKL) 面反射线单位矢量. 反射线与平板底片的交点 (称劳埃斑) 即为 (HKL) 面的衍射花样.

如图 6-15 之示例, (220)、(330) 等倒易线段与反射球相交于同一点, 因而 (220)、(330) 等面反射线与胶片相交于同一点.

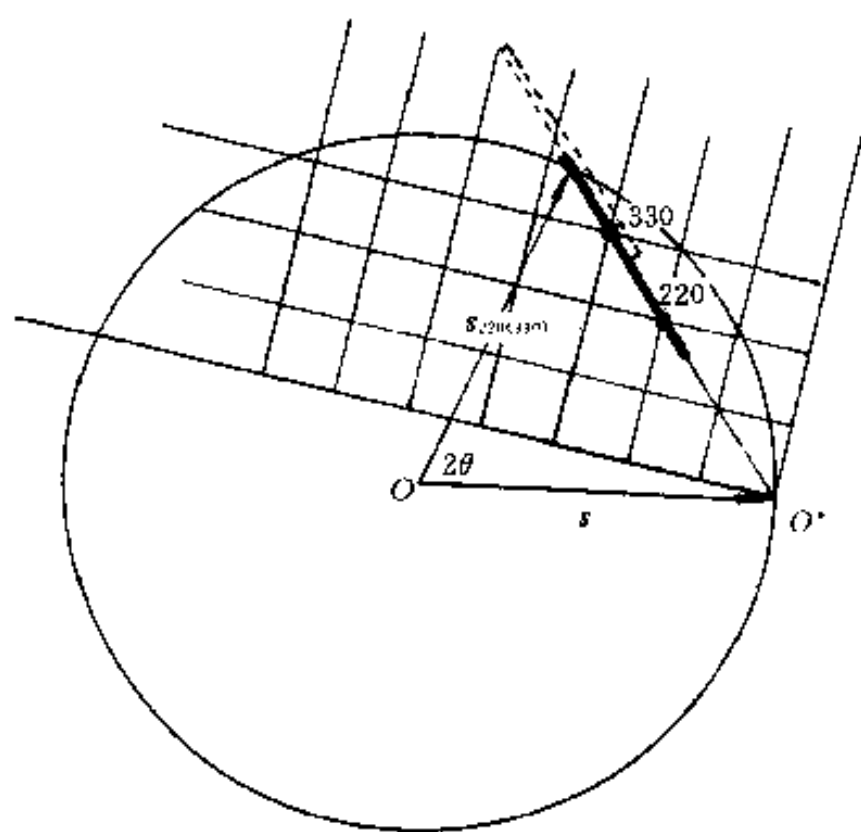


图 6-15 劳埃法的厄瓦尔德图解

综上所述, 劳埃法的衍射花样 (称为劳埃花样) 特征归纳为: 劳埃花样由若干劳埃斑 (点) 组成, 每一个劳埃斑相应于 (hkl) 晶面的 $1 \sim n$ 级反射 [如 (110) 晶面 $1 \sim n$ 级反射即干涉指数晶面 (110)、(220)、(330) 等的反射, 与底片相交于同一点].

此外, 各劳埃斑的分布遵从如下规律: 同一晶带各 (hkl) 面劳埃斑构成一条二次曲线, 称为晶带曲线. 透射劳埃法, 晶带曲线为过中央斑 (中央斑为入射透射线与底片之交点) 的椭圆; 背射劳埃法, 二次曲线则为双曲线. 劳埃斑斑点分布规律 (晶带曲线的形成) 亦可由厄瓦尔德图解说明 (从略, 有兴趣的读者可参看本章习题).

劳埃斑位置用相应 θ (或 2θ) 表示, 可通过下式求得 (参见图 6-14), 即

$$\begin{cases} \tan 2\theta = L/D, \text{前反射} (2\theta < 90^\circ); \\ \tan 2\phi = L/D, 2\theta = 180^\circ - 2\phi, \text{背反射} (2\theta > 90^\circ) \end{cases} \quad (6-20)$$

式中: D ——样品到底片的距离;

L ——劳埃斑到底片中心 [底片圆孔中心 (背射法) 或中央斑 (透射法)] 的距离.

3. 劳埃花样的指数标定

劳埃花样指数标定即确定各劳埃斑点相应的反射晶面并以其晶面指数标识斑点.

(1) 劳埃斑与其相应反射晶面极射赤面投影的关系

背射劳埃法劳埃斑与其相应反射晶面极射赤面投影的几何关系如图 6-16 所示. 入射线 ($O'O$) 照射单晶样品 (K) 使其某组晶面 ($P'P$) 产生反射, 反射线 KJ 与底片相交形成劳埃斑 J . 按如下关系作 $P'P$ 之极射赤面投影: 以 K 为球心, 任意长为半径作参考球, $P'P$ 法线 KS 与参考球之交点 S 即为 $P'P$ 之球投影 (极点); 以过 K 点且平行于底片的平面 $A'A$ 为投影平面 (赤道平面), 以 O 为投射点, 则 OS 与 $A'A$ 的交点 (即 S 在 $A'A$ 上的投影) M 为晶面 $P'P$ 之极射赤面投影.

由图 6-16 可知, 球投影 A 与 S 之夹角 $\angle AKS = 90^\circ - \angle O'KS = 90^\circ - \phi = \theta$. 由于 A 与 M 分别是球投影 A 与 S 的极射赤面投影, 因而用乌氏网测量 A 与 M 两点距离 (即

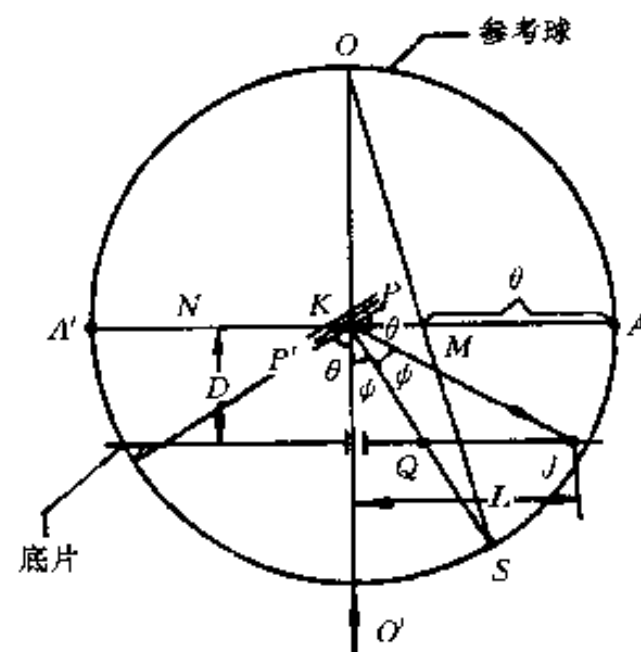


图 6-16 劳埃法与其相应的极射赤面投影的关系 (背射劳埃法)

A 与 M 的夹角) 应等于 θ 。

综上所述, 由劳埃斑确定其相应反射晶面极射赤面投影 (即作劳埃斑的极射赤面投影) 的步骤可归纳为: 测量劳埃斑至底片中心距离, 按式 (6-20) 计算其 θ 角; 将描有劳埃斑 (J) 及底片中心的透明纸放在乌氏网上, 使底片中心与乌氏网中心重合; 转动透明纸, 使 J 落在乌氏网赤道直线 (赤道平面直径) 上; 由乌氏网赤道直线边缘 (端点) 向中心方向量出 θ 度, 所得之点即为该劳埃斑点 J 相应反射晶面的极射赤面投影 M 。

劳埃花样指数标定时要将底片上若干斑点 (通常在底片上取三四条晶带曲线, 每条曲线上取三四个清楚的斑点) 逐个按上述步骤作各自的极射赤面投影。

除据图 6-16 所示关系按上述步骤作劳埃斑的极射赤面投影外, 也可应用格伦尼格表 (格氏网) 作劳埃斑的极射赤面投影。有关格伦尼格图表的制作原理及使用方法可见本章参考文献 1 等。

(2) 劳埃花样指数标定 作底片上若干劳埃斑的极射赤面投影, 与一套标准极图——对照; 一旦找到对应关系, 即所有劳埃斑的极射赤面投影与某标准极图上的若干投影点——重叠, 则可按该标准极图各投影点指数——标记劳埃斑指数。

由于各标准极图分别以 (001)、(011) 等低指数重要晶面为投影平面, 而由劳埃斑确定其极射赤面投影时以平行于底片的平面为投影平面。除非巧合, 底片 (平面) 放置时一般不与样品中 (001)、(011) 等晶面平行, 因而上述比较对照一般难于直接得到结果。为此, 需将所作劳埃斑的极射赤面投影进行投影变换, 然后再重复上述对照比较工作。如仍不能得出结果, 则需再次进行变换。一般, 底片上强劳埃斑点或位于两条或多条晶带曲线交点位置上的斑点相应的晶面往往是低指数晶面, 因而可取其中任一点的极射赤面投影点, 以其相应晶面作为新投影面, 进行一次投影变换。

图 6-17 为投影变换过程示例。将描有各劳埃斑极射赤面投影点 (M_1 、 M_2 等) 的透明纸放在乌氏网上, 底片中心与乌氏网中心重合; 转动透明纸将选定的欲以其相应晶面作为新投影面的投影点 (如图中之 M_1) 压在赤道平面直径线上; 沿赤道直线将 M_1 点移至基圆中心 (O), 此时 M_1 点相应晶面与赤道平面重合, 即成为新的投影面; 用乌氏网量出 M_1 移动至 O 点的角度 α 。由于 M_1 点移动 α 度相当于其对应晶面连同整个晶体转动 α 度, 故其余各投影点 (如 M_2 、 M_3) 沿各自所在的纬线小圆弧移动相同的角度, 即得到各自的以 M_1 点对应晶面为投影面的新投影点 (如 M'_2 、 M'_3)。

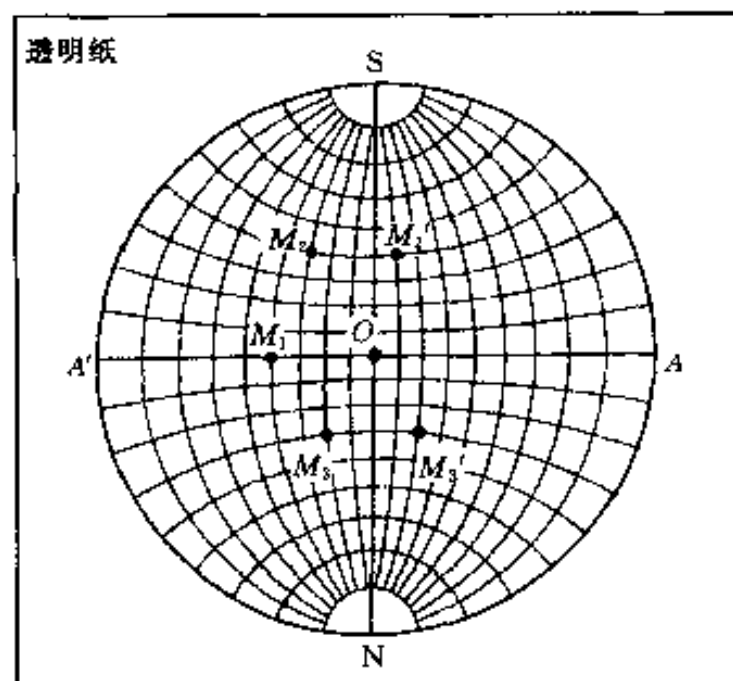


图 6-17 利用乌氏网进行投影变换

参 考 文 献

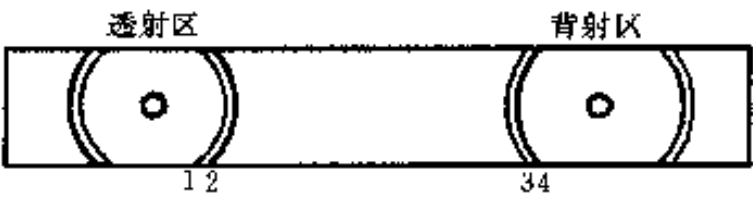
同第五章参考文献。

习 题

6-1 Cu $K\alpha$ 辐射 ($\lambda = 0.154 \text{ nm}$) 照射 Ag (f.c.c) 样品, 测得第一衍射峰位置 $2\theta = 38^\circ$, 试求 Ag 的点阵常数.

6-2 试总结德拜法衍射花样的背底来源, 并提出一些防止和减少背底的措施.

6-3 图题 6-1 为某样品德拜相 (示意图), 摄照时未经滤波. 已知 1、2 为同一晶面衍射线, 3、4 为另一晶面衍射线. 试对此现象作出解释.



题图 6-1

6-4 粉末样品颗粒过大或过小对德拜花样影响如何? 为什么? 板状多晶体样品晶粒过大或过小对衍射峰形影响又如何?

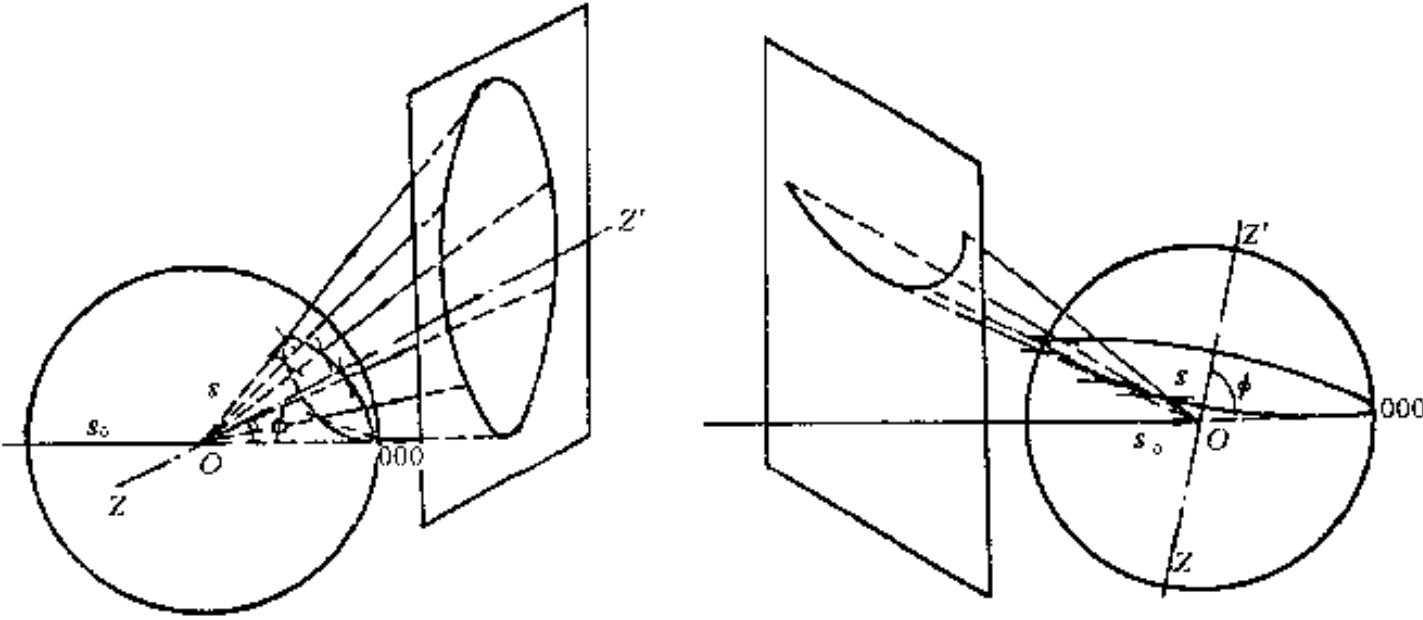
6-5 试从入射光束、样品形状、成相原理 (厄瓦尔德图解)、衍射线记录、衍射花样、样品吸收与衍射强度 (公式)、衍射装备及应用等方面比较衍射仪法与德拜法的异同点.

6-6 衍射仪与聚焦相机相比, 聚焦几何有何异同?

6-7 逐项比较德拜法与劳埃法特点, 填写下表:

项 目	德 拜 法	劳 埃 法
入射 X 射线谱		
样品结构特征		
(hkl) 面倒易空间特征		
(hkl) 衍射线空间特征		
(hkl) 衍射花样特征		
衍射线方位的计算		

6-8 题图 6-2 为说明劳埃花样中晶带曲线形成的厄瓦尔德图解, 试解释之.



题图 6-2

第七章 X 射线衍射分析的应用

X 射线衍射分析方法在材料分析与研究工作中具有广泛的用途 (参见表 4-1)。本章仅介绍其在物相分析、点阵常数精确测定、宏观应力分析及单晶定向等方面的应用。

第一节 物 相 分 析

相是材料中由各元素作用形成的具有同一聚集状态、同一结构和性质的均匀组成部分;分为化合物和固溶体两类 [同种元素原子则形成单质 (相)]。物相分析,是指确定材料由哪些相组成 (即物相定性分析或称物相鉴定) 和确定各组成相的含量 (常以体积分数或质量分数表示,即物相定量分析)。物相是决定或影响材料性能的重要因素 (相同成分的材料,相组成不同则性能不同),因而物相分析在材料、冶金、机械、化工、地质、纺织、食品等行业中得到广泛应用。

一、物相定性分析

1. 基本原理

组成物质的各种相都具有各自特定的晶体结构 (点阵类型、晶胞形状与大小及各自的结构基元等),因而具有各自的 X 射线衍射花样特征 (衍射线位置与强度)。对于多相物质,其衍射花样则由其各组成相的衍射花样简单叠加而成。由此可知,物质的 X 射线衍射花样特征就是分析物质相组成的“指纹脚印”。

制备各种标准单相物质的衍射花样并使之规范化,将待分析物质 (样品) 的衍射花样与之对照,从而确定物质的组成相,这就是物相定性分析的基本原理与方法。

2. PDF 卡片

各种已知物相衍射花样的规范化工作于 1938 年由哈那瓦特 (J.D.Hanawalt) 开创。他的主要工作是将物相的衍射花样特征 (位置与强度) 用 d (晶面间距) 和 I (衍射线相对强度) 数据组表达并制成相应的物相衍射数据卡片。卡片最初由“美国材料试验学会 (ASTM)”出版,故称 ASTM 卡片。1969 年成立了国际性组织“粉末衍射标准联合会 (JCPDS)”,由它负责编辑出版“粉末衍射卡片”,称 PDF 卡片。图 7-1 所示为氯化钠 (NaCl) 的 PDF 卡片。

3. PDF 卡片索引

为方便、迅速查对 PDF 卡片, JCPDS 编辑出版了多种 PDF 卡片检索手册: Hanawalt 无机物检查手册、Hanawalt 有机相检查手册、无机相字母索引、Fink 无机索引、矿物检索手册等。检索手册按检索方法可分为两类,一类以物质名称为索引 (即字母索引),另一类以 d 值数列为索引 (即数值索引)。

(1) 数值索引 以 Hanawalt 无机相数字索引为例,其编排方法为:一个相一个条目,在索引中占一横行,其内容依次为按强度递减顺序排列的 8 条强线的晶面间距和相对强度

值、化学式、卡片编号和参比强度值。条目示例如下：

★2.09. 2.55₉ 1.60₈ 3.48₈ 1.37₅ 1.74₅ 2.38₄ 1.40₃ Al₂O₃ 10-173 1.00
 3.60₅ 6.01₈ 4.36₈ 3.00₆ 4.15₄ 2.74₄ 2.00₂ 1.81₂ Fe₂O₃ 21-920
 i 2.08_x 2.21₈ 1.56₆ 1.39₅ 1.37₂ 4.63₂ 1.87₂ 6.93₁ (Ti₂Cu₃)10T 18-459
 c 2.52. 2.87₇ 2.60₇ 2.65₆ 3.12₆ 5.04₃ 3.18₃ 2.64₃ C₂H₂K₂O₂ 22-845

线条相对强度写在 d 值的右下角。相对强度分为 10 个等级，分别以 × (最强线，100%) 和数字表示 (如 5 表示 50%，7 表示 70% 等)。

考虑到强度受试验条件等因素的影响，可能偏差较大，因而 1980 年前出版的索引中将每个相的前三强线条按 $d_1d_2d_3$ 、 $d_2d_3d_1$ 、 $d_3d_1d_2$ 的排列顺序 (其余 5 个 d 值顺序不变) 分列为 3 个条目，即每个相在索引中不同部分可出现 3 次 (1980 年以后出版的索引，三强线条排列组合形成不同条目的规则与 1980 年前相比，有变化)。

索引按 d 值分组并按 d 值大小递减排列。每个条目按 d_1 值决定它属于哪一组，每组内按 d_2 值递减顺序编排条目； d_2 值相同的条目，则按 d_3 值递减顺序编排。

芬克无机数值索引与哈那瓦特数值索引相类似，主要不同的是其以八强线条的 d 值循环排列，每种相在索引中可出现 8 次。

(2) 字母索引 此种索引以物相英文名称字母顺序排列。每种相一个条目，占一横行。条目的内容顺序为：物相英文名称、三强线 d 值与相对强度、卡片编号和参比强度号。条目示例如下：

★Aluminum Oxide; /Corundum Syn Al₂O₃ 2.09_x 2.55₉ 1.60₈ 10-173 1.00
 Iron Oxide; Fe₂O₃ 3.60_x 6.01₈ 4.36₈ 21-920
 i Titanium Copper (Ti₂Cu₃)10T 2.08_x 2.21₈ 1.56₆ 18-459
 ★Silicon Oxide; /Quartz, low α -SiO₂ 3.34_x 4.26₄ 1.82₂ 5-490 3.60

5-①628 ①a ①b ①c ①d ⑦ ⑧									
①	d	2.82	1.99	1.63	3.26	NaCl			
②	I/I_1	100	55	15	13	SODIUM CHLORIDE (HALITE)			
③	Rad. CuK α , λ 1.5405 Filter Ni Dia. Cut off coll. I/I ₁ G.C. DIFFRACTOMETER deconv abs? Ref. SWANSON AND FUYAT, NBS CIRCULAR 539, VOL. I, 41 (1953)					$d\text{\AA}$	I/I_1	hkl	
④	Sys. CUBIC S. G. O_h^5 -Fm3m(225) a_0 5.6402 b_0 c_0 A h C α β γ Z_4					3.258	13	111	
⑤	Ref. IBID. $\epsilon\alpha$ $n\omega\beta$ 1.542 $\epsilon\gamma$ Sign 2V D_T 2.164 $m\bar{p}$ Color Colorless Ref. IBID.					2.821	100	200	
⑥	AN ACS REAGENT GRADE SAMPLE RECRYSTALLIZED TWICE FROM HYDROCHLORIC ACID. X-RAY PATTERN AT 26°C REPLACES 1-0993, 1-0994, 2-0818					1.994	55	220	
						1.701	2	311	
						1.628	15	222	
						1.410	6	400	
						1.294	1	331	
						1.261	11	420	
						1.1515	7	422	
						1.0855	1	511	
						0.9969	2	440	
						0.9533	1	531	
						0.9401	3	600	
						0.8917	4	620	
						0.8601	1	533	
						0.8503	3	622	
						0.8141	2	444	

图 7-1 NaCl 的 PDF 卡片

(1) 1a、1b、1c 相应于衍射图样中 3 根最强线条的面间距。1d 为样品中的最大面间距。

(2) 第②栏为第①栏各线条以最强线之值为 100 时的相对强度。

(3) 第③栏为摄影时的实验条件。其中的 *Rad.* 为辐射的种类 ($\text{Cu K}\alpha$)； λ 为波长 (10^{-8} cm)；*Filter* 为滤光片名称；*Dia.* 为夹底片的圆筒的直径；*cut off* 为该设备所能测得的最大面间距；*coll.* 为光栏狭缝的宽度或圆孔的尺寸； I/I_1 为测量线条相对强度的方法（如 *Calibrated strip*——强度标法，*visual inspection*——视觉估计等）。*d corr. abs.?* 为所测的“*d*”值是否经过吸收校正（如 *No*——未作，或 *yes*——已作）。

(4) 第④栏指所测材料的晶体学数据。其中的 *Sys.* 为晶系（如 *Hexagonal*——六方系等）；*S.G.* 为空间群 [按熊氏系统 (*Schoenflies System*) 与国际系统 (*Geneva System*) 标明]； a_0 、 b_0 、 c_0 为点阵参数；轴比 $A = a_0/b_0$ ， $C = c_0/b_0$ ； α 、 β 、 γ 为阵胞轴间夹角；*Z* 为晶（阵）胞中化学式单位（在元素方面指原子，在化合物方面指“分子”）的数目。

(5) 第⑤栏为所测材料的光学及其它性质数据。其中的 n_α 、 n_β 、 n_γ 为折射率；*Sign.* 为光学性质的“正”（+）或“负”（-）； $2V$ 为光轴间夹角；*D* 为密度（如系由 X 射线法测得者则标以 D_x ）；*mp* 为熔点；*Color* 为颜色（如 *Colorless*——无色）。

(6) 第⑥栏为样品来源、制备方法、德拜相的摄影温度，以及化学分析数据和卡片的更正等进一步的说明。

(7) 在⑦的部位为该物质的化学式及英文名称。

(8) 在⑧的部位为该物质的结构式（如为有机物时）及其矿物学名称或通用名称。

(9) 第⑨栏为所观测到的线条的“*d*”值及其相对强度与晶面干涉指数 [注意：卡片标注是 (*hkl*)，实际指数是 (*hkl*)]。

(10) 各栏中的“*Ref.*”均指该栏数据的来源。

此外，在卡片的右上角标有“★”号时，表明数据有高度的可靠性；若标有“i”，则表明已指标化和估计强度，但可靠性不如前者；无标注者表示一般；若标有“○”号，则表明其可靠程度较低；若标有“c”，则指衍射数据来自理论计算。

4. 物相定性分析的基本步骤

(1) 制备待分析物质样品，用衍射仪法或照相法获得样品衍射花样。

(2) 确定各衍射线 *d* 值及相对强度 I/I_1 值（ I_1 为最强线强度）。照相法，测定 θ （见第六章）后则可以得到 *d* 值； I/I_1 值可根据底片上衍射线条的感光情况目测估计，可分为 5 级或 10 级，最强线强度则定为 I_1 。衍射仪法，以 $I-2\theta$ 曲线峰位求得 *d*，以曲线峰高或积分面积得 I/I_1 ，配备微机的衍射仪则可直接打印或读出 *d* 与 I/I_1 值。

(3) 检索 PDF 卡片。物相均为未知时，使用数值索引。将各线条 *d* 值按强度递减顺序排列；按三强线条 d_1 、 d_2 、 d_3 的 $d-I/I_1$ 数据查数值索引；查到吻合的条目后，核对八强线的 $d-I/I_1$ 值；当八强线基本符合时，则按卡片编号取出 PDF 卡片。若按 d_1 、 d_2 、 d_3 顺序查找找不到相应条目，则可将 d_1 、 d_2 、 d_3 按不同顺序排列查找。查找索引时，*d* 值可有一定误差范围：一般，允许 $\Delta d = \pm (0.01 \sim 0.02) \text{ \AA}$ 。

(4) 核对 PDF 卡片与物相判定。将衍射花样全部 $d-I/I_1$ 值与检索到的 PDF 卡片核对，若一一吻合，则卡片所示相即为待分析相。检索和核对 PDF 卡片时以 *d* 值为主要依据，以 I/I_1 值为参考依据。

5. 多相物质分析与示例

多相物质相分析的方法是按上述基本步骤逐个确定其组成相。多相物质的衍射花样是其各组成相衍射花样的简单叠加，这就带来了多相物质分析（与单相物质相比）的困难：检索用的三强线不一定属于同一相，而且还可能发生一个相的某线条与另一相的某线条重叠的现象。因此，多相物质定性分析时，需要将衍射线条轮番搭配、反复尝试，比较复杂。

物相定性分析示例。由待分析物衍射花样得到其 $d-I/I_1$ 数据组如表 7-1 所列。由表可知其三强线顺序为 2.09_x 、 2.47_7 和 1.80_5 。检索数值索引，在 d_1 为 $2.09 \sim 2.05 \text{ \AA}$ 的一组中，发现有好几种物相的 d_2 值接近 1.80 \AA ；但将三强线连贯起来看，却没有一个物相（条目）可与其相一致。此种情况可能是由于待分析物为多相物质且上述三强线条可能不属于同

一相所致。假设最强线 ($d = 2.09 \text{ \AA}$) 与次强线 ($d = 2.47 \text{ \AA}$) 分别由两种不同相所产生, 而第三强线 ($d = 1.80 \text{ \AA}$) 与最强线为同一相所产生, 即按某相 $d_1 = 2.09 \text{ \AA}$ 和 $d_2 = 1.80 \text{ \AA}$ 检索。在索引中 d_1 为 $2.09 \sim 2.05 \text{ \AA}$ 的数据组中, $d_2 = 1.80 \text{ \AA}$ 附近找到一个条目 (卡片号 4-0836, 铜), 其八强线条与待分析物中 8 根线条数据相符。按卡片号取出铜的卡片进一步核对可知, 铜所有 $d-I/I_1$ 数据 (如表 7-2 所列) 与表 7-1 所列待分析物中部分线条 (以 * 号标示) $d-I/I_1$ 数据吻合很好, 故可判定待分析物中之一相为铜。

表 7-1 未知物衍射花样数据

$d/\text{\AA}$	I/I_1	$d/\text{\AA}$	I/I_1
3.01	5	1.28*	20
2.47	70	1.08*	20
2.13	30	1.04*	5
2.09*	100	0.98	5
1.80*	50	0.91*	5
1.50	20	0.83*	10
1.29	10	0.81*	10
1.22	5		

表 7-2 铜衍射花样 (PDF 卡片) 数据

$d/\text{\AA}$	I/I_1
2.088	100
1.808	46
1.278	20
1.090 0	17
1.043 6	5
0.903 8	3
0.829 3	9
0.808 3	8

将表 7-1 中属于铜的各线条数据去除, 将剩余线条进行归一化处理 (即将剩余线条中之最强线 $d = 2.47$ 之强度设为 100%, 其余线条强度值也相应调整), 按定性分析的基本步骤再进行检索和核对 PDF 卡片的工作, 结果表明这些线条与氧化亚铜 (CuO_2) PDF 卡片所列线条数据相一致。至此可知, 待分析物由铜与氧化亚铜两相组成。

6. 应注意的几个问题

从理论上来说, 只要未知物各组成相的 PDF 卡片存在 (即已出版), 物相定性分析工作就能完成。但在实践中, 却存在着各种困难。除因多相物质中各相衍射线条叠加导致分析工作的困难 (如上例) 外, 未知物衍射花样数据误差与 PDF 卡片本身的差错等都是造成分析工作困难的原因。为此, 物相分析工作中一般应注意下述几个问题。

(1) 实验条件影响衍射花样。采用衍射仪法, 吸收因子与 2θ 无关; 而采用照相法则吸收因子因 θ 角减小而减小, 故衍射仪法低角度线条相对于中或高角度线条的衍射强度, 比在照相法中高。由此可知, 在查核强度数据时, 要注意样品实验条件与 PDF 卡片实验条件之异同。

此外, 考虑到影响衍射强度的因素较多 [如晶体样品的择优取向 (织构) 导致线条强度异常, 如来自样品表面的氧化物、硫化物等导致线条强度异常等], 又考虑到 PDF 卡片本身的可能误差或差错以及目测强度的不准确等因素, 故在定性分析过程中以 d 值为主要依据, 而相对强度仅作为参考依据。

在核查 d 值时, 还应考虑到低角度衍射线的分辨率较低, 因而测量误差比高角度线条大的情况等。

(2) 在分析工作中充分利用有关待分析物的化学、物理、力学性质及其加工等各方面的资料信息。

有时在检索和查对 PDF 卡片后不能给出唯一准确的卡片, 应在数个或更多的候选卡片中依据上述有关资料判定唯一准确的 PDF 卡片。

有关资料、信息的应用有助于简化多相物质的分析工作, 如在粉末样品中用磁铁吸出磁性相、用溶剂溶掉易溶相, 在样品中萃取碳化物相等。若能依据相关资料或化学成分分析等

初步判定物质中可能存在某个相, 则可按文字索引查出其 PDF 卡片, 核对其数据; 若确有此相, 则可将此相各线条数据去除, 再对样品剩余线条进行分析。

(3) 固溶体相的鉴定. 固溶体点阵常数随固溶体成分 (溶质含量) 而改变, 故其 d 值亦随成分而变化. 因而必须预先制作固溶体点阵常数或 d 与其成分的关系曲线, 然后按其不同成分制作一套标准衍射卡片, 方可实现固溶体的鉴定。

(4) 计算机自动检索. 物相分析是繁重而又耗时的工作 (对于相组成复杂的物质, 尤其如此). 自 60 年代中期, 开始了计算机自动检索的研究工作, 目前应用较为普遍的是 Johnson-Vand 系统. 用计算机控制的近代 X 射线衍射仪一般都配备有自动检索软件. 需要指出的是, 至今的计算机自动检索软件, 亦未十分成熟, 有时也会出现给出一些似是而非的候选卡片, 需要人工判定结果的情况。

二、物相定量分析

1. 基本原理

定量分析的任务是确定物质 (样品) 中各组成相的相对含量. 设样品中任一相为 j , 其某 (HKL) 衍射线强度为 I_j , 其体积分数为 f_j , 样品 (混合物) 线吸收系数为 μ ; 定量分析的基本依据是: I_j 随 f_j 的增加而增高; 但由于样品对 X 射线的吸收, I_j 亦不正比于 f_j , 而是依赖于 I_j 与 f_j 及 μ 之间的关系。

由于需要准确测定衍射线强度, 因而定量分析一般都采用衍射仪法。

多相混合物样品, 其 μ 按式 (2-31) 可表示为

$$\mu = \rho\mu_m = \rho \sum_j (\mu_m)_j \cdot w_j \quad (7-1)$$

式中: $(\mu_m)_j$ —— j 相质量吸收系数;

w_j —— j 相质量分数。

衍射仪法吸收因子为 $\frac{1}{2\mu}$, 混合物样品中任一相 j 的强度 (I_j) 可按式 (5-45) 写为

$$I_j = I_0 \frac{\lambda^3 e^4}{32\pi R^3 m^2 c^4} \cdot \frac{V_j}{2\mu} \left[\frac{1}{V_0^2} |F_{HKL}|^2 \cdot P_{HKL} \cdot \phi(\theta) e^{-2M} \right]_j \quad (7-2)$$

式中: V_j —— j 相参与衍射 (被照射) 的体积, 设样品参与衍射 (被照射) 的总体积 V 为单位体积, 则 $V_j = V \cdot f_j = f_j$ 。

设式 (7-2) 中之 $I_0 \frac{\lambda^3 e^4}{32\pi R^3 m^2 c^4} \cdot \frac{1}{2} = B$ (显然, 对于同一样品各相之 I_j 而言, B 值相同), 又设 $\left[\frac{1}{V_0^2} |F_{HKL}|^2 \cdot P_{HKL} \cdot \phi(\theta) e^{-2M} \right]_j = C_j$ [对于给定之 j 相, C_j 是只取决于衍射线指数 (HKL) 的量], 则式 (7-2) 可写为

$$I_j = \frac{BC_j V_j}{\mu} = \frac{BC_j f_j}{\mu} \quad (7-3)$$

式 (7-3) 即为物相定量分析的基本依据。

设多相样品中任意两相为 j_1 和 j_2 , 按式 (7-3), 有

$$\frac{I_{j_1}}{I_{j_2}} = \frac{C_{j_1}}{C_{j_2}} \cdot \frac{V_{j_1}}{V_{j_2}} = \frac{C_{j_1}}{C_{j_2}} \cdot \frac{f_{j_1}}{f_{j_2}} \quad (7-4)$$

式 (7-4) 中, I_{j_1} 与 I_{j_2} 由 j_1 相与 j_2 相的衍射线强度测量可得, 而 C_{j_1} 与 C_{j_2} 通过计算可求. 故按式 (7-4), 可得 V_{j_1}/V_{j_2} 或 f_{j_1}/f_{j_2} . 以此为基础, 若已知样品为两相混合物, 即有 $f_{j_1} + f_{j_2} = 1$, 则可分别求得 f_{j_1} 与 f_{j_2} , 此即为物相分析之直接对比法. 若在样品内加入一已知含量的物相 (s, 称内标物), 据待分析相 (a) 与 s 相之强度比 I_a/I_s 亦可求得 a 相含量, 此即为物相分析之内标法, 内标法又分为内标曲线法、K 值法与任意内标法等方法.

2. 内标 (曲线) 法

设多相样品中待测相为 a, 其参与衍射的质量及质量分数分别为 W_a 与 w_a , 又设样品各相参与衍射的总量 W 为单位质量 ($W=1$), 则 $W_a = W \cdot w_a = w_a$.

在样品中加入已知含量的内标物 (相) s, 设其在复合样品即加入 s 相后之样品中之质量分数为 w_s , a 相在复合样品中之质量分数为 w'_a , 则有

$$w'_a = w_a(1 - w_s) \quad (7-5)$$

对于复合样品, 按式 (7-4) 有

$$\frac{I_a}{I_s} = \frac{C_a}{C_s} \cdot \frac{f_a}{f_s} = \frac{C_a}{C_s} \cdot \frac{w'_a/\rho_a}{w_s/\rho_s}$$

故

$$\frac{I_a}{I_s} = \frac{C_a}{C_s} \cdot \frac{\rho_s}{\rho_a} \cdot \frac{w'_a}{w_s} \quad (7-6)$$

式中: ρ_a 与 ρ_s ——待测相 a 与内标相 s 之密度.

将式 (7-5) 代入式 (7-6), 有

$$\frac{I_a}{I_s} = \frac{C_a \rho_s (1 - w_s)}{C_s \rho_a w_s} w_a \quad (7-7)$$

令 $C'' = \frac{C_a \rho_s (1 - w_s)}{C_s \rho_a w_s}$, 则式 (7-7) 可写为

$$\frac{I_a}{I_s} = C'' w_a \quad (7-8)$$

当 a 相与 s 相衍射线选定且 w_s 给定, 则 C'' 为常数, 故按式 (7-8) 可知, I_a/I_s 与 w_a 呈线性关系, C'' 为其斜率. 若预先制作 $I_a/I_s - w_a$ 曲线 (称为定标曲线, 实际是直线), 则据此曲线, 按待测样品所测得的 I_a/I_s 值就可直接读出待测相含量 w_a .

定标曲线的制作: 制备若干 (3 个以上) 待测相 (a) 含量 (w_a) 不同且已知的样品, 在每个样品中加入含量 (w_s) 恒定的内标物 (s), 制成复合样品, 测量复合样品的 I_a/I_s 值, 绘制 $I_a/I_s - w_a$ 曲线. 图 7-2 为定标曲线 (w_s 为定值) 示例.

在应用内标曲线测定未知样品中 a 相含量时, 加入样品中之内标物 (s) 种类及其含量、a 相与 s 相衍射线条的选取等条件都要与所用内标曲线的制作条件相同.

内标 (曲线) 法需制作定标曲线, 比较麻烦, 且其通用性不强. 内标 (曲线) 法特别适用于物相种类比较固定且经常性的 (大批量的) 样品分析工作.

3. K 值法

由式 (7-6), 令 $\frac{C_a}{C_s} \cdot \frac{\rho_s}{\rho_a} = K_s^a$, 则有

$$\frac{I_a}{I_s} = K_s^a \frac{w'_a}{w_s} \quad (7-9)$$

式(7-9)即为K值法的基本方程, K_s^a 称为a相(待测相)对s相(内标物)的K值. 若a相与s相衍射线条选定, 则 K_s^a 为常数.

K_s^a 值的实验测定: 制备 $w'_a:w_s=1:1$ 的两相混合样品(可认为是在纯a相样品中加入等量的s相的复合样品). 此时, 由式(7-9)有 $K_s^a=I_a/I_s$, 故测量 I_a/I_s 即得 K_s^a 值.

K值法又称基体冲洗法. K值法具有不需制作内标曲线, K值与内标物含量无关从而具有常数意义等优点. 应用K值时, 待测相与内标物种类及衍射线条的选取等条件应与K值测定时的相同.

4. 任意内标法与参比强度

若已知样品中待测相(a)对某一物相(s)的 K_s^a 值, 能否以不同于s之另一物(相)(q)(且 K_s^q 已知)作为内标物加入样品中, 实现对 w_a 的测定?

原样品中加入q相[则 $w'_a=w_a(1-w_q)$]. 按式(7-9), 有

$$\frac{I_a}{I_q} = K_q^a \frac{w'_a}{w_q} \quad (7-10)$$

在原样品加入 w_q 的复合样品中, 假设再加入s相[则 $w''_a=w'_a(1-w_s)$, $w'_q=w_q(1-w_s)$], 按式(7-9), 有

$$\frac{I_a}{I_s} = K_s^a \frac{w''_a}{w_s}, \quad \frac{I_q}{I_s} = K_s^q \frac{w'_q}{w_s}$$

以上两式相除, 有

$$\frac{I_a}{I_q} = (K_s^a/K_s^q) \cdot \frac{w''_a}{w'_q} = (K_s^a/K_s^q) \cdot \frac{w'_a(1-w_s)}{w_q(1-w_s)} = (K_s^a/K_s^q) \cdot \frac{w'_a}{w_q}$$

上式与式(7-10)比较可知

$$K_q^a = K_s^a/K_s^q \quad (7-11)$$

式(7-11)即为任意内标法的基本依据. 任意内标法的意义在于: 在样品中可以不同于s的任意物相q为内标物, 并据 K_s^a 与 K_s^q 获得 K_q^a 值(而不必再通过实验测定 K_q^a 值).

PDF卡片索引中载有部分常见物相对刚玉($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)的K值, 称为该物相的参比强度. 应用参比强度值, 则可在待测物质中加入任意相q, 方便地按式(7-11)和式(7-10)实现物相定量(前提是待测相及q相的参比强度值均可在PDF卡片索引中查到). 应注意, PDF卡片索引中给出的参比强度值是物相与刚玉的最强线的强度比, 因而在应用参比强度值进行物相定量时, 待测相(a)与内标物(q)之强度均应选自最强线.

5. 直接对比法

内标(曲线)法、K值法和任意内标法均需向待分析样品内加入标准物质, 只适用于粉末状样品, 而不适用于整体样品. 不向样品中加入任何物质而直接利用样品中各相的强度比值实现物相定量的方法, 称为直接对比法.

设样品含有n个相, 其任一相为 j_i ($i=1, 2, \dots, n$), 按式(7-4)可得如下联立

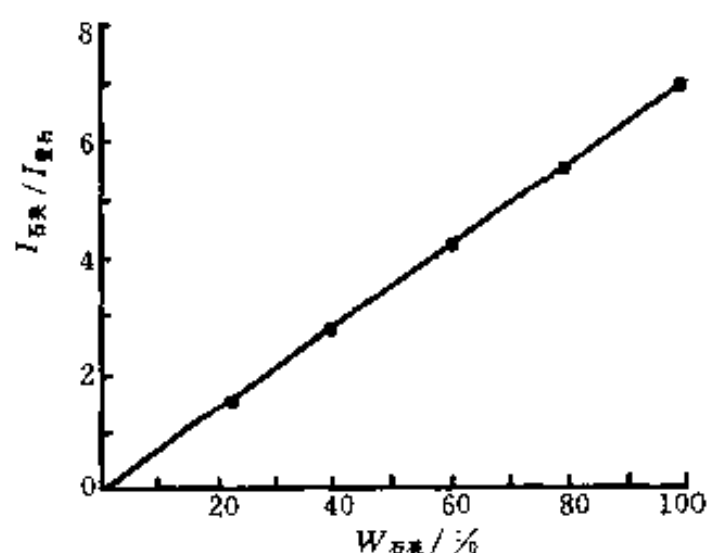


图7-2 用萤石作为标准物质时, 测定石英含量的定标曲线

方程组

$$\begin{cases} \frac{I_{j_1}}{I_{j_2}} = \frac{C_{j_1}}{C_{j_2}} \cdot \frac{f_{j_1}}{f_{j_2}} \\ \frac{I_{j_2}}{I_{j_3}} = \frac{C_{j_2}}{C_{j_3}} \cdot \frac{f_{j_2}}{f_{j_3}} \\ \vdots \\ \frac{I_{j_{(n-1)}}}{I_{j_n}} = \frac{C_{j_{(n-1)}}}{C_{j_n}} \cdot \frac{f_{j_{(n-1)}}}{f_{j_n}} \end{cases} \quad (7-12)$$

式(7-12)中共含有 $(n-1)$ 个独立方程,各方程中之 I_{j_i} 可通过衍射线强度测量获得, c_{j_i} 则可通过计算得到.未知量 f_{j_i} 共有 n 个,为求出各 f_{j_i} 值,需补充一个条件.若 n 个相均为晶态,则有

$$\sum_{i=1}^n f_{j_i} = 1 \quad (7-13)$$

式(7-12)加式(7-13)即为直接对比法实现物相定量的基本方程.由此可知,直接对比法虽然具有不需向样品中掺入标准物之优点,但在分析中需计算样品中所有相之 c_{j_i} 值并需测得所有相(某线条)的衍射强度,这对于结构复杂的样品来说不是一件容易的事.

直接对比法最适于对化学成分相近的两相混合物的分析,如两相黄铜中相含量的测定,钢中氧化物(Fe_2O_3 与 Fe_3O_4)的相对含量测定等.淬火钢中残余奥氏体(γ)含量的测定是直接对比法成功的典型用例.

设淬火钢样品只含 α (马氏体)相与 γ 相,则有 $f_\alpha + f_\gamma = 1$,又知 $\frac{I_\gamma}{I_\alpha} = \frac{C_\gamma}{C_\alpha} \cdot \frac{f_\gamma}{f_\alpha}$,故有

$$f_\gamma = \frac{I_\gamma C_\alpha}{I_\gamma C_\alpha + I_\alpha C_\gamma} \quad (7-14)$$

若样品中含有少量碳化物(f_c),则按 $f_\alpha + f_\gamma = 1 - f_c$, f_γ 仍可求.

除以上介绍的各种方法外,还有外标法(以纯相样品作为比较标准的方法)、无标样分析法等.物相定量分析技术自70年代前后得到重视与发展,现有的各种方法均有各自的优缺点与应用范围.扩大应用范围和提高测量精度与灵敏度是物相定量分析技术的重要发展方向.

第二节 点阵常数的精确测定

一、概述

点阵常数是晶体物质的基本结构参数,它随化学成分和外界条件(温度和压力等)的变化而变化.点阵常数的测定在研究固态相变(如过饱和固溶体的分解)、确定固溶体类型、测定固溶溶解度曲线、测定热膨胀系数等方面都得到了应用.由于点阵常数随各种条件变化而变化的数量级很小(约为 10^{-5} nm),因而对点阵常数应进行精确测定.

点阵常数是通过X射线衍射线的位置(θ)的测定而获得的.以立方晶系为例(下同),测定 θ 后即可按式(6-10)得到点阵常数(a)值.

欲精确测定 a ，首先应了解影响其测量精度的因素。由布拉格方程微分（由于入射线波长 λ 是经过精确测定的，其数值精度达 5×10^{-7} nm，故在微分时将 λ 视为常量）可得

$$\frac{\Delta d}{d} = -\cot\theta \cdot \Delta\theta \quad (7-15)$$

对于立方晶系， $\frac{\Delta a}{a} = \frac{\Delta d}{d}$ ，故有

$$\frac{\Delta a}{a} = -\cot\theta \cdot \Delta\theta \quad (7-16)$$

由式 (7-16) 可知，点阵常数相对误差取决于 $\cot\theta$ 与测量误差 ($\Delta\theta$)。

通过测定衍射花样中每一条衍射线的位置 (θ) 均可得出一个点阵常数值。但由式 (7-16) 可知，当 $\Delta\theta$ 一定时， θ 越大则得到的点阵常数值越精确，当 $\theta \rightarrow 90^\circ$ 时， $\Delta a/a \rightarrow 0$ ，因而点阵常数测定时应选用高角度衍射线。不同测量误差 ($\Delta\theta$) 时，点阵常数测量精确度与 θ 角的关系如图 7-3 所示。

测量误差包括偶然误差和系统误差。偶然误差不可能完全排除，但可以通过多次重复测量使其尽可能减小。系统误差取决于实验方法与条件，在对其来源与规律性的分析基础上，可采取措施使其减小或予以修正。

二、德拜法中的系统误差

德拜法测定点阵常数，系统误差主要来源于相机半径误差、底片伸缩误差、样品偏心误差和样品吸收误差。

1. 相机半径误差与底片伸缩误差

精确测定点阵常数采用背射衍射线。如图 7-4 所示， $\theta = 90^\circ - \phi$ ，而 ϕ 与相机半径 R 及背射线条（弧对）间距 s' 之关系为

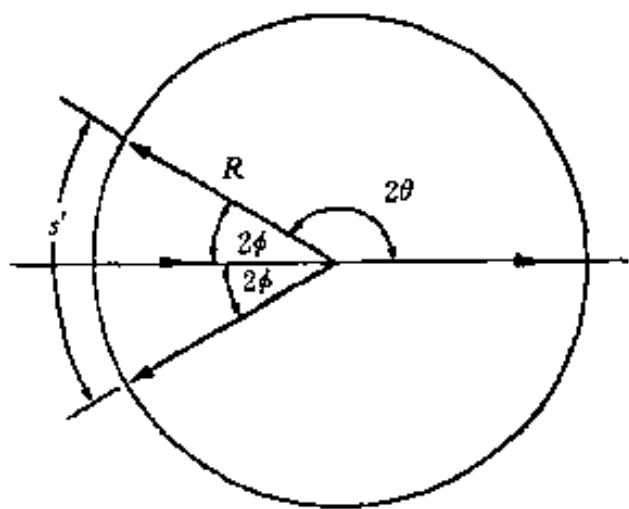


图 7-4 背射衍射线 θ 、 ϕ 、 s' 与 R 的关系

$$\phi = \frac{s'}{4R} \quad (7-17)$$

对式 (7-17) 取对数 ($\lg\phi = \lg s' - \lg 4 - \lg R$)、微分，得

$$\frac{\Delta\phi}{\phi} = \frac{\Delta s'}{s'} - \frac{\Delta R}{R} \quad (7-18)$$

底片伸缩误差 ($\Delta s'$) 指底片经冲洗和干燥后引起的 s' 的变化，而相机半径误差 (ΔR) 指相机实际半径与名义半径之差。由式 (7-18) 可知， ΔR 与 $\Delta s'$ 引起的 ϕ 之误差 ($\Delta\phi_{R,s}$) 为

$$\Delta\phi_{R,s} = \phi \left(\frac{\Delta s'}{s'} - \frac{\Delta R}{R} \right) \quad (7-19)$$

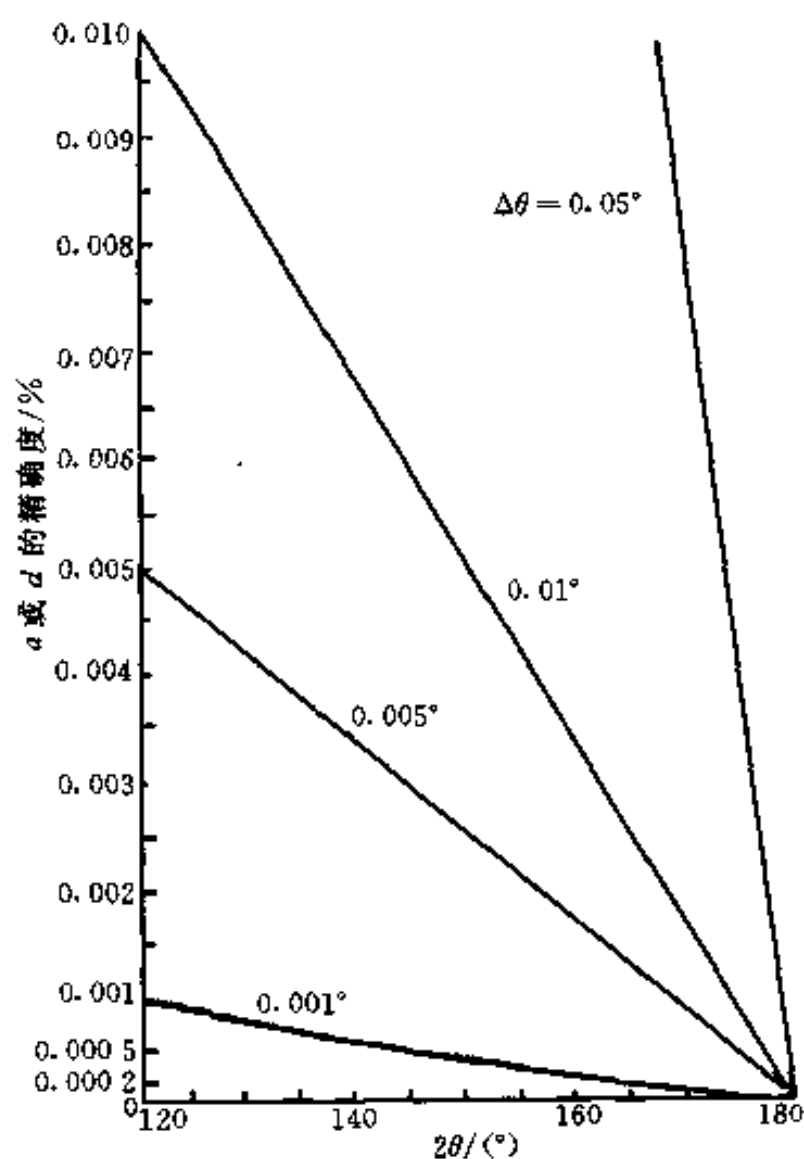


图 7-3 不同测量误差 ($\Delta\theta$) 时，点阵常数 a (或晶面间距 d) 的测量精度与 θ 角的关系

2. 样品偏心误差

样品偏心误差指相机制造时造成的样品架转动轴与相机中心轴位置的偏差（实验时样品对中不良而引起的偏心误差为偶然误差）。

不论样品（架）对相机如何偏心（位移），总可将其分解为平行于入射光的位移（ Δx ）和垂直于入射光的位移（ Δy ）两个分量。由图7-5（a）可知， Δx 的存在使样品中心由相

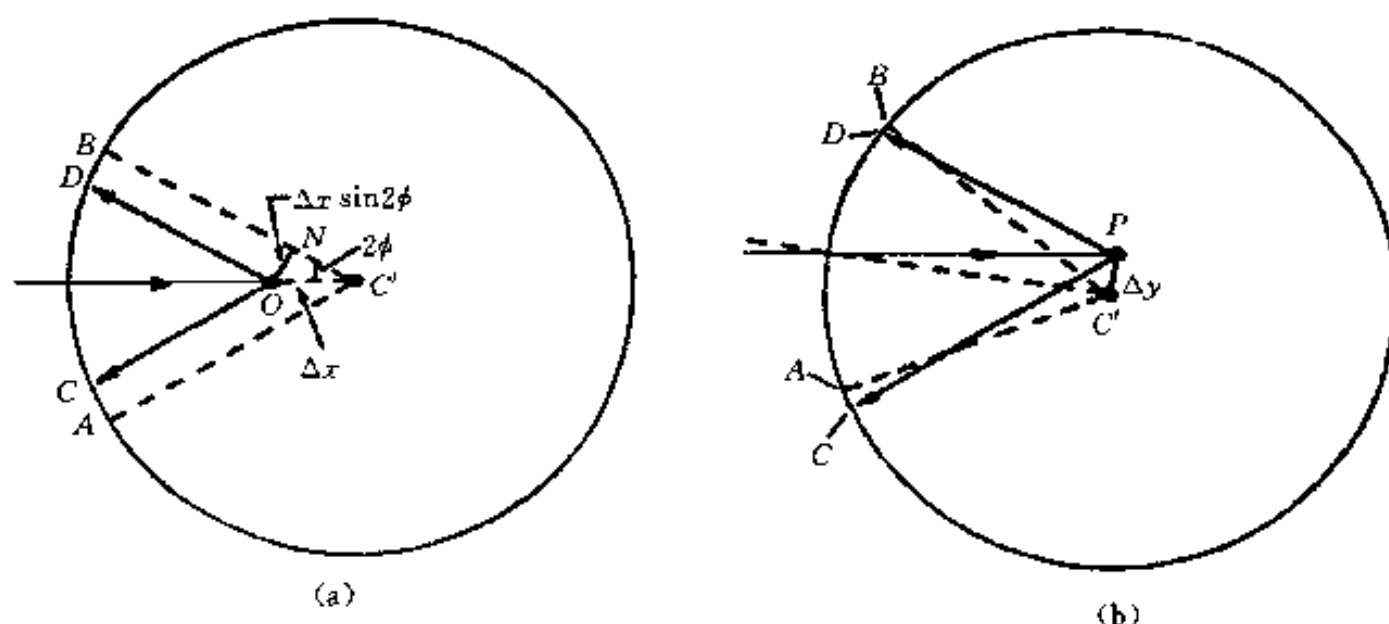


图 7-5 样品偏离相机中心对衍射线位置的影响
(a) Δx 的影响 (b) Δy 的影响

机中心 C' 移至 O ，从而导致衍射弧对间距 s' 发生变化，其变化量为

$$\Delta s'_c = \widehat{AB} - \widehat{CD} = 2 \widehat{BD} \approx 2ON = 2\Delta x \sin 2\phi$$

按式 (7-18)， $\Delta s'_c$ 对 ϕ 之影响可表示为 [因仅考虑 $\Delta s'_c$ 之影响，故式 (7-18) 中 $\Delta R = 0$]

$$\begin{aligned} \frac{\Delta \phi}{\phi} &= \frac{\Delta s'_c}{s'} = \frac{2\Delta x \sin 2\phi}{4R\phi} = \frac{\Delta x}{R\phi} \sin \phi \cos \phi \\ \Delta \phi_c &= \frac{\Delta x}{R} \sin \phi \cos \phi \end{aligned} \quad (7-20)$$

由图 7-5 (b) 可知， Δy 的存在使衍射弧对向同一侧位移，即 B 移向 D ， A 移向 C ，当 Δy 微小时， BD 与 AC 近似相等，故可不考虑 Δy 对 s' 的影响。

3. 样品的吸收误差

样品对 X 射线的吸收也会引起 ϕ 值误差 ($\Delta \phi_A$)。 $\Delta \phi_A$ 通常为点阵常数测定中误差的最大来源，但它很难准确计算。在讨论吸收因子时曾指出，对于高度吸收样品，高角度（背射）衍射线几乎完全来自于靠近入射线一侧的样品表层物质 [参见图 5-20 (b)]，故可将样品吸收对 ϕ 值的影响视同样品中心相对于相机中心向入射线一侧水平位移的影响。因而可将 $\Delta \phi_A$ 包含在式 (7-20) 中。

综上，相机半径误差、底片伸缩误差、样品偏心误差和吸收误差对于 ϕ 所引起的总误差可由式 (7-19) 和式 (7-20) 相加求得，即

$$\Delta \phi_{R,s,c,A} = \left(\frac{\Delta s'}{s'} - \frac{\Delta R}{R} \right) \phi + \frac{\Delta x}{R} \sin \phi \cos \phi \quad (7-21)$$

由于 $\phi = 90^\circ - \theta$ ， $\Delta \phi = -\Delta \theta$ ， $\sin \phi = \cos \theta$ ， $\cos \phi = \sin \theta$ ，故式 (7-15) 可写为

$$\frac{\Delta d}{d} = -\frac{\cos \theta}{\sin \theta} \Delta \theta = \frac{\sin \phi}{\cos \phi} \Delta \phi$$

$$= \frac{\sin\phi}{\cos\phi} \left[\left(\frac{\Delta s'}{s'} - \frac{\Delta R}{R} \right) \phi + \frac{\Delta x}{R} \sin\phi \cos\phi \right] \quad (7-22)$$

在背反射区, 取 θ 尽量接近 90° 的衍射线, 则 ϕ 很小, 此时有 $\sin\phi \approx \phi$ 、 $\cos\phi \approx 1$, 则可认为上式中之 $\phi \approx \sin\phi \cos\phi$, 上式可改写为

$$\frac{\Delta d}{d} = \left(\frac{\Delta s'}{s'} - \frac{\Delta R}{R} + \frac{\Delta x}{R} \right) \sin^2\phi \quad (7-23)$$

在同一张底片中, 上式中括号内各项均为恒定, 若用常数 K 表示, 则

$$\frac{\Delta d}{d} = K \sin^2\phi = K \cos^2\theta \quad (7-24)$$

对于立方晶系, 有

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{\Delta d}{d} = K \cos^2\theta \quad (7-25)$$

三、德拜法精确测定点阵常数的实验技术

依据对德拜法测定点阵常数误差来源的分析, 采用恰当的实验技术和数据处理方法以保证获得点阵常数的精确值。在实验技术方面:

- (1) 采用构造精密的相机, 以减小半径误差与偏心误差;
- (2) 采用不对称装片 (偏装法) 以消除半径误差与底片伸缩误差的影响;
- (3) 使样品高度准确地放置在相机轴线上 (可通过读数显微镜观察来调整安装样品) 以消除因样品安装不良导致的偏心误差;
- (4) 减小样品尺寸可减小吸收误差, 必要时可将样品“稀释”以减小吸收误差, 如将经过筛选 (粒度为 $10^{-3} \sim 10^{-5}$ cm) 的粉末颗粒粘在直径为 0.05~0.08 mm 的 Be-Li-B 玻璃丝上形成直径约为 0.2 mm 的样品 (Be-Li-B 丝对 X 射线吸收很小);
- (5) 采用比长仪精密测定衍射线位置, 保证测量精度达 0.01~0.02 mm;
- (6) 曝光过程中保持温度恒定, 并记录实测温度 (T_m), 允许温度波动范围: $\pm 0.1^\circ\text{C}$, T_m 下测定的点阵常数 (a_m) 应换算为标准温度 (T_s , $T_s = 25^\circ\text{C}$) 下的点阵常数值 (a_s), 即

$$a_s = a_m [1 + \alpha(T_s - T_m)] \quad (7-26)$$

式中: α ——热膨胀系数。

四、校正误差的数据处理方法

1. 图解外推法

设点阵常数真实值为 a_0 , 则实测值 $a = a_0 \pm \Delta a$, 按式 (7-25), 有

$$a = a_0 \pm a_0 K \cos^2\theta$$

设 $b = a_0 K$, 即 b 为包含 a_0 之常数, 上式可写为

$$a = a_0 \pm b \cos^2\theta \quad (7-27)$$

式 (7-27) 为表达 a 与 $\cos^2\theta$ 关系之直线方程。从此式可知, 依据从各衍射线测得的 θ , 并按式 (6-10) 计算各相应的 a 值, 即可获得 $a - \cos^2\theta$ 直线。图解外推法是将 $a - \cos^2\theta$ 直线外推 (延长) 至 $\cos^2\theta = 0$ (即 $\theta = 90^\circ$) 处, 从而得到 a_0 值 [直线与纵坐标轴的交

点]的方法,如图7-6所示。

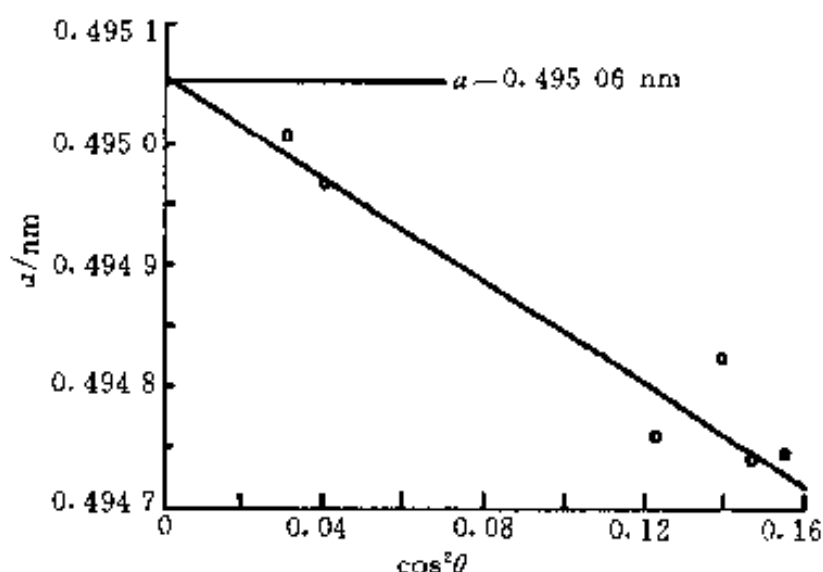


图7-6 图解外推法示例——求铅的点阵常数 (25° Cu K_α)

一般地,可将 a 与 a_0 的关系表示为

$$a = a_0 \pm bf(\theta) \quad (7-28)$$

式(7-28)中之 $f(\theta)$ 称为外推函数。当 θ 很大 (ϕ 很小) 时,可认为 $f(\theta) = \cos^2\theta$ 。实际应用中以 $\cos^2\theta$ 为外推函数时,采用 $\theta \geq 60^\circ$ 的衍射线,且 $\theta > 80^\circ$ 的线条(最少有一条)越多,外推获得的 a_0 值越精确。

$f(\theta)$ 的形式不是唯一的,其形式因实验条件不同或研究者寻求 $\Delta\theta$ 误差规律的思路不同而不同。仍以式(7-22)为例,若在 ϕ 很小时不用 $\sin\phi\cos\phi$ 取代 ϕ ,而用 ϕ 取代 $\sin\phi\cos\phi$,则得到的不是式(7-25),而是

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{\Delta d}{d} = K\phi \tan\phi = K(90^\circ - \theta)\cot\theta \quad (7-29)$$

类比式(7-27),由式(7-29)可得

$$a = a_0 \pm b(90^\circ - \theta)\cot\theta \quad (7-30)$$

式(7-30)中之 $(90^\circ - \theta)\cot\theta$ 即为 $f(\theta)$,按 $a - (90^\circ - \theta)\cot\theta$ 直线外推至 $(90^\circ - \theta)\cot\theta = 0$ 处得到 a_0 值。

使用文献资料中各种形式之 $f(\theta)$ 时,关键是要注意其适用条件;反之,则是应根据具体实验条件选用恰当形式的 $f(\theta)$ 。例如,当衍射花样中 $\theta > 60^\circ$ 的衍射线较少或系统误差以样品吸收误差为主时可选用 J.B.Nelson 给出的外推函数 $\left[f(\theta) = \frac{\cos^2\theta}{2} \left(\frac{1}{\sin\theta} + \frac{1}{\theta} \right) \right]$,采用此种形式的 $f(\theta)$ 更适用于校正样品吸收误差,并可利用较低角度 ($\theta > 30^\circ$) 的衍射线。

2. 最小二乘法

如上述,图解外推法系据式(7-28)表达之 $a - f(\theta)$ 直线外推得到 a_0 值。而由数理统计知识可知,以最小二乘法处理衍射测量数据,确定式(7-27)中之截距 a_0 与斜率 b ,所得的 $a - f(\theta)$ 直线(回归方程)满足“各测量值误差平方和最小”的原则, a_0 即为外推点阵常数值, b 为外推函数斜率。

设共测量了 n 条衍射线的 θ 角,其中任一线条的 θ 角记为 θ_i ($i = 1, 2, \dots, n$),相应地有 $f(\theta_i)$,由 θ_i 计算得到的点阵常数为 a_i ,则按最小二乘法有

$$a_0 = \frac{\sum_{i=1}^n a_i f(\theta_i) \sum_{i=1}^n f(\theta_i) - \sum_{i=1}^n a_i \sum_{i=1}^n f^2(\theta_i)}{\left[\sum_{i=1}^n f(\theta_i) \right]^2 - n \sum_{i=1}^n f^2(\theta_i)} \quad (7-31)$$

$$b = \frac{\sum_{i=1}^n a_i \sum_{i=1}^n f(\theta_i) - n \sum_{i=1}^n a_i f(\theta_i)}{\left[\sum_{i=1}^n f(\theta_i) \right]^2 - n \sum_{i=1}^n f^2(\theta_i)} \quad (7-32)$$

利用衍射仪法精确测定点阵常数时,其系统误差除可利用外推函数消除或部分消除的误

差外, 还有不能利用外推函数消除的误差。其外推函数的形式及不能用外推函数消除的误差的分析与处理(校正)等内容可见本章参考文献。

第三节 宏观应力测定

一、X 射线测定各类应力概述

产生应力的各种外部因素(外力、温度变化、加工处理过程等)去除后, 在物体内部依然存在的应力称为残余应力。残余应力可分为 3 类。第一类应力即宏观应力是指在物体中较大范围内存在并保持平衡的应力。第二类应力即微观应力是指在物体中一个或若干个晶粒范围内存在并保持平衡的应力。第三类应力即超微观应力是指在物体中若干个原子范围内存在并保持平衡的应力, 一般在位错、晶界及相界等附近。

各种应力测定方法(电阻应变片法、磁测法、超声波法等)其共同点在于均为通过应变的测量(依据应力应变关系)达到应力测定的目的, 而主要差别则在于采用的“应变规”即表征应变的物理量的不同, 如电阻应变片法以电阻的变化值作为应变的量度, 超声波法以声速的变化作为应变的量度等。X 射线测定应力则以衍射花样特征的变化作为应变的量度。

宏观应力在物体中较大范围内均匀分布产生的均匀应变表现为该范围内方位相同的各晶粒中同名(*HKL*)面晶面间距变化相同, 并从而导致了衍射线向某方向位移(2θ 角的变化), 这就是 X 射线测量宏观应力的基础。微观应力在各晶粒间甚至一个晶粒内各部分间彼此不同, 产生的不均匀应变表现为某些区域晶面间距增加、某些区域晶面间距则压缩, 结果使衍射线不像宏观应力所影响的那样单一地向某方向位移, 而是向不同方向位移, 其总体效应是使其衍射线漫散宽化, 这是 X 射线测量微观应力的基础。超微观应力在应变区内使原子偏离平衡位置(产生点阵畸变)的影响, 导致衍射线强度的减弱, 故可通过 X 射线强度的变化测定超微观应力。

X 射线测定应力具有非破坏性(无损检测), 可测小范围局部应力(取决于入射 X 射线束直径), 可测表层应力, 可区别应力类型等优点。但 X 射线测定应力精确度受组织结构的影响较大, X 射线也难于测定动态瞬时应力。

残余应力直接影响工件(零件或构件)的疲劳强度、应力腐蚀、断裂和尺寸稳定性等。因而, 应力的测定在寻求工件处理最佳工艺条件、检查强化效果、预测工件寿命和工件失效分析等工作中具有重要的应用意义。

本节介绍 X 射线测定宏观应力的原理与方法。

二、宏观应力测定的基本原理

一般情况下, 物体中存在残余应力的区域内应力状态比较复杂, 区域内任一点通常处于三维应力状态。在任一点处取单元体(微分六面体), 单元体各面上共有 6 个独立的应力分量, 即沿单元体各面法线方向上的应力(正应力) σ_x 、 σ_y 与 σ_z 及垂直于法线方向的应力(切应力) τ_{xy} 、 τ_{yz} 与 τ_{zx} 。调整单元体的取向, 总可以找到这样的—个方位, 使单元体上的切应力为零, 此时单元体各面 3 个互相垂直的法线方向称为主方向, 相应的 3 个正应力称为主应力, 分别记为 σ_1 、 σ_2 和 σ_3 。

沿某方向 (设为 z 向) 应力为零 ($\sigma_z = 0$ 、 $\tau_{yz} = 0$ 、 $\tau_{xz} = 0$) 之应力状态称为平面应力 (二维应力) 状态. 物体表层不受外力时即处于平面应力状态, 且表面法线方向为一个主方向, 设该方向主应力为 σ_3 , 有 $\sigma_3 = 0$, 其余两个主方向即在表面上, 如图 7-7 所示. 由于 X

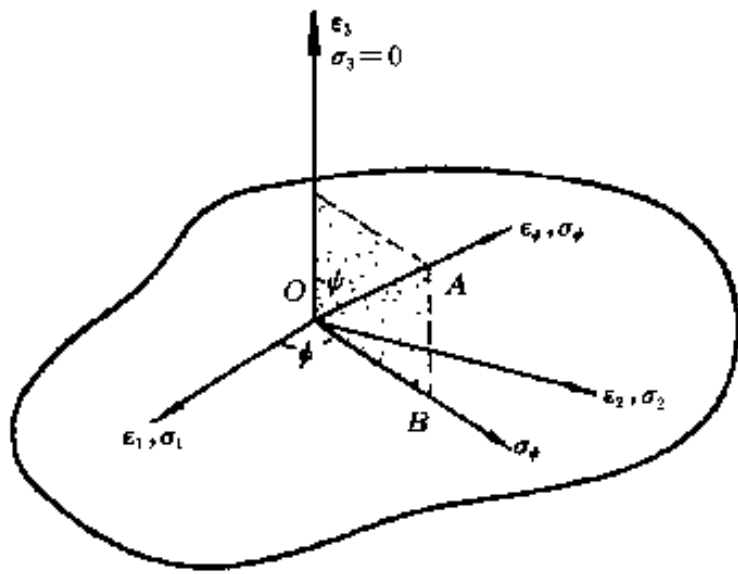


图 7-7 样品表层应力与应变状态

射线对物体的穿入能力有限, 因而 X 射线测量的就是物体表层应力 (记为 σ_ψ). 设任意方向应变为 ϵ_ψ (以 ϵ_ψ 与样品表面法线方向夹角 ψ 表示 ϵ_ψ 之方位), 按弹性力学原理, 有

$$\epsilon_\psi = \frac{1+\nu}{E} \sigma_\psi \sin^2 \psi - \frac{\nu}{E} (\sigma_1 + \sigma_2) \quad (7-33)$$

式 (7-33) 表达 σ_ψ 与 ϵ_ψ 之关系, 此式中 σ_ψ 的方向是 ϵ_ψ 在物体表面的投影方向. ϵ_ψ 可由以其方向为法线方向的 (HKL) 面的面间距的变化表征, 即有

$$\epsilon_\psi = \frac{d_\psi - d_0}{d_0} \quad (7-34)$$

式中: d_ψ ——有应力时, 以 ϵ_ψ 方向为法线方向的 (HKL) 面晶面间距;
 d_0 ——无应力时, (HKL) 面晶面间距.

也可用衍射线的位移 ($\Delta 2\theta_\psi$) 表达 ϵ_ψ . 由布拉格方程微分有 $\left(\frac{\Delta d}{d}\right)_\psi = -\cot \theta_0 \cdot \Delta \theta_\psi$, 即

$$\epsilon_\psi = -\cot \theta_0 \cdot \Delta \theta_\psi = -\cot \theta_0 \cdot \frac{\Delta(2\theta_\psi)}{2} = -\cot \theta_0 \frac{2\theta_\psi - 2\theta_0}{2} \quad (7-35)$$

式中: θ_0 ——无应力时, (HKL) 面的半衍射角;

$\Delta \theta_\psi$ ——有应力时, (HKL) 面半衍射角的变化, 即 $\Delta \theta_\psi = \theta_\psi - \theta_0$; θ_ψ 为有应力时 (HKL) 面的半衍射角.

式 (7-33) 对 $\sin^2 \psi$ 求导, 得

$$\frac{\partial \epsilon_\psi}{\partial \sin^2 \psi} = \frac{1+\nu}{E} \sigma_\psi$$

将式 (7-35) 代入上式, 并乘以因子 ($\pi/180$) (即将 $2\theta_\psi$ 由角度转换为弧度), 得

$$\sigma_\psi = -\frac{E}{2(1+\nu)} \cdot \frac{\pi}{180} \cot \theta_0 \frac{\partial(2\theta_\psi)}{\partial \sin^2 \psi} \quad (7-36)$$

设 $k = -\frac{E}{2(1+\nu)} \cdot \frac{\pi}{180} \cot \theta_0$, 并称其为应力常数, k 值取决于材料的弹性性质 (弹性模量 E 与泊松比 ν) 及 θ_0 [θ_0 取决于衍射面 (HKL) 的选取和入射线波长]; 又设 $M = \frac{\partial(2\theta_\psi)}{\partial \sin^2 \psi}$. 则式 (7-36) 可写为

$$\sigma_\psi = k \cdot M \quad (7-37)$$

由于 σ_ψ 是定值, 若 k 取定 (为常数), 则由式 (7-37) 可知, M 亦为常数. $M = \frac{\partial(2\theta_\psi)}{\partial \sin^2 \psi}$ 是 $2\theta_\psi - \sin^2 \psi$ 曲线之斜率, 因 M 为常数, 故 $2\theta_\psi - \sin^2 \psi$ 为直线.

式 (7-37) 为 X 射线测定宏观平面应力的依据. 由此式可知只需测定 $2\theta_\psi - \sin^2 \psi$ 之斜

率 M 并取定 k 值, 即可得 σ_ψ .

三、宏观应力测定方法

1. 衍射仪测定宏观应力

ψ 为反射晶面 (HKL) 法线方向 (即 ϵ_ψ 方向) 与样品表面法线方向之夹角. 通常有两种方式测定 M : 取 $\psi = 0^\circ$ 和 45° 分别测量 $2\theta_\psi$, 从而求得 M 值, 称为 $0^\circ-45^\circ$ 法; 取 $\psi = 0^\circ$ 、 15° 、 30° 和 45° 分别测量 $2\theta_\psi$, 从而求得 M 值, 则称为 $\sin^2\psi$ 法.

(1) $0^\circ-45^\circ$ 法 测定步骤如下:

①选择反射晶面 (HKL) 与入射线波长的组合, 使产生的衍射线有尽可能大的 θ 角 (θ 角越接近 90° , 则测量系统误差越小, 见本章第二节), 计算无应力之衍射角 $2\theta_0$.

②测定 $\psi = 0^\circ$ 时的应变 ($2\theta_{\psi=0}$): 样品置入衍射仪样品台 (或样品安装在样品架上, 样品架再放入样品台内); 计数器在 $2\theta_0$ 附近与样品台连动扫描, 此时记录的衍射线是样品中其 (HKL) 晶面平行于样品表面的那部分晶粒的贡献, 如图 7-8 (a) 所示. 因样品表面法线与反射晶面 (HKL) 法线重合 (即 $\psi = 0^\circ$), 故所测之衍射角即为 $2\theta_{\psi=0}$.

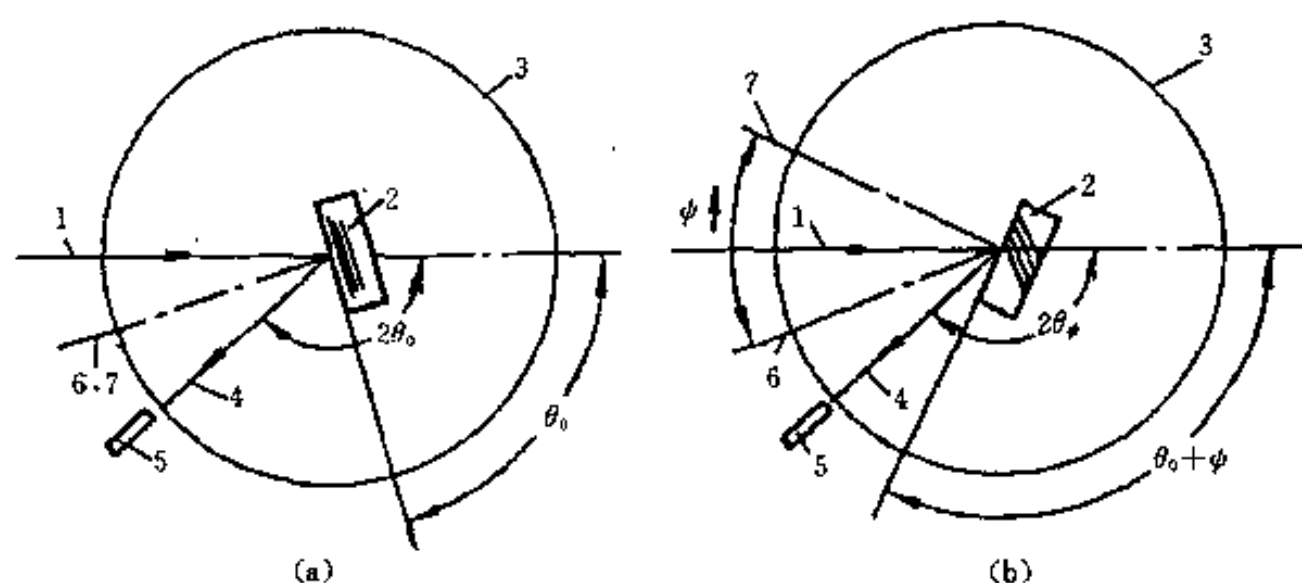


图 7-8 衍射仪测量应变 $2\theta_\psi$

(a) $\psi = 0$ 时 (b) $\psi \neq 0$ 时

1—入射线 2—样品 3—衍射仪圆 4—反射线 5—计数器

6—反射晶面法线 7—样品表面法线

③测定 $\psi = 45^\circ$ 时的应变 ($2\theta_{45}$): 样品连同样品台顺时针转动 45° , 转动时与计数器“脱钩”, 即计数器保持不动 (若使用样品架, 则样品架转动 45° , 而样品台与计数器均保持不动); 计数器仍在 $2\theta_0$ 附近 (与样品台) 连动扫描, 此时记录的衍射线是样品中其法线与样品表面法线夹角 (ψ) 为 45° 的 (HKL) 晶面所产生, 如图 7-8 (b) 所示, 故所测之衍射角即为 $2\theta_{45}$.

④计算 M 值, 即

$$M = \frac{\partial(2\theta_\psi)}{\partial \sin^2\psi} = \frac{\Delta(2\theta_\psi)}{\Delta \sin^2\psi} = \frac{2\theta_{45} - 2\theta_{\psi=0}}{\sin^2 45^\circ - \sin^2 0^\circ} = \frac{2\theta_{45} - 2\theta_{\psi=0}}{\sin^2 45^\circ}$$

⑤计算 σ_ψ 值. 按式 (7-36), 有

$$\sigma_\psi = -\frac{E}{2(1+\nu)} \cdot \frac{\pi}{180} \cot \theta_0 \frac{2\theta_{45} - 2\theta_{\psi=0}}{\sin^2 45^\circ} \quad (7-38)$$

测量的精度。常用的定峰方法是半高宽度法与抛物线法。

(1) 半高宽法 如图 7-10 所示, 作峰背底连线 ab , 从峰顶 P 作垂线交 ab 于 P' , 过 PP' 中点 O' 作 ab 的平行线与衍射峰形交于 M 与 N 点, 以 MN 中点 O'' 相应的 2θ 角为衍射峰位置。

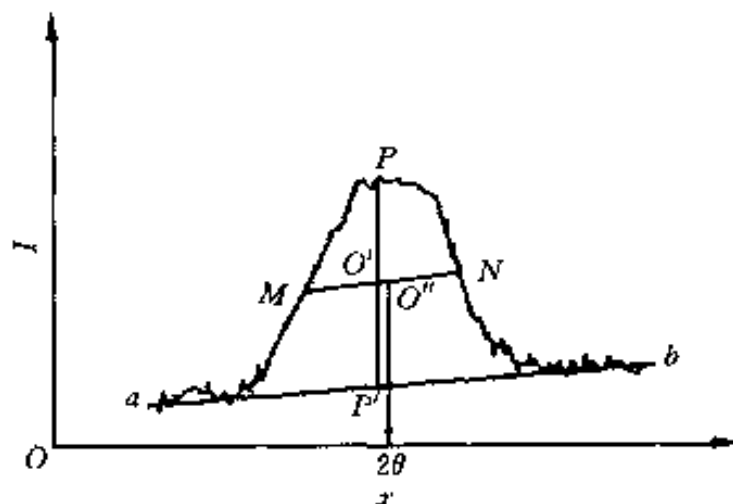


图 7-10 半高宽法定峰

(2) 抛物线法 其原理是将衍射峰顶部拟合为抛物线, 并以抛物线对称轴位置为衍射峰位置。三点抛物线法定峰如图 7-11 所示。在峰顶部取三点 A 、 B 、 D , 其中 A 与 B 距 D 点间距 ($\Delta 2\theta$) 相等,

用计数器定时计数 (或定数计时) 分别测定 A 、 B 、 D 三点强度并得到 D 与 A 和 D 与 B 点的强度差 a 和 b , 则模拟抛物线对称轴位置为

$$2\theta_p = 2\theta_A + \frac{\Delta 2\theta}{2} \left(\frac{3a+b}{a+b} \right) \quad (7-42)$$

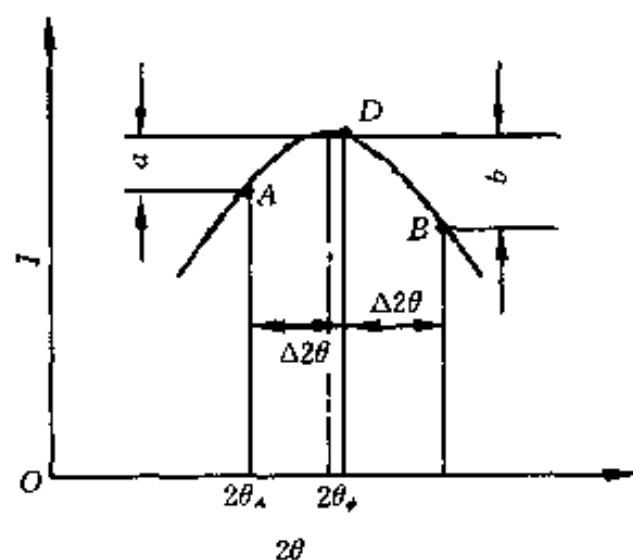


图 7-11 三点抛物线定峰

2. 应力常数 k 的确定

由 $k = -\frac{E}{2(1+\nu)} \cdot \frac{\pi}{180} \cot \theta_0$ 可知, 当反射晶面 (HKL) 与 λ 一定, 则 k 值取决于 E 和 ν 。工程用 E 和 ν 值反映的是多晶体材料的宏观 (平均) 性能, 而多晶体中各晶粒的性能是各向异性的。以 α -Fe 为例, 工程用 $E = 210 \text{ GPa}$; 但 α -Fe 单晶 $[111]$ 方向 $[(111)$ 面法线方向] 和 $[100]$ 方向的弹性常数则分别为 $E_{[111]} = 290 \text{ GPa}$ 和 $E_{[100]} = 135 \text{ GPa}$ 。X 射线测定应力时测量的是选

定晶面 (HKL) 法线方向上的应变, 因而计算 σ_p 时采用工程用 E 与 ν 值原则上说是不恰当的。

X 射线应力测定所用 k 值可事先通过实验测定, 基本原理是在已知应力情况下 (如制作与待测工件或样品材料及处理状态相同的等强度梁, 通过加载产生已知数值的应力), 用 X 射线测量应变并求得 M 值, 然后由 $k = \sigma_p / M$ 可得相应 (HKL) 面法线方向之 k 值。已有人对部分常用材料某些晶向 (晶面) 的 k 值作过测定 (可查阅有关资料)。

当无数据可查或当无条件进行实验测定时, 特别是对各向异性不强烈之材料或者只对应力变化感兴趣时, 也可考虑用工程 E 与 ν 值计算 k ; 对于碳钢, 日本材料学会推荐使用弹性常数: $(1+\nu)/E = 5.731 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$ 。

3. 宏观应力测定的影响因素

表面状态影响测量精度。应去除表面油污。除非旨在研究表面处理或加工对应力的影响, 都应采用化学或电解抛光提高表面光洁度 (机械抛光影响表面应力)。

表层内有明显应力梯度时, $2\theta_p - \sin^2 \psi$ 曲线偏离线性关系, 可考虑采用较大波长以减小 X 射线透入深度 (如要求高精度测量, 则应按三维应力状态处理应力应变关系)。

晶粒过细将使衍射峰宽化, 晶粒过大则导致衍射峰形异常, 从而影响定峰精度。晶粒大小在 $30 \mu\text{m}$ 左右最好, 若大于 $100 \mu\text{m}$, 则很难测定。

通过“剥层”法逐层测定应力可获得应力自表面沿深度方向的分布。但剥层时有应力释放 (剩余应力重新分布), 因而应对测定值进行校正。

第四节 晶体取向的测定

单晶体取向的测定又称单晶定向，是指测定晶体样品中晶体学取向（晶面或晶向方位）与样品外观坐标系（以下简称外坐标系）的位向关系。

应用劳埃法单晶定向，透射劳埃法只适于厚度很小且吸收系数较小的样品；背射劳埃法却无需特别制备样品，样品厚度大小等不受限制，因而多用背射劳埃法单晶定向，以下介绍背射劳埃法单晶定向。

一、样品外坐标系的建立

劳埃法单晶定向是根据底片上的劳埃斑点转换的极射赤面投影与样品外坐标轴的极射赤面投影之间的位置关系而实现的。劳埃斑点转换成相应晶面的极射赤面投影时是以底片平面为投影平面并以入射线方向为 NS 轴方向的（详见第六章），因而建立样品外坐标系时，必须固定其与底片平面的关系，以便确定各坐标轴在底片平面上的极射赤面投影。

对于板状、片状样品常以板面为坐标系之 xy 平面，以其一个棱边或人为标记为 y 轴，垂直于板面方向为 z 轴。安装样品时使样品板面与照相底片平行并使 y 轴平行于胶片上的参考线（在底片前装一根 Γ 型金属丝，照相时将留下其影像，称此丝为参考线。 Γ 型线的短边指示照像后底片的正、反面。也可以长方形或正方形底片的某一边为参考线，此时一般将底片剪去一角以指示底片的正、反面）；对于丝状或棒状样品则设其轴向为 y 轴并在样品安装时使其平行于底片参考线。如此建立的外坐标系，实际上是以底片平面为 xy 平面，以入射线方向为 z 轴方向。显然，当以底片平面为投影平面时，外坐标系 x 轴与 y 轴之极射赤面投影即在投影基圆上，而 z 轴投影即在投影基圆的中心上（见图 7-12）。

二、测定晶体取向的基本步骤

1. 安装样品

按上述样品外坐标系与底片的关系安装样品。背射劳埃法，底片在样品与入射线之间，样品与底片间距为 3 mm。

2. 拍照

在底片上得到劳埃花样。实验条件：一般用 W 靶的连续谱照射，工作电压常用 50 kV 左右，工作电流视 W 靶管功率而定。

3. 描图

用透明纸描下底片上的劳埃斑点。一般选取底片上最清楚的三四条晶带曲线，每条曲线上选取三四个最强斑点或晶带曲线的交点描图，同时描下参考线。定出底片中心孔的中心并以之为圆心作一个与乌氏网基圆同样大小的圆。

4. 劳埃斑点指数化

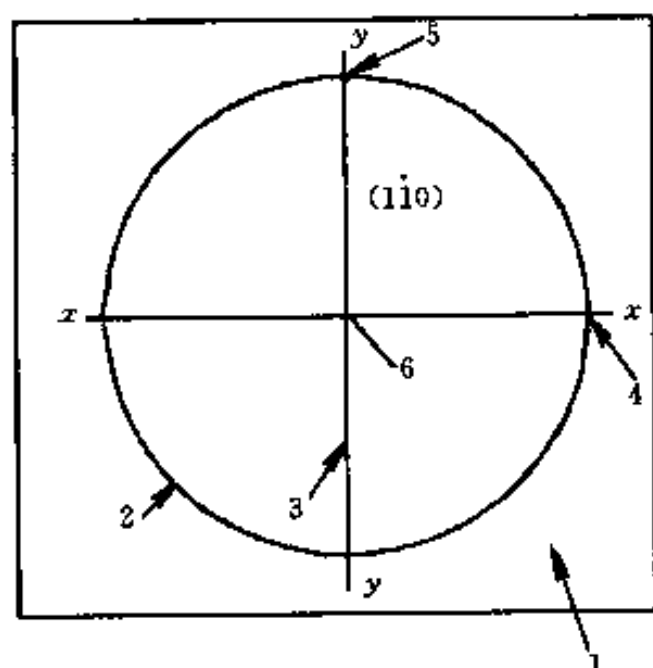


图 7-12 单晶定向示例

外坐标系及其投影点位置 [图中 (110) 晶面投影点为假设位置]

1—投影图纸 2—基圆 3—参考线 4— x 轴投影点 5— y 轴投影点 6— z 轴投影点

利用劳埃斑点与其反射晶面极射赤面投影的几何关系实现劳埃斑指数化的过程已如第六章所述, 这里只指出指数化过程中与单晶定向有关的注意事项。

按几何关系以照片平面为投影面将劳埃斑转换为其反射晶面的极射赤面投影, 并同时作出样品外坐标系各轴的极射赤面投影, 此时劳埃斑点转换的各投影点位置 (称原始投影位置) 与坐标系投影位置关系反映的是样品中各晶面、晶向与样品外坐标系的真实位向关系。

为了对照标准极图以标出各投影点指数, 一般都经过了几次投影变换的过程。投影变换相当于样品 (晶体) 转动, 此时之各投影点位置不反映样品中真实的晶体学取向。

5. 测定要求的晶面或晶向的方位

劳埃斑指数化后, 按待确定方位的晶面或晶向 [如 (110) 晶面] 的原始投影位置 (设如图 7-12 所示位置) 及样品外坐标系投影点的位置, 用乌氏网测量, 即可得 (110) 晶面分别与 x 轴、 y 轴、 z 轴之夹角, 从而实现 (110) 晶面取向的测定工作。单晶定向除应用于加工或使用过程中单晶体的定向安装 (放置) 外, 还可用于测定晶体滑移面与孪生面指数, 用于确定马氏体相、片状沉淀相等相变产物在母相中生成时的惯习面指数等。

可用衍射仪法测定单晶体取向。因衍射仪系用单色 X 射线照射样品, 故其单晶定向原理及方法等与劳埃法不同, 可见本章参考文献 3。衍射仪法单晶定向比较迅速, 适于经常性地测定大量晶体的取向。劳埃法单晶定向全面、形象, 且有底片作永久性记录, 适于实验研究中少量样品的取向测定。

参 考 文 献

同第五章参考文献。

习 题

7-1 某样品衍射数据如下表所列, 试作物相鉴定。

$d/\text{\AA}$	I/I_1	$d/\text{\AA}$	I/I_1	$d/\text{\AA}$	I/I_1	$d/\text{\AA}$	I/I_1
3.66	50	1.83	30	1.31	30	1.06	10
3.17	100	1.60	20	1.23	10	1.01	10
2.24	80	1.46	10	1.12	10	0.96	10
1.91	40	1.42	50	1.08	10	0.85	10

7-2 某样品衍射数据如下表所列, 试作物相鉴定。

$d/\text{\AA}$	I/I_1	$d/\text{\AA}$	I/I_1	$d/\text{\AA}$	I/I_1	$d/\text{\AA}$	I/I_1
2.40	50	1.47	30	1.06	20	0.81	20
2.09	50	1.26	10	1.02	10	0.79	20
2.03	100	1.25	20	0.92	10		
1.75	40	1.20	10	0.85	10		

7-3 试比较物相定量分析之内标 (曲线) 法、 K 值法、任意内标法及直接对比法的应用特点。

7-4 A-TiO₂ (锐钛矿) 与 R-TiO₂ (金红石) 混合物衍射花样中两相最强线强度比 $I_{A-TiO_2}/I_{R-TiO_2}=1.5$. 试用参比强度法计算两相各自的质量分数.

7-5 某淬火后低温回火的碳钢样品, 不含碳化物 (经金相检验). A (奥氏体) 中含碳 1%, M (马氏体) 中含碳量极低. 经过衍射测得 A₂₂₀ 峰积分强度为 2.33 (任意单位), M₂₁₁ 峰积分强度为 16.32. 试计算该钢中残留奥氏体的体积分数 (实验条件: Fe K_α 辐射, 滤波, 室温 20℃. α-Fe 点阵参数 $a=0.2866$ nm, 奥氏体点阵参数 $a=0.3571+0.0044w_C$, w_C 为碳的质量分数).

7-6 某立方晶系晶体德拜花样中部分高角度线条数据如右表所列. 试用 “ $a-\cos^2\theta$ ” 的图解外推法求其点阵常数 (准确到 4 位有效数字).

$H^2 + K^2 + L^2$	$\sin^2\theta$
38	0.911 4
40	0.956 3
41	0.976 1
42	0.998 0

7-7 按上题数据, 应用最小二乘法 (以 $\cos^2\theta$ 为外推函数) 计算点阵常数值 (准确到 4 位有效数字).

7-8 Co K_α 照射 7-3 黄铜样品 (400) 面, 测得 $2\theta_{\phi=0}=150.4^\circ$, $2\theta_{45}=150.9^\circ$, 求样品表面宏观应力. (已知: $a=0.3695$ nm, $E=8.83\times 10^4$ MPa, $\nu=0.35$)

7-9 欲在应力仪 (测角仪为立式) 上分别测量圆柱形工件之轴向、径向及切向应力, 工件各应如何放置?

第八章 电 子 衍 射

第一节 电 子 衍 射 原 理

早在 1927 年, 戴维逊 (C.J. Davison) 等人就成功地进行了电子衍射实验, 并从而证实了电子 (束) 的波动性. 随着电子光学技术等的发展, 几十年来, 电子衍射已发展成为研究、分析材料结构的重要方法.

按入射电子能量的大小, 电子衍射可分为高能电子衍射、低能电子衍射和反射式高能电子衍射 (见第四章). 本节涉及内容属于高能电子衍射.

电子衍射与 X 射线衍射一样, 遵从衍射产生的必要条件 (布拉格方程 + 反射定律, 衍射矢量方程或厄瓦尔德图解等) 和系统消光规律. 但电子波是物质波, 因而电子衍射与 X 射线衍射相比, 又有其自身的特点.

由于电子波波长很短, 一般只有千分之几 nm, 而衍射用 X 射线波长约在十分之几到百分之几 nm 之间 (常用波长为 0.05—0.25nm), 按布拉格方程 $2d\sin\theta = \lambda$ [式 (5-3)] 可知, 电子衍射的 2θ 角很小 (一般为几度), 即入射电子束和衍射电子束都近乎平行于衍射晶面.

由衍射矢量方程 $(s - s_0) / \lambda = r^*$ [式 (5-5)], 设 $K' = s / \lambda$ 、 $K = s_0 / \lambda$ 、 $g = r^*$, 则有

$$K' - K = g \quad (8-1)$$

式中: K' 与 K ——衍射线与入射线波数矢量.

式 (8-1) 即为电子衍射分析时 (一般文献中) 常用的衍射矢量方程表达式.

由于物质对电子的散射作用很强 [主要来源于原子核对电子的散射作用 (见第三章), 远强于物质对 X 射线的散射作用], 因而电子 (束) 穿透物质的能力大大减弱, 故电子衍射只适于材料表层或薄膜样品的结构分析.

透射电子显微镜上配置选区电子衍射装置 (见第九章), 使得薄膜样品的结构分析与形貌观察有机结合起来, 这是 X 射线衍射无法比拟的优点.

一、电子衍射基本公式

图 8-1 所示为导出电子衍射基本公式 (几何分析公式) 的厄瓦尔德图解. 设单晶薄膜样品中 (HKL) 而满足衍射必要条件, 即其相应倒易点 G_{HKL} 与反射球相交. (HKL) 面衍射线 (K' 方向) 与感光平面 (照相底片或荧屏) 交于 P' 点, P' 即为衍射斑点 (以 HKL 命名). 透射束 (又称零级衍射) 与感光平面交于 O' 点, O' 称透射斑或衍射花样的中心斑 (点). 设样品至感光平面的距离为 L (可称为相机长度), O' 与 P' 的距离为 R , 由图 8-1 可知

$$\tan 2\theta = R/L \quad (8-2)$$

$\tan 2\theta = \sin 2\theta / \cos 2\theta = 2\sin\theta\cos\theta / \cos 2\theta$; 而电子衍射 2θ 很小, 有 $\cos\theta \approx 1$ 、 $\cos 2\theta \approx 1$, 故式 (8-2) 可近似写为

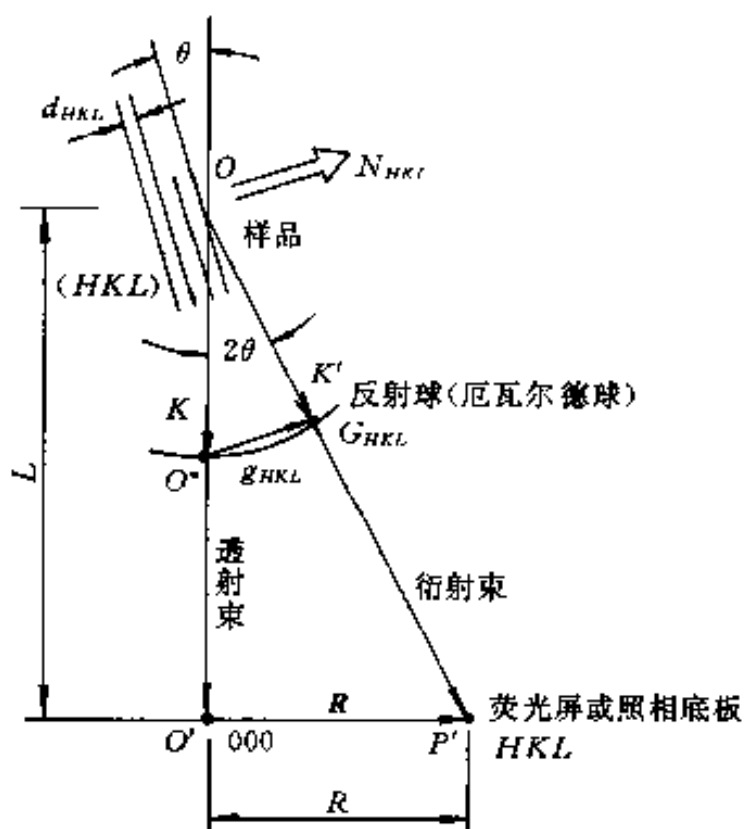


图 8-1 电子衍射基本公式的导出

$$2\sin\theta = R/L$$

将此式代入布拉格方程，得

$$\lambda/d = R/L$$

$$Rd = \lambda L \quad (8-3)$$

式中：\$d\$——衍射晶面间距 (nm)；

\$\lambda\$——入射电子波长 (nm)。

式 (8-3) 即为电子衍射（几何分析）基本公式（式中 \$R\$ 与 \$L\$ 以 mm 计）。当加速电压一定时，电子波长 \$\lambda\$ 值恒定，则 \$\lambda L = C\$（\$C\$ 为常数，称为相机常数）。故式 (8-3) 可改写为

$$Rd = C \quad (8-4)$$

按 \$g = 1/d\$ [\$g\$ 为 \$(HKL)\$ 面倒易矢量，\$g\$ 即

\$|g|\$]，式 (8-4) 又可改写为

$$R = Cg \quad (8-5)$$

由于电子衍射 \$2\theta\$ 很小，\$g\$ 与 \$R\$ 近似平行，故按式 (8-5)，近似有

$$R = Cg \quad (8-6)$$

式中：\$R\$——透射斑到衍射斑的连接矢量，可称衍射斑点矢量。

式 (8-6) 可视为电子衍射基本公式的矢量表达式。由式 (8-6) 可知，\$R\$ 与 \$g\$ 相比，只是放大了 \$C\$ 倍（\$C\$ 为相机常数）。这就表明，单晶电子衍射花样是所有与反射球相交的倒易点（构成的图形）的放大像。注意：放大像中去除了权重为零的那些倒易点。而倒易点的权重即指倒易点相应的 \$(HKL)\$ 面衍射线之 \$|F|^2\$ 值。

需要指出的是，电子衍射基本公式的导出运用了近似处理，因而应用此公式及其相关结论时具有一定的误差或近似性。

二、多晶电子衍射成像原理与衍射花样特征

电子束照射多晶薄膜样品，其成相原理（厄瓦尔德图解）与多晶 X 射线衍射相似（参见第五章），如图 8-2 所示。

样品中各晶粒同名 \$(HKL)\$ 面倒易点集合而成倒易球（面），倒易球面与反射球相交为圆环，因而样品各晶粒同名 \$(HKL)\$ 面衍射线形成以入射电子束为轴、\$2\theta\$ 为半锥角的衍射圆锥。不同 \$(HKL)\$ 衍射圆锥 \$2\theta\$ 不同，但各衍射圆锥均共顶、共轴。

各共顶、共轴 \$(HKL)\$ 衍射圆锥与垂直于入射束的感光平面相交，其交线为一系列同心圆（称衍射圆环）即为多晶电子衍射花样。多晶电子衍射花样也可视为倒易球面与反射球交线圆环（即参与衍射晶面倒易点的集合）的放大像。

电子衍射基本公式〔式 (8-3) 及其各种改写形式〕也适用于多晶电子衍射分析，式中之 \$R\$ 即为衍射

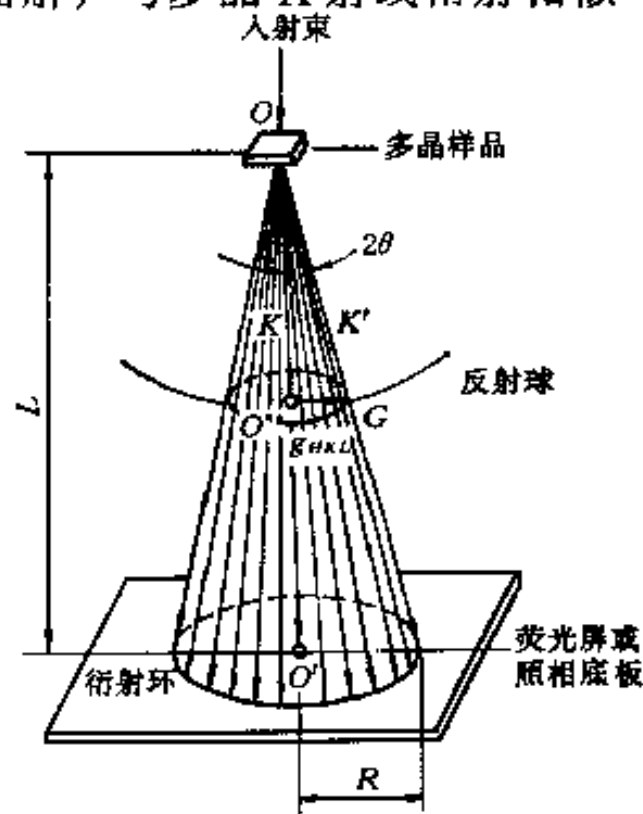


图 8-2 多晶电子衍射成像原理

圆环之半径。

三、多晶电子衍射花样的标定

多晶电子衍射花样标定指多晶电子衍射花样指数化,即确定花样中各衍射圆环对应衍射晶面干涉指数 (hkl) 并以之标识 (命名) 各圆环。本节仅讨论立方晶系多晶电子衍射花样指数化。

由式 (8-4) 有 $d = C/R$ (设 C 为相机常数), 将此式代入立方晶系晶面间距公式 [式 (1-50)], 得

$$R = C\sqrt{H^2 + K^2 + L^2}/a$$

$$R^2 = (C^2/a^2)N \quad (8-7)$$

式中: N ——衍射晶面干涉指数平方和, 即 $N = H^2 + K^2 + L^2$ 。

对于同一物相、同一衍射花样各圆环而言, (C^2/a^2) 为常数, 故按式 (8-7), 有

$$R_1^2 : R_2^2 : \cdots : R_n^2 = N_1 : N_2 : \cdots : N_n \quad (8-8)$$

式 (8-8) 即指各衍射圆环半径平方 (由小到大) 顺序比等于各圆环对应衍射晶面 N 值顺序比。立方晶系不同结构类型晶体系统消光规律不同, 故产生衍射各晶面的 N 值顺序比也各不相同 [参见表 6-1, 表中之 m 即此处之 N (有关电子衍射分析的文献中习惯以 N 表示 $H^2 + K^2 + L^2$, 此处遵从习惯)]。因此, 由测量各衍射环 R 值获得 R^2 顺序比, 以之与 N 顺序比对照, 即可确定样品点阵结构类型并标出各衍射环相应指数。

由上述可知, 多晶电子衍射花样指数化原理及过程均与多晶 X 射线衍射花样指数化相似。只不过电子衍射花样指数化是以 R^2 顺序比与衍射晶面干涉指数平方和顺序比对照, 而 X 射线衍射花样指数化则是以粉末花样 $\sin^2\theta$ 顺序比与衍射晶面干涉指数平方和顺序比对照。

因为 N 顺序比是整数比, 因而 R^2 顺序比也应整数化 (取整)。金的多晶电子衍射花样标定 (数据处理) 过程与结果示于表 8-1 (注意 R^2 顺序比整数化过程)。

表 8-1 金多晶电子衍射花样标定 (数据处理) 过程与结果

衍射环序号	R/mm	R^2	R_1^2/R_1^2	$(R_1^2/R_1^2) \times 3$	N	hkl	d/nm
1	6.28	39.44	1.00	3.00	3	111	0.235 5
2	7.27	52.35	1.34	4.02	4	200	0.203 9
3	10.29	105.9	2.68	8.04	8	220	0.144 2
4	12.05	145.2	3.68	10.94	11	311	0.123 0
5	12.57	158.0	4.06	12.18	12	222	0.117 7
6	14.62	213.8	5.42	16.26	16	400	0.102 0
7	15.87	251.8	6.38	19.14	19	331	0.093 58
8	16.31	266.0	6.74	20.22	20	420	0.091 20
9	17.85	318.5	8.05	24.15	24	422	0.083 25
10	18.96	359.4	9.11	27.33	27	333 (511)	0.078 49
11	20.73	429.7	10.89	32.67	32	440	0.072 10
12	21.52	463.2	11.74	35.22	35	531	0.068 94
13	21.91	480.0	12.17	35.51	36	600	0.067 98
14	23.21	533.7	13.63	40.89	40	620	0.064 48

利用已知晶体 (点阵常数 a 已知) 多晶衍射花样指数化可标定相机常数。衍射花样指数化后, 按 $d = a/\sqrt{H^2 + K^2 + L^2}$ [式 (1-50)] 计算衍射环相应晶面间距 d , 并由 $Rd =$

C 即可求得 C 值。若已知相机常数 C ，则按 $d = C/R$ ，由各衍射环之 R ，可求出各相应晶面的 d 值。

四、单晶电子衍射成像原理与衍射花样特征

电子束照射单晶薄膜样品，其成像原理（厄瓦尔德图解）如图 8-3 所示。 O 为反射球中心（可认为 O 在样品上）， O^* 为倒易原点， $\vec{OO}^* = \mathbf{K}$ 。单晶电子衍射厄瓦尔德图解具有 3 个特点：第一，由于电子衍射 2θ 很小，入射束近似平行衍射晶面，设衍射晶面

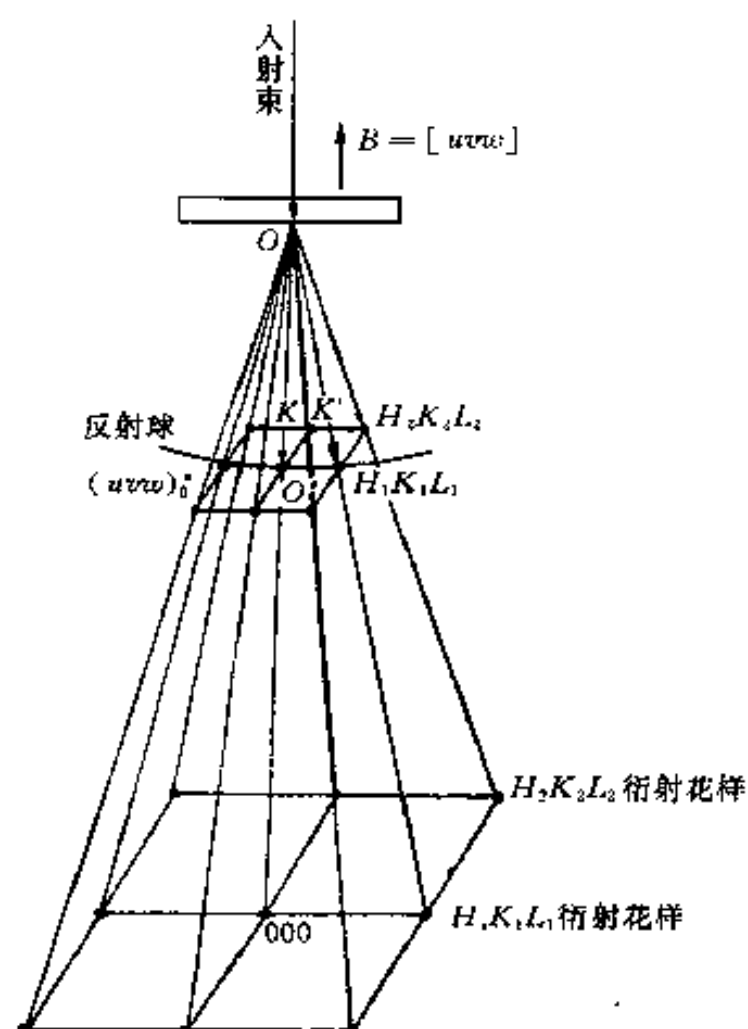


图 8-3 单晶电子衍射成像原理

（ HKL ）所属晶带为 $[uvw]$ ，则入射线近似平行于晶带轴 $[uvw]$ ，因而可以认为图 8-4 中过 O^* 点且垂直于 \mathbf{K} 的倒易点阵平面即为 $(uvw)_0^*$ 零层倒易平面；第二，反射球半径 $OO^* = |\mathbf{K}| = 1/\lambda$ ，由于电子波长 λ 很小，故反射球曲率很小，因而 $(uvw)_0^*$ 平面上一定范围内的倒易阵点均距反射球很近；第三，由于薄膜样品（薄片晶体）厚度很小，其倒易点阵中各阵点已不再是几何点，而是沿样品厚度方向扩展延伸为杆状（倒易杆），从而增加了与反射球相交的机会。由此 3 个特点可知，在 $(uvw)_0^*$ 点阵平面上，以 O^* 为中心的一定范围内各倒易点（杆）均可与反射球相交，而 O 与各交点的连接矢量即为 \mathbf{K}' （衍射线波数矢量）。各衍射线（ \mathbf{K}' 方向）与垂直于入射束的感光平面的交点（衍射斑点）即构成单晶电子衍射花样。

的放大像（入射线平行于晶带轴 $[uvw]$ ）。

图 8-4 为单晶电子衍射花样实例。

五、单晶电子衍射花样的标定

单晶电子衍射花样标定主要指单晶电子衍射花样指数化，包括确定各衍射斑点相应衍射晶面干涉指数（ HKL ）并以之命名（标识）各斑点和确定衍射花样所属晶带轴指数 $[uvw]$ 。对于未知晶体结构的样品，还包括确定晶体点阵类型等内容。

由于透射电子显微镜上选区衍射的微区内往往只有一颗或几颗单晶粒子，因而单晶电子衍射花样标定具有重要实用意义。

单晶电子衍射花样标定时除应用衍射分析基

由上述分析不难理解，单晶电子衍射花样就是 $(uvw)_0^*$ 零层倒易平面（去除权重为零的倒易点后）

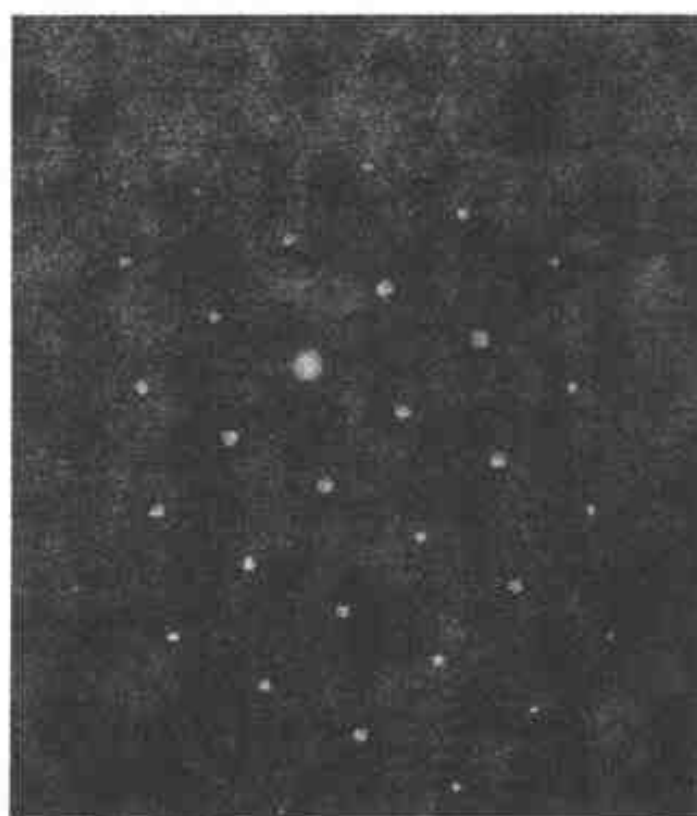


图 8-4 $c\text{-ZrO}_2$ 单晶电子衍射花样

本公式外还常涉及以下知识：单晶衍射花样的周期性。前已述及，单晶电子衍射花样可视为某个 $(uvw)_0^*$ 零层倒易平面的放大像 $[(uvw)_0^*$ 平面法线方向 $[uvw]$ 近似平行于入射束方向（但反向）]。因而，单晶电子衍射花样与二维 $(uvw)_0^*$ 平面相似，具有周期性排列的特征。如图 8-5 所示，表达衍射花样周期性的基本单元（可称特征平行四边形）的形状与大小可由花样中最短和次最短衍射斑点（连接）矢量 R_1 与 R_2 描述，平行四边形中 3 个衍射斑点连接矢量满足矢量运算法则： $R_3 = R_1 + R_2$ ，且有 $R_3^2 = R_1^2 + R_2^2 + 2R_1R_2\cos\phi$ （ ϕ 为 R_1 与 R_2 之夹角）。设 R_1 、 R_2 与 R_3 终点（衍射斑点）指数为 $H_1K_1L_1$ 、 $H_2K_2L_2$ 和 $H_3K_3L_3$ ，则有 $H_3 = H_1 + H_2$ 、 $K_3 = K_1 + K_2$ 和 $L_3 = L_1 + L_2$ 。

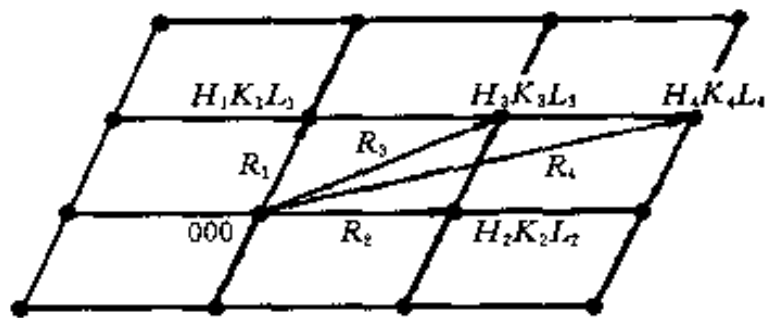


图 8-5 单晶衍射花样的周期性

立方晶系多晶体电子衍射标定时应用的关系式： $R_1^2 : R_2^2 : \dots : R_n^2 = N_1 : N_2 : \dots : N_n$ [式 (8-8)]，在立方晶系单晶电子衍射标定时仍适用（有兴趣的读者可自行证明），此时 $R = |\mathbf{R}|$ 。

单晶电子衍射花样标定的主要方法为尝试-核算法和标准花样对照法。

1. 尝试-核算法

由于已知条件不同，衍射花样的标定过程也不尽相同。

(1) 已知样品晶体结构（晶系与点阵类型及点阵常数）和相机常数的衍射花样标定 结合图 8-6 所示之某低碳合金钢基体（选区）电子衍射花样实例说明标定过程（已知铁素体为体心立方、 $a = 0.287 \text{ nm}$ ，相机常数 $C = 1.41 \text{ mm} \cdot \text{nm}$ ）。

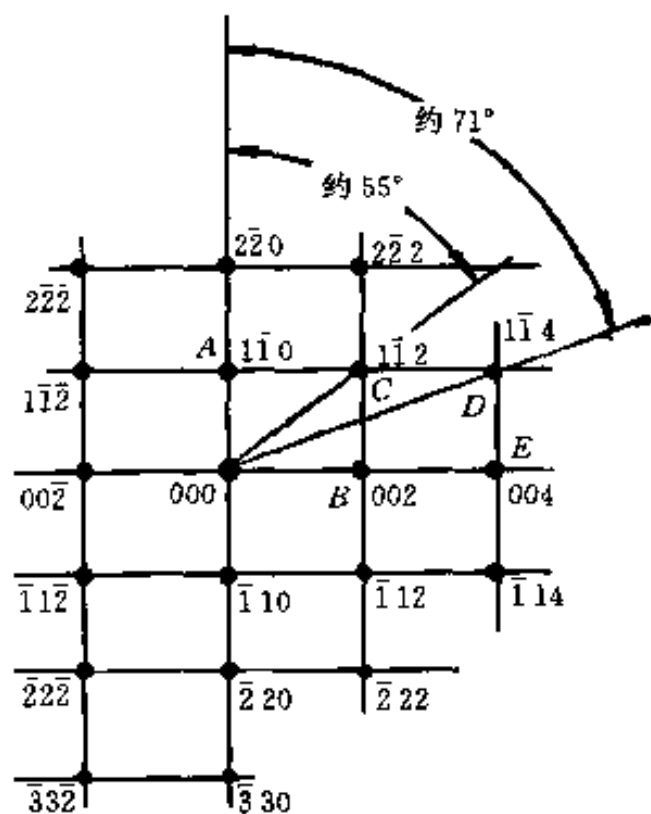


图 8-6 某低碳钢基体电子衍射花样
由底片正面描绘下来的图

①选取靠近中心斑的不在一条直线上的几个斑点（应包括与中心斑组成特征平行四边形的 3 个斑点）。如图 8-7 中之 A、B、C、D 点。

②测量各斑点 R 值及各 R 之夹角。本例各 R 值见表 8-2， R_A 与 R_B 、 R_C 及 R_D 之夹角分别为 $\phi_{AB} = 90^\circ$ 、 $\phi_{AC} = 55^\circ$ 及 $\phi_{AD} = 71^\circ$ 。

③按 $Rd = C$ ，由各 R 求相应衍射晶面间距 d 值。

④按晶面间距公式（立方系为 $d^2 = a^2/N$ ），由各 d 值及 a 值求相应各 N 值。

⑤由各 N 值确定各晶面族指数 $\{HKL\}$ 。本例按步骤③~⑤处理数据之结果列于表 8-2。

⑥选定 R 最短（距中心斑最近）之斑点指数。本例 A 点对应 $\{110\}$ 晶面族，共有 12 组晶面指数，因而 A 点指数有 12 种选法。任选其一：设 A 点相应晶面指数为 $(1\bar{1}0)$ 。

⑦按 N 尝试选取 R 次短之斑点指数并用 ϕ 校核。本例 B 点相应 $N = 4$ 即 $\{200\}$ 晶面族，故 B 点指数有 6 种选法，任选其一，例如选 B 指数为 200 后，计算 (200) 面与 A 点相应晶面 $(1\bar{1}0)$ 之夹角 [立方系晶面夹角公式为 $\cos\phi = (H_1H_2 + K_1K_2 + L_1L_2) /$

$(\sqrt{N_1} \cdot \sqrt{N_2})]$ 为 45° , 与实测 $\phi_{AB} = 90^\circ$ 不符, 故 B 指数不能标为 200 . 再用 $\{200\}$ 中其它指数尝试, 当选 B 为 002 时, 计算得到 (002) 与 $(1\bar{1}0)$ 面夹角为 90° , 与实测 ϕ_{AB} 相符, 故 B 指数为 (002) . 值得注意的是, 当选 B 为 $00\bar{2}$ 时, $(00\bar{2})$ 与 $(1\bar{1}0)$ 面夹角亦与实测 ϕ_{AB} 相符, 因而 B 指数亦可为 $00\bar{2}$. 事实上本例因 A 指数有 12 种选法, 而对于每一种选定的 A 指数, B 指数均有两种选法 (所选两指数符号相反, 相当于样品绕晶轴旋转 180° , 此种标定指数的不确定性可称为“ 180° 不唯一性”), 因而标定 A 和 B 时共有 24 种标法.

⑧按矢量运算法则确定其它斑点指数. 本例 C 点: 按 $R_C = R_A + R_B$, 有 $H_C = H_A + H_B = 1 + 0 = 1$ 、 $K_C = K_A + K_B = -1 + 0 = -1$ 、 $L_C = L_A + L_B = 0 + 2 = 2$, 故 C 点指数为 $1\bar{1}2$. 同理, 按 $R_D = R_B + R_C$ 可得 D 点指数为 $1\bar{1}4$.

⑨求晶带轴. 本例是由底片正面描述下来的衍射花样, 故晶带轴方向垂直花样平面向上, 按右手定则有 $[uvw] = R_B \times R_A$. 由点 B 与点 A 指数即可按式 (1-54) 求出 $[uvw]$. 按 $[uvw] = [002] \times [1\bar{1}0]$, 亦可将 $[uvw]$ 的求解过程记为

$$\begin{array}{ccc} 0 & | & 0 \\ 1 & | & \bar{1} \end{array} \begin{array}{c} \nearrow 2 \\ \searrow 0 \end{array} \begin{array}{ccc} 0 & | & 0 \\ 1 & | & \bar{1} \end{array} \begin{array}{c} \nearrow 2 \\ \searrow 0 \end{array}$$

$$\begin{array}{ccc} \downarrow & & \downarrow \\ u & & v \end{array}$$

即竖线内指数交互相乘后再相减得出 $[uvw]$ [如 $u = 0 \times 0 - (\bar{1} \times 2) = 2$ 等], 故 $[uvw] = [002] \times [1\bar{1}0] = [220]$. 将其化为互质整数比, 得 $[uvw] = [110]$.

表 8-2 图 8-7 所示电子衍射花样标定过程

衍射斑点	R/mm	d/nm	N		$\{HKL\}$	斑点指数
			计算值	规整值		
A	7.1	0.199	2.080	2	$\{110\}$	$1\bar{1}0$
B	10.0	0.141	4.143	4	$\{200\}$	002
C	12.3	0.115	6.228	6	$\{211\}$	$1\bar{1}2$
D	21.5	0.065 6	18.220	18	$\{411\}$	$1\bar{1}4$

(2) 立方晶系样品 (未知点阵类型及点阵常数) 电子衍射花样标定 仍结合图 8-6 所示花样说明标定过程 (设点阵类型及 a 均未知).

①选取衍射斑点, 测量各斑点 R 及各 R 之夹角大小. 同 (1) 中之①与②.

②求 R^2 值顺序比 (整数化) 并由此确定各斑点相应晶面族指数. 本例 $R_A^2 : R_B^2 : R_C^2 : R_D^2 = 2 : 4 : 6 : 18$, 符合体心立方 N 顺序比特征, 故可按体心立方结构尝试标定: A 、 B 、 C 、 D 相应晶面 N 值为 2、4、6、18, 故晶面指数为 $\{110\}$ 、 $\{200\}$ 、 $\{211\}$ 和 $\{411\}$.

③重复 (1) 中之步骤⑥-⑧.

④以 N 和 ϕ 校核按矢量运算求出的各斑点指数. 本例计算之 C 点指数为 $1\bar{1}2$, 其 $N = 6$; D 点为 $1\bar{1}4$, 其 $N = 18$; 计算 $\phi_{AC} = 54.74^\circ$, $\phi_{AD} = 70.52^\circ$, 均与实测值相符 (一般允许 ϕ 角有 $\pm 2^\circ$ 以内误差).

⑤求晶带轴指数. 同 (1) 之⑨.

需要注意的是: 本例 R^2 值顺序比亦可写为 $R_A^2 : R_B^2 : R_C^2 : R_D^2 = 1 : 2 : 3 : 9$, 据此, 本例亦

可按简单立方结构尝试标定斑点指数,并用 N 与 ϕ 校核,其结果被否定(称为斑点指数不能自洽)。一般,若仅知样品为立方晶系,一幅衍射花样也可能出现同时可被标定为两种不同点阵结构类型指数或被标定为同一结构类型中属于不同晶带的指数而且不被否定的情况,这种情况称为衍射花样的“偶合不唯一性”。

(3) 立方晶系样品电子衍射花样标定的 \sqrt{N} 比值法 编制任意两晶面干涉指数平方和的平方根比值表,即 $\sqrt{N_2}/\sqrt{N_1}$ 比值表。由于立方系衍射花样任意两斑点之 $R_2/R_1 = \sqrt{N_2}/\sqrt{N_1}$,故可据实测之 R_2/R_1 值与 $\sqrt{N_2}/\sqrt{N_1}$ 比值表对照查到斑点相应的晶面族指数 $\{H_1K_1L_1\}$ 和 $\{H_2K_2L_2\}$,然后用选定的 $(H_1K_1L_1)$ 和 $(H_2K_2L_2)$ 计算其夹角 ϕ ,并用实测 ϕ 校核。显然 \sqrt{N} 比值法其实质仍为尝试-核算法。表 8-3 为 \sqrt{N} 比值表(部分数据)示例。

表 8-3 立方系 $\sqrt{N_2}/\sqrt{N_1}$ 表示例(部分数据)

$$(\sqrt{N_1} = \sqrt{H_1^2 + K_1^2 + L_1^2}, \sqrt{N_2} = \sqrt{H_2^2 + K_2^2 + L_2^2})$$

N	$H_1K_1L_1$	$\sqrt{N_2}/\sqrt{N_1}$	$H_2K_2L_2$	100	110	111	200	210	211	220	300 221	310
1	100	1.000 0		1	1.414 2	1.732 1	2.000 0	2.236 1	2.449 5	2.828 4	3.000 0	3.162 3
2	110	1.414 2		0.707 1	1	1.224 7	1.414 2	1.581 1	1.732 0	2.000 0	2.121 3	2.236 1
3	111	1.732 1		0.577 3	0.816 4	1	1.154 6	1.343 9	1.414 2	1.632 9	1.732 0	1.825 7
4	200	2.000 0		0.500 0	0.707 1	0.866 1	1	1.118 1	1.224 8	1.414 2	1.500 0	1.581 2
5	210	2.236 1		0.447 2	0.632 4	0.774 6	0.894 4	1	1.095 4	1.264 8	1.341 6	1.414 2
6	211	2.449 5		0.408 2	0.577 3	0.707 2	0.816 4	0.912 8	1	1.154 6	1.224 7	1.290 9
8	220	2.828 4		0.353 5	0.500 0	0.612 3	0.707 1	0.790 5	0.866 0	1	1.060 6	1.118 0
9	300 221	3.000 0		0.333 3	0.471 4	0.577 3	0.666 6	0.745 3	0.816 5	0.942 8	1	1.054 1
10	310	3.162 3		0.316 2	0.447 2	0.547 7	0.632 4	0.707 1	0.774 5	0.894 4	0.948 6	1

(4) 非立方晶系样品电子衍射花样标定 非立方晶系电子衍射花样仍可采用尝试-核算法标定,但由于其衍射斑点之 R 与晶面指数间关系远不如立方系来得简单,因而标定工作烦琐、计算量大。计算机的应用为解决这一困难提供了便利。

以正方晶系为例。设任意两衍射斑点矢量为 R_1 与 R_2 、相应衍射晶面 $(H_1K_1L_1)$ 与 $(H_2K_2L_2)$ 之面间距为 d_1 与 d_2 。由电子衍射基本公式可知 $R_1/R_2 = d_2/d_1$,而正方晶系晶面间距公式为 $1/d^2 = [(H^2 + K^2)/a^2] + (L^2/c^2)$,故可得

$$\frac{R_1}{R_2} = \frac{d_2}{d_1} = \left[\frac{c^2(H_1^2 + K_1^2) + a^2L_1^2}{c^2(H_2^2 + K_2^2) + a^2L_2^2} \right]^{\frac{1}{2}}$$

上式可写为

$$\frac{R_1}{R_2} = \frac{d_2}{d_1} = \left[\frac{(c/a)^2 (H_1^2 + K_1^2) + L_1^2}{(c/a)^2 (H_2^2 + K_2^2) + L_2^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (8-9)$$

又,设正方晶系任意两晶面 $(H_1K_1L_1)$ 与 $(H_2K_2L_2)$ 之夹角为 ϕ ,有

$$\cos\phi = \frac{H_1H_2 + K_1K_2 + L_1L_2}{\{[H_1^2 + K_1^2 + (a/c)^2L_1^2][H_2^2 + K_2^2 + (a/c)^2L_2^2]\}^{\frac{1}{2}}} \quad (8-10)$$

按式(8-9)与式(8-10),应用计算机计算并存储不同 c/a 值时任意两晶面 $(H_1K_1L_1)$ 与 $(H_2K_2L_2)$ 的 d_2/d_1 (即 R_1/R_2) 值及 ϕ 值;衍射花样标定时,按实测 R_1/R_2 值及 ϕ 值与之对照,即可获得衍射斑点指数并得到样品结构的 c/a 值。

六方晶系衍射花样标定与正方晶系类似。其任意两晶面 $(H_1K_1L_1)$ 与 $(H_2K_2L_2)$ 相应 R_2/R_1 及夹角 ϕ 计算公式分别用以下两式表达,即

$$\frac{R_1}{R_2} = \frac{d_2}{d_1} = \left[\frac{4(c/a)^2(H_1^2 + H_1K_1 + K_1^2) + 3L_1^2}{4(c/a)^2(H_2^2 + H_2K_2 + K_2^2) + 3L_2^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (8-11)$$

$$\cos\phi = \frac{H_1H_2 + K_1K_2 + 1/2(H_1K_1 + H_2K_2) + 3/4(a/c)^2L_1L_2}{\{[H_1^2 + K_1^2 + H_1K_1 + (4/3)(a/c)^2L_1^2][H_2^2 + K_2^2 + H_2K_2 + (4/3)(a/c)^2L_2^2]\}^{\frac{1}{2}}} \quad (8-12)$$

2. 标准花样对照法

预先制作各种晶体点阵主要晶带的倒易平面(图),称为标准花样。通过与标准花样对照,实现电子衍射花样斑点指数及晶带轴标定的方法即为标准花样对照法。标准花样对照法标定过程简单,不需烦琐计算,但一般文献资料中给出的标准花样(见本书附录)数量有限,往往不能满足标定工作的需要。而根据实际需要,利用计算机自行制作标准花样,可以解决这一问题[有兴趣的读者可依据晶带定理、系统消光条件及二维点阵(平面)的周期性等考虑制作标准花样的方法与步骤,也可见本章参考文献2等]。

由上述内容可知,无论是对于尝试-核算法还是标准花样对照法,关于样品结构的已知条件越少,则标定工作越复杂,且花样标定的“不唯一性”现象越严重。因而在标定单晶电子衍射花样时,应依据样品的“背景”情况(如样品的化学成分、热处理工艺条件等),并依据衍射花样的对称性特征等尽可能获得关于样品所属晶系、点阵类型以至可能是哪种或哪几种物相等信息,以减少标定过程的复杂性与“不唯一性”现象。

“180°不唯一性”或“偶合不唯一性”现象的产生,根源在于一幅衍射花样仅仅提供了样品的“二维信息”。通过样品倾斜(绕衍射斑点某点列转动),可获得另一晶带电子衍射花样,而两个衍射花样组合可提供样品三维信息。通过对两个花样的指数标定及两晶带夹角计算值与实测(倾斜角)值的比较,即可有效消除上述之“不唯一性”。

最后指出,本节讨论内容只涉及简单单晶电子衍射花样的标定,即单质、化合物或(均匀)固溶体相某一晶带各晶面的电子衍射花样[即 $(uvw)_0^*$ 零层倒易平面的放大像]的标定(有关复杂单晶电子衍射花样及其标定内容见第九章)。

第二节 低能电子衍射

低能电子衍射指以能量为 10~500 eV 的电子束照射晶体样品表面产生的衍射现象。低能电子衍射给出样品表面 1~5 个原子层的结构信息,是研究晶体表面结构的重要方法。

一、单晶表面原子排列与二维点阵

由于晶体结构的周期性在表面中断,单晶表面的原子排列有 3 种可能的状态,如图 8-7

所示。

①表面原子排列仍维持体内原子周期性的对应位置，相当于晶体原子的暴露面。

②表面原子排列仍保持体内的周期性，但层间距离改变，有所伸长或压缩，称为表面弛豫。

③表面原子排列在水平方向的周期性不同于体内，但层间距离相同，称为表面重构。

单晶表面原子排列规则可用二维点阵描述。表达其周期性的点阵基本单元称为（单元）网格。网格由表示其形状及大小的两个矢量 a 与 b 描述，称为（二维）点阵基矢或单元网格矢量。与三维点阵的排列规则可用 14 种布拉菲点阵表达相似，二维点阵的排列可用 5 种二维布拉菲点阵表达，如图 8-8 所示。

二、二维点阵的倒易点阵

对于由点阵基矢 a 与 b 定义的二维点阵，若由点阵基矢 a^* 与 b^* 定义的二维点阵满足

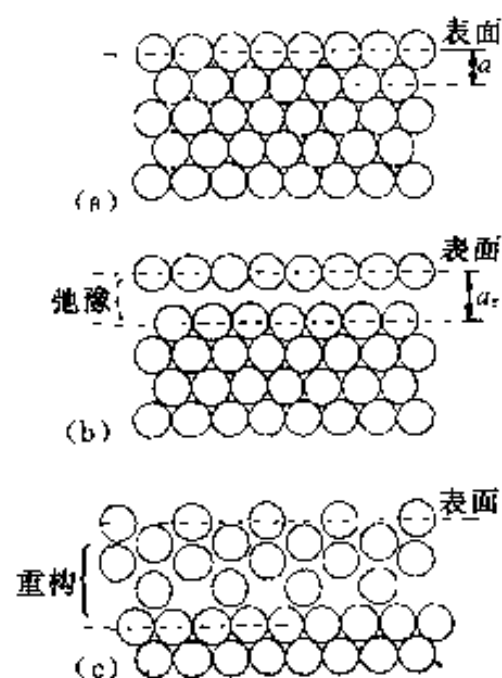


图 8-7 单晶表面原子排列的可能状态

(a) 体原子的暴露面 (b) 表面弛豫 (c) 表面重构

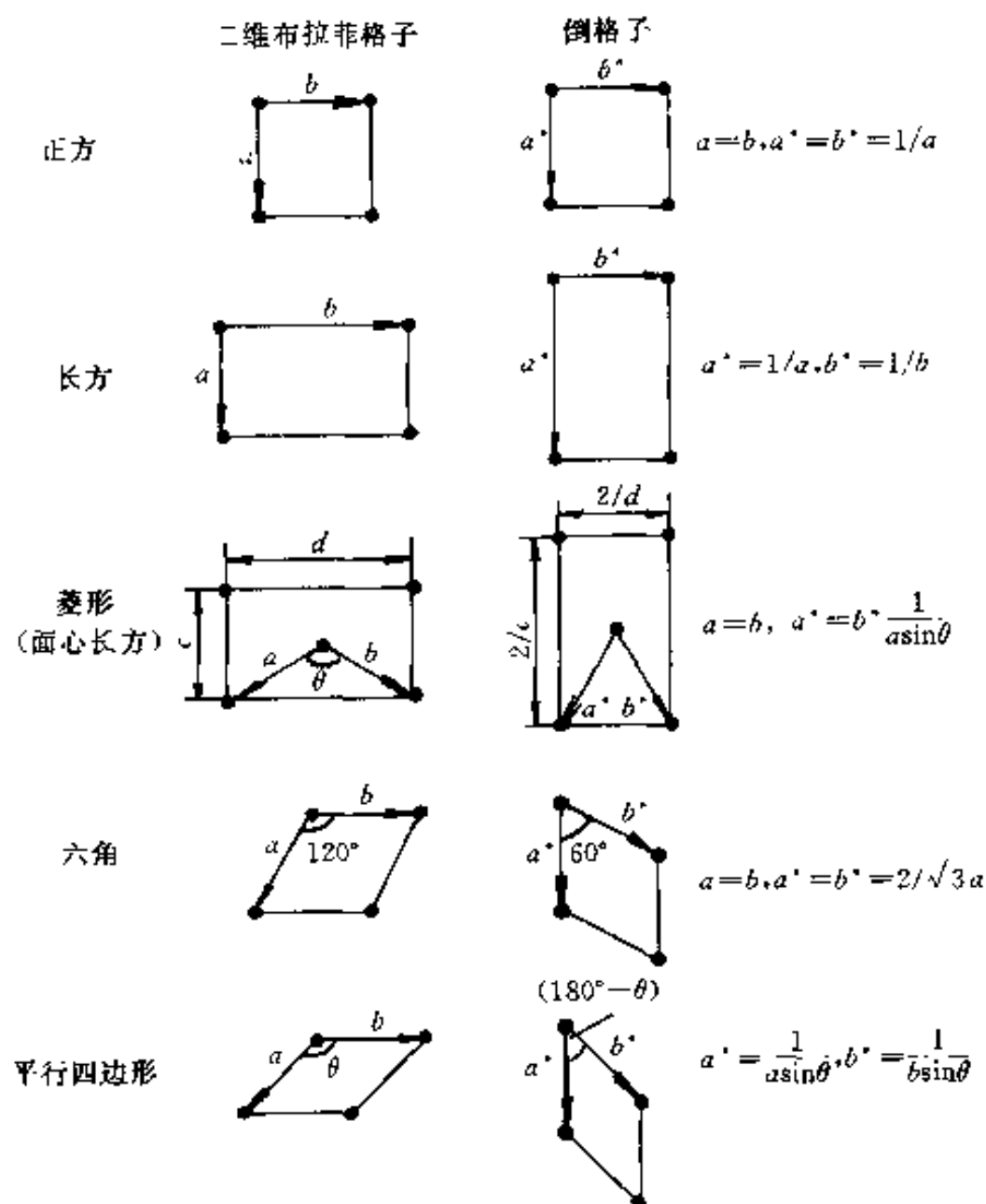


图 8-8 二维布拉菲点阵与其倒易点阵

$$\begin{cases} \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{a} = \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{b} = 1 \\ \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{b} = \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{a} = 0 \end{cases} \quad (8-13)$$

则称 \mathbf{a}^* 与 \mathbf{b}^* 定义的点阵是 \mathbf{a} 与 \mathbf{b} 定义的点阵的倒易点阵。

可以证明 (证明从略), 二维倒易点阵平面与二维正点阵平面平行。

1. 二维点阵基矢与其倒易点阵基矢的关系

若以二维点阵中任意阵点为坐标原点, 建立二维正交坐标系, 则二维基矢 \mathbf{a} 与 \mathbf{b} 可表达为

$$\begin{cases} \mathbf{a} = a_x \mathbf{i} + a_y \mathbf{j} \\ \mathbf{b} = b_x \mathbf{i} + b_y \mathbf{j} \end{cases} \quad (8-14)$$

式中: \mathbf{i} 与 \mathbf{j} ——两坐标轴的单位矢量;

a_x 与 a_y —— \mathbf{a} 在两坐标轴上的投影;

b_x 与 b_y —— \mathbf{b} 在两坐标轴上的投影。

二维倒易基矢亦可表达为

$$\begin{cases} \mathbf{a}^* = a_x^* \mathbf{i} + a_y^* \mathbf{j} \\ \mathbf{b}^* = b_x^* \mathbf{i} + b_y^* \mathbf{j} \end{cases} \quad (8-15)$$

式中: a_x^* 与 a_y^* —— \mathbf{a}^* 在两坐标轴上的投影;

b_x^* 与 b_y^* —— \mathbf{b}^* 在两坐标轴上的投影。

由式 (8-14) 与式 (8-15), 按矢量点积坐标表达式, 可将式 (8-13) 改写为

$$\begin{cases} a_x^* a_x + a_y^* a_y = 1 \\ b_x^* b_x + b_y^* b_y = 1 \\ a_x^* b_x + a_y^* b_y = 0 \\ b_x^* a_x + b_y^* a_y = 0 \end{cases} \quad (8-16)$$

由式 (8-16) 可解得

$$\begin{cases} a_x^* = \frac{b_y}{A}; \quad a_y^* = \frac{-b_x}{A} \\ b_x^* = \frac{-a_y}{A}; \quad b_y^* = \frac{a_x}{A} \end{cases} \quad (8-17)$$

或

$$\begin{cases} a_x = \frac{b_y^*}{A^*}; \quad a_y = \frac{-b_x^*}{A^*} \\ b_x = \frac{-a_y^*}{A^*}; \quad b_y = \frac{a_x^*}{A^*} \end{cases} \quad (8-18)$$

两式中: $A = a_x b_y - a_y b_x$, $A^* = a_x^* b_y^* - a_y^* b_x^*$ 。

式 (8-17) 与式 (8-18) 均为二维基矢与其倒易基矢的正交坐标关系式。按式 (8-17) 可由二维基矢坐标求其倒易基矢坐标, 按式 (8-18) 则可由倒易基矢坐标求其相应的二维正点阵基矢坐标。

由式 (8-17) 可得

$$|\mathbf{a}^*| = \frac{|\mathbf{b}|}{|A|}; \quad |\mathbf{b}^*| = \frac{|\mathbf{a}|}{|A|} \quad (8-19)$$

按矢量叉积的行列式计算可得 $|\mathbf{a} \times \mathbf{b}| = |a_x b_y - a_y b_x|$; 又, $|\mathbf{a} \times \mathbf{b}| = |\mathbf{a}| |\mathbf{b}| \sin\theta$ (θ 为 \mathbf{a} 与 \mathbf{b} 之夹角), 故式 (8-19) 中 $|A| = |\mathbf{a}| |\mathbf{b}| \sin\theta$, 即 $|A|$ 为二维点阵单元网格面积, 式 (8-19) 可写为

$$\begin{cases} |\mathbf{a}^*| = |\mathbf{b}| / (|\mathbf{a}| |\mathbf{b}| \sin\theta) = 1 / (|\mathbf{a}| \sin\theta) \\ |\mathbf{b}^*| = |\mathbf{a}| / (|\mathbf{a}| |\mathbf{b}| \sin\theta) = 1 / (|\mathbf{b}| \sin\theta) \end{cases} \quad (8-20)$$

同理, 由式 (8-18) 可得

$$\begin{cases} |\mathbf{a}| = |\mathbf{b}^*| / |A^*| = 1 / (|\mathbf{a}^*| \sin\theta^*) \\ |\mathbf{b}| = |\mathbf{a}^*| / |A^*| = 1 / (|\mathbf{b}^*| \sin\theta^*) \end{cases} \quad (8-21)$$

式中: $|A^*|$ ——二维倒易点阵的网格面积, 即 $|A^*| = |\mathbf{a}^* \times \mathbf{b}^*|$.

式 (8-20) 与式 (8-21) 为二维基矢与其倒易基矢的绝对值关系式.

按二维基矢与其倒易基矢的关系, 可由 5 种二维布拉菲点阵单元网格获得其相应的二维倒易点阵单元网格, 如图 8-8 所示.

2. 二维倒易点阵阵点延伸为倒易杆

将二维点阵视为三维点阵的特例, 即将由 \mathbf{a} 与 \mathbf{b} 定义的二维点阵视为垂直于其平面方向、长度 $\rightarrow 0$ 的三维点阵, 则在三维正交坐标系中, 点阵基矢 \mathbf{a} 、 \mathbf{b} 、 \mathbf{c} 的坐标表达式为

$$\begin{cases} \mathbf{a} = a_x \mathbf{i} + a_y \mathbf{j} + 0\mathbf{k} \\ \mathbf{b} = b_x \mathbf{i} + b_y \mathbf{j} + 0\mathbf{k} \\ \mathbf{c} = 0\mathbf{i} + 0\mathbf{j} + c_z \mathbf{k} \end{cases} \quad (8-22)$$

由倒易点阵基矢表达式 [式 (1-43)], 并按行列式计算, 有

$$\mathbf{c}^* = \frac{\mathbf{a} \times \mathbf{b}}{\mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c})} = \frac{\begin{vmatrix} \mathbf{i} & \mathbf{j} & \mathbf{k} \\ a_x & a_y & 0 \\ b_x & b_y & 0 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} a_x & a_y & 0 \\ b_x & b_y & 0 \\ 0 & 0 & c_z \end{vmatrix}} = \frac{1}{c_z} \mathbf{k} \quad (8-23)$$

按式 (8-23), $c_z \rightarrow 0$, 则 $|\mathbf{c}^*| \rightarrow \infty$. 由此可知, 二维倒易点阵阵点在垂直于点阵平面方向上延伸为连续直线, 称之为倒易杆 (棒).

3. 二维倒易矢量及其性质

仍将由 \mathbf{a} 与 \mathbf{b} 定义的二维点阵视为垂直于其平面方向 (\mathbf{c} 方向)、长度 $\rightarrow 0$ 的三维点阵. 三维点阵中平行于 \mathbf{c} 的晶面 ($HK0$) 当 \mathbf{c} 方向长度 $\rightarrow 0$ 时, 即为二维点阵的晶列 (阵点列), 其指数可记为 (HK), 晶列间距记为 d_{HK} .

二维倒易矢量即二维倒易点阵中倒易原点与任意阵点的连接矢量, 记为 \mathbf{r}_{HK}^* (或 \mathbf{r}^*). 由三维倒易矢量 \mathbf{r}_{HKL}^* 与 (HKL) 晶面的关系, 不难理解二维倒易矢量的性质: \mathbf{r}_{HK}^* 与正点阵中晶列 (HK) 一一对应, $\mathbf{r}_{HK}^* \perp (HK)$, 且 $|\mathbf{r}_{HK}^*| = 1/d_{HK}$; 而倒易点 (\mathbf{r}_{HK}^* 终点) 在倒易点阵中的坐标即阵点指数为 HK , \mathbf{r}_{HK}^* 在倒易点阵中的坐标表达式为

$$\mathbf{r}_{HK}^* = H\mathbf{a}^* + K\mathbf{b}^* \quad (8-24)$$

三、低能电子衍射原理

1. 二维电子衍射方向

低能电子衍射线来自于样品表面（几个原子层）的相干散射。衍射方向（衍射必要条件）可近似由二维劳埃方程描述[见式(5-9)与式(5-10)]。

将二维点阵视为三维点阵特例，二维点阵衍射方向亦可由衍射矢量方程描述，按式(5-5)，二维点阵衍射矢量方程可写为

$$(\mathbf{S} - \mathbf{S}_0)/\lambda = \mathbf{r}_{HK}^* = H\mathbf{a}^* + K\mathbf{b}^* (+0\mathbf{c}^*) \quad (8-25)$$

2. 成像原理与衍射花样特征

低能电子衍射厄瓦尔德图解如图8-9所示。图8-9中O点为反射球中心（可认为样品位于O点），反射球半径 $r = OO^* = |\mathbf{S}_0/\lambda| = 1/\lambda$ ；O*为二维倒易点阵原点，倒易点阵平面与其相应正点阵平面（样品表面）平行，各倒易阵点向倒易点阵平面法线方向延伸为倒易杆。若倒易杆与反射球相交，则该倒易杆（点）相应之(HK)晶列满足矢量衍射方程，O点与交点之连接矢量即为该晶列之衍射线波数矢量 \mathbf{S}/λ （如图8-9中之OP）。

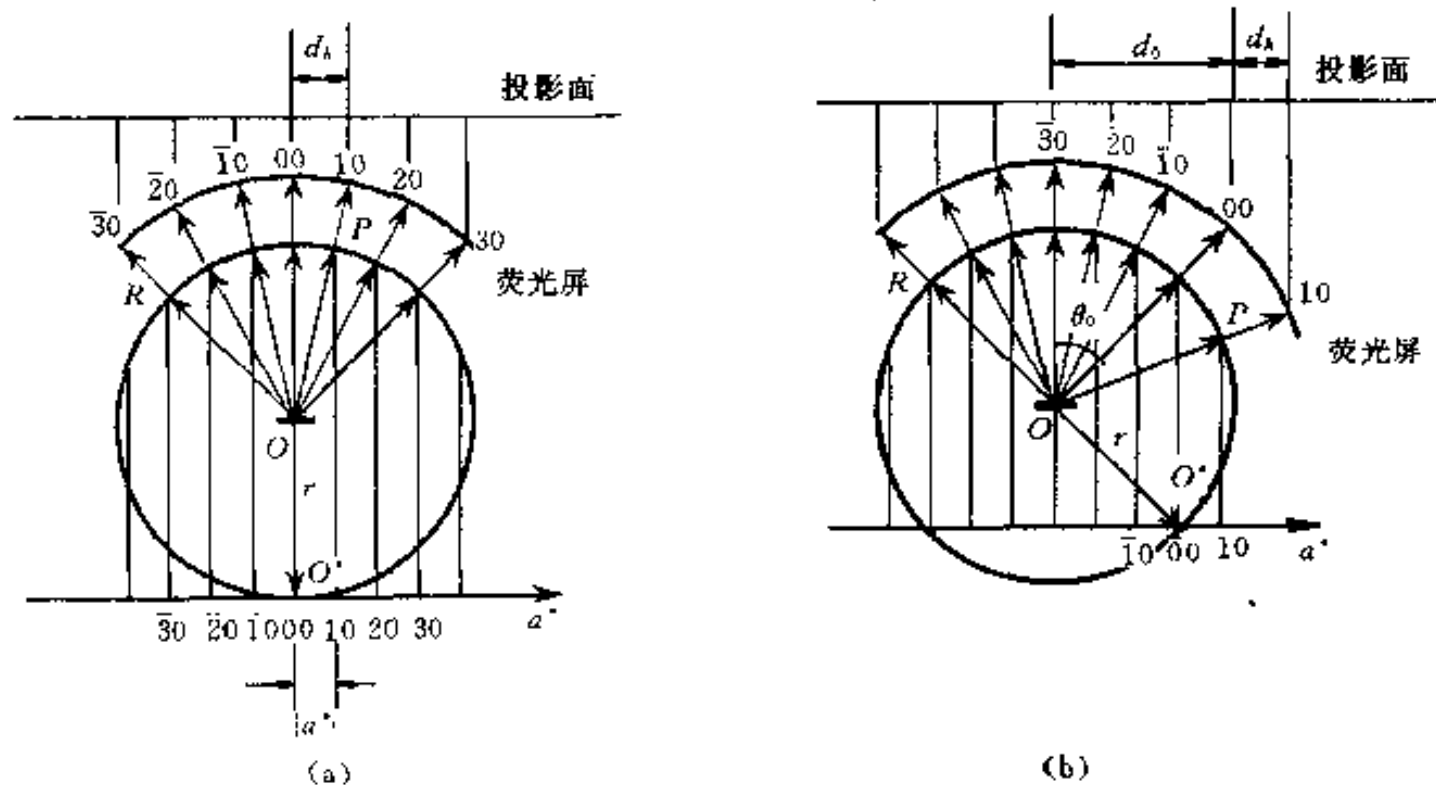


图8-9 低能电子衍射的厄瓦尔德图解

(a) 电子束正入射 (b) 电子束斜入射

低能电子衍射以半球形荧光屏（接收极）接收信息。由图8-9可知，荧光屏上显示的衍射花样由若干衍射斑点（衍射线与荧光屏的交点）组成；每一个斑点对应于样品表面一个晶列的衍射，亦即相应于一个倒易点，因而低能电子衍射花样是样品表面二维倒易点阵的投影像。荧光屏上与倒易原点对应的衍射斑点(00)处于入射线的镜面反射方向上。

当电子束正入射时，如图8-9(a)所示，(00)点位于荧光屏中心；又， $|\mathbf{a}^*|/r = d_h/R$ [d_h 为衍射斑点沿 \mathbf{a}^* 方向的单元距离（任意两相邻斑点的距离），如图中之(00)点与(10)点间的距离； R 为荧光屏半径]，故有

$$|\mathbf{a}^*| = d_h/(\lambda R) \quad (8-26)$$

同理，有

$$|\mathbf{b}^*| = d_k/(\lambda R) \quad (8-27)$$

式中: d_k ——沿 b^* 方向衍射斑点单元距离.

当电子束斜入射时, 如图 8-9 (b) 所示, (00) 点及整个衍射花样平移. 设 θ_0 为入射线与样品表面法线夹角, 则 (00) 点平移距离 d_0 [(00) 点与荧光屏中心距离] 为

$$d_0 = R \sin \theta_0 \quad (8-28)$$

由图 8-9 (b) 也可证明, 电子束斜入射时, 式 (8-26) 与式 (8-27) 仍成立.

四、低能电子衍射仪

低能电子衍射仪如图 8-10 所示, 主要由电子光学系统、记录系统、超高真空系统和控制电源组成.

从电子枪阴极发出的电子束, 经过 3 级聚焦杯的聚焦和准直作用, 入射到样品表面. 入射电子束的束斑直径约 0.4~1 mm, 发散度约 1° . 样品处于半球形接收极 (荧光屏) 的中心. 在样品与接收极之间有 4 个半球形栅极. 栅极 G_1 和样品均接地, 以保证从样品表面发出的衍射电子在无场空间沿着其原有的方向运动. 栅极 G_2 与 G_3 相联并施加略高于阴极的负电位, 排斥来自样品的非弹性散射电子, 只允许弹性散射电子穿过 G_2 , 打到加正高压的荧光屏上, 从而在荧光屏上产生肉眼可见的低能电子衍射图. 栅极 G_4 接地, 它对接收极起屏蔽作用, 减少 G_3 与接收极间的电容. 半球形接收极上涂有荧光粉, 并加有 5~7 kV 的正电位, 对穿过栅极的衍射电子起加速作用.

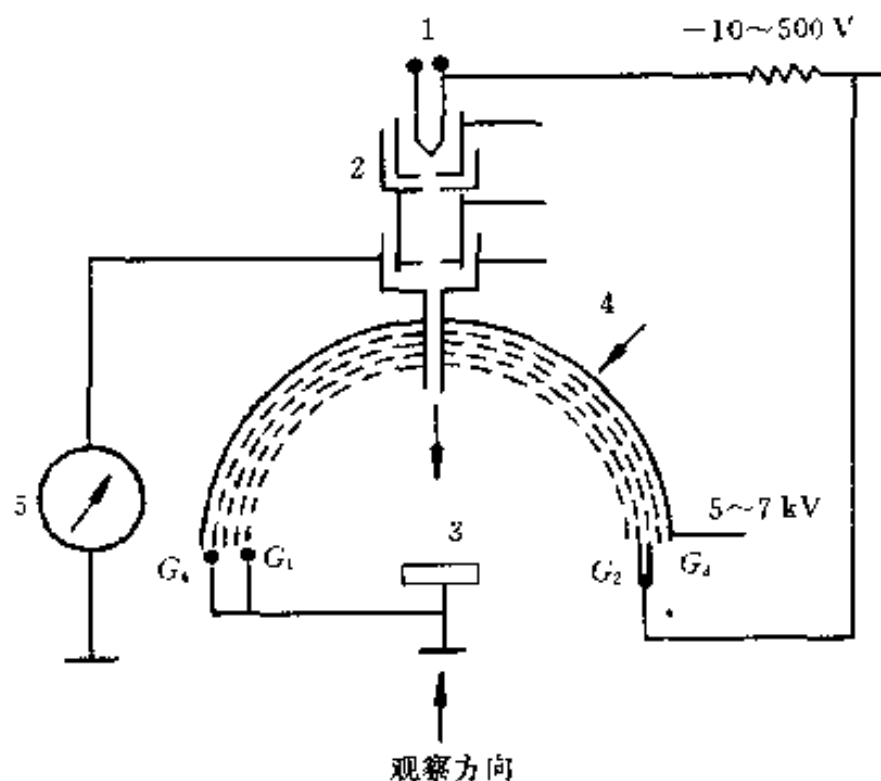


图 8-10 低能电子衍射仪示意图

1—电子枪阴极 2—聚焦杯 3—样品 4—接收极

半球形接收极上涂有荧光粉, 并加有 5~7 kV 的正电位, 对穿过栅极的衍射电子起加速作用.

低能电子衍射装置必须采用无油的超高真空系统, 真空度要优于 1.33×10^{-7} Pa, 以避免晶体表面吸收残余气体分子造成表面污染, 使固有表面衍射图发生变化. 此外在低能电子衍射装置中都装备有原位清洗表面或制备清洁表面的辅助装置, 可实现原位的溅射剥蚀、在超高真空中沉积新鲜表面等.

上述球栅拒斥场分析器也可作为俄歇电子谱仪 (AES) 的能量分析装置, 因此可以方便地组成 AES-LEED 联合分析仪, 实现对样品表面结构和成分的综合分析.

五、低能电子衍射分析与应用

依据低能电子衍射方法提供的多种信息, 分析与研究晶体表面结构. 包括: 利用低能电子衍射花样分析确定晶体表面及吸附层二维点阵单元网格的形状与大小; 利用低能电子衍射谱及有关衍射强度理论分析确定表面原子位置 (单元网格内原子位置、吸附原子相对于基底原子位置等) 及沿表面深度方向 (两三个原子层) 原子三维排列情况 (层间距、层间原子相对位置、吸附是否导致表面重构等); 利用衍射斑点的形状特征及相关的运动学理论等分析表面结构缺陷 (点缺陷、台阶表面、镶嵌结构、应变结构、规则和不规则的畴界和反畴界) 等. 低能电子衍射不仅应用于半导体、金属及合金等材料表面结构与缺陷的分析及吸附、偏

析和重构相的分析,也应用于气体吸附、脱附及化学反应、外延生长、沉积、催化等过程的研究;低能电子衍射也可应用于表面动力学过程,如生长动力学和热振动的研究等。

低能电子衍射图样的基本分析过程:由样品衍射花样确定 a^* 与 b^* 的方向,并按式 (8-26) 和式 (8-27) 求得 $|a^*|$ 与 $|b^*|$,从而确定样品表面二维倒易点阵单元网格,进而按倒易基矢与正点阵基矢的对应关系 [如图 8-9 及式 (8-21)] 确定样品表面点阵单元网格的形状与大小。

按低能电子衍射图样分析样品表面吸附层示例如图 8-11。图 8-11 (a) 及 (b) 分别为干净 W 表面 [(100) 面] 及吸附 O 原子后 W 表面的衍射花样。由图 8-11 (b) 与图 8-11 (a) 比较可知,除原有衍射斑点 (图中以 “•” 表示) 外,增加了许多衍射斑点 (图中以 “○” 表示)。此时倒易点阵单元网格仍为正方形,倒易基矢 $a_s^* = a^*/2$, $b_s^* = b^*/2$ 。据式 (8-20) 可知,正方点阵基矢长度是其倒易基矢长度之倒数,故可得 $|a_s| = 2|a|$, $|b_s| = 2|b|$ 。由此可知, W (100) 面吸附原子后仍为正方排列,吸附原子间距为基底原子间距的两倍。图 8-12 (c) 所示为吸附的 O 原子在 W 表面的可能排列。

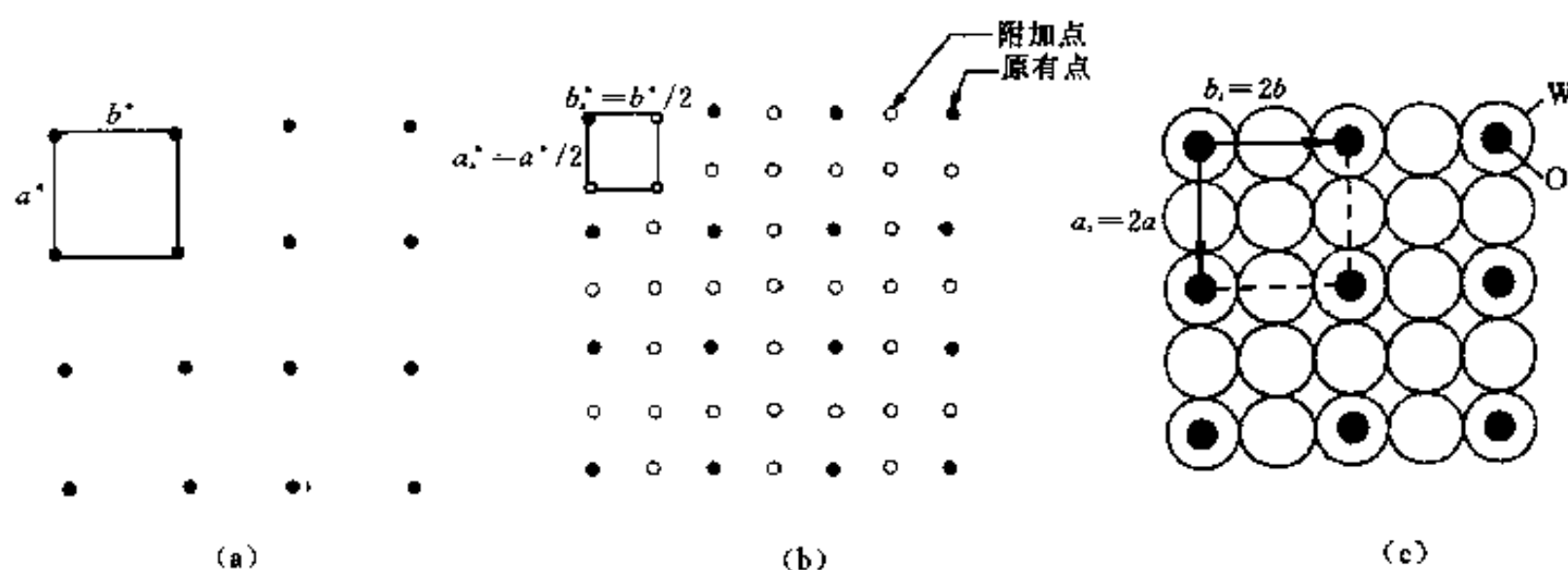


图 8-11 W(100)面吸附 O 原子层衍射分析

(a) 干净 W(100) 面衍射花样 (b) W(100) 面吸附 O 原子后的衍射花样

(c) 吸附的 O 原子在表面的可能排列

表面吸附原子的排列可用符号式表示。W 表面吸附氧原子的排列符号式为: W(100) — (2×2) — O。此式第一项表示基底材料及晶面,第二项表示吸附原子排列方式及间距 (吸附原子排列网格为正方形、边长为 $2a$, a 为基底点阵常数),第三项表示吸附原子化学成分。此外,若按低能电子衍射谱分析进一步确定吸附原子排列方式无心点阵或有心点阵,则分别在第二项前标注字母 P [即 P(2×2)] 或字母 C。又如,符号式 f.c.c (111) — ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) R-30°, 第一项表示面心立方基材 (111) 面,第二项表示吸附原子排列网格为正方形,边长为 $\sqrt{3}a$,第二项中之 R-30° 表示吸附原子网格相对于基底原子网格转动 30°; 此例未列第三项,即未注明吸附原子成分。

(HK) 衍射束强度或衍射斑点强度 (I) 对入射电子能量 (E) 的分布 ($I-E$ 曲线) 称为低能电子衍射谱或衍射斑点的强度特性。

低能电子衍射强度理论包括运动学理论 (只考虑一次散射) 和动力学理论 (考虑多次散射)。低能电子衍射运动学理论关于二维点阵衍射强度公式的建立过程及相关概念 (如结构因子、干涉函数等) 等内容均与 X 射线衍射强度运动学理论 (见第五章) 相似,事实上若将二维点阵视为三维点阵的特例,由 X 射线衍射强度运动学理论可导出低能电子衍射运动

学理论的基本公式与相关概念。

有关低能电子衍射的强度理论、低能电子衍射谱及分析应用,以及表面结构缺陷的类型、衍射特征与分析等内容,可见本章参考文献 4、5、7。

参 考 文 献

- 1 黄孝英. 电子衍射分析方法. 北京: 金属材料研究编辑部, 1976
- 2 漆璿, 戎咏华. X 射线衍射与电子显微分析. 上海: 上海交通大学出版社, 1992
- 3 王世中, 臧鑫士. 现代材料研究方法. 北京: 北京航空航天大学出版社, 1991
- 4 陆家 and 陈长彦. 现代分析技术. 北京: 清华大学出版社, 1995
- 5 薛增泉. 电子发射与电子能谱. 北京: 北京大学出版社, 1993
- 6 陈世朴, 王永瑞. 金属电子显微分析. 北京: 机械工业出版社, 1982
- 7 胡汉泉, 王迁. 真空物理与技术. 北京: 国防工业出版社, 1985
- 8 Eberhart J P. Structural and chemical analysis of materials. John Wiley & Sons, 1991
- 9 材料科学技术百科全书. 北京: 中国大百科全书出版社, 1995

习 题

- 8-1 电子衍射分析的基本公式是在什么条件下导出的? 公式中各项的含义是什么?
- 8-2 多晶电子衍射花样是如何形成的? 花样有何特征? 有何应用?
- 8-3 为什么说简单单晶电子衍射花样是 $(uvw)_0^*$ 零层倒易面的放大像?
- 8-4 单晶电子衍射花样的标定有哪几种方法?
- 8-5 二维倒易点阵与正点阵之间的关系如何? 二维倒易点阵阵点有何几何特征?
- 8-6 说明低能电子衍射花样的形成、特征及基本分析方法.
- 8-7 试证明: 当低能电子束斜入射样品时 (如图 8-9 所示), 式 (8-26) 与式 (8-27) 仍成立.
- 8-8 低能电子衍射适合分析哪些样品?
- 8-9 从原理及应用方面指出 X 射线衍射、透射电镜中的电子衍射和低能电子衍射 3 种衍射方法在材料结构分析中的异、同点.

第三篇 电 子 显 微 分 析

第九章 透射电子显微分析

通常人眼能分辨的最小距离约 0.2 mm. 要观察分析更小的细节, 就必须借助于观察仪器. 显微镜的一个最基本的功能就是将细小物体放大至人眼可以分辨的程度. 尽管各类显微镜所依据的物理基础可能不同, 但其基本工作原理是类似的, 即首先采用由某种照明源产生的照明束照射被观察的样品, 再将照明束与样品的作用结果由成像放大系统处理, 构成适合人眼观察的放大像. 光学显微镜利用可见光作为照明束, 由于受可见光波长范围的限制, 能分辨的最小距离约 200 nm, 比人眼的分辨本领提高约一千倍. 为突破光学显微镜分辨本领的极限, 人们想到了以电子作照明束, 并于 20 世纪 30 年代制出了第一台透射电子显微镜. 目前, 高分辨率透射电子显微镜的分辨本领已达到原子尺度水平 (约 0.1 nm), 比光学显微镜提高近两千倍. 此外, 利用电子作照明束所带来的益处不仅仅在于像分辨率的提高, 还在于产生出与此同等重要的有关物质微观结构的其它信息, 这些信息在不同程度上均被现代透射电镜所利用, 使其成为研究物质微观结构的最强有力手段之一.

透射电子显微镜 (简称透射电镜, TEM), 可以以几种不同的形式出现, 如高分辨电镜 (HRTEM)、透射扫描电镜 (STEM)、分析型电镜 (AEM) 等等. 入射电子束 (照明束) 也有两种主要形式: 平行束和会聚束. 前者用于透射电镜成像及衍射, 后者用于扫描透射电镜成像、微分析及微衍射. 作为基础, 本章主要介绍普通透射电镜的工作原理、构造及其在平行束条件下的基本分析方法. 对其它方法仅作简要介绍.

第一节 透射电子显微镜工作原理及构造

一、工作原理

图 9-1 是 JEM-2010 型透射电镜的外形照片. 透射电子显微镜在成像原理上与光学显微镜类似. 它们的根本不同点在于光学显微镜以可见光作照明束, 透射电子显微镜则以电子为照明束. 在光学显微镜中将可见光聚焦成像的玻璃透镜, 在电子显微镜中相应的为磁透镜. 由于电子波长极短, 同时与物质作用遵从布拉格 (Bragg) 方程, 产生衍射现象, 使得透射电镜自身在具有高的像分辨本领的同时兼有结构分析的功能.

图 9-2 是透射电子显微镜的光路原理示意图. 由电子枪发射出来的电子, 在阳极加速电压 (金属、陶瓷等多采用 120、200、300 kV, 生物样品多采用 80~100 kV, 超高压电镜

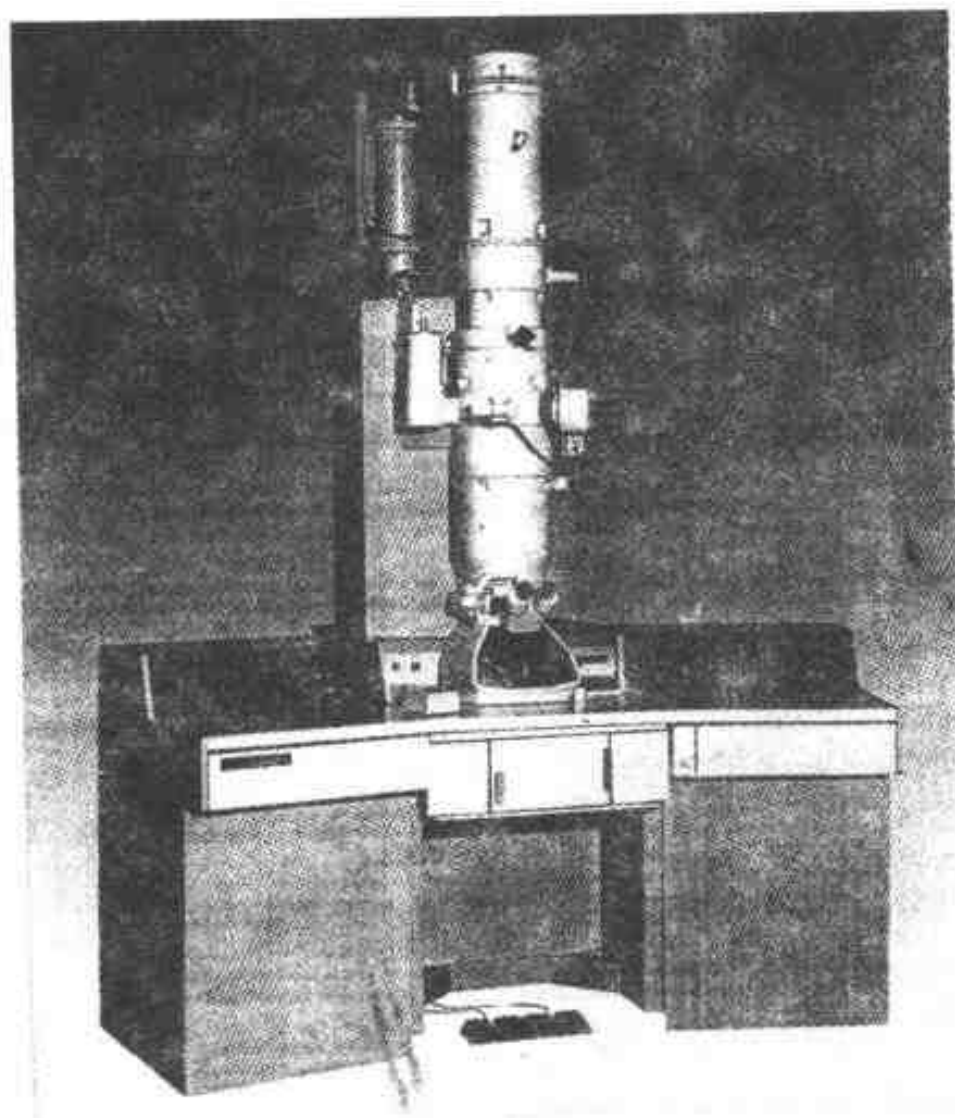


图 9-1 JEM-2010 电子显微镜

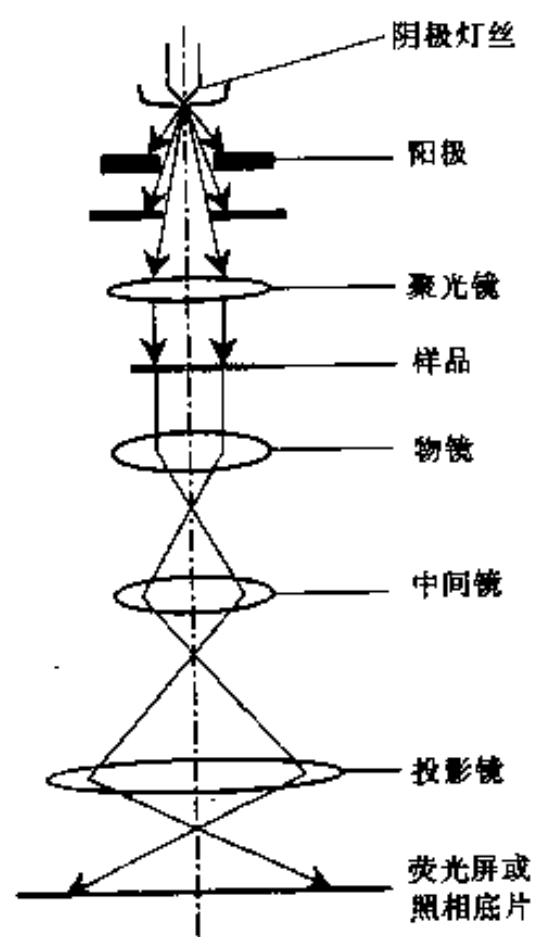


图 9-2 透射电子显微镜光路原理图

则高达 1 000~3 000 kV) 的作用下, 经过聚光镜 (2、3 个电磁透镜) 会聚为电子束照明样品。电子的穿透能力很弱 (比 X 射线弱很多), 样品必须很薄 (其厚度与样品成分、加速电压等有关, 一般约小于 200 nm)。穿过样品的电子携带了样品本身的结构信息, 经物镜、中间镜和投影镜的接力聚焦放大最终以图像或衍射谱 (衍射花样) 的形式显示于荧光屏上。

二、构造

透射电子显微镜由照明系统、成像系统、记录系统、真空系统和电器系统组成。本章主要介绍透射电子显微镜的照明系统和成像系统。为便于理解, 先对构成透射电子显微镜照明系统和成像系统的关键部件——电磁透镜作简要介绍。

1. 电磁透镜

相应于光学玻璃透镜, 我们把能使电子束聚焦的装置称为电子透镜 (electron lens)。旋转对称的静电场和磁场对电子束都可以起到聚焦的作用, 相应地有静电透镜和磁透镜。磁透镜分为恒磁透镜和电磁透镜。磁透镜在许多方面优于静电透镜, 尤其是其不易受高电压的影响。利用电磁线圈激磁的电磁透镜, 通过调节激磁电流可以很方便地调节磁场强度, 从而调节透镜焦距和放大倍数。所以在电子显微镜中广泛采用电磁透镜。

(1) 电磁透镜的结构 如图 9-3 所示, 电磁透镜主要由两部分组成。第一部分是由软磁材料 (如纯铁) 制成的中心穿孔的柱体对称芯子, 被称为极靴。大多数磁透镜有上极靴和下极靴, 两极靴之间留有一定间隙, 极靴的孔径与间隙比是电磁透镜的重要参数之一。为确保电磁透镜的分辨率, 须保证极靴有极高的加工精度。第二部分是环绕极靴的铜线圈。当电流流过线圈时, 极靴被磁化, 并在心腔内建立起磁场。该磁场沿透镜的长度方向是不均匀

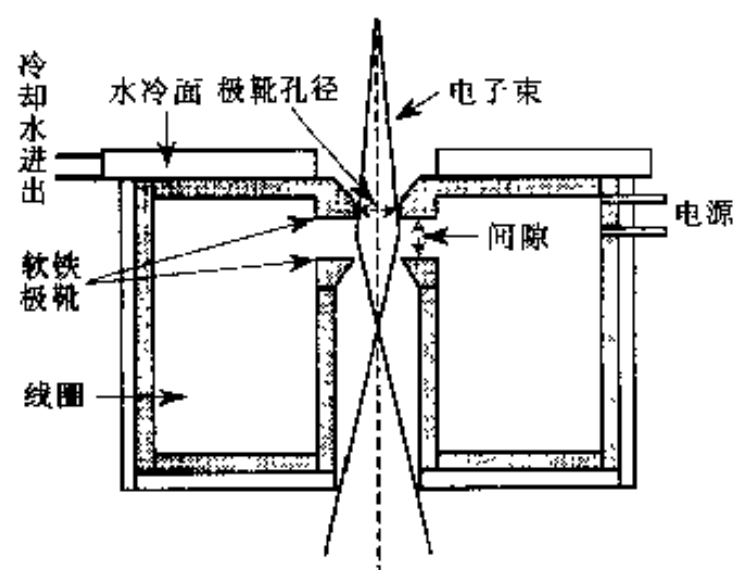


图 9-3 电磁透镜结构示意图

的，但却是轴对称的。其等磁位面的几何形状与光学玻璃透镜的界面相似，使得电磁透镜与光学玻璃凸透镜具有相似的光学性质。

(2) 电磁透镜的光学性质 与光学玻璃透镜相似，电磁透镜物距 u 、像距 v 和焦距 f 三者之间的关系也可用薄透镜公式表示，即

$$\frac{1}{u} + \frac{1}{v} = \frac{1}{f} \quad (9-1)$$

式中： u 、 v 与 f ——物距、像距与焦距。

电磁透镜的焦距 f 与激磁电流 I 的关系为

$$f = A \frac{RV_0}{(NI)^2} \quad (9-2)$$

式中： V_0 ——电子加速电压；

R ——透镜半径；

NI ——激磁线圈安匝数；

A ——与透镜结构有关的比例常数。

式 (9-2) 表明，电磁透镜的焦距恒为正，其大小随激磁电流的变化而变化。所以电磁透镜是一种焦距（或放大倍数）可调的会聚透镜。减小激磁电流，可使电磁透镜磁场强度降低、焦距变长（由 f_1 变为 f_2 ，见图 9-4）。这样，在物距不变的情况下，像距将增加（由 v_1 变为 v_2 ，见图 9-4），从而使放大倍数增大（ v_2/v_1 倍）。而光学玻璃透镜的焦距却不能改变。电磁透镜与光学玻璃透镜的另一个不同之处在于，成像电子在电磁透镜磁场中沿螺旋线轨迹运动，而可见光是以折线形式穿过玻璃透镜。因此，电磁透镜成像时有一附加的旋转角度，称为磁转角 φ 。物与像的相对位向对实像为 $180^\circ \pm \varphi$ ，对虚像为 φ 。

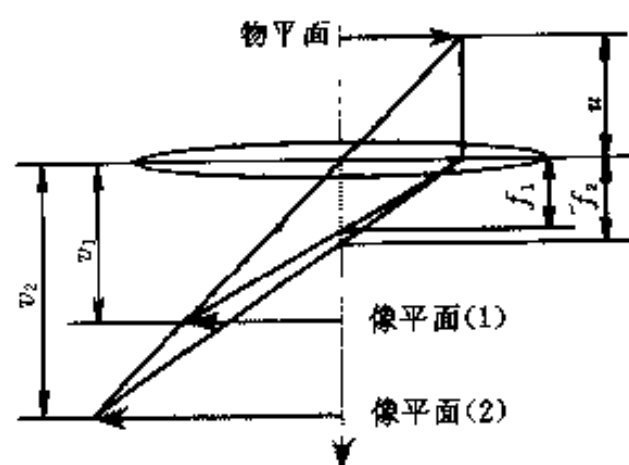


图 9-4 电磁透镜（通过改变激磁电流）实现焦距和放大倍率调整示意图

(3) 电磁透镜的分辨本领 在最佳的情况下，光学玻璃透镜的分辨本领可以达到照明光波波长的 $1/2$ ，由于可见光的波长在 $390 \sim 760 \text{ nm}$ 之间，光学显微镜分辨本领的极限值约 200 nm 。对于电磁透镜，照明电子波的波长极短（ 100 kV 下， $\lambda = 0.0037 \text{ nm}$ ； 200 kV 下， $\lambda = 0.00251 \text{ nm}$ ）。然而电磁透镜的分辨本领远未达到其所用照明电子波波长的一半。其主要原因是受电磁透镜的各种像差，尤其是较难克服的球差的限制。综合考虑电子波长和透镜球差的影响，电磁透镜的分辨本领为

$$\Delta r_0 = A\lambda^{3/4}C_s^{1/4} \quad (9-3)$$

式中： A ——常数；

λ ——照明电子束波长；

C_s ——透镜球差系数。

Δr_0 的典型值约为 $0.25 \sim 0.3 \text{ nm}$ ，高分辨条件下， Δr_0 可达约 0.15 nm 。

2. 照明系统

照明系统的作用是提供亮度高、相干性好、束流稳定的照明电子束。它主要由发射并使电子加速的电子枪和会聚电子束的聚光镜组成。

电子显微镜使用的电子源有两类：一类为热电子源，即在加热时产生电子；另一类为场发射源，即在强电场作用下产生电子。为了控制由电子源产生的电子束，并将其导入照明系统，须将电子源安装在称为电子枪的特定装置内。对热电子源和场发射源，电子枪的设计不同。目前绝大多数透射电镜仍使用热电子发射源。图 9-5 为三极热电子枪示意图，它由阴极（灯丝）、栅极和阳极组成。钨丝和 LaB_6 均可以被用做电子枪的阴极。为改善阴极发射电子的稳定性，通常采用自偏压方法，即在栅极上施加比阴极负几百至近千伏的偏压，限制阴极尖端发射电子的区域。三极电子枪本身对电子束还有一定聚焦作用。阴极发射的电子被阳极电位加速，穿过栅极孔，在电极间的电场作用下，在栅极和阳极间会聚为尺寸为 d_0 的交叉点。

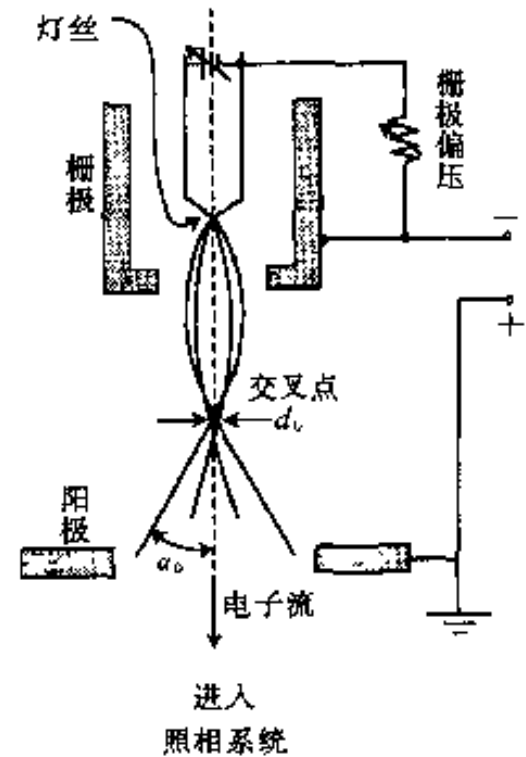


图 9-5 热电子枪示意图

灯丝和阳极间加高压，栅极偏压起会聚电子束的作用，使其形成直径为 d_0 、会聚/发散角为 α_0 的交叉

样品上需要照明的区域大小与放大倍数有关。放大倍数愈高，照明区域愈小，相应地要求以更细的电子束照明样品。由电子枪直接发射出的电子束的束斑尺寸较大，相干性也较差。为了更有效地利用这些电子，获得亮度高、相干性好的照明电子束以满足透射电镜在不同放大倍数下的需要，由电子枪发射出来的电子束还需要进一步会聚，提供束斑尺寸不同、近似平行的照明束。

这个任务通常由两个被叫做聚光镜的电磁透镜完成。在图 9-6 中， C_1 和 C_2 分别表示第一聚光镜和第二聚光镜。 C_1 通常保持不变，其作用是将电子枪的交叉点成一缩小的像，使其尺寸缩小一个数量级以上。照明电子束的束斑尺寸及相干性的调整是通过改变 C_2 的激磁电流和 C_2 聚光镜光阑孔径实现的。为获得尽可能平行的电子束，通常

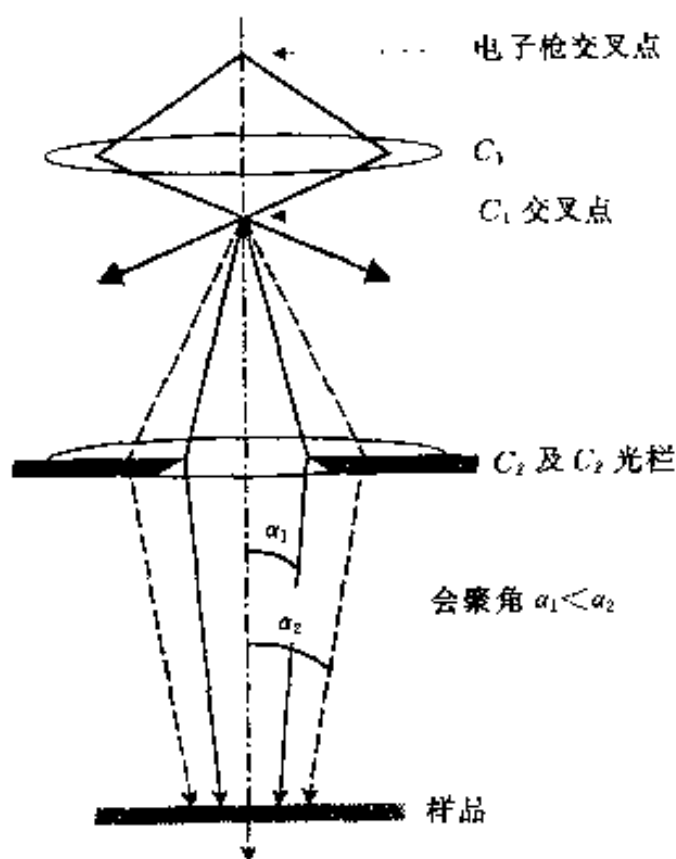


图 9-6 双聚光镜照明系统光路图

要适当地减弱 C_2 的激磁电流。例如拍摄衍射谱时，总是要适当减弱 C_2 的激磁电流，以使衍射斑更为明锐。采用小孔径聚光镜光阑，可降低电子束的会聚角度，即增强其相干性或平行度，如图 9-6 所示，但同时却使得电子束流减小，图像亮度降低。通过 C_1 、 C_2 可获得直径几个 μm 的近似平行电子束，相应的放大倍数范围为几千至十万倍。

此外，在照明系统中还安装有束倾斜装置，可以很方便地使电子束在 $2^\circ \sim 3^\circ$ 的范围内倾斜，以便以某些特定的倾斜角度照明样品 [例如以后将要提到的中心暗场成像时要将照明束（入射束）倾斜，使一个特定的衍射束平行于光轴]。

3. 成像系统

透射电子显微镜的成像系统由物镜、中间镜(1、2

个)和投影镜(1、2个)组成.成像系统的两个基本操作是将衍射花样或图像投影到荧光屏上.

照明系统提供了一束相干性很好的照明电子束,这些电子穿越样品后便携带样品的结构信息,沿各自不同的方向传播(比如,当存在满足布拉格方程的晶面组时,可能在与入射束交成 2θ 角的方向上产生衍射束).物镜将来自样品不同部位、传播方向相同的电子在其背焦面上会聚为一个斑点,沿不同方向传播的电子相应地形成不同的斑点,其中散射角为零的直射束被会聚于物镜的焦点,形成中心斑点.这样,在物镜的背焦面上便形成了衍射花样.而在物镜的像平面上,这些电子束重新组合相干成像.通过调整中间镜的透镜电流,使中间镜的物平面与物镜的背焦面重合,可在荧光屏上得到衍射花样[图9-7(a)].若使中间镜的物平面与物镜的像平面重合则得到显微像[图9-7(b)].通过两个中间镜相互配合,可实现在较大范围内调整相机长度和放大倍数.

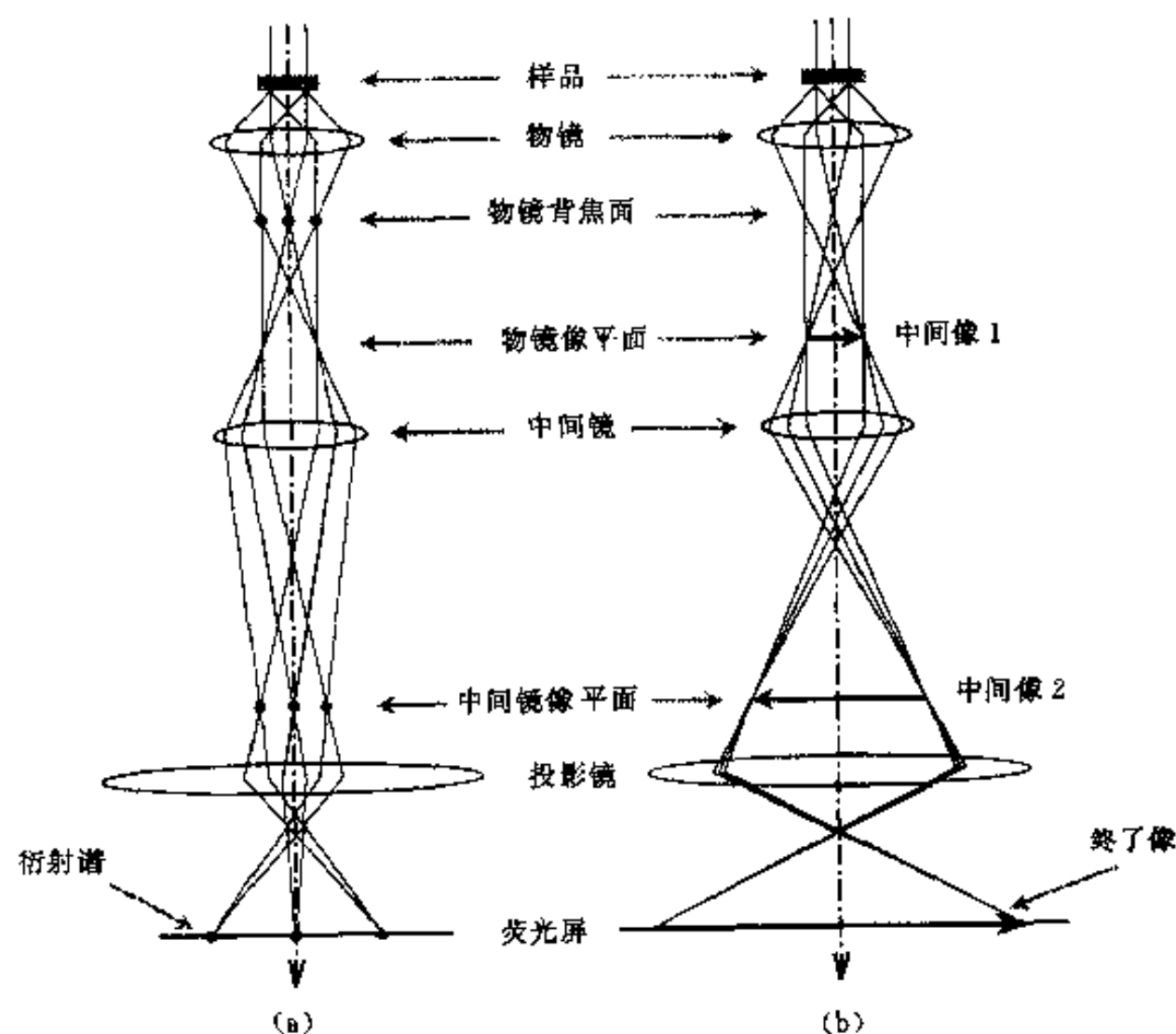


图9-7 透射电镜成像系统的两种基本操作

(a) 将衍射谱投影到荧光屏 (b) 将显微像投影到荧光屏

由图9-7可见,由衍射状态变换到成像状态,是通过改变中间镜的激磁强度(即改变其焦距)实现的.在这个过程中,物镜和投影镜的焦距不变,中间镜以上的光路保持恒定.通常为了便于图像聚焦,物镜的焦距只需在很小的范围内变化.

从上述成像原理可以看出,物镜提供了第一幅衍射花样和第一幅显微像.物镜所产生的任何缺陷都将被随后的中间镜和投影镜接力放大.可见,透射电镜分辨率的高低主要取决于物镜,它在透射电镜成像系统中占有头等重要的位置.为获得高分辨本领,通常采用强激磁、短焦距物镜.中间镜属长焦距弱激磁透镜,投影镜与物镜一样属强激磁透镜,它的特点是具有很大的景深和焦长.这使得在改变中间镜电流以改变放大倍数时,无须调整投影镜电流,仍能得到清晰的图像,同时容易保证在离开荧光屏平面(投影镜像平面)一定距离处放置的感光片上所成的图像与荧光屏上的相同.

三、选区电子衍射

1. 原理与操作

图 9-7 (a) 中的衍射花样包含了来自样品上整个照明区域的电子。这种花样的用处不大，因为样品在大范围上常被弯曲，衍射花样质量很差，而且很强的直射束会对荧光屏造成损害。此外，在实际操作过程中往往需要对样品上指定区域进行电子衍射分析。因此，在透射电镜中经常采用所谓“选区电子衍射”的方法。

选区电子衍射 (selected-area diffraction) 是通过在物镜像平面上插入选区光栏实现的，其作用如同在样品所在平面 (物镜的物平面) 内插入一虚光栏，使虚光栏孔以外的照明电子束被挡掉，如图 9-8 所示。当电镜在成像模式时，中间镜的物平面与物镜的像平面重合，插入选区光栏便可选择感兴趣的区域。调节中间镜电流使其物平面与物镜背焦面重合，将电镜置于衍射模式，即可获得与所选区域相对应的电子衍射谱。

选取小孔径选区光栏可以缩小样品上被选择分析区域的尺寸。然而，由于物镜总存在一定的聚焦误差和难以克服的球面像差，选区衍射时总存在一定程度的选区误差。通常情况下，通过缩小光栏孔不可能使样品上被分析的范围小于 $0.5 \mu\text{m}$ (对现代电镜，在特定的条件下，选区衍射分析的区域可小至 $0.1 \mu\text{m}$)。为尽可能地减小选区误差，应按如下步骤进行选区衍射操作。

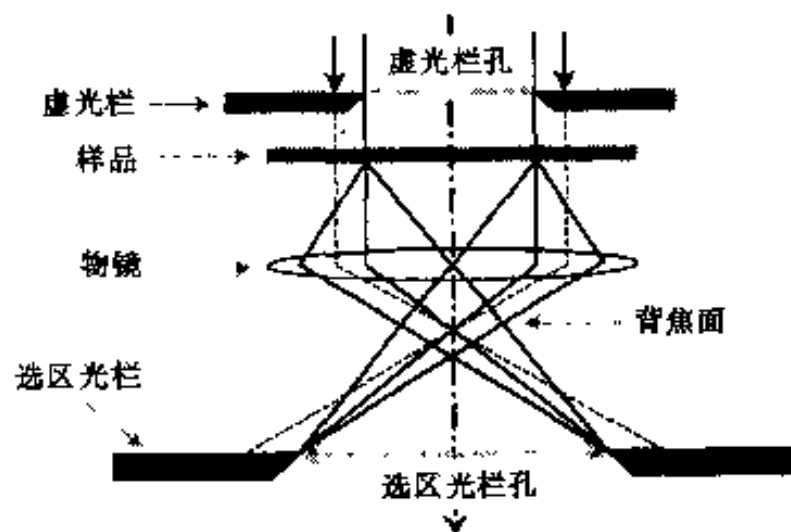


图 9-8 在物镜像平面上插入选区光栏实现选区衍射的示意图

选取小孔径选区光栏可以缩小样品上被选择分析区域的尺寸。然而，由于物镜总存在一定的聚焦误差和难以克服的球面像差，选区衍射时总存在一定程度的选区误差。通常情况下，通过缩小光栏孔不可能使样品上被分析的范围小于 $0.5 \mu\text{m}$ (对现代电镜，在特定的条件下，选区衍射分析的区域可小至 $0.1 \mu\text{m}$)。为尽可能地减小选区误差，应按如下步骤进行选区衍射操作。

(1) 使选区光栏以下的透镜系统聚焦 在选区成像模式下，插入选区光栏，通过中间镜聚焦，在荧光屏上获得清晰、明锐的光栏孔边缘的像，此时中间镜物平面与光栏所在平面重合。

(2) 使物镜精确聚焦 通过物镜聚焦，使样品的形貌图像清晰显示，此时 3 个平面——物镜像平面、选区光栏平面、中间镜物平面重合。

(3) 获得衍射谱 移动样品让选区光栏孔套住所选区域，移去物镜光栏，将透射电镜置于衍射模式，通过中间镜聚焦，使中心斑最细小、圆整。使第二聚光镜适当欠焦以提供尽可能平行的入射电子束，从而使衍射斑点更为细小、明锐。

需要指出的是，如果物镜像平面和中间镜物平面不在选区光栏平面上重合，将导致放大倍数、相机常数、磁转角等发生变化，这也是进行选区衍射时必须遵循上述操作步骤的另一个重要原因。由于电磁透镜存在磁转角，选区电子衍射中图像与其相对应的衍射花样间也存在磁转角，这在早期的透射电镜中是经常需要标定的。对现代电镜，在仪器的设计上考虑了磁转角问题，并进行了补偿修正，在正常的操作条件下，可以认为选区电子衍射中图像相对于花样的磁转角为零。

2. 复杂电子衍射花样分析

电子衍射谱可以看作是落在厄瓦尔德球 (反射球) 面上的倒易阵点所构成的图形的投影“放大像”，即 $(uvw)_0^*$ 零层倒易面上倒易点 (去除 $|F|^2=0$ 的倒易点) 排列图形的“放大像”。这类衍射花样称为“简单花样” (详见第八章)。然而，实际遇到的单晶电子衍射花样

并非都如此单纯,除上述规则排列的斑点外,由于晶体结构本身的复杂性或衍射条件的变化等,常常会出现一些“额外的斑点”或其它图案,构成所谓“复杂花样”。以下介绍两类常见的“复杂花样”。

(1) 高阶劳埃区电子衍射谱 讨论高阶劳埃区衍射花样成像原理与特征。

①高阶劳埃区及广义晶带定理. 晶向矢量 $\mathbf{r}_{uvw} = [uvw]$ 是同名指数倒易面 $(uvw)^*$ 的法线方向,且矢量的长度是该倒易面面间距 (d_{uvw}^*) 的倒数. 在一系列平行的 $(uvw)^*$ 倒易面中,通过倒易原点的倒易面 $(uvw)_0^*$ 零层倒易平面又叫做 $[uvw]$ 的零阶劳埃区. 处于 $(uvw)_0^*$ 面的任一倒易阵点 (HKL) 均满足(零阶)晶带定理[见式(1-53)],即

$$Hu + Kv + Lw = 0$$

对处于沿 $[uvw]$ 方向,距 $(uvw)_0^*$ 面 $N \cdot d_{uvw}^*$ 远处倒易面的倒易阵点 (HKL) ,则有

$$Hu + Kv + Lw = N \quad (9-4)$$

该倒易面叫做 $[uvw]$ 的 N (N 为整数)阶劳埃区. 沿 $[uvw]$ 方向各阶劳埃区依次为: +1 阶劳埃区,记作 $(uvw)_{+1}^*$; +2 阶劳埃区,记作 $(uvw)_{+2}^*$ 等. 沿 $[uvw]$ 反方向各阶劳埃区依次为: -1 阶劳埃区,记作 $(uvw)_{-1}^*$; -2 阶劳埃区,记作 $(uvw)_{-2}^*$ 等. 式(9-4)称为广义晶带定理。

参照图 9-9,对广义晶带定理可证明如下: 设 (HKL) 为属于 $[uvw]$ 的 N 阶劳埃区

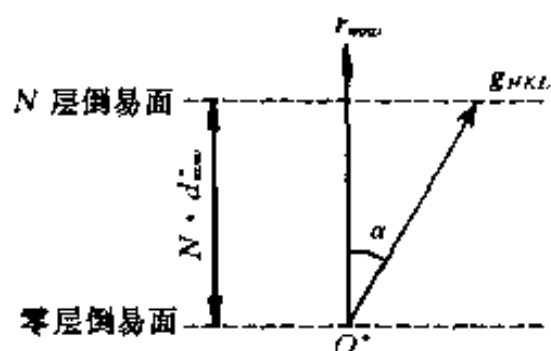


图 9-9 广义晶带定理证明示意图

(即 N 层倒易面)的倒易阵点,相应的倒易矢量 $\mathbf{g}_{HKL} = H\mathbf{a}^* + K\mathbf{b}^* + L\mathbf{c}^*$. 按照倒易点阵定义[式(1-41)],有: $\mathbf{g}_{HKL} \cdot \mathbf{r}_{uvw} = (H\mathbf{a}^* + K\mathbf{b}^* + L\mathbf{c}^*) \cdot (u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}) = Hu + Kv + Lw$. 另一方面,因为 (HKL) 处于 $[uvw]$ 的第 N 层倒易面,设 \mathbf{g}_{HKL} 与 \mathbf{r}_{uvw} 的夹角为 α ,则 $|\mathbf{g}_{HKL}| \cos \alpha = N \cdot d_{uvw}^*$. 又, $|\mathbf{r}_{uvw}| = 1/d_{uvw}^*$. 于是, $\mathbf{g}_{HKL} \cdot \mathbf{r}_{uvw} = |\mathbf{g}_{HKL}| |\mathbf{r}_{uvw}| \cos \alpha = N$. 所以, $Hu + Kv + Lw = N$.

②高阶劳埃区衍射谱的形成及一般特征. 厄瓦尔德球面除和零阶劳埃区的倒易杆相交外,还可能和高阶劳埃区的倒易杆相交,相应地可得到高阶劳埃区衍射斑点。

对称入射条件(入射束 $\parallel [uvw]$)下,零阶斑点区为以透射斑为中心的对称圆盘,高阶斑点区则在外围形成与之同心的圆环,如图 9-10(a)所示. 非对称入射时,零阶斑点区可以是偏心圆盘或偏心圆环,高阶斑点区为偏心圆环,如图 9-10(b)所示. 此外,高阶斑点区与零阶斑点区间的空白区也可能变窄甚至消失. 显然,衍射晶体愈薄(倒易杆拉得愈长),晶体点阵常数(或单胞尺寸)愈大(高阶劳埃区和零阶劳埃区的间距愈小),就愈容易同时获得多个劳埃区的衍射斑点;而晶带轴指数愈低(各劳埃区之间愈能分开),同时获得多个劳埃区的衍射斑点的可能性则愈小。

高阶劳埃区中的斑点与零阶劳埃区中的斑点具有相同的周期排列规则,即阵点的特征平行四边形相同. 为标定高阶斑点的指数,可以将它们以特征平行四边形的边长为基本平移矢量平移至零阶斑点区,并确定高阶斑点在零阶斑点点的相对位置. 而高阶斑点所处的位置,通常可按相应高阶倒易阵点在零阶倒易面上的投影位置计算. 在标定了一个高阶斑点的指数后,其余斑点的指数均可容易地通过平移矢量推算出来。

高阶劳埃区衍射谱可以提供许多重要的晶体学信息。如：测定电子束偏离晶带轴方向的微小角度；估算样品晶体的厚度；求正空间单胞常数；当两个物相的零阶劳埃区斑点排列相同时，可利用二者高阶劳埃区斑点排列的差异，鉴定物相。详细内容见本章参考文献 1。

(2) 菊池花样 (Kikuchi pattern)

在单晶体电子衍射花样中，除了前面提到的衍射斑点外，还经常出现一些线状花样。菊池 (Kikuchi) 于 1928 年 (在透射电镜产生以前) 首先描述了这种现象，所以被称为菊池线。菊池线的位置对晶体取向的微小变化非常敏感。

因此，菊池花样被广泛用于晶体取向的精确测定，以及解决其它一些与此相关的问题。

①菊池线 (Kikuchi lines) 的产生。菊池线的起源同电子的弹性散射和非弹性散射都有关系，对这个问题的深入处理较为复杂。然而，就精确测量晶体取向以及其它相关问题而言，感兴趣的是这种花样的几何特征。为此，本处主要从衍射几何角度简要介绍菊池花样的形成过程。

入射电子在晶体内发生两类散射：一类是相干散射，其结果导致形成前面所说的衍射环或衍射斑点；另一类是非相干散射，导致晶体内出现沿空间所有方向传播的电子波，造成衍射花样的背景强度。非相干散射电子的强度在入射方向上最大，并随散射角增大而强度降低，所以衍射花样中背景总是中心较强，边缘较弱。当样品晶体有足够的厚度时，将产生足够数量的非相干散射电子，这些电子有时被称为漫散射电子。另一方面，在样品不过分厚的情况下，可以认为这些漫散射电子中有相当一部分的能量没有损失，或与人射电子的能量相比损失很小，亦即可以认为它们与入射电子具有相同的波长 λ 。这些在空间所有方向上传播的漫散射电子中，一些沿相对于某一 (HKL) 晶面组 [以及 $(\overline{H}\overline{K}\overline{L})$ 晶面组] 夹角为 θ (布拉格角) 的方向上传播的电子，满足布拉格条件，而发生衍射。这些衍射电子分别构成以衍射晶面的法线 N_{HKL} 和 $N_{\overline{H}\overline{K}\overline{L}}$ 为轴、半顶角为 $90^\circ - \theta$ 的圆锥面，如图 9-11 所示。两圆锥面与底板的交线为一对双曲线。在光轴附近的区域内，这对双曲线看上去就似一对相互平行的直线。其中，远离 000 斑点的为亮线，其电子强度高于背景强度；相对靠近 000 斑点的为暗线，其电子强度低于背景强度。这对相互平行的直线 (通常为一明一暗) 称为菊池线。有时，将菊池线和两线中间的区域一起称为菊池带 (Kikuchi band)。

②晶体取向与菊池图 (Kikuchi maps)。对任何一对菊池线，必有一条对应于 θ ，另一条对应于 $-\theta$ ；其一是 g 菊池线，其二是 \overline{g} 菊池线。由于两圆锥面的夹角为 2θ ，所以在倒空间中 \overline{g} 菊池线和 g 菊池线的距离为 g (而不是 $2g$)，而且菊池线对的中线就是 (HKL) 晶面的迹线 [(HKL) 晶面延伸后与底板的交线]。当给样品一个很小角度的倾斜时，菊池线就会移动。但衍射斑点的强度几乎不变，其位置也不变化。所以，菊池线对的位置对晶体取向的变化相当敏感，被用于精确测量晶体的取向，其精度约达 0.1° 。

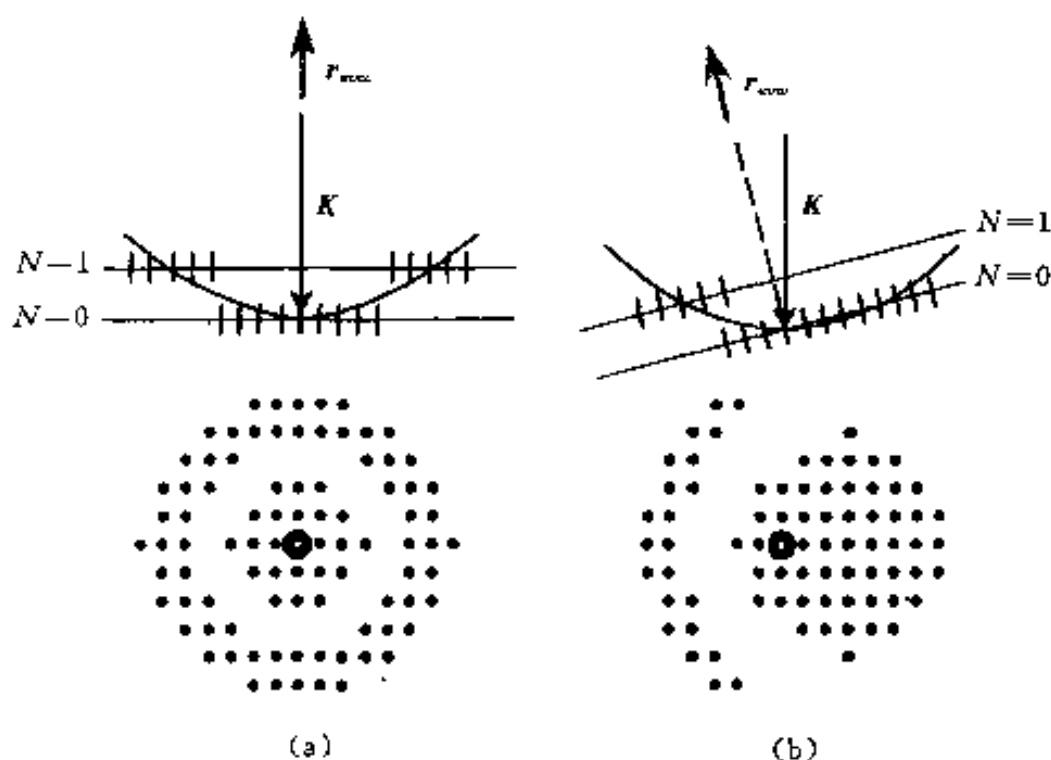


图 9-10 高阶劳埃区衍射谱示意图

(a) 对称入射 (b) 不对称入射

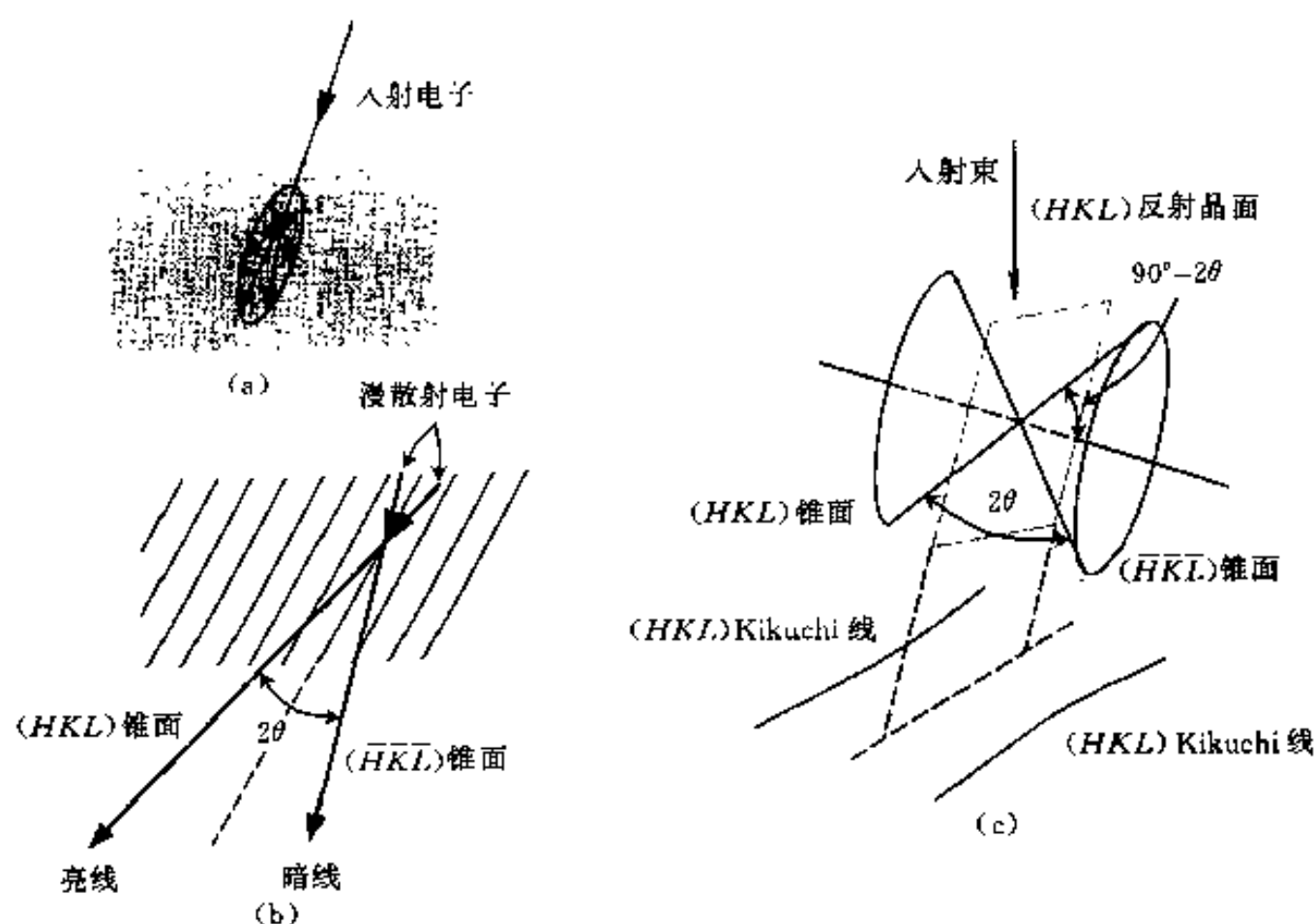


图 9-11 菊池线对的产生及其几何特征

(a) 非相干散射电子强度的角分布, 散射角愈大强度愈低 (b) 在相对于 (HKL) 晶面成布拉格角 θ 方向上传播的散射电子发生衍射 (c) 由 (HKL) 晶面和 $(\bar{H}\bar{K}\bar{L})$ 晶面产生的衍射波分别构成以它们的法线为轴、半顶角为 $90^\circ - \theta$ 的圆锥面, 它们与荧光屏或底板的交线是成对的双曲线, 由于衍射角很小, 近似为直线, 其中远离中心斑点的为亮线, 靠近中心斑点的为暗线

由厄瓦尔德图解可知, 当晶面的取向精确符合布拉格条件时, 其倒易点必落在反射球(面)上, 若与精确的布拉格条件存在偏差时, 倒易点则不在反射球上. 这种偏差可用一个由倒易点中心指向反射球面并以入射电子束方向为正向的矢量 s 来表示, s 被称为偏离参量. 利用菊池线可判断(或测量)偏离参量 s 的大小, 参见图 9-12. 对称入射[图 9-12 (a)]时, 菊池线对对称地分布在中心斑点两侧, $s_+g = s_-g$, 入射束与衍射晶面平行. 当 g 菊池线通过其相应的衍射斑点 g [图 9-12 (b)]时, 相应的 (HKL) 晶面精确满足布拉格条件, 其偏离参量 $s = 0$. 此时, g 菊池线为亮线, 而 \bar{g} 菊池线为暗线, 且正好通过 000 中心斑点. 随着 s 的增大, 菊池线对将向 g 的方向移动. 反之, 随着 s 的减小, 菊池线对向 \bar{g} 方向移动. 所以, 当 g 菊池线处在衍射斑点 g 的 g 方向一侧时, $s > 0$, 如图 9-12(c) 所示; 当 g 菊池线处在衍射斑点 g 的 \bar{g} 方向一侧时, $s < 0$, 如图 9-12(d) 所示. 菊池线离开其相应衍射斑点的位置愈远, $|s|$ 愈大. 当菊池线离开其相应衍射斑点的距离为 x 时, 可求得 $|s| = x/(Ld)$.

由以上讨论可见, 一方面可借助菊池线对的位置取得有关精确的晶体取向的信息, 另一方面通过观察菊池线对的运动方向, 可获得晶体转动方式的可靠指示. 在晶体样品的透射电子显微分析工作中, 很多情况下要将晶体样品作系统的倾斜, 以选择合适的晶体取向. 此时, 一个非常有用的工具就是所谓的菊池图. 衍射谱上的一对对菊池线就好比可供我们选择的一条条道路, 将一条条道路画在一起便形成一张交通图. 同样, 我们将不同指数(通常为较低指数)的菊池线对按照相互间的位置关系绘制(或通过实验拍摄拼接)在一起就构成菊池图. 图 9-13 (a) 是一个由实验拍摄拼接而成的面心立方晶体的菊池图, 其中主要菊池线对的指数标于图 9-13 (b). 菊池图上存在许多由不同菊池线对中线相交的交点, 这些交点叫做菊池极. 相交于一点的菊池线对中线所对应的晶面必属于同一晶带 $[uvw]$, 该交点

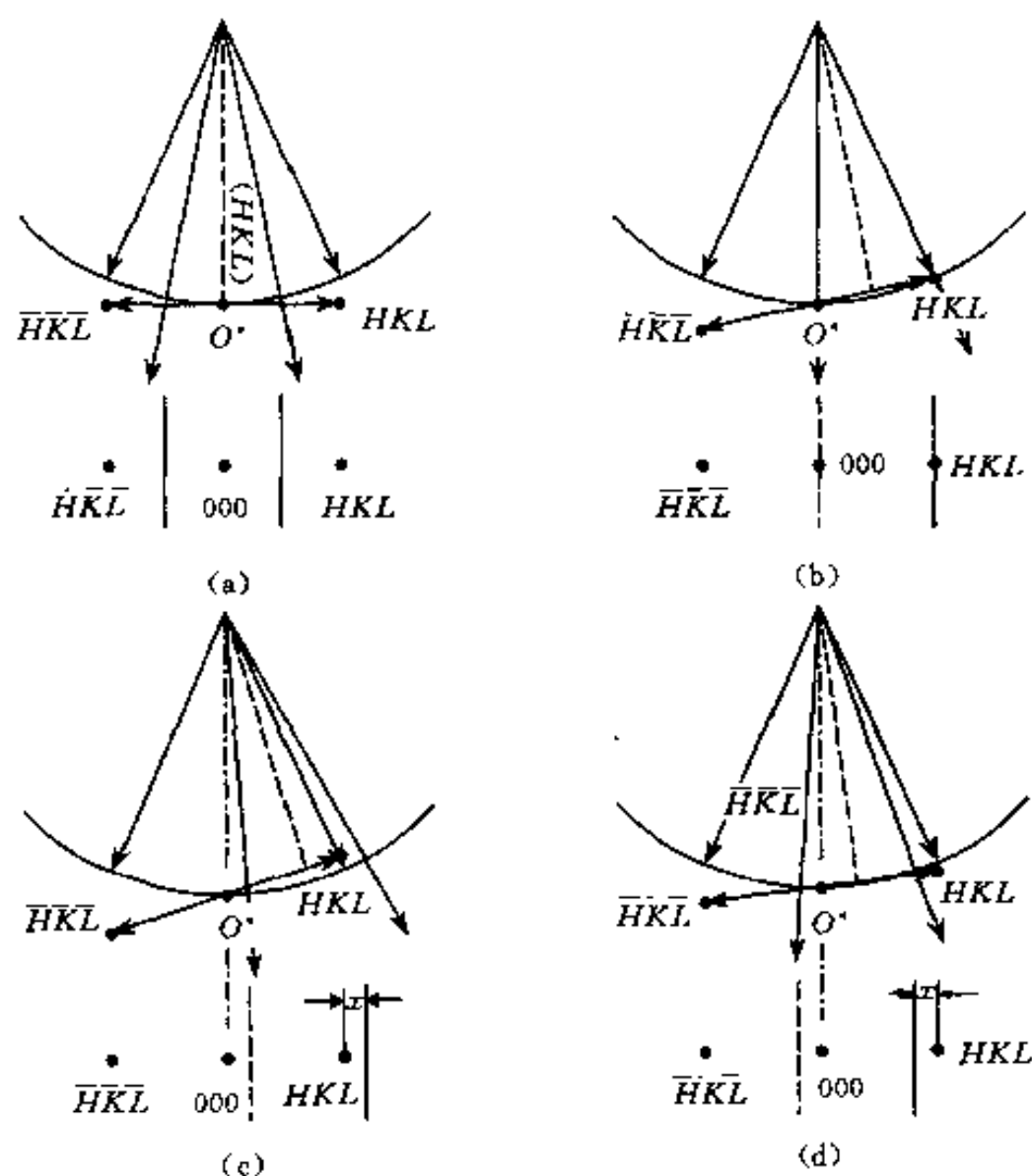


图 9-12 不同入射条件下，菊池线对的位置

(a) 对称入射, $s_{+g} = s_{-g}$ (b) $s_{+g} = 0$ (c) $s_{+g} > 0$ (d) $s_{+g} < 0$

被称为晶带轴 $[uvw]$ 的菊池极。在各个不同的低指数菊池极处，菊池花样显示出各自独特的明显的对称性。将实际观测到的菊池花样与事先准备好的相应晶体的菊池图对照，可很方便地直接确定菊池极的指数，为确定入射束的晶体学位向以及样品取向的进一步调整提供可靠的信息和参考。

除上述两类复杂花样外，选区衍射时可能遇到的还有“超点阵衍射”、“双衍射”、“孪晶衍射”、“织构衍射”等复杂衍射花样（限于篇幅，本书从略）。

第二节 样品制备

样品制备在透射电子显微分析技术中占有相当重要的位置。由透射电镜的工作原理可知，供透射电镜分析的样品必须对电子束是透明的，通常样品观察区域的厚度以控制在约 100~200 nm 为宜。此外，所制得的样品还必须具有代表性以真实反映所分析材料的某些特征，因此，样品制备时不可影响这些特征，如已产生影响则必须知道影响的方式和程度。透射电镜样品制备是一个涉及面很广的题目，方法也很多。选择哪种方法，则取决于材料的类型和所要获取的信息。透射电镜样品可分为间接样品和直接样品。本章仅介绍应用较广的复型、电解双喷、离子薄化等样品制备技术。

一、间接样品（复型）的制备

间接样品即复型是将样品表面的浮凸复制于某种薄膜而获得的。利用这种样品在透射电

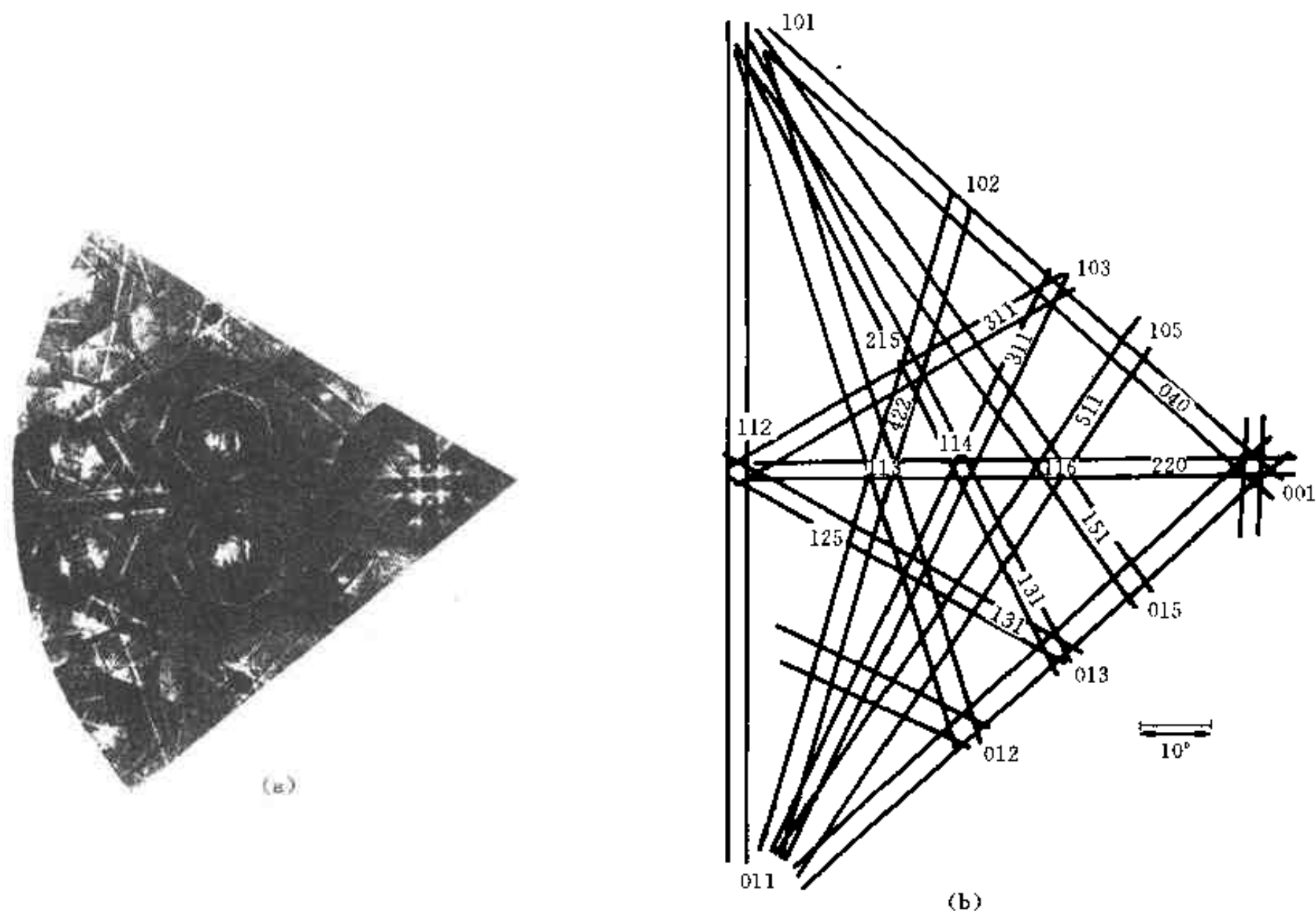


图 9-13 面心立方晶体的菊池图

(a) 实验照片拼接图 (b) 菊池图 (a) 的指标化

镜下成像即可间接反映原样品的表面形貌特征。对复型材料的要求主要有：①复型材料本身必须是“无结构”或非晶态的，从而避免由于复型材料本身结构细节的显示，干扰被复制的表面形貌的观察和分析；②有足够的强度和刚度，良好的导电、导热和耐电子束轰击性能，防止在复型过程中产生破损或畸变，避免在电子束照射下发生烧蚀和分解；③复型材料的分子尺寸应尽量小，以利于提高复型的分辨率，更深入地揭示表面形貌的细节特征。常用的复型材料是非晶碳膜和各种塑料薄膜。按复型的制备方法，复型主要分为一级复型、二级复型和萃取复型。

一级复型可以是塑料一级复型或碳一级复型，前者是将配制好的塑料溶液在样品表面直接浇铸，后者是在高真空室中向样品表面直接喷碳。塑料一级复型的优点是制作简便，不破坏样品表面，其缺点是衬度差，易被电子束烧蚀和分解，且由于塑料的分子尺寸通常比碳颗粒大而分辨率较低（约 10~20 nm）。碳一级复型的优点是分辨率较高（约 2~5 nm），电子束照射下的稳定性较好，其缺点是制备过程较为复杂且往往在分离碳膜时使样品表面遭到破坏。综合塑料复型和碳复型的某些优点，较为常用的是塑料-碳二级复型。

图 9-14 为塑料-碳二级复型制作过程的示意图。具体步骤为：

(1) 在拟分析的样品（如金相样品、断口）表面滴一滴丙酮，将 A.C. 纸（醋酸纤维素薄膜）覆盖其上，适当按压形成不夹气泡的一级复型，如图 9-14 (a) 所示。

(2) 待上述一级复型干燥（通常用灯光烘干）后，小心地将其剥离，并将复制面向上平整地固定在玻璃片上，如图 9-14 (b) 所示。

(3) 将固定好复型的玻璃片连同一白瓷片置于真空镀膜室中, 先以倾斜方向“投影”重金属(如 Cr 等), 再以垂直方向喷碳, 以制备由塑料和碳膜构成的“复合复型”, 如图 9-14 (c) 所示。碳膜厚度可通过观察放置于样品旁边的白色瓷片表面在喷碳过程中颜色的变化来估计, 一般以浅棕色(约几十 nm)为宜。

(4) 将复合复型上要分析的区域剪为略小于样品铜网($\phi 3\text{ mm}$)的小方块后, 使碳膜面朝里, 贴在事先熔在干净玻璃片上的低熔点石蜡层上, 石蜡液层冷凝后即把复合膜块固定在玻璃片上。将该玻璃片放入丙酮液中, 复合复型的 A.C. 纸(即一级复型)在丙酮中将逐渐被溶解, 同时适当加热以溶解石蜡, 如图 9-14 (d) 所示。

(5) 待 A.C. 纸和石蜡溶解干净后, 碳膜(即二级复型)将漂浮在丙酮液中, 用铜网勺将其转移至清洁的丙酮液中清洗后, 再转移至盛蒸馏水的器皿中。此时, 由于水的表面张力, 碳膜会平展地漂浮在水面, 用样品铜网将其捞起, 如图 9-14 (e), 干燥后即可置于电镜下观察。

需要指出的是, 复型技术在早期的透射电子显微分析中得到了广泛的应用, 其主要原因在于: ①透射电镜诞生初期, 制备可使电子束透明的直接样品在技术上很难办到; ②在扫描电镜诞生并获得广泛应用之前, 高倍断口需通过制备复型样品在透射电镜中观察。目前, 制备直接样品的技术已日益成熟, 同时扫描电镜及其分析技术的快速发展, 大多数情况下用扫描电镜研究断口十分方便、有效。因此, 在现代电子显微分析中已较少采用复型技术。然而, 在某些情况下, 复型技术仍具有其独特的优势, 例如上述二级复型可用于现场采样而不破坏原始样品。

萃取复型是在使复型膜与样品表面分离时, 将样品表面的欲分析的颗粒相抽取下来并粘附在复型膜上。虽然复型材料不是原始材料, 但粘附的颗粒却是真实的, 因此萃取复型实际是一种半直接样品。因为利用萃取复型样品分析这些颗粒时可以避免基体的干扰, 因此随着分析电子显微技术的出现, 萃取复型再次得到人们的青睐。

二、直接样品的制备

制备直接样品的方法有很多, 但一般情况下, 总的制作过程都分为如下几步:

- (1) 初减薄——制备厚度约 $100\sim 200\text{ }\mu\text{m}$ 的薄片;
- (2) 从薄片上切取 $\phi 3\text{ mm}$ 的圆片;

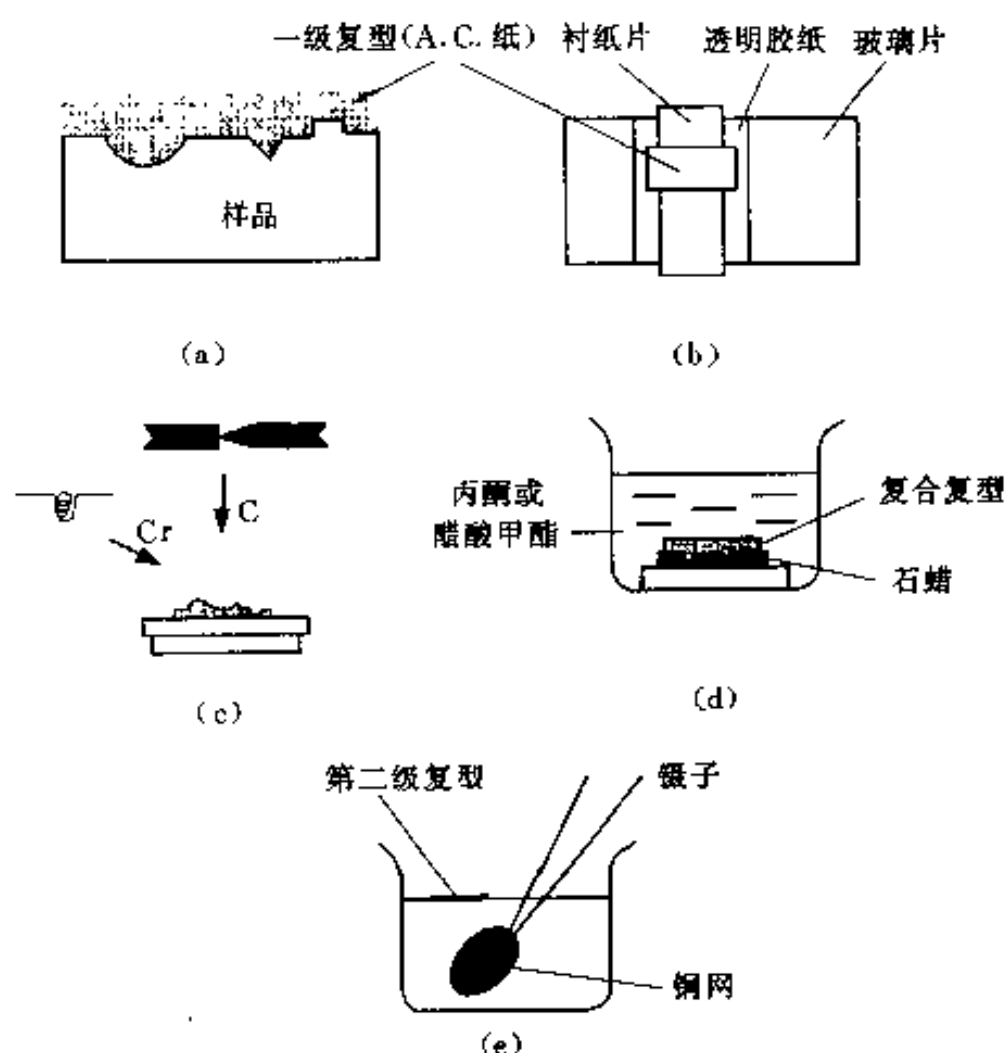


图 9-14 塑料-碳二级复型制备过程示意图

(3) 预减薄——从圆片的一侧或两侧将圆片中心区域减薄至数 μm ;

(4) 终减薄.

1. 初减薄——由块状样品制备薄片

对延性材料, 如金属, 为避免对材料的机械损伤 (例如为了研究材料中缺陷的结构及密度), 通常采用电火花线切割法从块状样品上获得厚度约 $200\ \mu\text{m}$ 的薄片. 此外, 也可以将材料轧制为薄片, 再通过退火消除轧制缺陷. 对某些脆性材料 (例如 Si、GaAs、NaCl、MgO), 可用刀片将其沿解理面解理, 重复解理直至达到对电子透明的程度. 如要使薄片不与解理面平行, 可采用金刚锯. 另外还有一些特殊的方法, 如用水作溶剂通过线锯切割岩盐. 此外, 还可以用超薄切片机从块状样品上切取可以直接供透射电镜观察的样品.

2. 圆片切取

如果材料的塑性较好且对机械损伤的要求不很严格, 可采用特制的小型冲床从薄片上直接冲取 $\phi 3\ \text{mm}$ 的圆片. 对脆性材料, 有 3 种基本方法可供选用, 即电火花切割、超声波钻和研磨钻. 电火花切割用于导体材料, 后两种常用于陶瓷和半导体材料.

3. 预减薄

预减薄的目的在于使圆片的中心区域进一步减薄, 以确保最终在圆片的中心部位穿孔 (其边缘附近区域可供观察). 预减薄通常采用专用的机械研磨机, 使中心区域减薄至约 $10\ \mu\text{m}$ 厚, 借助于微处理器控制的精密研磨有时可以获得使电子束透明的厚度 ($<1\ \mu\text{m}$). 有时也用化学方法进行预减薄.

4. 终减薄

常用的终减薄方法有两种, 即电解抛光和离子轰击. 电解减薄只能用于导电样品, 其特点是快捷和不产生机械损伤, 所以被广泛用于金属和合金样品制备, 图 9-15 是电解减薄装置示意图. 离子减薄适用于难熔金属、硬质合金和不导电材料的样品制备, 此法设备复杂, 减薄时间也较长, 且减薄后期阶段难于掌握, 图 9-16 是离子减薄装置示意图.

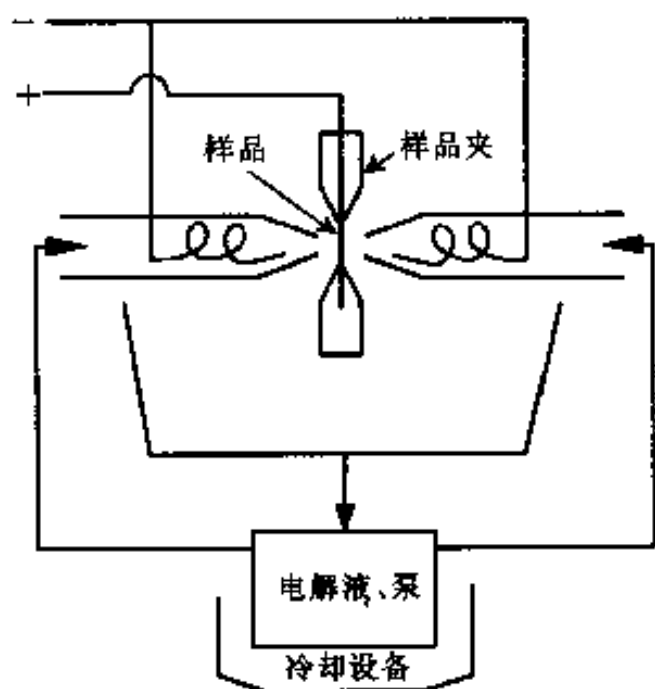


图 9-15 双喷电解抛光装置原理图

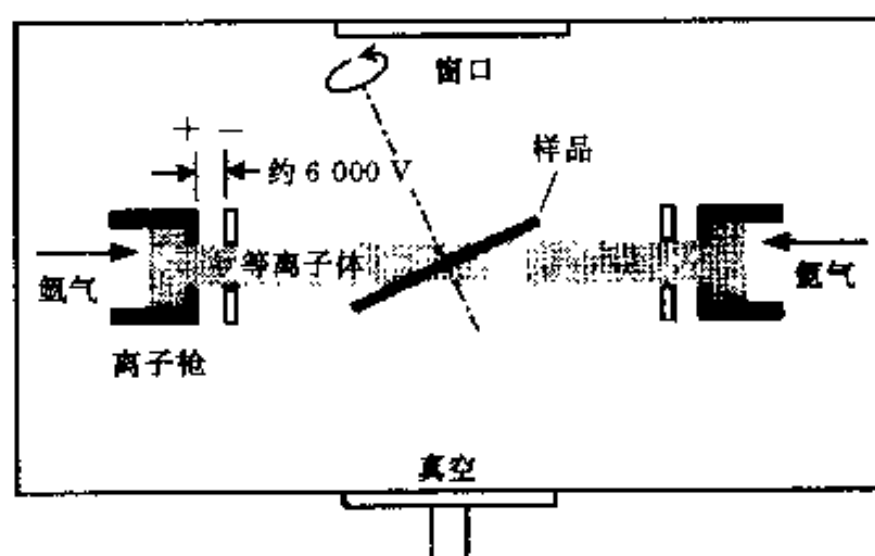


图 9-16 离子减薄装置原理示意图

第三节 透射电镜基本成像操作及像衬度

一、成像操作

1. 明场成像和暗场成像

利用投影到荧光屏上的选区衍射谱可以进行透射电镜的两种最基本的成像操作。无论是晶体样品或非晶体样品，其选区衍射谱上必存在一个由直射电子束形成的中心亮斑以及一些散射电子。我们既可以选直射电子也可以选部分散射电子来成像。这种成像电子的选择是通过在物镜背焦面上插入物镜光阑来实现的。选用直射电子形成的像称为明场像，选用散射电子形成的像则称为暗场像。图 9-17 (a) 和 (b) 分别是晶体样品明场成像和暗场成像的光路原理图。

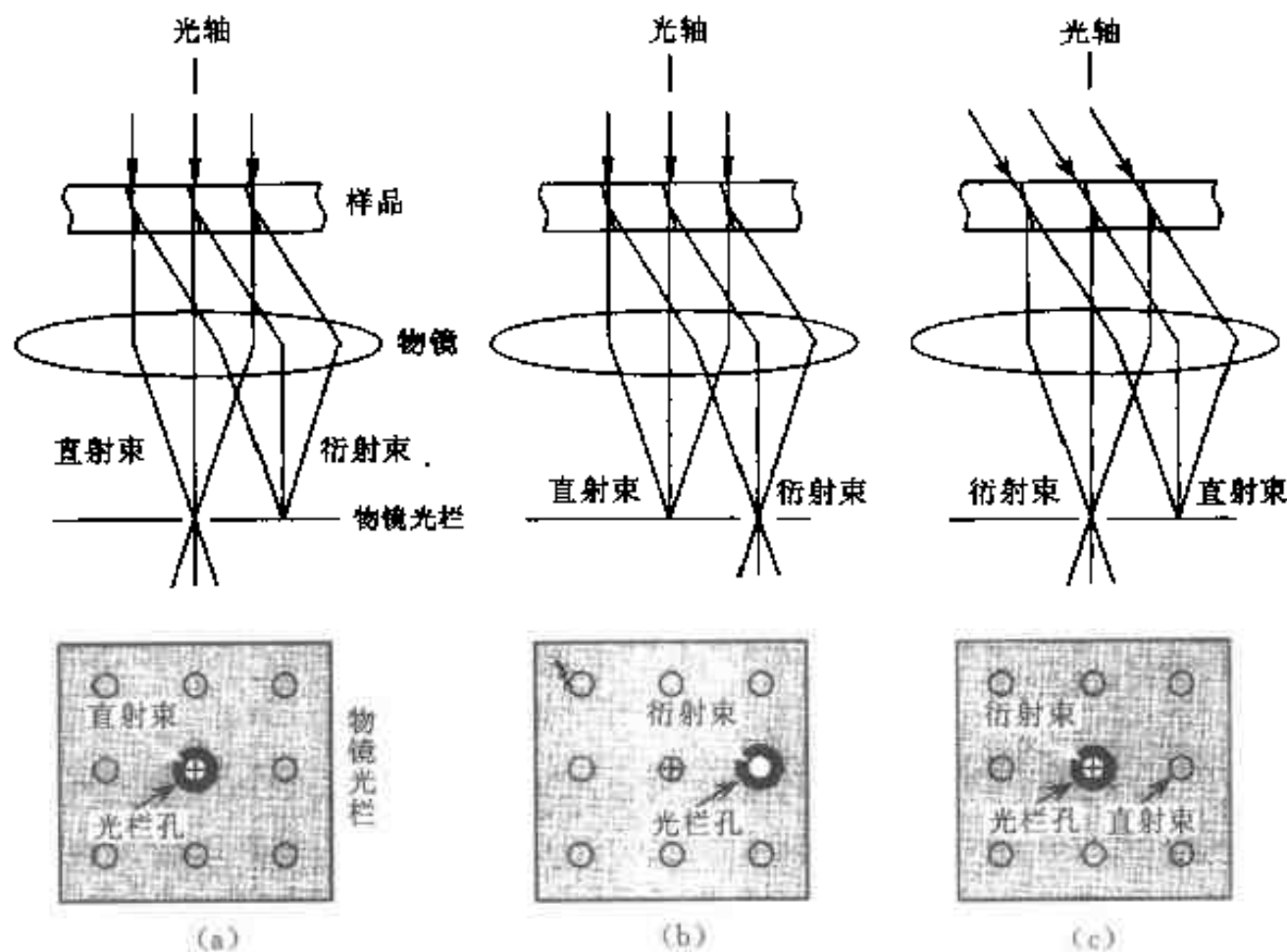


图 9-17 成像操作光路图

(a) 明场像 (b) 暗场像 (c) 中心暗场像

2. 中心暗场成像

在图 9-13 (b) 所示的暗场成像条件下，由于成像电子束偏离了透射电镜的光轴而造成较大的像差并在成像时难以聚焦，成像质量较差。在透射电镜中，为了获得高质量的暗场像，人们总是采取所谓的“中心暗场成像” (centered dark-field imaging)，即将入射电子束反向倾斜一个相应的散射角度，而使散射电子沿光轴传播。对晶体样品，如明场成像时 (HKL) 晶面组恰与入射方向交成精确的布拉格角 θ ，而其余晶面组均与衍射条件存在较大偏差，此时除直射束外只有一个强的衍射束即 (HKL) 衍射束，即构成所谓的“双光束条件”。在此条件下，通过束倾斜，使入射束沿原先的 (HKL) 衍射束方向入射，即将中心斑点移至 (HKL) 衍射斑点的位置。此时，(HKL) 晶面组将偏离布拉格条件，而 ($\bar{H}\bar{K}\bar{L}$) 晶面组与入射束交成精确的布拉格角，其衍射束与光轴平行，正好通过光阑孔，而直射束和

其它衍射束均被挡掉,如图 9-17(c) 所示。

二、像衬度

像衬度是图像上不同区域间明暗程度的差别。正是由于图像上不同区域间存在明暗程度的差别即衬度的存在,才使得我们能观察到各种具体的图像。透射电镜的像衬度与所研究的样品材料自身的组织结构、所采用的成像操作方式和成像条件有关。只有了解像衬度的形成机理,才能对各种具体的图像给予正确解释,这是进行材料电子显微分析的前提。

总的说来,透射电镜的像衬度来源于样品对入射电子束的散射。当电子波穿越样品时,其振幅和相位都将发生变化,这些变化都可以产生像衬度。所以,透射电镜像衬度从根本上可分为振幅衬度和相位衬度。在多数情况下,这两种衬度对同一幅图像的形成都有贡献,只不过其中之一占主导而已。本章仅限于介绍振幅衬度,它分为两个基本类型:质厚衬度和衍射衬度,它们分别是非晶体样品衬度和晶体样品衬度的主要来源。

1. 非晶体样品

非晶体样品透射电子显微图像衬度是由于样品不同微区间存在原子序数或厚度的差异而形成的,即质量厚度衬度,简称质厚衬度。

质厚衬度来源于电子的非相干弹性散射。当电子穿过样品时,通过与原子核的弹性作用被散射而偏离光轴,弹性散射截面是原子序数的函数(详见第三章)。此外,随样品厚度增加,将发生更多的弹性散射。所以,样品上原子序数较高或样品较厚的区域(较黑)比原子序数较低或样品较薄的区域(较亮)将使更多的电子散射而偏离光轴,如图 9-18 所示。

透射电镜总是采用小孔径角成像,在图 9-18 所示的明场成像即在垂直入射并使光阑孔

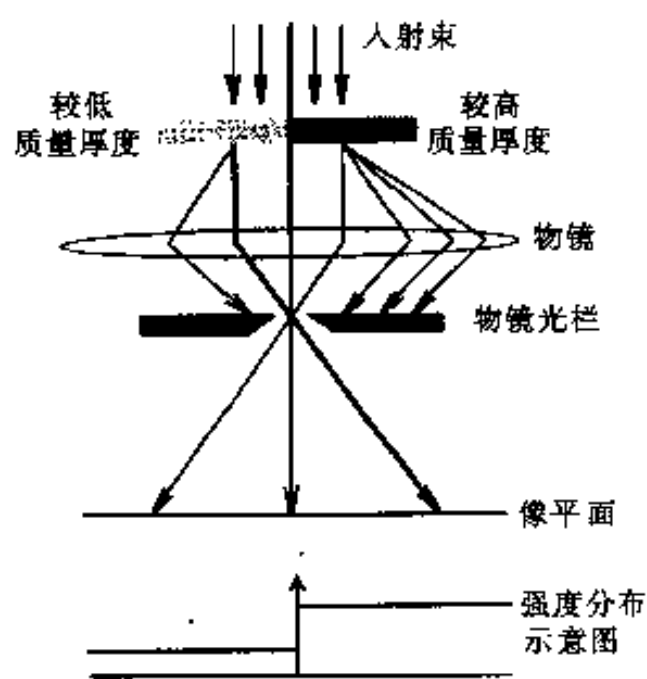


图 9-18 质厚衬度成像光路图

置于光轴位置的成像条件下,偏离光轴一定程度的散射电子将被物镜光阑挡掉,使落在像平面上相应区域的电子数目减少(强度较小),原子序数较高或样品较厚的区域在荧光屏上显示为较暗的区域。反之,质量或厚度较低的区域对应于荧光屏上较亮的区域。所以,图像上明暗程度的变化就反映了样品上相应区域的原子序数(质量)或样品厚度的变化。此外,也可以利用任何散射电子来形成显示质厚衬度的暗场像。显然,在暗场成像条件下,样品上较厚或原子序数较高的区域在荧光屏上显示为较亮的区域。可见,这种建立在非晶体样品中原子对电子的散射和透射电子显微镜小孔径角成像基础之上的质厚衬度是解释非晶体样品电

子显微图像衬度的理论依据。

质厚衬度受到透射电子显微镜物镜光阑孔径和加速电压的影响。如选择的光阑孔径较大,将有较多的散射电子参与成像,图像在总体上的亮度增加,但却使得散射和非散射区域(相对而言)间的衬度降低。如选择较低的加速电压,散射角和散射截面将增大,较多的电子被散射到光阑孔以外。此时,衬度提高,但亮度降低。

2. 晶体样品

对晶体样品,电子将发生相干散射即衍射。所以,在晶体样品的成像过程中,起决定作

用的是晶体对电子的衍射。由样品各处衍射束强度的差异形成的衬度称为衍射衬度，简称衍衬。影响衍射强度的主要因素是晶体取向和结构振幅。对没有成分差异的单相材料，衍射衬度是由样品各处满足布拉格条件程度的差异造成的。

衍衬成像和质厚衬度成像有一个重要的差别。在形成显示质厚衬度的暗场像时，可以利用任意的散射电子。而形成显示衍射衬度的明场像或暗场像时，为获得高衬度高质量的图像（同时也便于图像衬度解释），总是通过倾斜样品台获得所谓“双束条件（two-beam conditions）”，即在选区衍射谱上除强的直射束外只有一个强衍射束。图 9-19 是晶体样品中具有不同取向的两个相邻晶粒在明场成像条件下获得衍射衬度的光路原理图。图中，在强度为 I_0 的人射束照射下，A 晶粒的（ hkl ）晶面与人射束间的夹角正好等于布拉格角 θ ，形成强度为 I_{hkl} 的衍射束，其余晶面均与衍射条件存在较大的偏差；而 B 晶粒的所有晶面均与衍射条件存在较大的偏差。这样，在明场成像条件下，像平面上与 A 晶粒对应的区域的电子束强度为 $I_A \approx I_0 - I_{hkl}$ ，而与 B 晶粒对应的区域的电子束强度为 $I_B \approx I_0$ 。反之，在暗场成像的条件下，即通过调节物镜光阑孔位置，只让衍射束 I_{hkl} 通过光阑孔参与成像，有 $I_A \approx I_{hkl}$ ， $I_B \approx 0$ 。由于荧光屏上像的亮度取决于相应区域的电子束的强度，因此，若样品上不同区域的衍射条件不同，图像上相应区域的亮度将有所不同，这样在图像上便形成了衍射衬度。

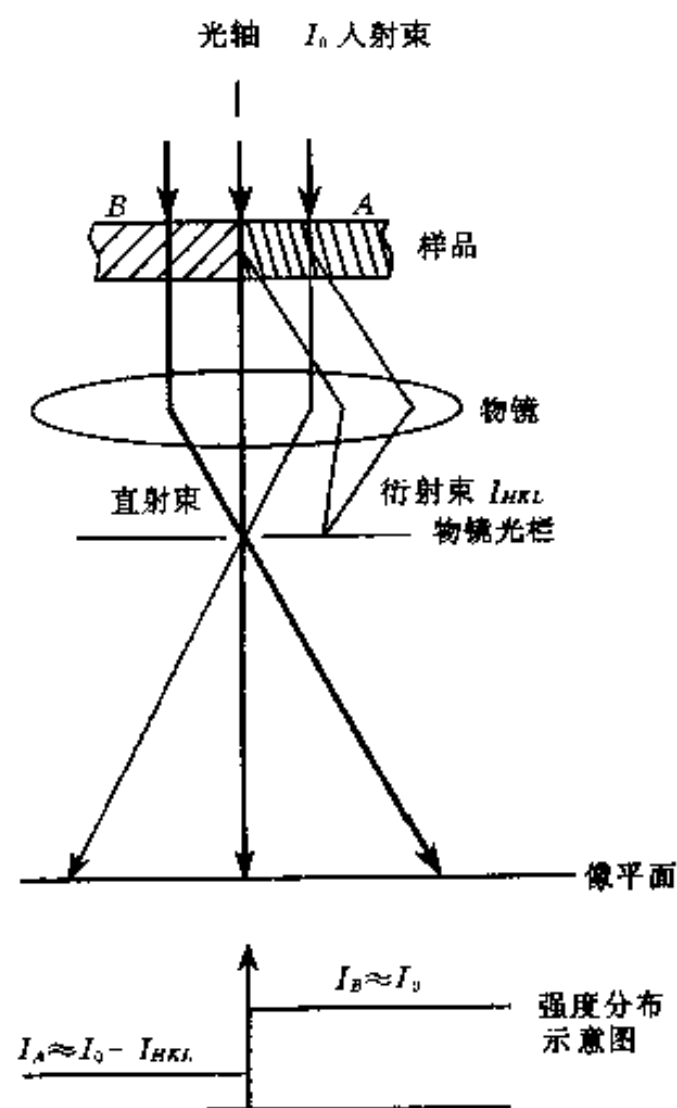


图 9-19 衍射衬度成像光路图

第四节 电子衍射运动学理论

透射电镜衍射衬度是由样品底表面不同部位的衍射束强度存在差异而造成的。要深入理解和正确解释透射电镜衍衬像的衬度特征，就需要对衍射束的强度进行计算。

通常情况下，电子衍射束很容易发生再次衍射。这种重复衍射称为动力学衍射。易发生动力学衍射的原因在于，电子束和晶体中的原子由于库仑力的存在发生强烈的相互作用（相比之下，X 射线受原子作用的程度弱得多，只发生一次散射，即运动学散射的可能性较大）。由于这个原因，使得透射电镜衍射束强度的分析和计算比较复杂。同时也使得我们不能像利用 X 射线衍射强度那样将电子衍射谱中斑点的强度用于结构分析（特殊情况如会聚束电子衍射除外）。较严密的有关电子衍射束强度的计算要利用动力学理论。然而，采取一些近似处理方法可更直观地了解和掌握一定的相关原理。尽管这些方法不够严格，但在某些特定的条件下还是适用的，运动学近似就是其中之一。运动学理论作为讨论衍射波强度的一种简化理论，其主要特点是不考虑电子衍射的动力学效应。在一定的实验条件下，可以用来对衍衬中的某些现象给出满意的解释。

一、运动学理论的基本假设

运动学理论是建立在运动学近似〔即忽略各级衍射束（透射束为零级衍射束）之间的相互作用〕基础之上的用于讨论衍射波强度的一种简化理论。其基本假设是：

①入射电子在样品内只可能受到不多于一次的散射。

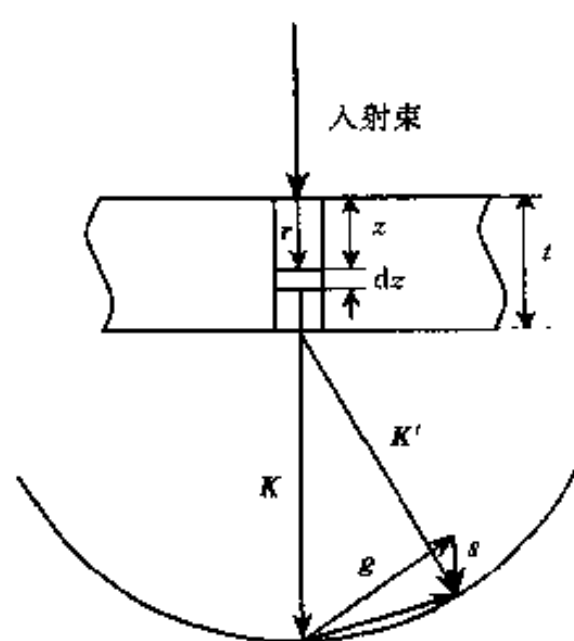
②入射电子波在样品内的传播过程中，强度的衰减可以忽略。即衍射波强度始终远小于入射波强度。否则衍射波会发生较为显著的再次衍射，即动力学衍射。

为满足上述基本假设，在实践上可通过以下两条途径实现：①使样品晶体处于足够偏离布拉格条件的位向，以避免产生强的衍射，保证入射波强度不发生明显衰减；②采用足够薄的样品，尽量减小电子受到多次散射的机会。要达到这两个实验条件，实践上都有困难。一方面，原子对电子的散射振幅较大，散射强度不会很弱，而且当选用的衍射束所对应的倒易点足够偏离厄瓦尔德球面时，其附近的某个或某些倒易点又将靠近厄瓦尔德球面；另一方面，随着样品厚度的减小，倒易杆拉长，更容易产生较强的衍射，而且样品越薄则越难完全代表大块材料的性质，所以衍射分析时样品通常不应制得太薄。可见，用运动学理论解释衍射在大多数情况下都是近似的。

为进一步简化计算，采用两个近似处理方法：①双束条件，即除直射束外只激发产生一个衍射束的成像条件。由上述讨论可知，对薄晶体样品双束条件实际上是达不到的，实践上只能获得近似的双束条件。因此，用于成像的衍射束应具有较大的偏离参量，使其强度远小于直射束强度，以近似满足运动学要求；另一方面该衍射束的强度应明显高于其它衍射束的强度，以近似满足双束条件；②柱体近似，即在计算样品下表面衍射波强度时，假设将样品分割为贯穿上下表面的一个个小柱体（直径约 2 nm），而且相邻柱体中的电子波互不干扰。

二、完整晶体衍射强度

衍射波的强度 I_g 与其振幅 ϕ_g 的关系为： $I_g = |\phi_g|^2$ 。在厚度为 t 的薄晶体内取一小柱体，如图 9-20 所示。振幅 $\phi_0 = 1$ 的入射电子波通过距上表面为 z 的厚度元 dz （其位置矢量为 r ）后，按费涅耳（Fresnel）衍射原理可以推得在衍射方向上所产生的散射波振幅（ $d\phi_g$ ）为



射方向上所产生的散射波振幅（ $d\phi_g$ ）为

$$d\phi_g = \frac{i\pi}{\xi_g} \exp[-2\pi i(\mathbf{K}' - \mathbf{K}) \cdot \mathbf{r}] dz \quad (9-5)$$

式中： \mathbf{K} 与 \mathbf{K}' ——透射波波矢与衍射波波矢。

ξ_g 是对应于操作反射 g 的消光距离（extinction distance）。消光距离是一个动力学概念，具有长度的量纲，说明电子束在晶体内传播过程中完成一次能量由入射束向散射束转换所对应的传播距离，与样品的成分、晶体结构、操作反射及电子束加速电压有关。在加速电压为 100

图 9-20 小柱体的衍射强度（ $s > 0$ ）~200 kV 时，大多数金属的低指数反射的消光距离典型值为几十 nm。

因为 $\mathbf{K}' - \mathbf{K} = \mathbf{g} + \mathbf{s}$ ， $\mathbf{g} \cdot \mathbf{r} = \text{整数}$ ，又考虑到 \mathbf{s} 与 \mathbf{r} 近似平行，即近似有 $\mathbf{s} \cdot \mathbf{r} = sz$ 。于是，式（9-5）可化简为

$$d\phi_g = \frac{i\pi}{\xi_g} \exp(-2\pi isz) dz \quad (9-6)$$

式 (9-6) 即为运动学理论的基本方程。

将该小柱体内所有厚度元的散射振幅按位向叠加, 即得到柱体底部衍射波的合成振幅

$$\phi_g = \frac{i\pi}{\xi_g} \int_0^t \exp(-2\pi isz) dz \quad (9-7)$$

积分结果为

$$\phi_g = \frac{i\pi}{\xi_g} \frac{\sin(\pi st)}{\pi s} e^{-\pi ist}$$

相应的衍射束强度为

$$I_g = \phi_g \cdot \phi_g^* = \frac{\pi^2}{\xi_g^2} \frac{\sin^2(\pi st)}{(\pi s)^2} \quad (9-8)$$

衍射束强度随偏离参量和样品厚度变化的关系曲线分别示于图 9-21 (a) 和 (b)。下面分别对这两种情况加以讨论。

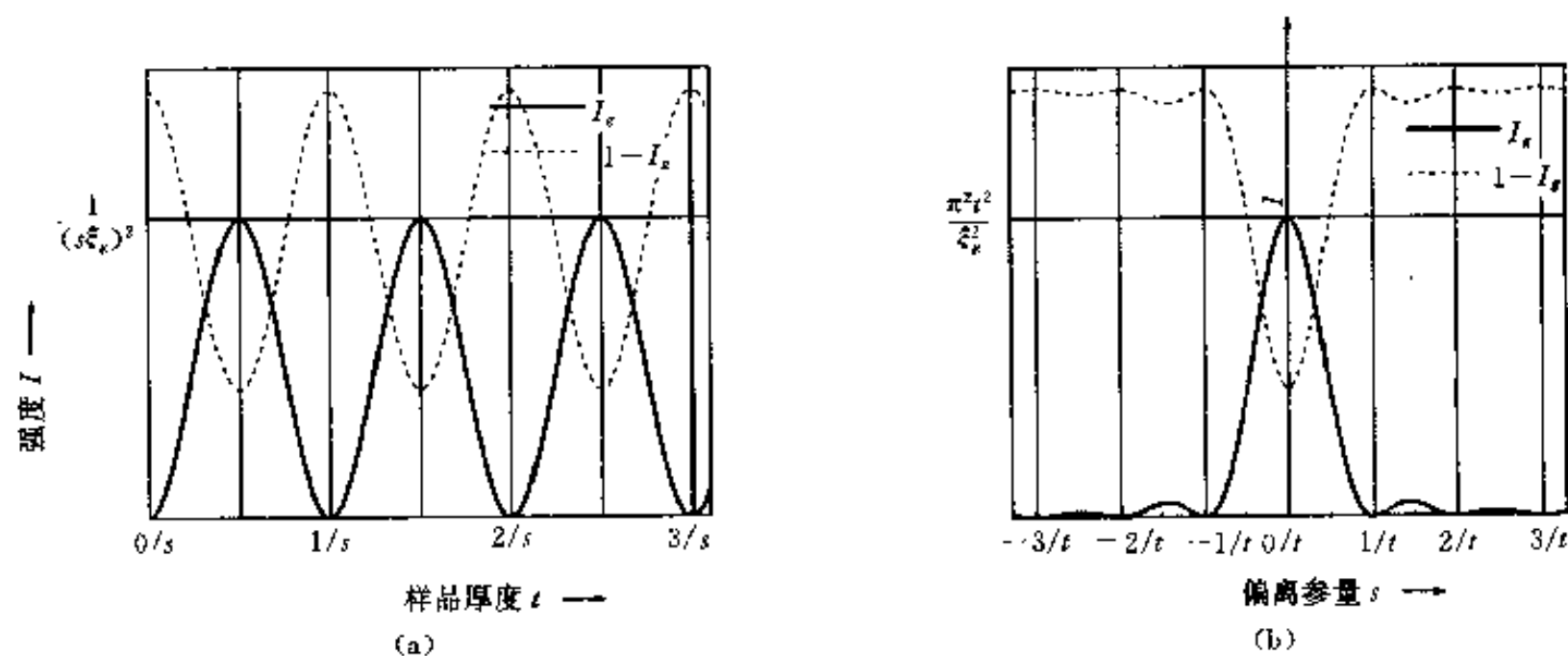
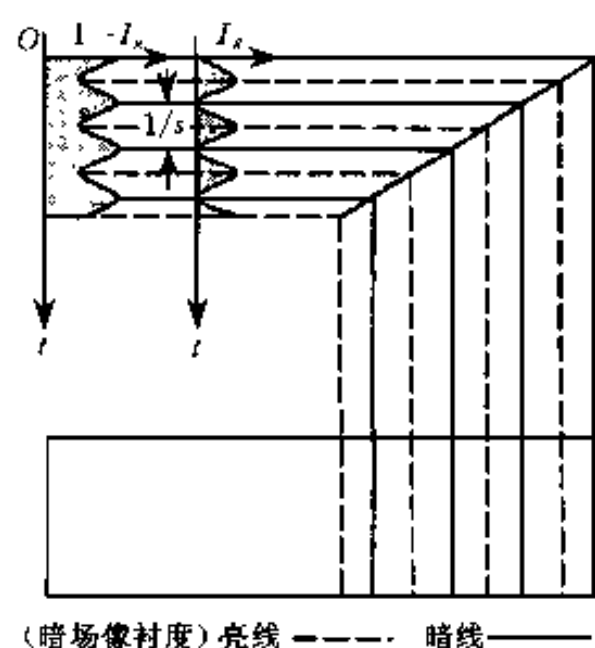


图 9-21 衍射束强度 I 随样品厚度 t 、偏离参量 s 的变化曲线

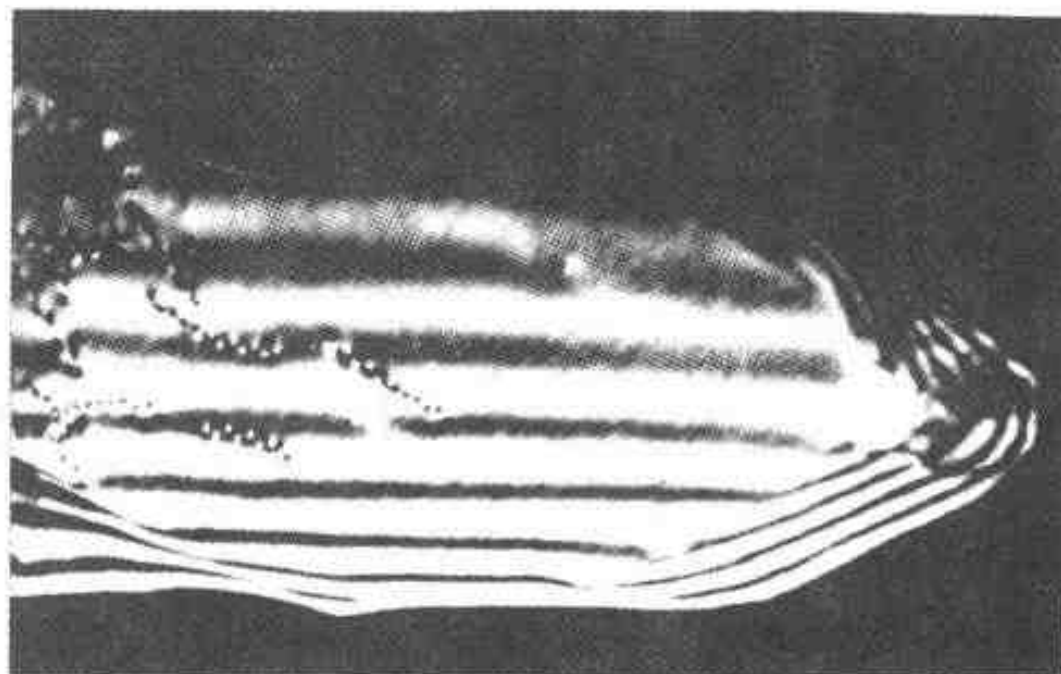
(a) I 随 t 的变化 (b) I 随 s 的变化

(1) 当偏离参量 s 一定时, 衍射强度随样品厚度呈周期性变化, 如图 9-21 (a) 所示。振荡的深度周期为 $t = 1/s$ 。当 $t = n/s$ (n 为整数) 时, 衍射束强度 $I_g = 0$; 当 $t = \left(n + \frac{1}{2}\right)/s$ 时, 衍射束强度 I_g 达最大值: $I_{g\max} = \frac{1}{(s\xi_g)^2}$ 。

根据衍衬成像原理, 暗场像的强度为衍射束强度, 明场像的强度为直射束强度。在双束条件下, 明、暗场互补, 直射束强度为 $1 - I_g$ 。用衍射强度随样品厚度呈周期性变化这一运动学结果, 可定性地解释晶体样品中厚度变化区域出现的等厚条纹 (也称厚度消光条纹)。例如薄膜样品的孔洞边缘往往呈楔形, 按照上述理论, 随着楔形边缘的厚度连续变化, 其下表面的衍射强度将发生周期性变化, 如图 9-22 (a) 所示。相应地, 在衍衬像上显示为明暗相间的条纹, 如图 9-22 (b) 所示。类似于地形图上的等高线, 图中同一亮线或暗线处样品具有相同的厚度。



(a)



(b)

图 9-22 厚度条纹的运动学解释及实例

(a) 衍射强度随样品边缘厚度的变化——厚度条纹的产生 (b) 样品边缘产生的厚度条纹

倾斜于样品膜面的界面（如晶界、孪晶界、相界面等）也常常显示类似楔形边缘的条纹衬度。当界面一侧的晶体发生强烈衍射时，另一侧的晶体则可能不满足衍射条件，其衍射强度可视为零。这样，对衍射束强度而言，不满足衍射条件的这部分晶体好像并不存在，而发生强烈衍射的晶体在界面处便相当于一个楔形边缘，形成厚度条纹衬度。

(2) 当样品厚度 t 一定时，衍射强度随偏离参量 s 也呈周期性变化，如图 9-21 (b) 所示。振荡周期为 $s = 1/t$ 。当 $s = \pm n/t$ ， n 为非零整数时，衍射束强度 $I_g = 0$ ，直射束强度达最大值；当 $s = \left(n + \frac{1}{2}\right)/t$ ， n 为非零整数时，衍射束强度 I_g 达极大值，但随 $|s|$ 的增大迅速衰减，直射束强度达极小值；当 $s = 0$ 时， I_g 达最大值； $I_{g\max} = \frac{\pi^2 t^2}{\xi_g^2}$ ，直射束强度达最小值。这一运动学理论结果，可定性解释晶体样品中弹性变形（如弯曲、隆起或凹陷）区域出现的弯曲消光轮廓。

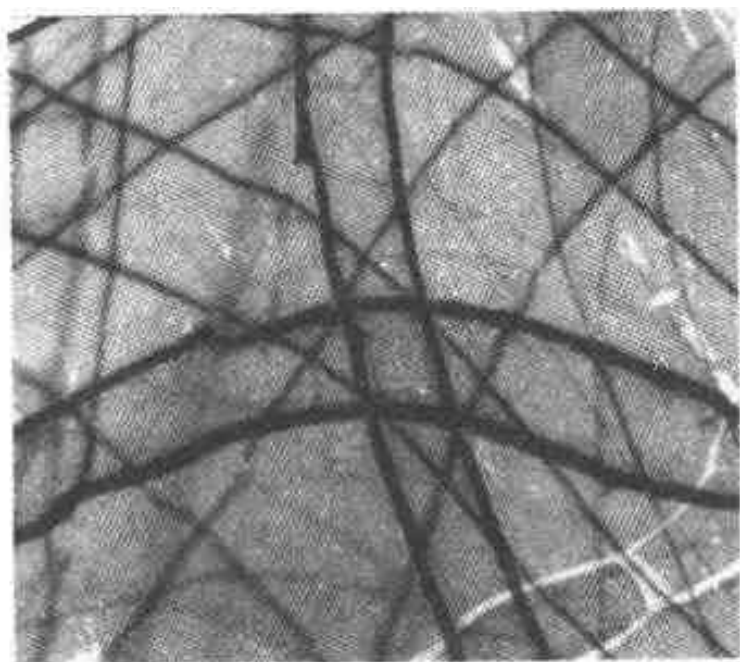


图 9-23 TiAl 薄膜明场像中的弯曲消光条纹

图 9-23 是 TiAl 薄膜明场像中的弯曲消光条纹，图中同一暗线处反射晶面具有相同的偏离参量。

三、缺陷晶体的衍射强度

晶体缺陷的存在使其附近区域的点阵发生畸变。设由于缺陷的存在使厚度元 dz 处发生位移 \mathbf{R} ，其位置矢量由 \mathbf{r} 变为 \mathbf{r}' ； $\mathbf{r}' = \mathbf{r} + \mathbf{R}$ 。相应地，厚度元 dz 的散射振幅变为

$$d\phi_g = \frac{i\pi}{\xi_g} \exp[-2\pi i(\mathbf{K}' - \mathbf{K}) \cdot \mathbf{r}'] dz \quad (9-9)$$

其中位向因子： $\exp[-2\pi i(\mathbf{K}' - \mathbf{K}) \cdot \mathbf{r}'] = \exp[-2\pi i(\mathbf{g} + \mathbf{s}) \cdot (\mathbf{r} + \mathbf{R})]$
 $= \exp[-2\pi i(\mathbf{g} \cdot \mathbf{r} + \mathbf{s} \cdot \mathbf{r} + \mathbf{g} \cdot \mathbf{R} + \mathbf{s} \cdot \mathbf{R})]$

因为 $g \cdot r$ 为整数, $s \cdot R$ 很小, 可以忽略, $s \cdot r = sz$, 于是

$$\exp[-2\pi i(K' - K) \cdot r'] = \exp(-2\pi isz) \exp(-2\pi ig \cdot R)$$

代入式 (9-9) 得

$$d\phi_g = \frac{i\pi}{\xi_g} \exp(-2\pi isz) \exp(-2\pi ig \cdot R) dz \quad (9-10)$$

将上式积分则得到缺陷晶体柱体底部衍射波的合成振幅

$$\phi_g = \frac{i\pi}{\xi_g} \int_0^t e^{-2\pi isz} e^{-2\pi ig \cdot R} dz \quad (9-11)$$

将式 (9-11) 和式 (9-10) 分别与式 (9-7) 和式 (9-6) 比较可知, 在缺陷晶体衍射振幅的表达式中出现了一个附加位相因子 $e^{-2\pi ig \cdot R}$, 该附加位相因子使得缺陷附近区域的衍射强度在通常情况下不同于无缺陷区域的衍射强度, 从而在衍衬图像中显示出相应缺陷的衬度。

显然, $g \cdot R$ 值直接影响缺陷的衬度。对于给定的缺陷 (即 R 一定), 可通过倾转样品台, 选用不同的操作反射 g 成像, 获得不同的 $g \cdot R$ 值。当满足下述条件时, 附加位相因子 $e^{(-2\pi ig \cdot R)} = 1$;

$$g \cdot R = n \quad (n \text{ 为整数}) \quad (9-12)$$

此时, 缺陷的存在对衍射强度无影响, 所以缺陷不显示衬度, 即在图像中不可见。

应当指出, 由于我们采用了相应的假设和简化, 单凭运动学理论不足以对缺陷的衬度细节进行分析和预测, 但它的一些重要结论可以帮助我们了解和掌握一些衍衬分析的基本原理。例如式 (9-12) 所表达的不可见判据 (invisibility criteria) 便是缺陷的晶体学定量分析的重要依据, 可用于位错的柏格斯 (Burgers) 矢量测定等。

第五节 典型应用及其它功能简介

一、典型应用

衍衬分析适用于从约 1.5 nm 到 μm 数量级尺度的微观组织结构特征的分析, 下面简要介绍其在晶体缺陷分析和显微组织分析方面的应用。

1. 晶体缺陷衍衬分析

广义地讲, 一切破坏正常点阵周期的结构均可称为晶体缺陷。如空位、间隙原子、位错、层错、晶界、相界面、孪晶界、表面、析出物等。这些破坏点阵周期性的结构, 都将导致其所在区域的衍射条件发生变化, 使得缺陷所在区域的衍射条件不同于正常区域的衍射条件, 从而显示出相应的衬度。以下对具有代表性的 3 类晶体缺陷——位错、层错和界面的衍衬分析作简要介绍。

(1) 位错 位错是一种线缺陷, 表明其晶体学特性的基本物理量是它的 Burgers 矢量 (b)。位错有两种基本类型, 即刃型位错和螺型位错。前者 b 矢量垂直于位错线, 后者 b 矢量平行于位错线。介于两者之间的为混合位错。在位错线周围, 点阵发生了不同程度的畸变, 其应力应变场的性质主要与位错的 b 、位错线方向 (u) 以及晶体的对称性有关。

位错在明场像中通常显示为暗线, 它并不与位错所处的实际位置完全对应, 总是出现在其实际位置的一侧或另一侧。此外, 位错线的像总是有一定的宽度。位错线像与其实际位置的偏离程度以及像的宽度与所采用的操作反射矢量 g 及其偏离参量 s 的大小有关。当操作反

射指数较低, 偏离参量又很小时, 位错像往往较宽, 如图9-24 (a)所示; 适当增大偏离参量 (使亮菊池线刚好处于相应衍射斑点的外侧), 可减小位错的像宽, 如图9-24 (b)所示. 为减小像宽, 提高图像的分辨率, 观察位错时经常采用所谓的弱束暗场像, 如图9-24 (c)

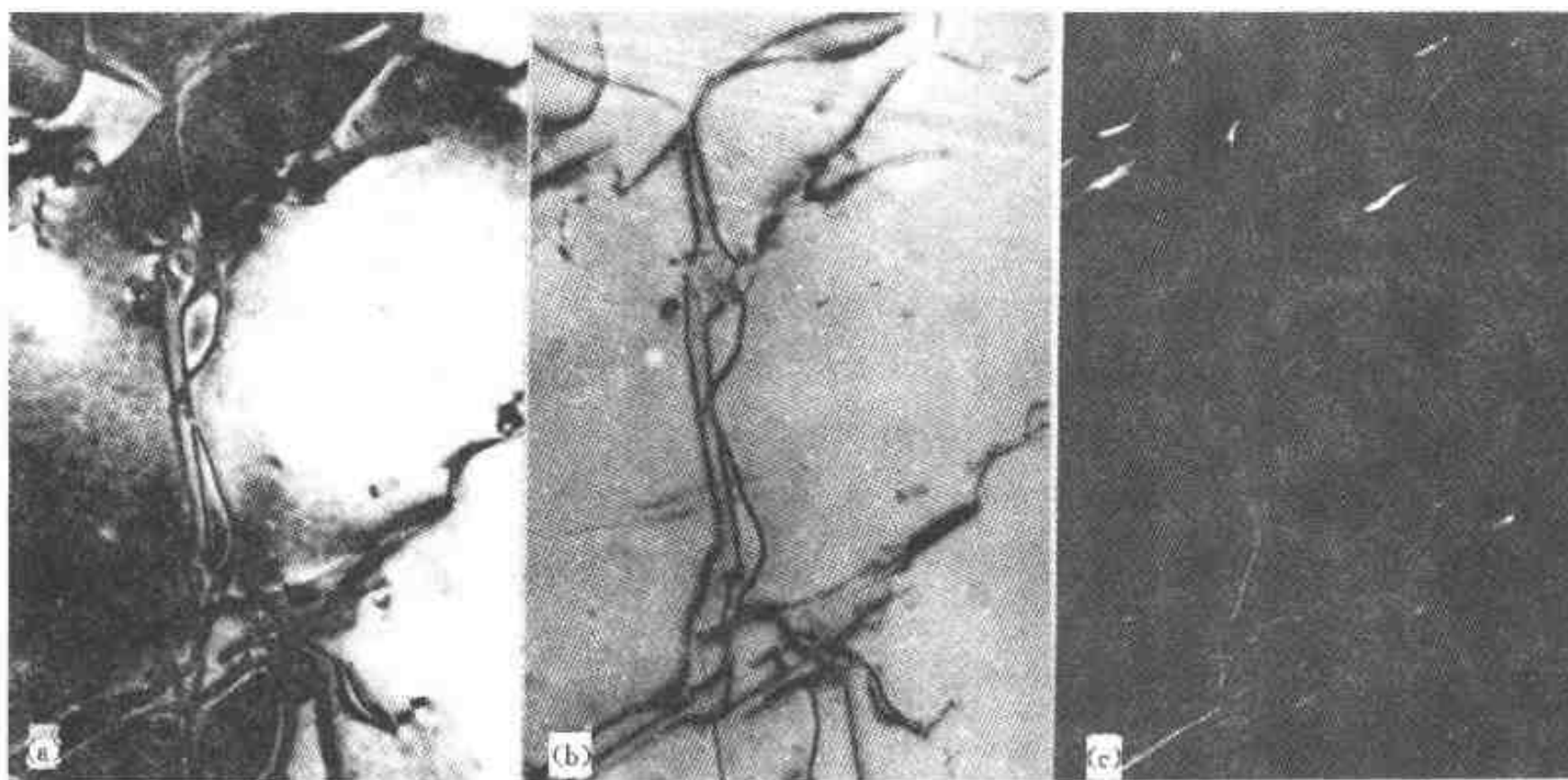


图9-24 偏离参量 s 对位错线像宽的影响

(a) 明场像, $s \approx 0$ (b) 明场像, s 略大于零 (c) $g/3g$ 弱束暗场像

所示, 此时, 位错显示为亮线. 与中心暗场像不同, 弱束像采用很大的偏离参量 s , 使完整区域的衍射束强度极弱, 而在缺陷附近极小的区域内发生较强的反射, 形成具有较高分辨率 (位错线像的宽度较窄) 的缺陷图像, 同时减小了位错像与其实际位置的偏离程度. 此外, 当 g 和 s 较小时, 一些倾斜于样品膜面的位错常常显示为锯齿状的位错像, 如图9-25 (a)所示, 它纯粹是一种干涉现象, 并非由位错本身的任何结构效应造成, 当采用较大的偏离参量或较高指数的操作反射时, 位错成像为连续而无曲折的细线, 如图9-25 (b)所示.

依据晶体缺陷的不可见性判据 [式 (9-12)] 可以测定位错的 b 矢量. 对螺型位错, 通常可认为其应变场位移矢量 $R // b$. 在选用不同的操作反射 g 时, $g \cdot b$ 可以为正、负整数或

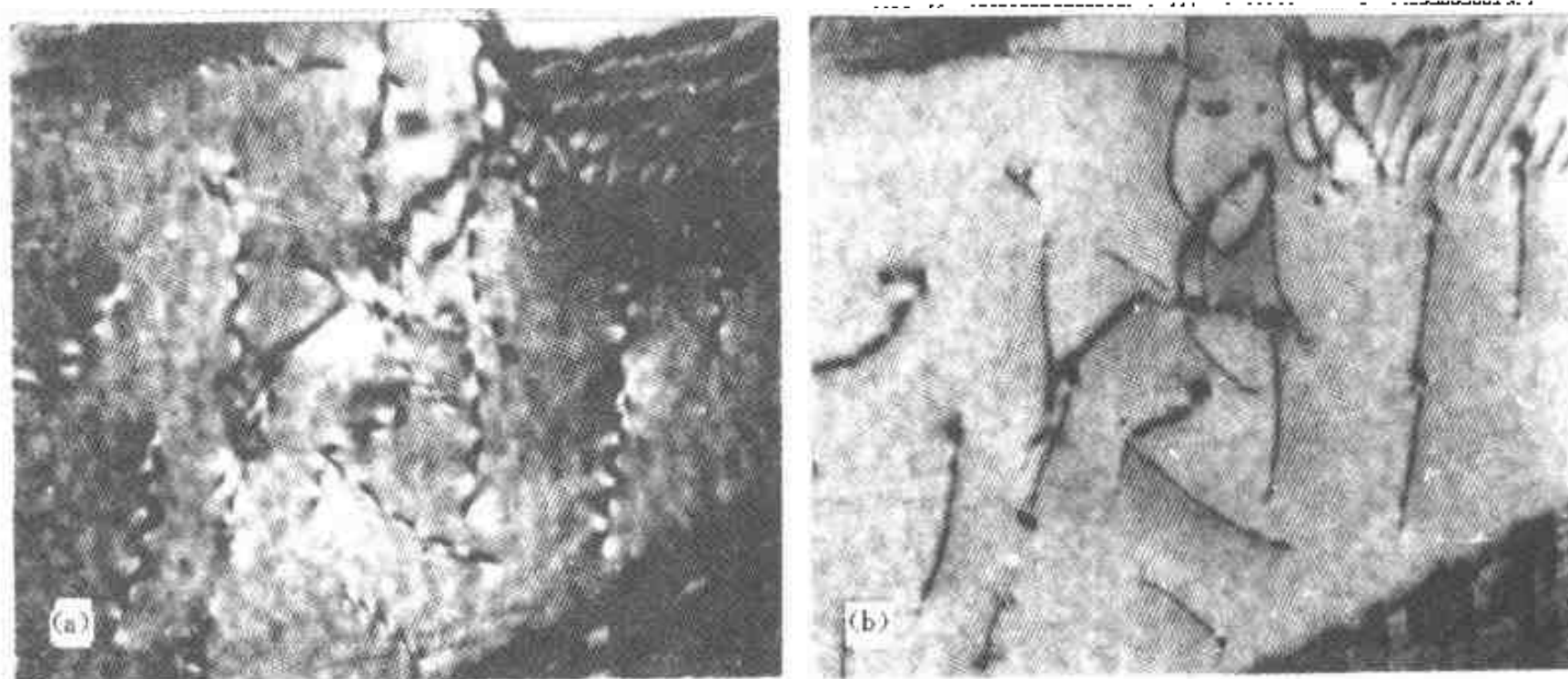


图9-25 倾斜于样品膜面的位错

(a) 锯齿形位错线像, 偏离参量 $s \approx 0$ (b) 略增大偏离参量后的位错线像

零。若 $g \cdot b = 0$, 则 $g \cdot R = 0$ 。此时位错线附近区域的衍射强度与无缺陷区域的相同, 即该位错不显示衬度。对刃型位错, R 与 b 的方向不一致, R 可分解为平行于 b 的 R_1 和垂直于 b 的 R_2 两个分量。当 $g \cdot b = 0$ 时, $g \cdot R_1 = 0$, 但 $g \cdot R_2$ 不一定为零, 位错仍可能显示衬度。所以, 对刃型位错, 只有在 $g \cdot b = 0$ 和 $g \cdot R_2 = 0$ 同时成立的条件下, 位错才不显示衬度。但是, 由于 R_1 是 R 的主部, 当 $g \cdot b = 0$ 时, 由 R_2 引起的衬度很模糊 (通常称其为“残余衬度”), 将 $g \cdot b = 0$ 作为位错衬度消失的判据仍近似有效。对混合位错, 尽管像衬度消失的条件 $g \cdot R = 0$ 更不容易满足, 但同样可以把 $g \cdot b = 0$ 视为衬度消失的一个实际可行的有效判据。图 9-26 (a) 是一位错网的明场像, 其中一组位错在 $g = 04\bar{2}$ (b) 和 (e) 时不

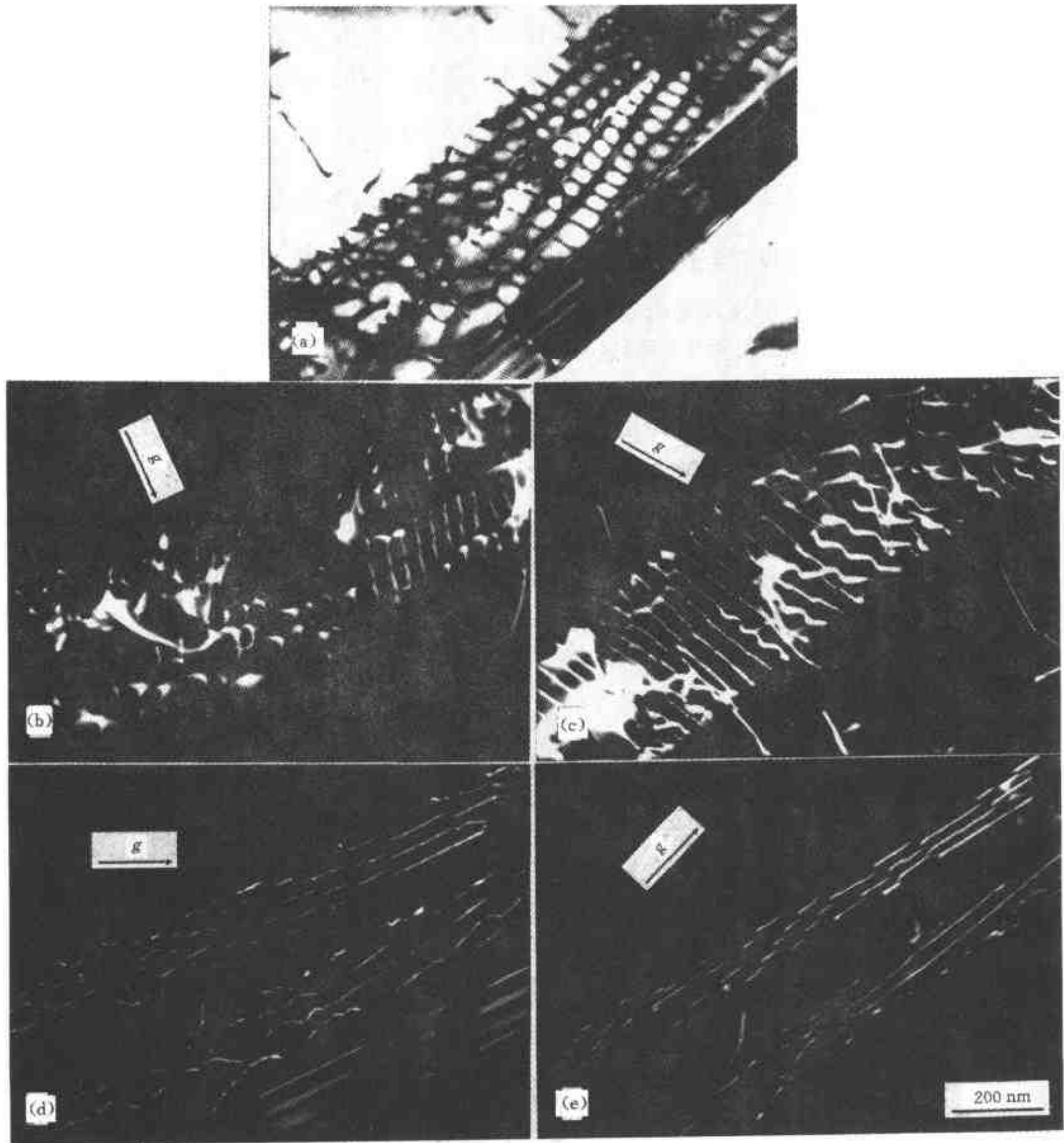


图 9-26 位错 Burgers 矢量的测定

(a) 近似相互垂直排列的位错构成的位错网, 明场像

(b) $g = 04\bar{2}$, 暗场像 (c) $g = 13\bar{1}$, 暗场像 (d) $g = 00\bar{2}$, 暗场像 (e) $g = 11\bar{1}$, 暗场像

显示衬度, 其 Burgers 矢量 $b \parallel [110]$. 至于 Burgers 矢量的正负号和模量大小的确定, 需用到像匹配技术 (见本章参考文献 2) 等, 这里不再介绍. 但在多数情况下, 可以根据所分析样品的晶体结构特性加以判断. 例如, 图 9-26 中所分析的材料晶体结构为 $L1_0$ 有序结构, 可知网上近似横向排列的位错的 $b = \frac{1}{2}[\bar{1}12]$, 近似纵向排列的位错的 $b = \frac{1}{2}[110]$.

(2) 层错 层错是平面型缺陷, 它与完整晶体间的边界是不全位错, 层错面两侧的晶体具有相同的位向, 但彼此间有一恒定的不等于点阵平移矢量的位移 R . 在面心立方晶体中, 层错可以由 $(1/2)\langle 110 \rangle$ 型全位错分解形成, 如在 (111) 面上 $(1/2)[10\bar{1}]$ 位错分解为两个不全位错: $(1/2)[10\bar{1}] \rightarrow (1/6)[2\bar{1}\bar{1}] + (1/6)[11\bar{2}]$, 在该 (111) 面上两不全位错 $(1/6)[2\bar{1}\bar{1}]$ 和 $(1/6)[11\bar{2}]$ 之间的区域即为层错. 通常将两个不全位错连同夹在中间的层错称为扩展位错. 层错能的高低决定了两不全位错扩展的宽度, 亦即层错的宽度. 上述层错所引起的附加位相角 $\alpha = 2\pi g \cdot R = 2\pi(Ha^* + Kb^* + Lc^*) \cdot \frac{1}{6}(a + b - 2c) = \frac{\pi}{3}(H + K - 2L)$. 因为 H, K, L 全奇或全偶, α 只能是 $2n\pi, \pm \frac{2\pi}{3} + 2n\pi$ 或 $\pm \frac{4\pi}{3} + 2n\pi, n$ 为整数. 例如, 当选用 $g = 2\bar{2}0$ 或 $31\bar{1}$ 时, α 分别为 0 和 2π , 层错不显示衬度; 当 $g = 311$ 或 $11\bar{1}$ 时, α 分别为 $\frac{2\pi}{3}$ 和 $\frac{4\pi}{3}$, 层错显示衬度. 在 α 不为 2π 的整数倍的情况下, 当层错面平行于样品膜面时, 层错区域显示为均匀的亮区或暗区 (但当层错处于某些特定的深度时, 由于层错区域的亮度和无缺陷区域的相同, 层错不显示衬度); 当层错面倾斜于样品膜面时, 层错显示为平行于层错与样品上、下膜面交线的亮、暗条纹, 在满足运动学近似的条件下, 其深度周期为 $1/s$.

层错总是和其边界的不全位错联系在一起, 由于不全位错 Burgers 矢量 b_p 不等于点阵的平移矢量, $g \cdot b_p$ 不一定为整数. 对肖克莱 (Shockley) 位错和弗兰克 (Frank) 位错, 通常认为, $g \cdot b_p = 0$ 和 $\pm \frac{1}{3}$ 时不可见, $g \cdot b_p = \pm \frac{2}{3}$ 或整数时可见. 肖克莱位错包围的层错, 经常与样品上、下膜面相截, 图 9-27(a) 是其衬度特征的示意图, (b) 是样品内层错的衍衬像.

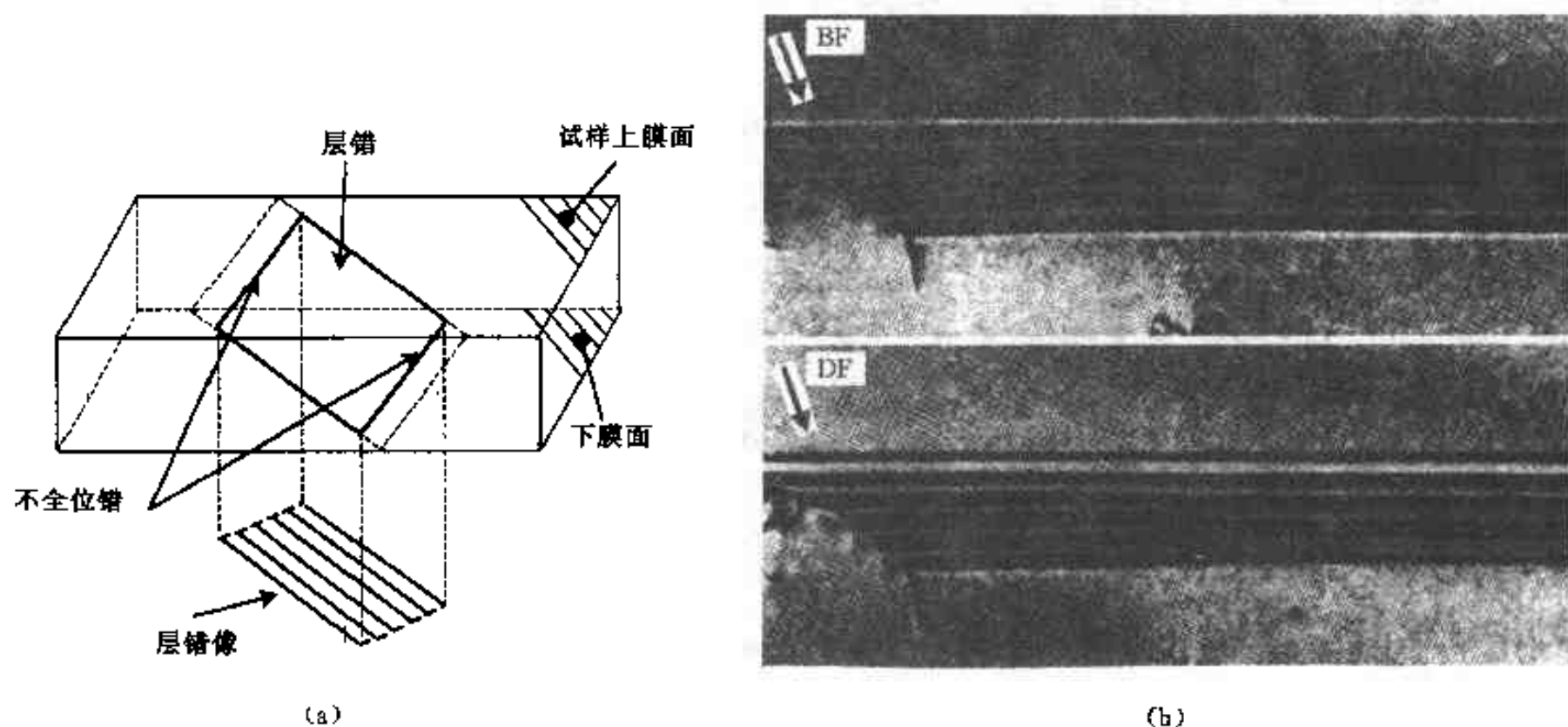


图 9-27 层错的衬度特征

(a) 层错面位置及衬度示意图 (b) 层错明场像 (BF) 及暗场像 (DF)

(3) 界面 界面对材料的性能有重要的影响, 透射电镜是研究界面结构的有力工具. 通过电子衍射和衍衬分析可以精确测定界面两侧晶体的位向关系、界面相对于晶体的位向, 观察分析界面的精细结构, 如界面台阶、界面位错等. 图 9-28 是一个晶粒与其周围 5 个晶粒间界面的电子衍衬像. 相应于界面两侧晶粒的不同位向关系, 形成具有不同 Σ 值的晶粒边界, 晶粒间的取向可以与精确 CSL (重位点阵) 取向有微小的偏离, 这种偏离通过界面上的二次晶粒边界位错网协调. 有关界面的描述和详细的分析方法见本章参考文献 3、4.

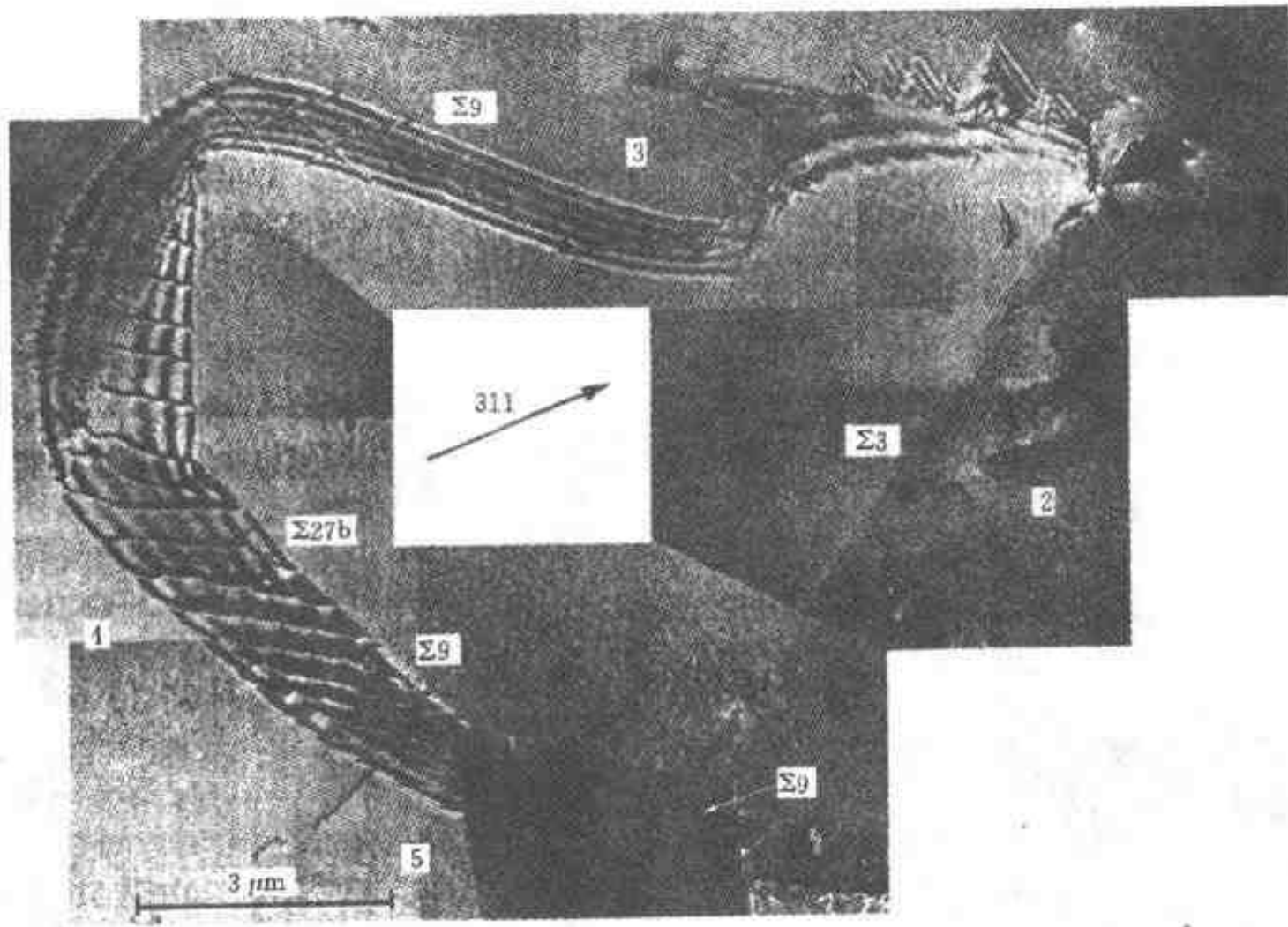


图 9-28 晶粒 (1) 与周围 4 个晶粒 (2、3、4、5) 间晶粒边界的衍衬像

2. 组织观察

选区衍射使得能够在组织形貌观察的同时进行晶体的结构和取向分析. 图 9-29 是经 $\alpha + \gamma$ 两相区热处理后的 TiAl 基合金中层状组织的衍衬分析照片, (a) 是明场像, (b) 是对应于层片 L_1 、 L_2 和 L_3 的选区衍射谱, (c) 对应于 L_3 和 L_4 , (d) 对应于 L_4 、 L_5 和 L_6 ,

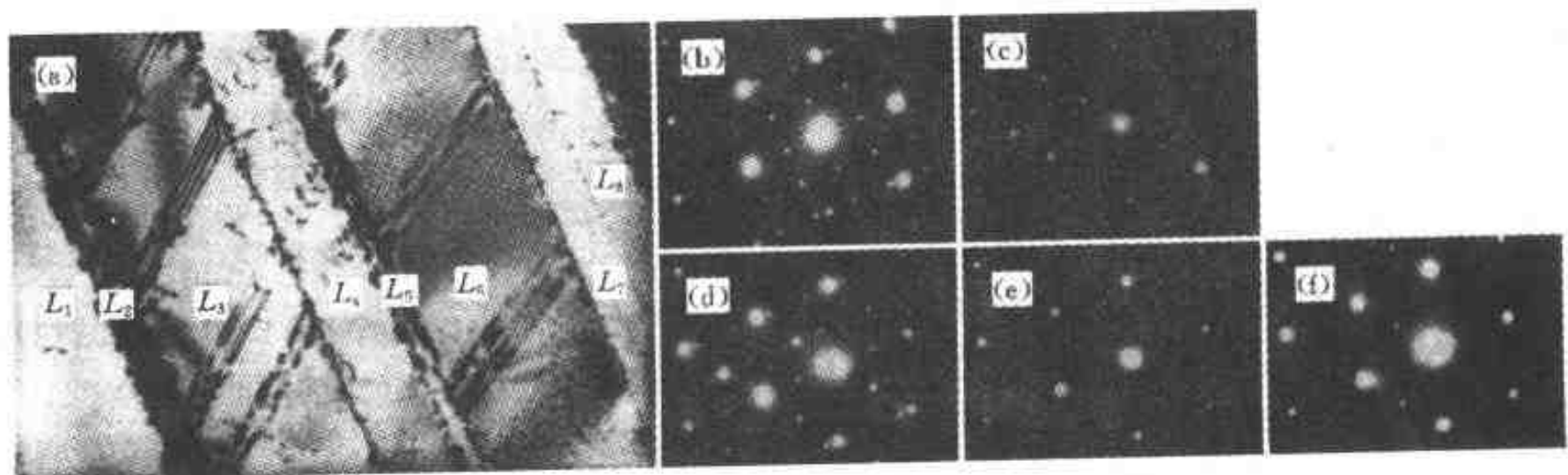


图 9-29 TiAl 基合金层状组织明场像 (a) 及不同区域的选区衍射谱 (b) (c) (d) (e) (f)

(e) 对应于 L_6 , (f) 对应于 L_6 、 L_7 和 L_8 。从衍射谱上可以看出, 图中的 γ 层片所对应的衍射谱只有两类, 表明这些 γ 层片间为 120° 旋转孪晶关系。图中 L_2 、 L_5 为 α_2 层片, 其余为 γ 层片。

第二相颗粒往往显示两种衬度: 由穿过颗粒的晶体柱内衍射波的振幅和位相发生变化形成的沉淀物衬度, 以及由于颗粒的存在引起周围基体点阵发生局部畸变所造成的基体衬度。图9-30 (a) 为经固溶时效处理基体内析出有序相颗粒的 NiAl (7) 合金的明场像。由于较强的基体应变场衬度, 颗粒对应位置的图像沿垂直于 g 矢量的方向分裂为两瓣。利用该有序相颗粒的超点阵反射成中心暗场像, 可较清楚地显示颗粒的形貌, 如图9-30 (b) 所示。

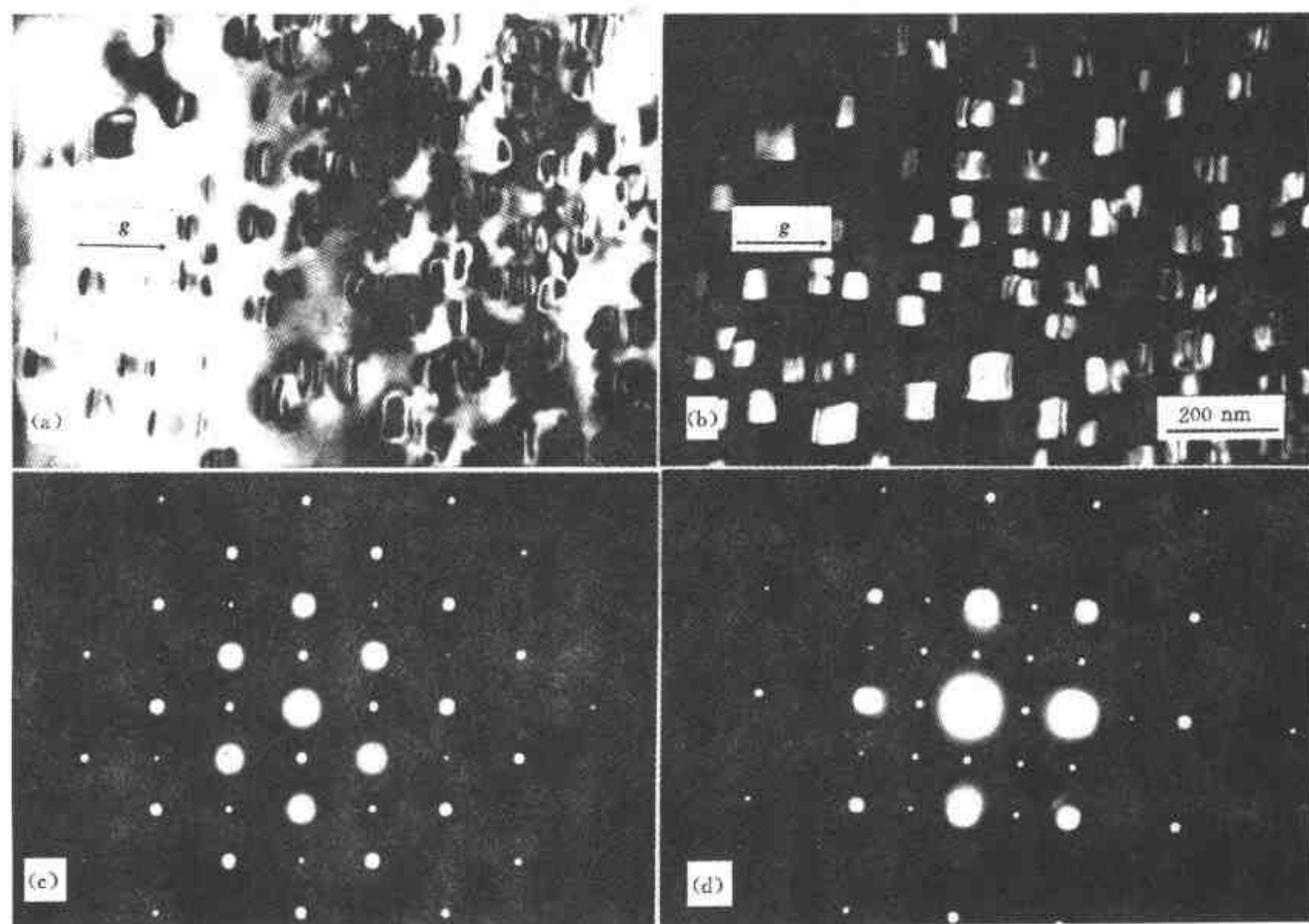


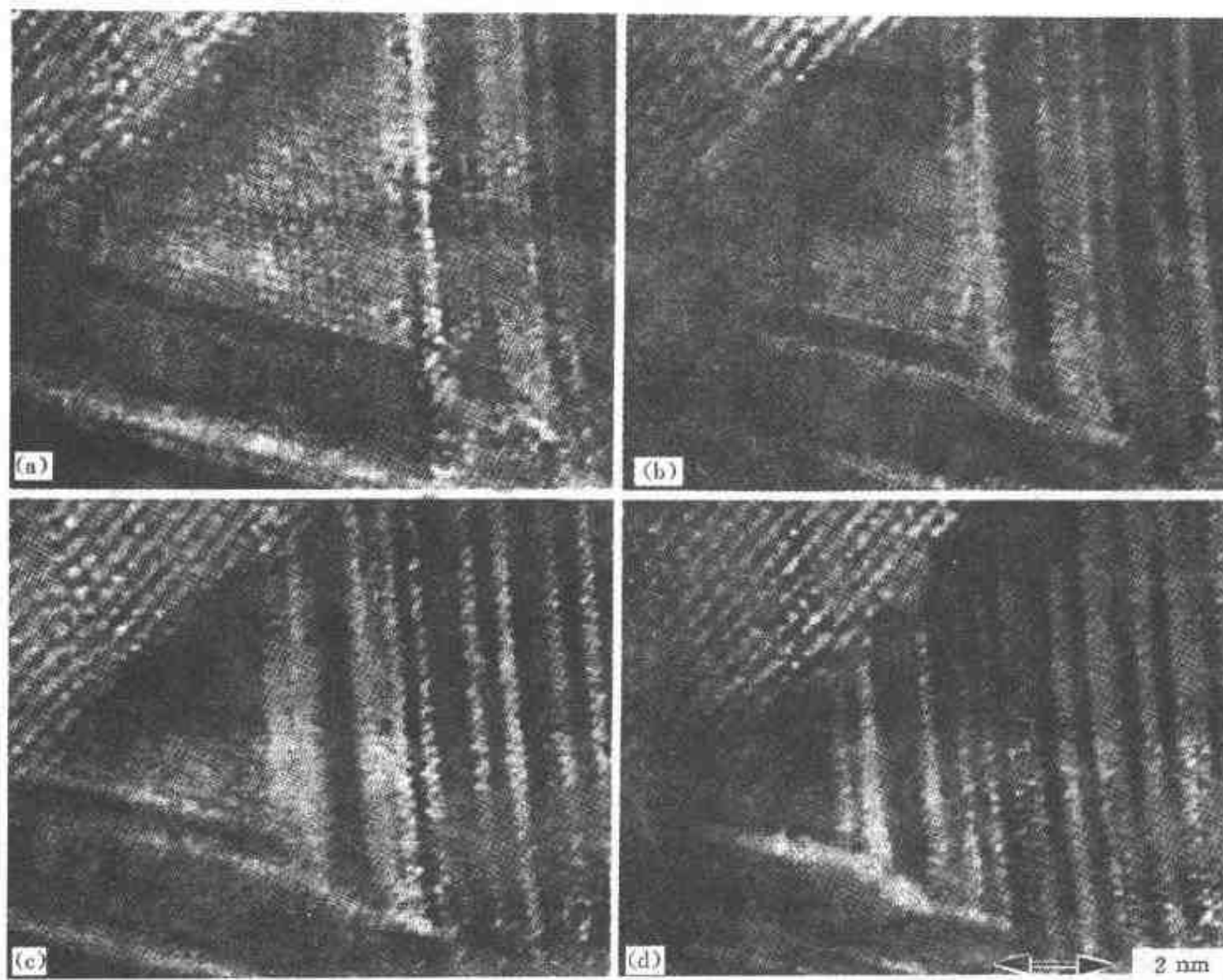
图 9-30 NiAl (7) 合金中的析出相

(a) 明场像, $g=220$ (b) 中心暗场像, $g=110$ (c) SADP (选区衍射谱), $B//[110]$ (d) SADP, $B//[010]$

二、其它功能

1. 原位观察

利用相应的样品台, 在透射电镜中可进行原位实验 (in situ experiments)。如, 利用加热台加热样品观察其相变过程, 利用应变台拉伸样品观察其形变和断裂过程。图 9-31 给出了加热过程中, 界面台阶移动过程的原子级水平观察。此外, 一些相变可以在电镜观察过程中的电子束照射下发生。图 9-32 是 ZrO_2 (2Y) 陶瓷在透射电镜电子束照射下 t—m 相变过



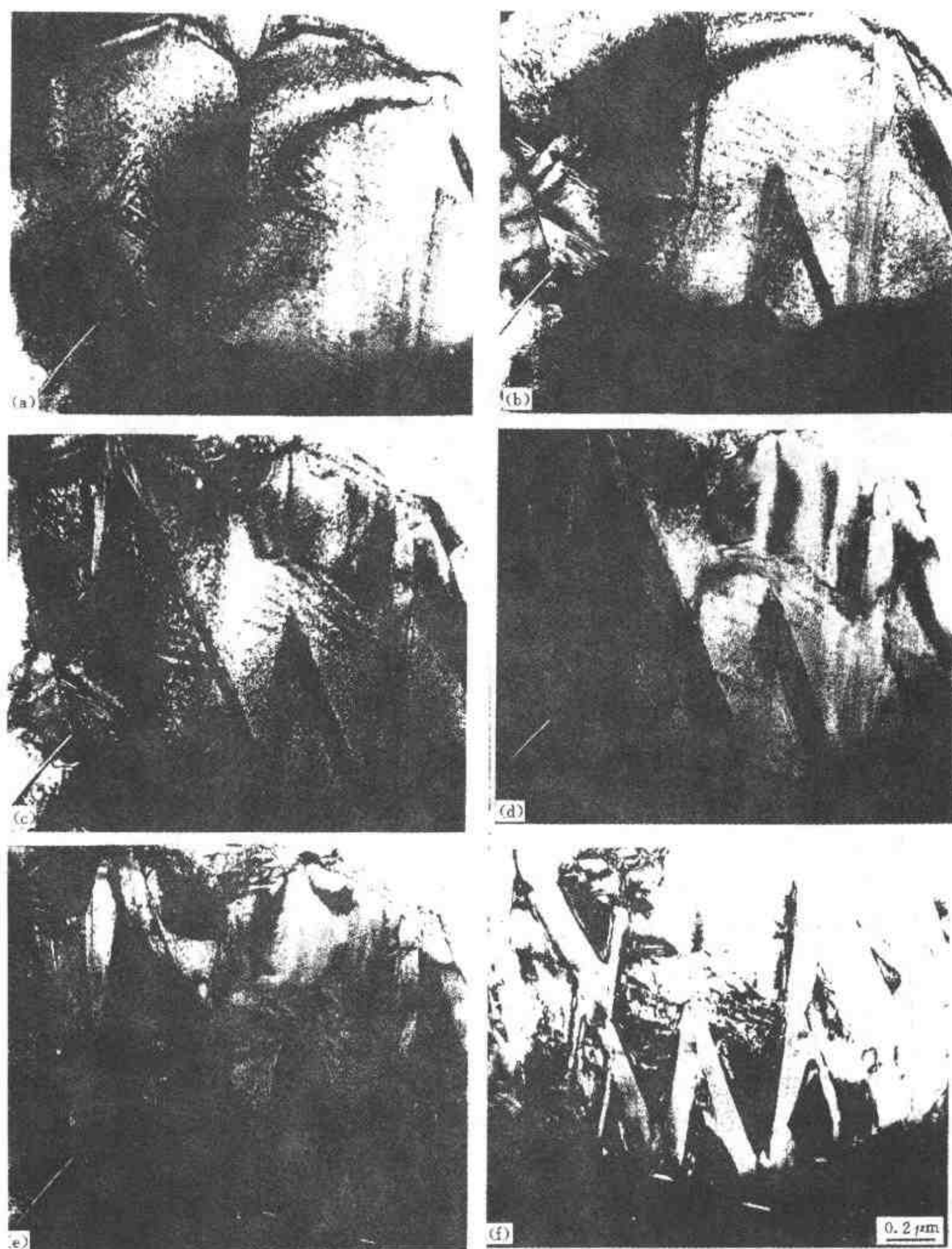


图 9-32 在透射电镜电子束照射下, ZrO_2 (2Y) 陶瓷中 m 片
在 t 晶粒中的形核和长大过程的原位观察

相对于照片 (a) 各照片对应的电子束照射时间分别为:

(a) $t=0$ s; (b) $t=10$ s; (c) $t=60$ s; (d) $t=140$ s; (e) $t=350$ s; (f) $t=1\,200$ s

须非常谨慎, 衍射花样可能包含了选区以外的物质的信息, 即难以实现甚至不能实现对小尺

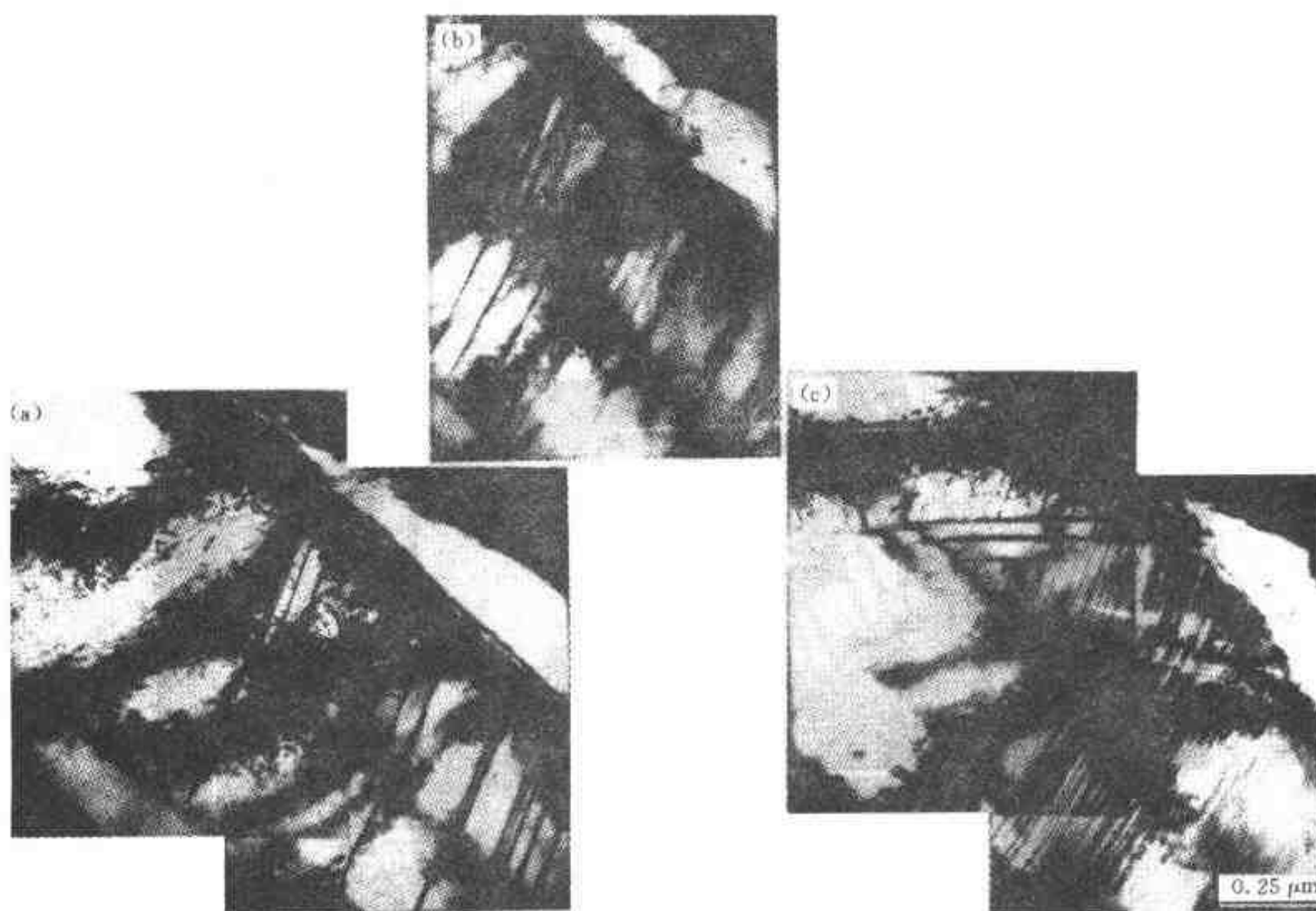


图 9-33 TiAl 合金 γ 相中孪生过程的原位拉伸观察
从 (a) 到 (b) 到 (c) 应变量逐渐增大

度晶体结构特征的分析；②由于薄样品使布拉格条件放宽，选区衍射谱仅给出很不精确的二维晶体学信息。会聚束电子衍射技术克服了以上两个局限性，并产生出许多新的衍射信息。自 60 年代中期以来，随着仪器设备的不断改进和相关理论的逐步完善，会聚束电子衍射已成为如今进行微区分析的强有力的技术。会聚束衍射在许多方面有其独特的优势，如测定样品薄膜厚度、微区的晶体学取向、点阵常数、结构因子、晶体的对称性等等，被广泛应用于材料科学、物理学、晶体学等领域。

选区衍射所采用的是平行的（具有相同的 K 矢量）束斑直径较大（约 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ ）的入射束。而会聚束电子衍射所采用的是会聚的（一定范围的 K 矢量）束斑直径很小（约 $10 \sim 100 \text{ nm}$ ）的入射束。会聚束好比一个探针，用它可以使我们获得局部区域的信息，如用于微分析或微（micro）/微微（nano）衍射。对于常用的热电子枪电镜，仅通过调节聚光镜 C_1 和 C_2 不可能将电子束会聚为尺寸足够小（ $< 10 \text{ nm}$ ）的探针。通常的办法是将物镜上极靴变作聚光镜 C_3 ，并增强其励磁电流，减弱或关闭 C_2 ，如图 9-34 所示。此外，强激磁 C_1 ，使电子枪交叉斑的像与 C_3 间的距离增大，即 C_3 的像距远小于其物距，从而较大程度地缩小了 C_1 的交叉斑，使电子束得到有效会聚。实现会聚束衍射的方式还有回摆束法、空心锥光束法等，详见本章参考文献 5~7。由于入射束以足够大的会聚角照射到样品上，背焦面上的透射斑和衍射斑均扩展为圆盘，如图 9-35 所示。在这些圆盘内存在特殊的衬度花样，可为我们提供许多有用的信息。

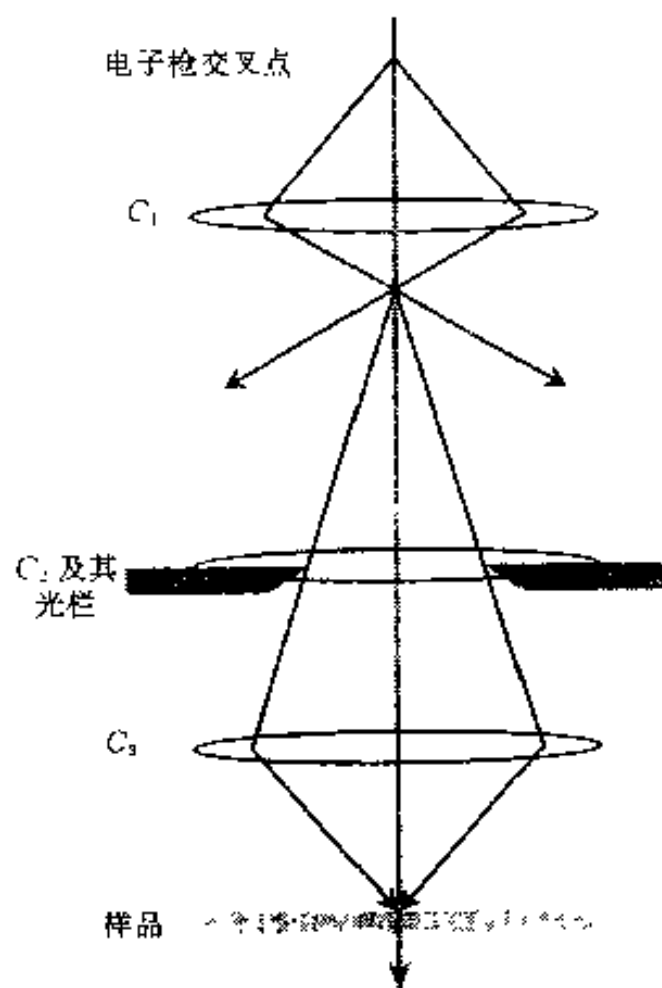


图 9-34 将物镜极靴作为第三聚光镜获得大会聚角照明束

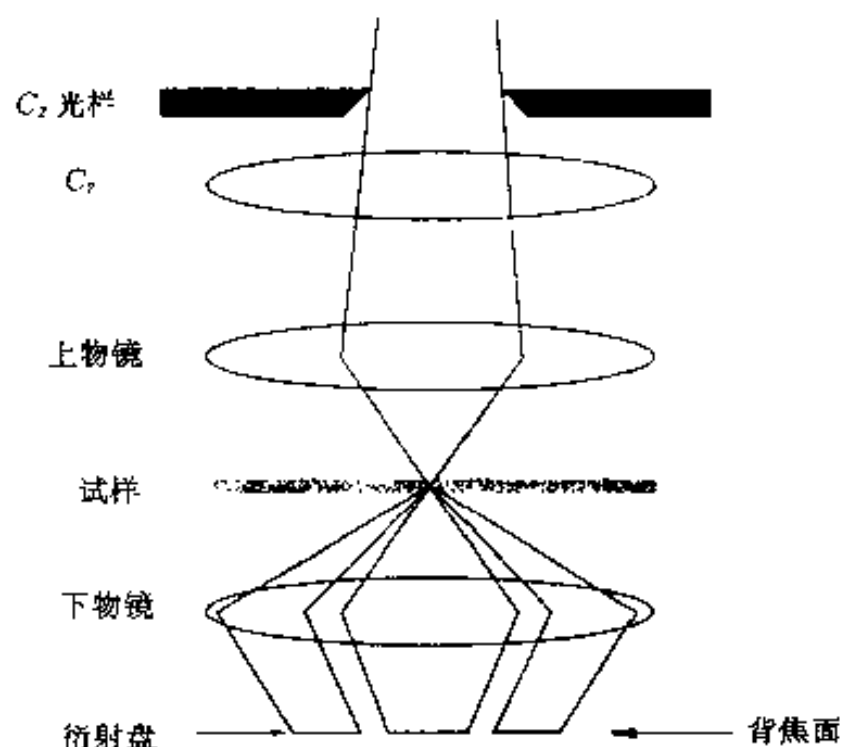


图 9-35 会聚束衍射花样形成的光路图
以会聚束照明样品导致在物镜背焦面形成衍射盘

(1) K-M 条纹 当拍摄带轴图（某一晶带轴平行于中心入射束时的会聚束电子衍射谱，zone-axis pattern，简称 ZAP）所用的会聚半角小于与透射 000 圆盘近邻的衍射圆盘所对应的布拉格角时（即衍射圆盘不互相重叠），000 圆盘内通常出现呈同心圆的弥漫条纹，即 K-M (Kossel-Mollenstedt) 条纹，如图 9-36 所示。这些条纹包含了有关样品厚度的信息，用它可测量分析点处样品的厚度。这种方法尽管稍显繁琐，但确实是测量（所有的晶体材料）样品厚度的最佳和最精确的方法之一。为了便于解释，测量样品厚度时总是通过倾斜样品在双束条件下进行，即只有一个强的 HKL 反射。此时，圆盘中不再为同心圆条纹，而为平行条纹。这些条纹的产生是由于 HKL 盘内沿 g_{HKL} 方向各点的偏离参量 s 不同而使衍射束强度发生振荡的结果，在与 g_{HKL} 垂直的方向上 s 保持不变。这些条纹在 HKL 盘中对称分布，在 000 盘中（由于吸收的缘故）却是不对称的。通过测量 HKL 盘中的条纹间距即可

计算样品厚度（具体方法见本章参考文献 5）。

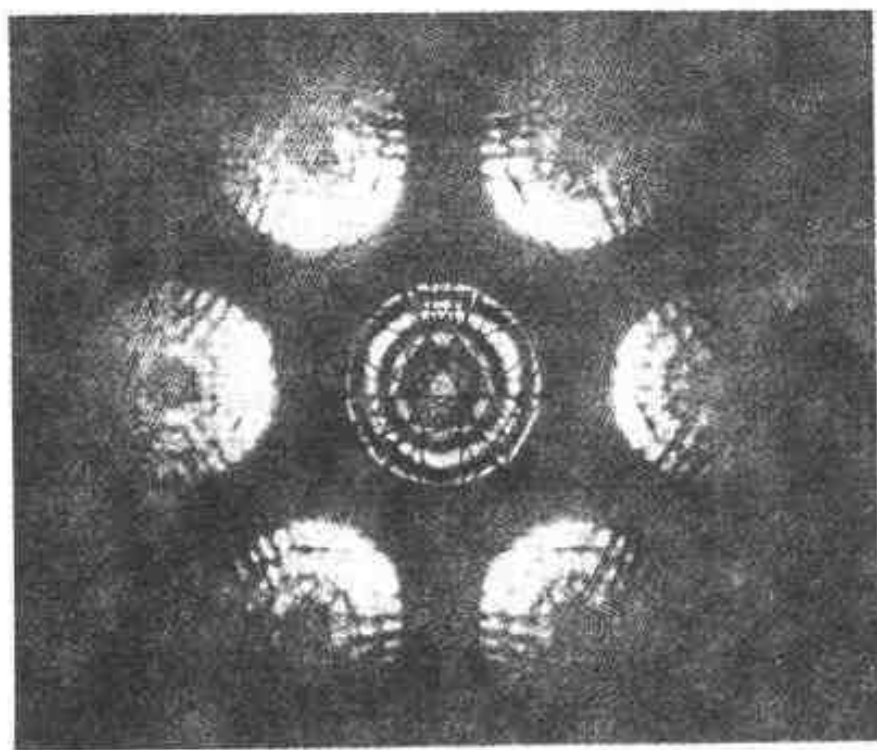


图 9-36 Si 晶体 [111] 会聚束衍射花样

(2) 菊池线和高阶劳埃带线 会聚束电子衍射形成的菊池线远比选区衍射时的明锐和丰富，其主要原因是会聚束电子束与样品的作用体积远比选区衍射所选中的部分要小。此外，平行束衍射时的菊池线是由非弹性散射电子形成的；而会聚束条件下，当会聚半角大于布拉格角时，会聚束中将有一些电子相对于某些晶面处于精确的布拉格位向，这样弹性散射将对菊池线的强度有贡献。许多会聚束电子衍射谱中均存在高阶劳埃

带菊池线 (HOLZ Kikuchi lines). 与零阶劳埃带菊池线 (ZOLZ Kikuchi lines) 相比, 高阶劳埃带菊池线对点阵参数更为敏感, 所以高阶劳埃带菊池线也就更为有用. 然而, 会聚束衍射时, 较少利用高阶劳埃带菊池线, 而是利用所谓的高阶劳埃带线 (HOLZ lines). 高阶劳埃带线就是高阶劳埃带菊池线上由弹性散射形成的部分, 它们处于相应的衍射圆盘内. 与菊池线一样, 高阶劳埃带线也是成对出现, 亮线处高阶劳埃带的 hkl 圆盘内 (往往处在视场或以外), 暗线则留在 000 圆盘内. 图 9-37 是反映衍射盘、零阶劳埃带菊池线、高阶劳埃带菊池线和高阶劳埃带线关系的示意图. 由于高阶劳埃带线包含了三维信息, 反映出真实的面心立方晶体的 3 次 $\{111\}$ 对称. 而零阶劳埃带菊池线和衍射圆盘反映的是二维的 6 次 $\{111\}$ 对称.

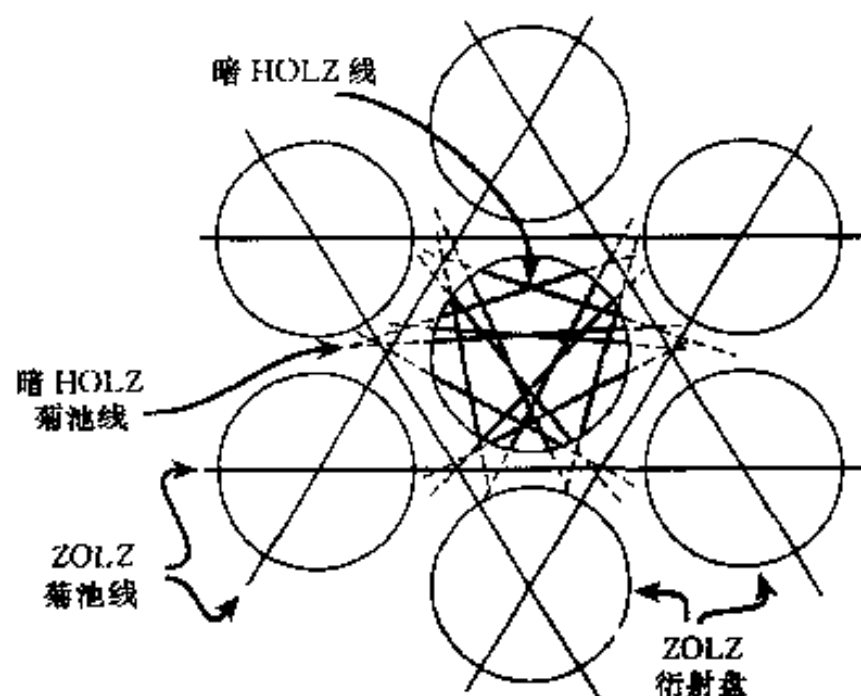


图 9-37 面心立方晶体 $[111]$ 会聚束衍射花样的示意图

由于样品在低温下容易出现高阶劳埃带线, 会聚束衍射通常需要采用双倾冷却样品台. 此外, 为了从会聚束衍射谱上获得多的信息, 样品应有足够的厚度 (一个消光距离以上). 如果样品很薄, 处于运动学条件, 衍射盘内的亮度将均匀一致而无衬度. 这与高分辨 (HRTEM)、X 射线能谱 (XEDS)、电子能量损失谱 (EELS) 等技术对样品厚度的要求不同, 它们要求样品尽量薄.

3. 高分辨电子显微术

提高显微镜的分辨率以便更深入地观察研究物质的微观结构, 一直是人们不断追求的目标. 本章前文所述的衍衬成像是利用电子束振幅变化的单束 (透射束或某一衍射束) 成像, 可用于揭示 ≥ 1.5 nm 的结构细节. 20 世纪 70 年代人们终于通过电子显微镜直接观察到了原子, 随之诞生了一门新兴学科——高分辨电子显微学. 现代透射电镜原则上可以实现在原子间距尺度上检验晶体材料的结构.

高分辨电子显微像利用的是相位衬度, 即利用电子束相位的变化, 由两束以上电子束相干成像, 在电子显微镜分辨率足够高的情况下, 所用的电子束越多, 图像的分辨率越高. 相位衬度的解释是相当复杂的, 其原因是它对许多因素敏感, 样品的厚度、取向或散射因子的微小变化以及物镜在聚焦和像差上的变化都会引起图像变化. 然而, 也正是由于这个原因, 相位衬度可以用于薄样品的原子结构成像. 高分辨像成像时, 往往在不同的离焦量下都能获得清晰的图像, 但图像的细节随离焦量而变化. 为了使图像尽可能地反映物质的结构, 并不是在正焦状态下拍摄, 而是需要一定的欠焦量. 当样品足够薄 (满足“弱相位体”近似), 在适当的成像条件下, 像的衬度与样品的电势投影成比例, 作为一级近似, 多光束像的解释有很强的直观性. 在不满足弱相位体近似的情况下, 要对图像做正确的解释, 则须借助计算机作细致的模拟. 尽管这样, 有些信息还是可以通过对图像的直观解释获得. 图 9-38 是一些含有容易解释信息的高分辨像的典型例子. 有关高分辨电子显微学的详细论述见本章参考文献 8~10.

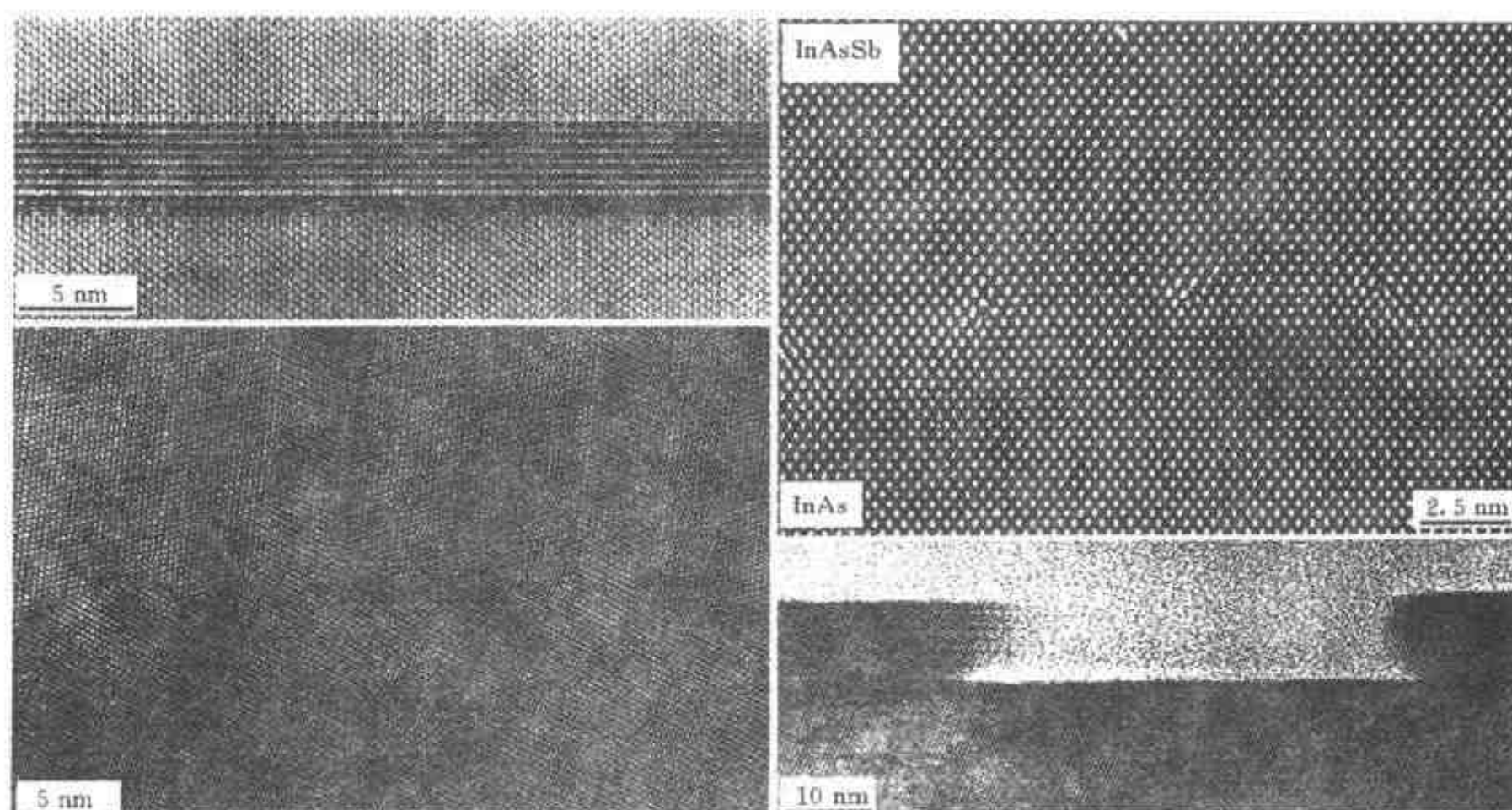


图 9-38 一些包含容易解释信息的晶格像

- (a) 尖晶石颗粒与橄榄石基体界面的晶格像 (b) InAsSb/InAs 异质结上排列的位错
(c) Ge 中晶界的原子尺度小刻面 (d) 侧向观察显示的表面上小刻面

参 考 文 献

- 1 黄孝瑛. 透射电子显微学. 上海: 上海科学技术出版社, 1987
- 2 Head A K, Humble P, Clarebrough L M, et al. Computed electron micrographs and defect identification. Amsterdam: North-Holland, 1976
- 3 黄孝瑛. 电子显微镜图像分析原理与应用. 北京: 宇航出版社, 1989
- 4 Forwood C T, Clarebrough L M. Electron microscopy of interfaces in metals and alloys. New York: Adam Hilger, 1991
- 5 朱静, 叶恒强, 王仁卉等. 高空间分辨分析电子显微学. 北京: 科学出版社, 1987
- 6 刘文西, 黄孝瑛, 陈玉如. 材料结构电子显微分析. 天津: 天津大学出版社, 1988
- 7 Williams D B, Carter C B. Transmission electron microscopy. New York: Plenum, 1996
- 8 郭可信, 叶恒强. 高分辨电子显微学在固体科学中的应用. 北京: 科学出版社, 1985
- 9 Spence J C H. Experimental high-resolution electron microscopy. 2nd ed. Oxford, United Kingdom: Oxford University Press, 1988
- 10 进藤大辅, 平贺贤二. 材料评价的高分辨电子显微方法. 刘安生译. 北京: 冶金工业出版社, 1998

习 题

- 9-1 简述电磁透镜的结构及光学性质.
- 9-2 透射电子显微镜中物镜和中间镜各处处在什么位置, 起什么作用?

- 9-3 试比较光学显微镜成像和透射电子显微镜成像的异同点。
- 9-4 简述选区衍射原理及操作步骤。
- 9-5 试述高阶劳埃区斑点的分布特征。
- 9-6 当 (HKL) 菊池线通过 000 中心斑点时, $(\bar{H}\bar{K}\bar{L})$ 菊池线处在什么位置?
- 9-7 什么是明场像? 什么是暗场像?
- 9-8 试分析复型样品的成像原理。为什么要以倾斜方向给复型“投影”重金属?
- 9-9 什么是衍射衬度? 它与质厚衬度有什么区别?
- 9-10 为什么衍射晶面和透射电子显微镜入射电子束之间的夹角不精确符合布拉格条件时仍能产生衍射?
- 9-11 试按运动学理论解释层错、位错的衬度形成原因。
- 9-12 层错和大角晶界均显示条纹衬度, 那么如何区分层错和晶界?

第十章 扫描电子显微分析与电子探针

第一节 扫描电子显微镜工作原理及构造

一、工作原理

扫描电子显微镜 (SEM) 的工作原理可借助图 10-1 说明。由热阴极电子枪发射出的电子在电场作用下加速, 经过 2、3 个电磁透镜的作用, 在样品表面聚焦成为极细的电子束 (最小直径为 $1\sim 10\text{ nm}$)。该细电子束在末透镜上方的双偏转线圈作用下, 在样品表面扫描。被加速的电子束与样品室中的样品相互作用, 激发样品产生出各种物理信号, 其强度随样品表面特征而变。与闭路电视系统类似, 样品表面不同的特征信号, 被按顺序、成比例地转换为视频信号。通过对其中某种物理信号的检测、视频放大和信号处理, 调制阴极射线管 (CRT) 的电子束强度, 从而在 CRT 荧光屏上获得能反映样品表面特征的扫描图像。

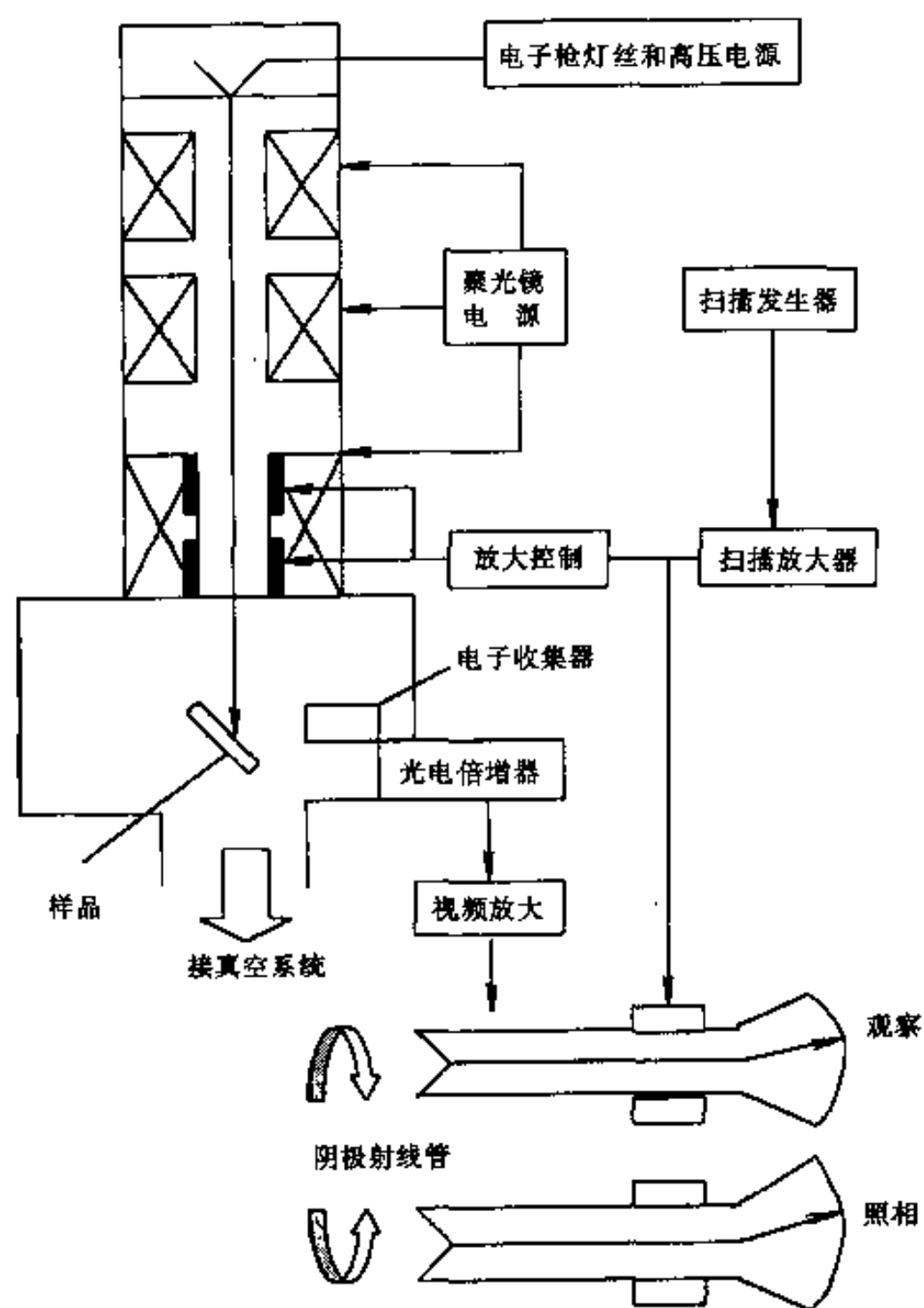


图 10-1 扫描电子显微镜原理示意图

电子光学系统由电子枪、电磁聚光镜、光栏、样品室等部件组成, 如图 10-2 所示。它的作用是用来获得扫描电子束, 作为使样品产生各种物理信号的激发源。

为获得较高的信号强度和扫描像 (尤其是二次电子像) 分辨率, 扫描电子束应具有较高的亮度和尽可能小的束斑直径。电子束斑的亮度和直径与电子枪的类型有关, 如表 10-1 所列。由表 10-1 可见, 场发射电子枪是高分辨率扫描电子显微镜较理想的电子源。

该细电子束在末透镜上方的双偏转线圈作用下, 在样品表面扫描。被加速的电子束与样品室中的样品相互作用, 激发样品产生出各种物理信号, 其强度随样品表面特征而变。与闭路电视系统类似, 样品表面不同的特征信号, 被按顺序、成比例地转换为视频信号。通过对其中某种物理信号的检测、视频放大和信号处理, 调制阴极射线管 (CRT) 的电子束强度, 从而在 CRT 荧光屏上获得能反映样品表面特征的扫描图像。

二、构造与主要性能

扫描电子显微镜由电子光学系统 (镜筒)、偏转系统、信号检测放大系统、图像显示和记录系统、电源系统和真空系统等部分组成, 各部分的主要作用简介如下。

1. 电子光学系统

表 10-1 几种类型电子枪性能比较

电子枪类型	电子源直径	能量分散度/ eV	总束流/ μA	真空度/ Pa	寿命/ h
发夹形热钨丝	30 μm	3	100	1.33×10^{-2}	50
LaB ₆ 热阴极	5~10 μm	1	50	2.66×10^{-4}	100
场发射枪	5~10 nm	0.3	50	1.33×10^{-4}	1 000
				1.33×10^{-8}	>2 000

此外, 扫描电子显微镜所要求的电子束斑直径和亮度还要靠电磁透镜 (即电磁聚光镜) 协助完成。在图 10-2 扫描电镜的电子光路中, 共有 3 个聚光用的磁透镜, 即第一聚光镜、第二聚光镜和第三聚光镜 (物镜)。经过电磁透镜二级或三级的聚焦, 在样品表面上可得到聚细的电子束斑, 在采用场发射电子枪的扫描电镜中, 可形成一个 1~几个 nm 直径的电子束斑。最末级聚光镜因为紧靠样品上方, 且在结构设计等方面有一定特殊性, 故也称为物镜。

样品和标样存放在样品室中, 样品室上面与电子光学系统相接, 使电子光学系统形成的电子束能轰击到样品上所选的分析点; 侧面和下面留有一些接口及加有真空密封盖的孔, 以备安装各种测量装置、输出测量信号以及加装附件等。样品台有三轴 x 、 y 、 z 移动装置, 其中 x 、 y 方向的移动用于把样品及标样移至电子束下, 而 z 方向的移动是为了保证显微镜的聚焦。

具有不同孔径的光栏可以提高束流或增大景深, 从而改善图像质量。一般扫描电镜的末级光栏为可移动式, 工作时可根据不同条件选择不同尺寸的光栏孔径。

2. 偏转系统

偏转系统的作用是使电子束产生横向偏转, 包括用于形成光栅状扫描的扫描系统, 以及使样品上的电子束间断性消隐或截断的偏转系统。偏转系统可以采用横向静电场, 也可采用横向磁场。

扫描系统可通过双偏转线圈控制, 上偏转线圈装在末级聚光镜的物平面位置上。当上、下偏转线圈同时起作用时, 电子束在样品表面作光栅扫描, 即既有 x 方向的扫描 (行扫) 又有 y 方向的扫描 (帧扫), 通常电子束在 x 方向和 y 方向的扫描总位移量相等, 所以扫描光栅是正方形的。当下偏转线圈不起作用、末级聚光镜起着第二次偏转作用时, 电子束在样

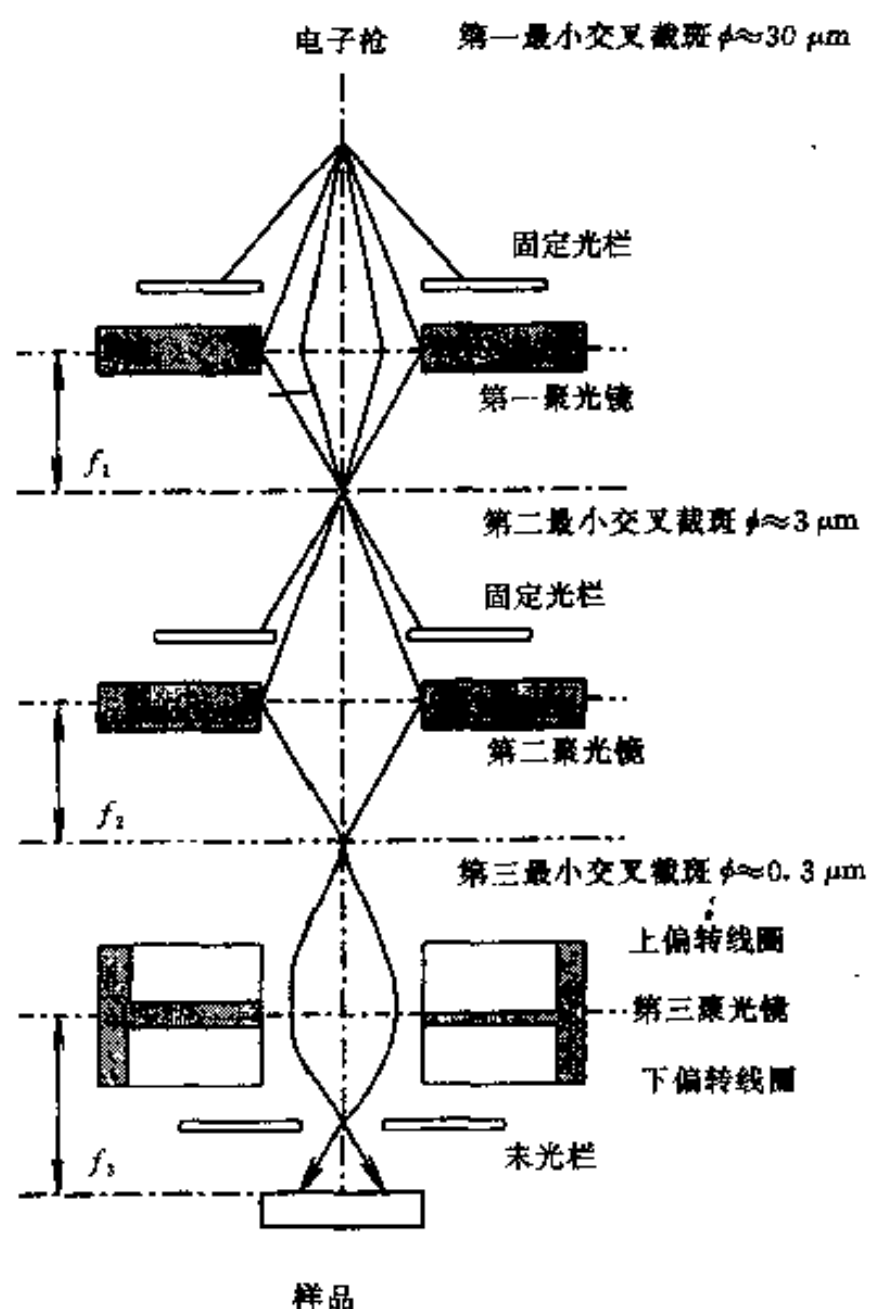


图 10-2 电子光学系统示意图

品表面作角光栅扫描（摆动）。

电子束的消隐和截断是指将射到样品上的电子束变成短脉冲，使其持续时间比重复出现的周期小。这样可将电子束产生的某种微弱信号从稳态信号中分离出来，或者可以测量出短脉冲电子束照射样品后信号的衰减。实现电子束消隐的方法很多，最常见的是用平行板电容器使电子束产生横向偏转。

3. 信号检测放大系统

信号检测放大系统的作用是收集（探测）样品在入射电子束作用下产生的各种物理信号，并进行放大。不同的物理信号，要用不同类型的收集系统。闪烁计数器是最常用的一种信号检测器，它由闪烁体、光导管、光电倍增管组成，具有低噪声、宽频带（10 Hz~1 MHz）、高增益（ 10^6 ）等特点，可用来检测二次电子、背散射电子等信号。

4. 图像显示和记录系统

图像显示和记录系统的作用是将信号检测放大系统输出的调制信号转换为能显示在阴极射线管荧光屏上的图像，供观察或记录。

5. 电源系统

电源系统的作用是为扫描电子显微镜各部分提供所需的电源，由稳压、稳流及相应的安全保护电路组成。

6. 真空系统

真空系统的作用是确保电子光学系统正常工作、防止样品污染、保证灯丝的工作寿命等。在任何电子显微镜中，气压必须减低到能使电子与气体分子碰撞前就走完应走的路程，但真空度过高会使真空系统变得很复杂。采用普通热阴极的电子显微镜要保持优于 $1.33 \times 10^{-2} \sim 1.33 \times 10^{-4}$ Pa 的真空度。

扫描电子显微镜的主要性能有：

（1）放大倍数 在光栅扫描的情况下，扫描区域一般是正方形的，由大约 1 000 条扫描线组成。扫描电子显微镜的放大倍数 $M = A_C/A_S$ ，其中 A_C 是阴极射线管电子束在荧光屏上的扫描振幅， A_S 是入射电子束在样品表面上的扫描振幅。通常照相用的阴极射线管荧光屏尺寸为 100 mm×100 mm，即 $A_C=100$ mm。而电子束在样品表面上的扫描振幅 A_S 可根据需要通过扫描放大控制器来调节，因此荧光屏上扫描像的放大倍数是随 A_S 的缩小而增大的。例如 $A_S=1$ mm，放大倍数为 100 倍； $A_S=0.01$ mm，放大倍数为 1 万倍。可见扫描电子显微镜中放大倍数的调整是十分方便的。目前大多数扫描电子显微镜的放大倍数可从 20 倍到 20 万倍连续调节。

（2）分辨率 分辨本领是扫描电子显微镜最主要的一项性能指标，通常通过测量图像上两亮点（区）之间的最小暗间隙宽度，然后除以总放大倍数，即可得出扫描电子显微镜的极限分辨率。

应该注意，仪器标定的分辨率是指扫描电子显微镜处于最佳状态下达到的性能，并不保证在任何情况下都可得到。所谓最佳状态包括电源的高度稳定、环境振动和外界杂散磁场被抑制到允许限度以下、电镜处于最佳清洁状态和高真空度等。分辨本领为 5 nm 并不意味着所有小至 5 nm 的显微细节都能显示得很清楚，这与许多因素有关。影响扫描电子显微镜图像分辨率的主要因素有：

①扫描电子束斑直径。一般情况下，扫描电子显微镜的最小分辨本领不可能小于扫描电

子的束斑直径。

②入射电子束在样品中的扩展效应。高能电子与样品相互作用区（见图 3-3）的形状与大小主要取决于样品的原子序数。轻元素样品，电子束散射的区域形状为“梨形作用体积”，而重元素样品，电子束散射的区域形状为“半球形作用体积”。改变电子能量只能引起作用体积大小的变化，而不会显著地改变形状。因此，提高入射电子束的能量对提高分辨率是不利的。

③操作方式及其所用的调制信号。由于各种成像操作方式所用的调制信号不同，因而所得图像的分辨率也不一样。常见的成像方式有以下几种：

发射方式以二次电子为调制信号，在样品上方检测到的二次电子主要来自样品近表面几个 nm 的薄层内，图像的分辨率较高（几个 nm）。在理想情况下，二次电子像的分辨率约等于束斑直径。正因为如此，我们常以二次电子像的分辨率作为衡量扫描电子显微镜分辨率的主要指标。

反射方式以背散射电子为调制信号，在样品上方检测到的背散射电子主要来自样品较深层，且散射区域比二次电子大得多，所以背散射电子像分辨率（50~200 nm）要比二次电子像分辨率低。当入射电子束直径很小时，分辨率与束斑直径无关。

透射方式以透射电子为调制信号，由于样品较薄，所检测到的是只发生了有限次数散射、侧向尺寸基本没有变化的透射电子。因此，扫描透射电子像分辨率等于扫描电子束斑直径。

至于以吸收电子、X 射线、阴极荧光、束感生电导或电位等作为调制信号的其它操作方式，由于这些信号均来自整个电子束散射区域，因此所得扫描图像的分辨率都比较低，一般在 100~1 000 nm 以上不等。

④信号噪音比。信号强度由入射电子的能量和束流等决定，是扫描电子显微镜成像的关键；噪音则干扰成像，使图像变得模糊，其大小主要取决于所用的检测器和样品情况。一般信号噪音比越高，分辨率越高。

⑤杂散磁场。机内或周围环境存在的杂散磁场都可能使扫描电子束形状发生畸变、电子运动轨迹改变、图像质量降低，从而使分辨率下降。

⑥机械振动将引起束斑漂流等，使分辨率下降。

(3) 景深 扫描电子显微镜的景深比光学显微镜的大，成像富有立体感。如图 10-3 所示，景深 (F_f) 与扫描电子束发散角 (β) 及扫描像分辨率 (d_0) 的关系为

$$F_f = d_0 / \tan \beta \approx d_0 / \beta (10^{-1})$$

表 10-2 给出了在不同放大倍数下，扫描电子显微镜像分辨率和相应的景深值 ($\beta = 1 \times 10^{-3}$ rad)。为便于比较，也给出相应放大倍数下光学显微镜的景深值。由此可见，同样放大倍

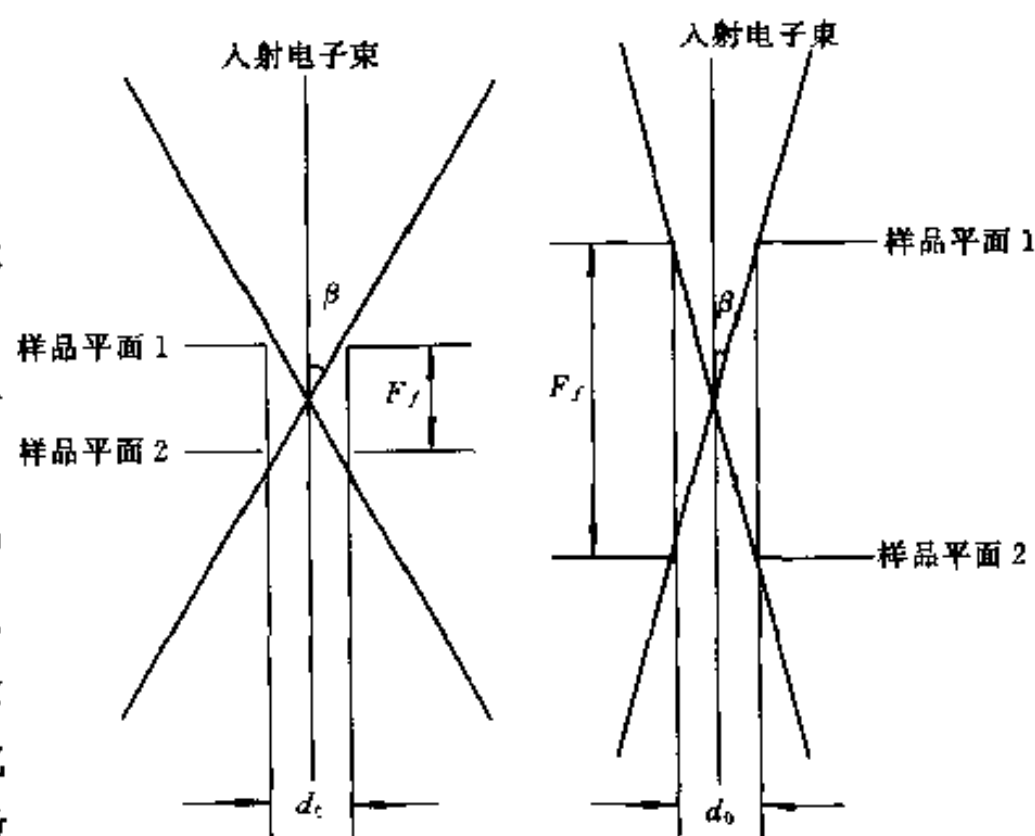


图 10-3 扫描电镜景深与束发散角的关系

数下, 扫描电子显微镜的景深比光学显微镜的景深大一至两个数量级, 所以特别适用于粗糙表面的观察和分析。

表 10-2 扫描电子显微镜景深

放 大 倍 数	分 辨 率	视 场	景 深	
			光学显微镜 (OM)	扫描电镜 (SEM)
1	0.2 mm	100 mm		
10	0.02 mm	10 mm		1~10 mm
100	2 μm	1 mm	0.1 mm	0.1~1 mm
1 000	0.2 μm	0.1 mm	1 μm	10~100 μm
10 000	20 nm	10 μm		约 1 μm
100 000	2 nm	1 μm		

第二节 像衬原理与应用

一、像衬原理

高能电子入射固体样品, 与样品的原子核和核外电子发生弹性或非弹性散射, 这个过程可激发样品产生各种物理信号 (详见第二章)。样品微区特征 (如形貌、原子序数、化学成分、晶体结构或位向等) 不同, 则在电子束作用下产生的各种物理信号的强度也不同, 这使得阴极射线管荧光屏上不同的区域会出现不同的亮度, 从而获得具有一定衬度的图像。所以像的衬度就是像的各部分 (即各像元) 强度相对于其平均强度的变化。

扫描电镜可以通过样品上方的电子检测器检测到具有不同能量的信号电子, 常用的信号电子有背散射电子、二次电子、吸收电子、俄歇电子等。

1. 二次电子像衬度及特点

在单电子激发过程中被入射电子轰击出来的核外电子叫做二次电子, 二次电子信号主要来自样品表层 5~10 μm 深度范围, 能量较低 (小于 50 eV)。

若入射电子束强度为 I_0 , 二次电子信号强度为 I_s , 则二次电子产额 (或二次电子发射系数, δ) 为

$$\delta = I_s / I_0 \quad (10-2)$$

影响二次电子产额的因素主要有:

(1) 二次电子能谱特性 图 10-4 是经过归一化处理的二次电子能谱 (dN_s/dE_s 对 E_s 的分布), 可以看出大量二次电子的能量只有几个 eV, 它很容易受附近电场的影响。信号检测器正是利用了这一特点来提高收集效率。

(2) 入射电子的能量 由于入射电子必须具有足够的能量才能克服材料表面的势垒从样品中激发出足够的二次电子信号, 因此入射电子的能量必须达到一定的值才能保证 δ 不为零, 而且 δ 将随入射电子能量的

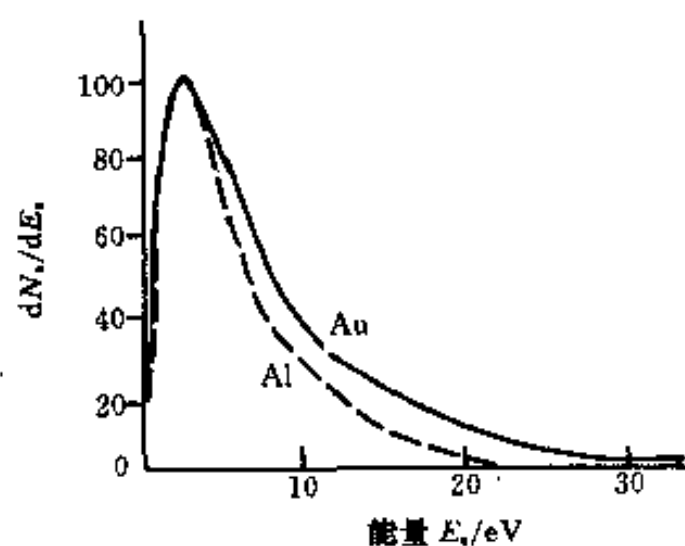


图 10-4 二次电子的能谱

虚线为 Al 的计算结果,
实线为 Au 的计算结果

增大而增加,但当 δ 达到某最大值后,入射电子能量再增大, δ 不再增加,反而会下降。

(3) 材料的原子序数 一般说来两者关系并不密切,随 Z 的增大, δ 略有增加。

(4) 样品倾斜角 θ 对于光滑表面来讲,当入射电子的能量大于1 keV时,二次电子产额 δ 与样品的倾斜角 θ 大致符合关系: $\delta \propto (\sec\theta)^n$, $n=1.3$ (轻元素)、 $n=1$ (中等元素)或 $n=0.8$ (重元素)。

二次电子像的衬度可以分为以下几类:

(1) 形貌衬度 当入射电子方向一定时,样品表面的凸凹形貌就决定了电子束的不同倾斜角 θ 。如果样品是由图10-5(a)所示的3个小刻面A、B、C所组成的,由于 $\theta_C > \theta_A > \theta_B$,所以 $\delta_C > \delta_A > \delta_B$,如图10-5(b)所示,结果在荧光屏上或照片上C小刻面的像比A和B都亮,如图10-5(c)所示。

正因为如此,在样品表面的尖棱、小粒子、坑穴边缘等部位,二次电子的产额要比其它平面处高得多,所以在扫描像上这些部位显得异常的亮。

实际样品的表面形貌是很复杂的,但不外乎也是由具有不同倾斜角的大小刻面、曲面、尖棱、粒子、沟槽等所组成。倘若掌握了上述形貌衬度的基本原理就不难理解复杂形貌的扫描特征。

(2) 成分衬度 由于部分二次电子是由背散射电子激发的,而背散射电子与原子序数 Z 关系密切,所以产额 δ 也随 Z 的增加而增大,只是增大的数值不是很大。特别是当入射电子能量小于5 keV时,电子射程已降到100 nm,此时背散射电子的影响减小。故二次电子能反映出表面薄层的成分变化。

(3) 电压衬度 有些样品表面可能处于不同的电位,如半导体的p-n结、加偏压的集成电路等,这些局部电位将影响二次电子的轨迹和强度,造成样品正偏压处的二次电子好像被拉住不易逸出,图像较暗,而负偏压处的二次电子易被推出,故图像较亮。这就是电压衬度,可用来研究材料和器件的工艺结构等。

(4) 磁衬度(第一类) 具有一定规律的二次电子还可能会受到样品表面处外延磁场的偏转而形成某种衬度,这就是第一类磁衬度,表现为条纹形衬度。铁磁体材料(如钴)中的磁畴、录音(像)磁带的磁场或集成电路上薄膜导线的磁场等都会形成这种外延磁场。

二次电子像衬度的特点:

(1) 立体感强 由于电子检测器上偏压的吸引,低能二次电子的轨迹可以弯曲,因此背对检测器区域所产生的电子有相当一部分可以通过弯曲轨迹到达检测器,这使得检测器的有效收集立体角增大,二次电子信号强度提高,图像立体感增强,并可较清晰地反映出样品背对检测器区域的细节。

(2) 最小衬度 荧光屏上的亮度决定于从样品来的信号强度,当样品相邻区域的信号强度差别太小时,入眼就不能加以区分,这就存在一个最小衬度。最小衬度限制着分辨率,同时与样品处的信噪比有关。一般认为:样品处的衬度(即相对强度)必须大于噪声与信号之比的5倍,入眼才能区分这两个区域。同时,当样品衬度很小时,电子束直径将增大,不可能得到高分辨率的像。

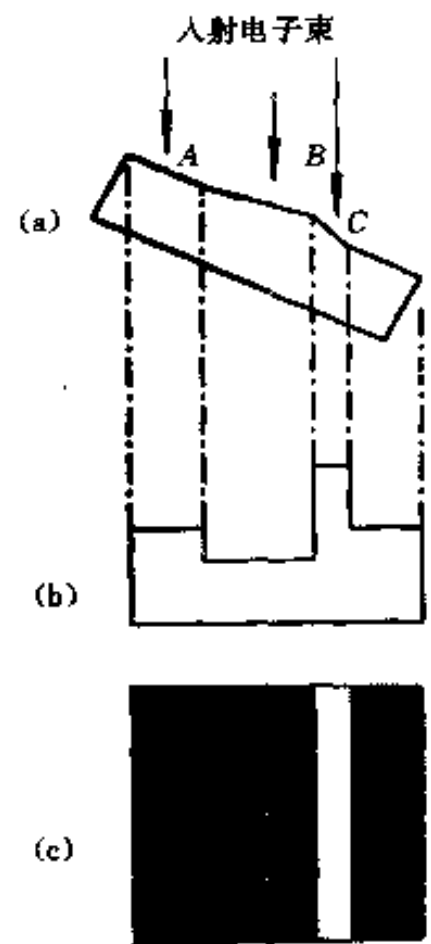


图 10-5 形貌衬度原理

2. 背散射电子像衬度及特点

背散射电子是被固体样品原子反射回来的一部分入射电子, 又称为反射电子或初级背散射电子, 其中包括弹性背散射电子和非弹性背散射电子. 背散射电子的产额 (背散射系数, η) 是指一个入射电子能产生一个能量大于 50 eV 的背散射电子的几率. 若入射电子的强度为 I_0 , 背散射电子的信号强度为 I_R , 则背散射电子的产额为

$$\eta = I_R/I_0 \quad (10-3)$$

影响背散射电子产额的因素有:

(1) 原子序数 Z 背散射电子的产额 η 是随原子序数 Z 的增大而增加的. 如碳原子序数 $Z=6$, 背散射系数 $\eta < 10\%$; 铀原子序数 $Z=92$, 背散射系数 $\eta > 50\%$. 对于 $Z < 40$ 的元素, 背散射系数随原子序数的变化较为明显, 一般规律如图 10-6 所示.

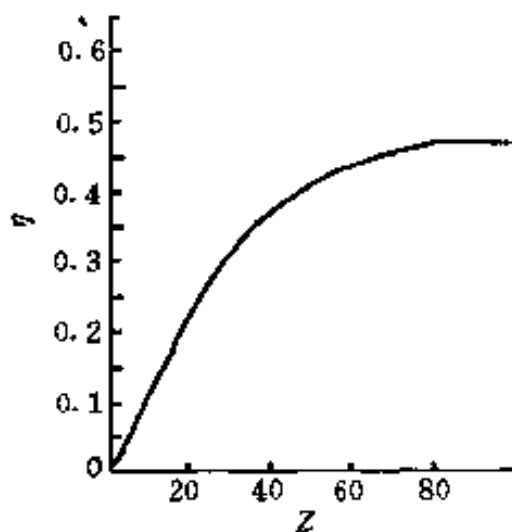


图 10-6 背散射系数
与原子序数的关系

(2) 入射电子能量 E_0 当入射电子能量 $E_0 = 10 \sim 100$ keV 时, 可近似认为 η 与 Z 无关; 当 $E_0 < 5$ keV 时, 高 Z 与低 Z 元素间背散射电子产额的差别变小.

(3) 样品倾斜角 θ 当 $\theta < 50^\circ$ 时, 背散射电子产额 η 不随 θ 变化, 当 θ 由 50° 增大至 90° 时, 背散射电子产额 η 增大直至接近于 1.

背散射电子衬度有以下几类:

(1) 成分衬度 由于背散射电子信号强度随原子序数的变化比二次电子大得多, 所以背散射电子有较好的成分衬度. 样品表面上平均原子序数较高的区域, 产生较强的信号, 在背散射电子像上显示较高的亮度. 复杂样品中, 元素原子序数相差

较大的可提供高衬度信号.

(2) 形貌衬度 背散射电子也可以用来显示样品的表面形貌, 但它对表面形貌变化的敏感度不如二次电子, 这是因为背散射电子的能量较高, 离开样品表面后沿直线轨迹运动, 检测器只能检测到直接射向检测器的背散射电子, 有效收集的立体角较小, 信号强度较低, 那些背向检测器区域所产生的背散射电子就无法达到检测器, 结果在图像上造成阴影, 掩盖了部分细节.

(3) 磁衬度 (第二类) 由背散射电子显示的磁衬度通常称为第二类磁衬度. 由于背散射电子在样品中的平均自由程较长, 外界磁场就有可能影响两次碰撞之间的轨迹, 凡是轨迹弯向表面之电子易于从样品逸出, 相反, 轨迹背离表面向内部弯曲之电子不易逸出, 最终因 η 不同造成不同的衬度.

背散射电子像及衬度特点:

(1) 背散射电子像分辨率比二次电子像的分辨率低, 对样品表面形貌的变化不太灵敏.

(2) 背散射电子能量较高, 离开样品表面后沿直线轨迹运动, 因此检测器检测到的背散射电子信号强度要比二次电子信号强度低得多, 所以粗糙表面的原子序数衬度往往会被形貌衬度所掩盖. 一般来讲, 用于显示原子序数的样品, 只需抛光不需浸蚀, 在检测器前端栅网上加负偏压 (-50 V) 以阻止二次电子到达检测器, 排除形貌衬度的干扰, 如图 10-7 所示.

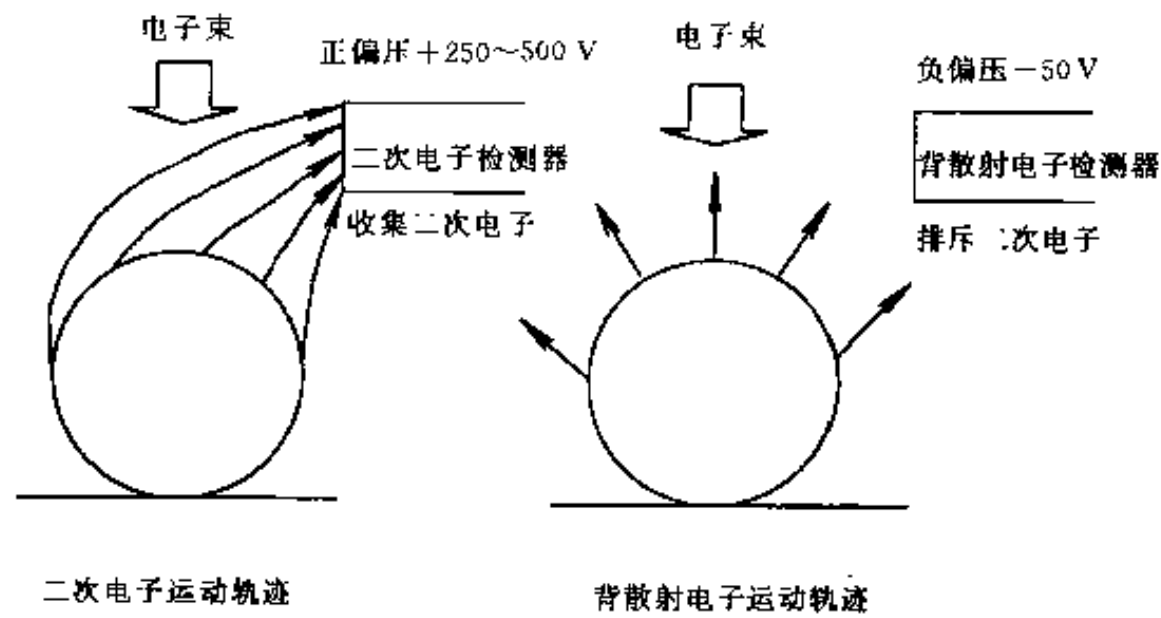


图 10-7 二次电子和背散射电子的运动轨迹

二、应用

1. 断口形貌观察

扫描电子显微镜在观察断口形貌方面的优势是人们公认的，它可直接观察断口，不需要像透射电子显微镜那样制备复型，这既可以防止在复型制备过程中引入假象，又可以对断口在很宽的倍率范围内进行连续观察。既可对断口进行低倍（如 10 倍）的大视域观察，又可在在此基础上对某些感兴趣区域（如裂纹源）进行高倍观察分析，显示断口形貌特征，从而揭示断裂机理。下面介绍几种典型断口的扫描电子显微图像。

(1) 断口的连续观察 图 10-8 是硬度为 HRC55 的 4340 钢试棒疲劳断口在不同放大倍数下的断口形貌。(b)(c) 是 (a) 中“星形”中心的高倍数放大照片，可以看出裂纹是由夹杂物引起，而且在断裂源处找不到疲劳条带迹象。

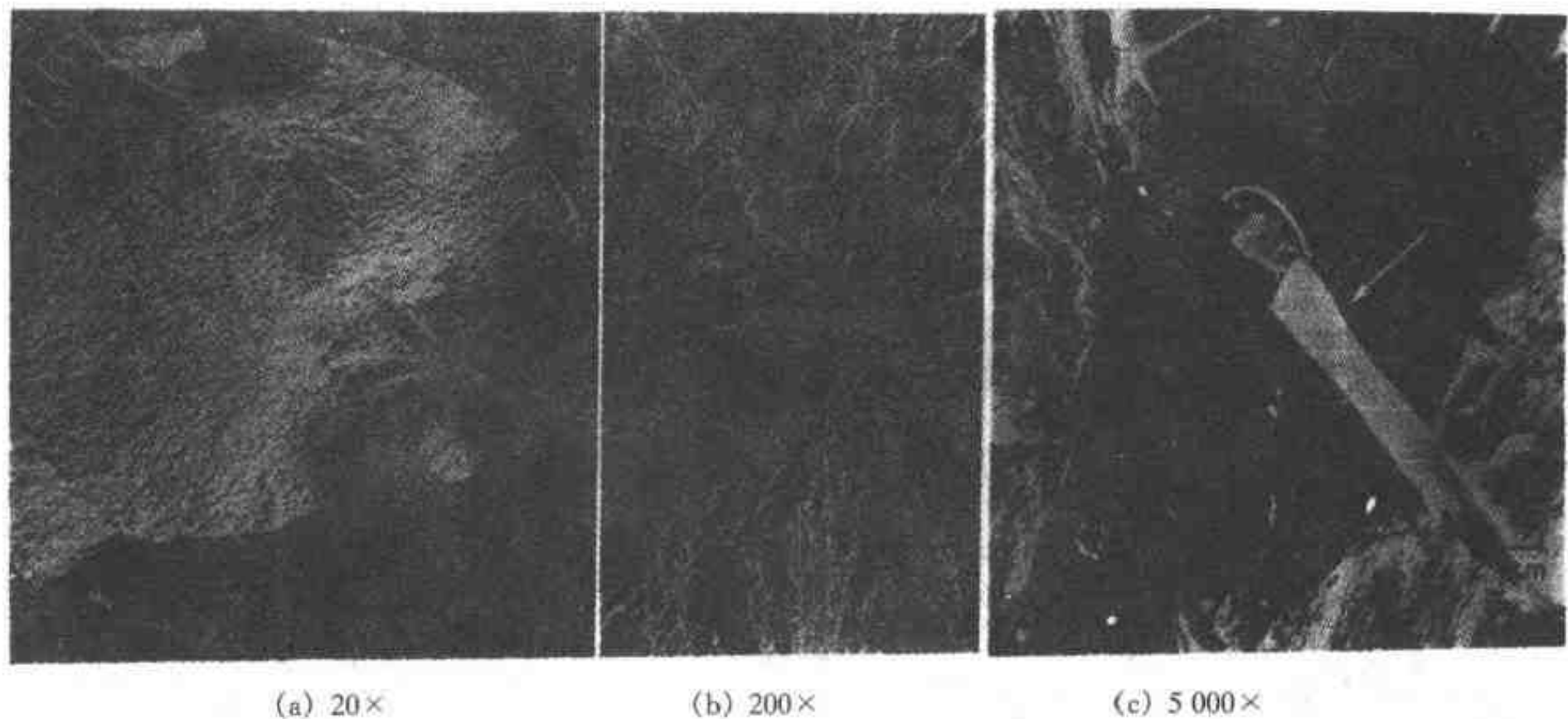


图 10-8 断口的连续放大照片

(2) 解理断口 典型的解理断口有“河流花样”，如图 10-9 所示。众多的台阶汇集成河流状花样，“上游”的小台阶汇合成“下游”的较大台阶，河流的流向就是裂纹扩展的方向。

“舌状花样”或“扇贝状花样”也是解理断口的重要特征之一,图 10-10 所示为解理断口的扇贝花样.在扫描图像上,面向检测器和背向检测器的台阶衬度不同,所以一侧显得较亮,而另一侧较暗.此外,解理断口还有“鱼骨状花样”、“二次裂纹花样”等.



图 10-9 解理断口的河流花样



图 10-10 解理断口的扇贝花样

(3) 准解理断口 准解理断口实质上是由许多解理面组成,如图 10-11 所示.在扫描电镜图像上有许多短而弯曲的撕裂棱线条和由点状裂纹源向四周放射的河流花样,断面上也有凹陷和二次裂纹等.

(4) 韧性断裂断口 韧性断裂断口的重要特征是在断面上存在“韧窝”花样.韧窝的形状有等轴形、剪切长形和撕裂长形等,图 10-12 所示为等轴韧窝.由于扫描电子显微镜的景深较大,所以可清楚地显示出韧窝底部的夹杂物或第二相粒子.

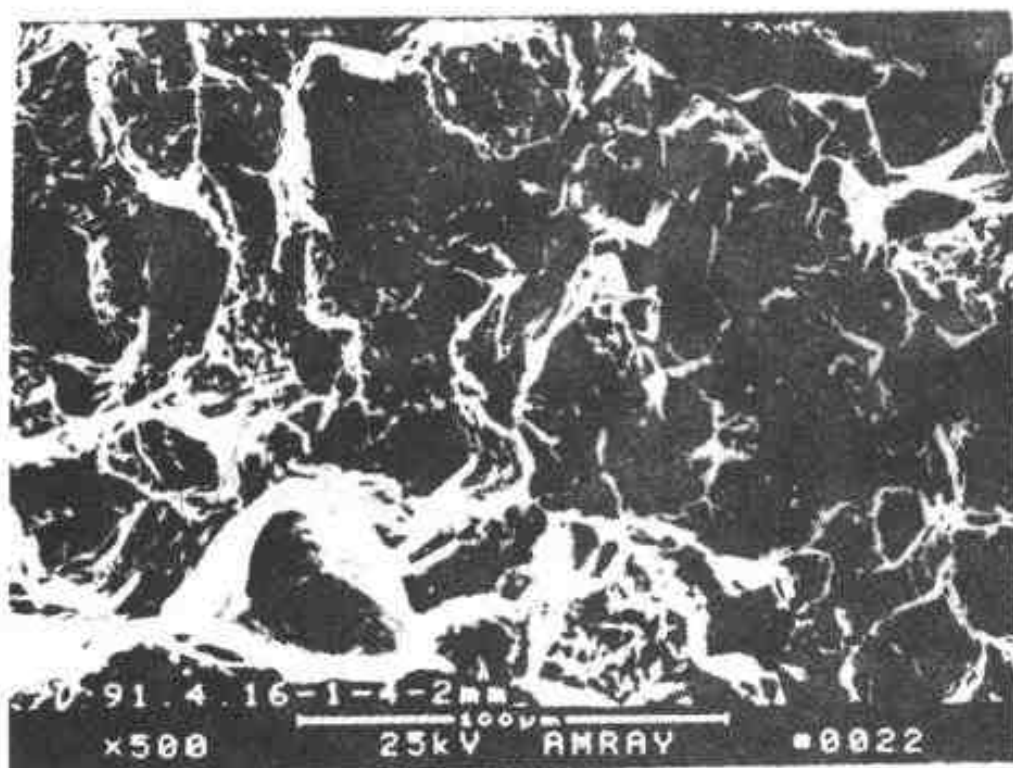


图 10-11 准解理断口图像

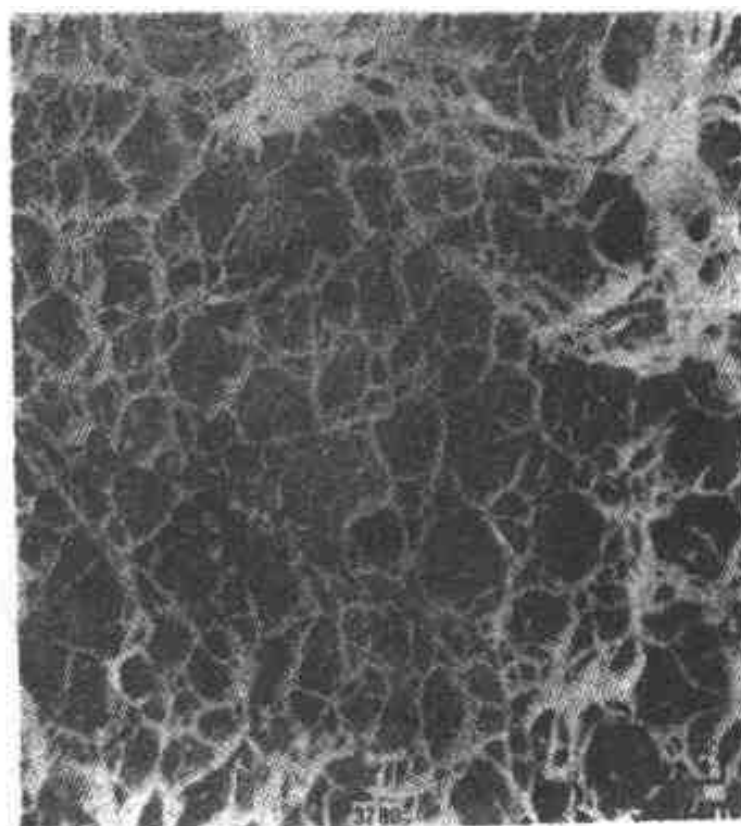


图 10-12 韧性断口图像

(5) 晶间断裂断口 晶间断裂通常是脆性断裂,其断口的主要特征是有晶间刻面的“冰

糖状”花样，如图 10-13 所示，但某些材料的晶间断裂也可显示出较大的延性，此时断口上除呈现晶间断裂的特征外，还会有“韧窝”等存在，出现混合花样。

(6) 疲劳断口 疲劳断口在扫描电镜图像上呈现一系列基本上相互平行、略带弯曲、呈波浪状的条纹，如图 10-14 所示，每一个条纹是一次循环载荷所产生的，疲劳条纹的间距随应力场强度因子的大小而变化。

2. 显微组织观察

扫描电子显微镜具有比光学显微镜和透射电子显微镜大得多的景深，所以可获得其它显微镜无法得到的组成相的三维立体形态

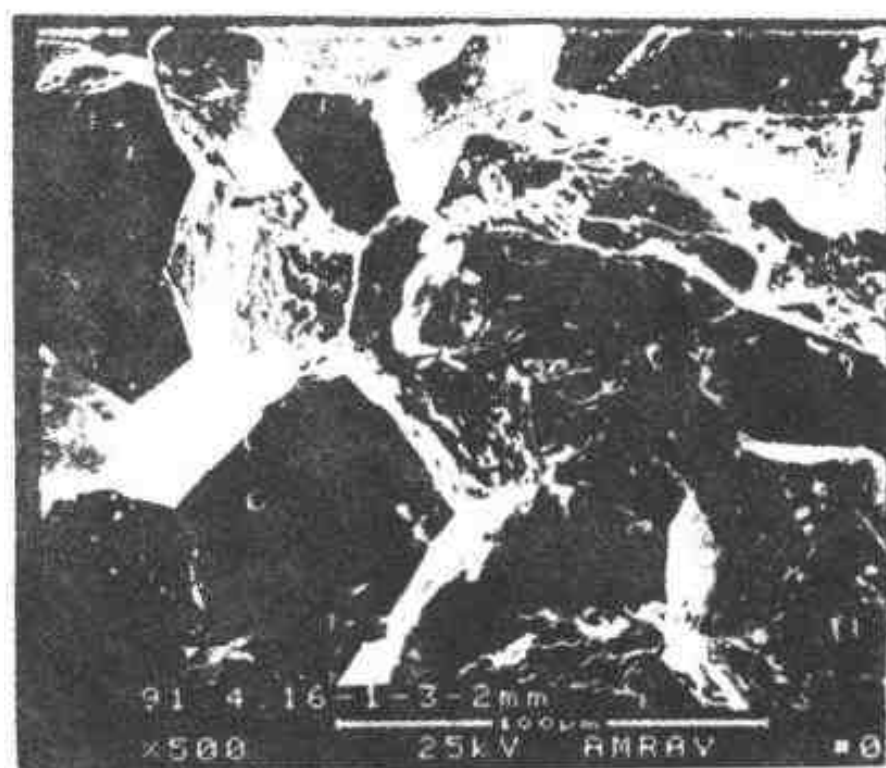


图 10-13 晶间断裂断口的“冰糖状花样”

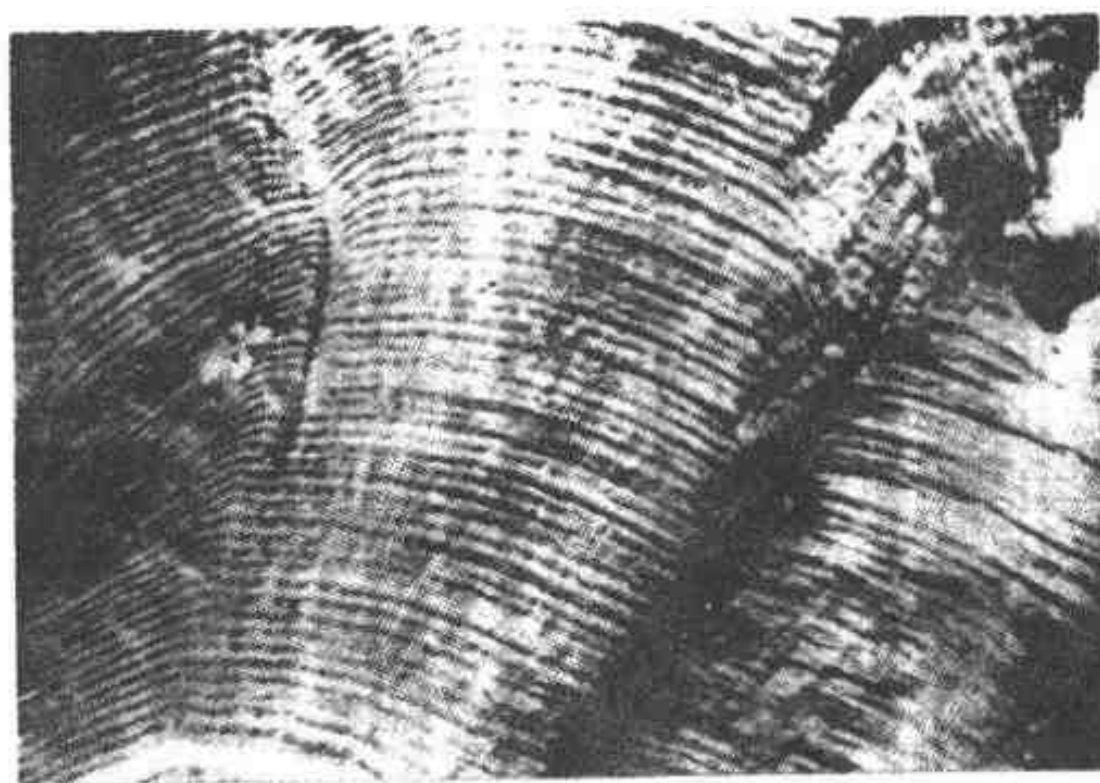


图 10-14 疲劳断口的疲劳辉纹

像，为进一步分析组成相的形成机理及其三维立体形态特征提供了一种有效的方法。图 10-

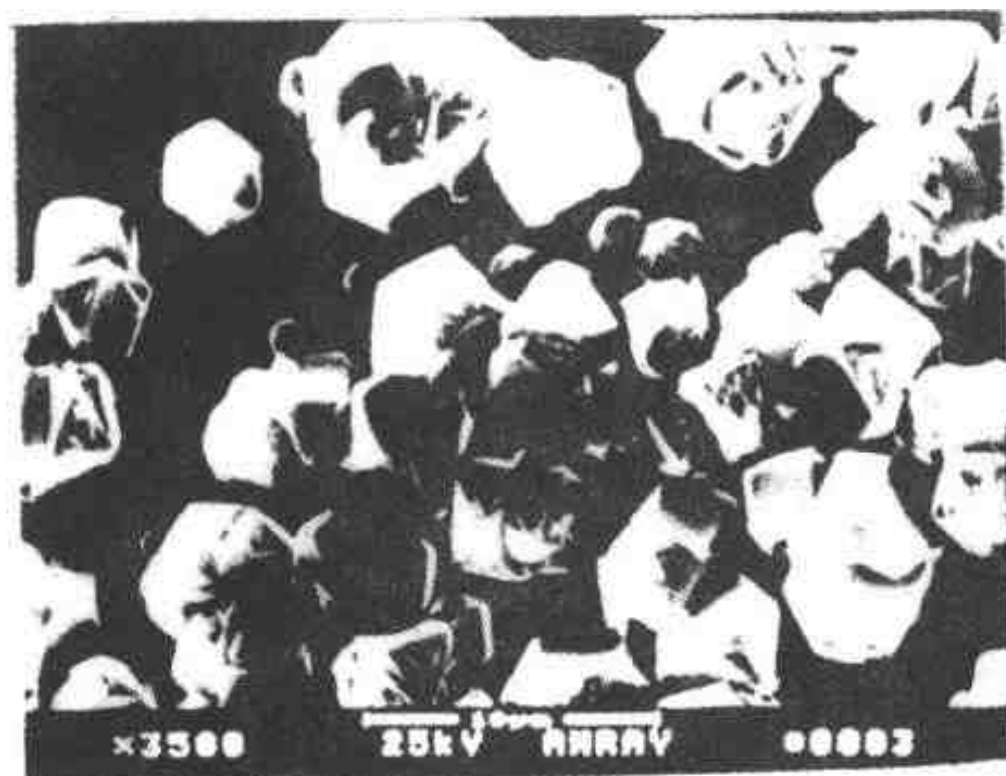


图 10-15 金刚石颗粒的形貌像

15 是金刚石颗粒的形貌照片。图 10-16 是有碳化物析出的显微组织像。

3. 其它应用简介

近几年，人们利用高角菊池花样可以确定晶体位向的原理，在普通扫描电镜上附加可将样品倾动约 70° 的装置、能接受及记录背散射电子衍射花样的探测器以及处理数据的计算机硬件及软件系统，一秒钟能实现一张菊池图的自动标定。这种按样品各部分不同的晶体学取向分类成像的方式称为取向成像。利用取向成像技术可以快速有效地测定表

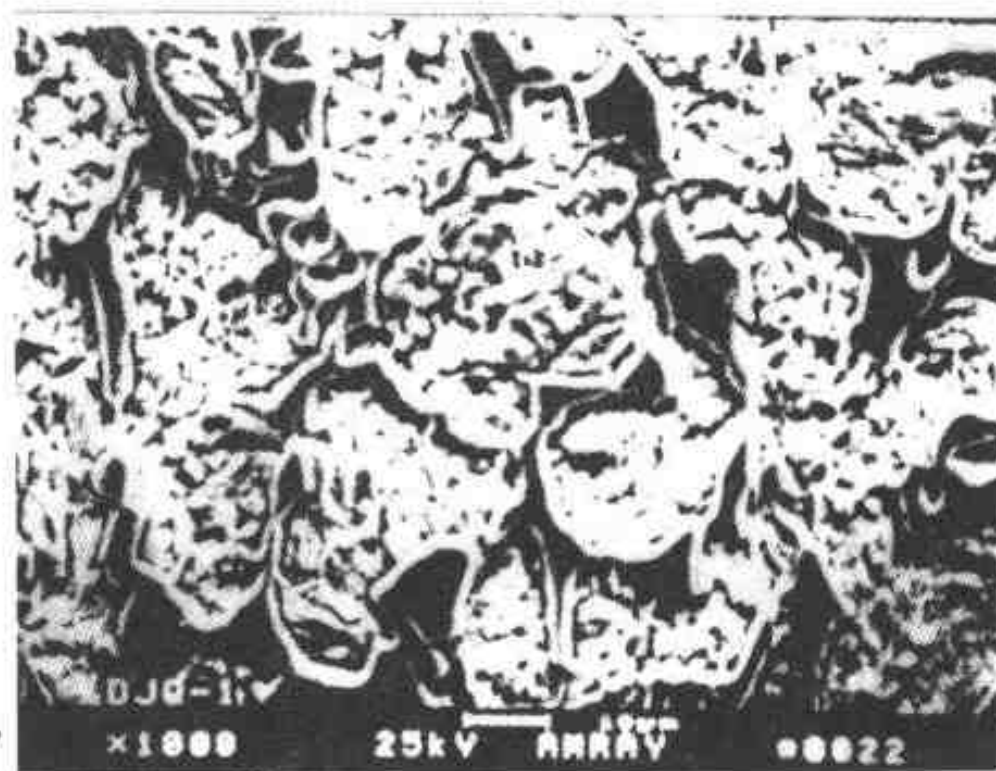


图 10-16 有碳化物析出的显微组织像

面织构，观察应力腐蚀裂纹传播情况，进行物相鉴定，并可对应变分布进行定性测定等。此外，扫描电子显微镜还可用来进行样品的原位动态分析等，实际应用还很多，在此不一一叙述。

第三节 电子探针 X 射线显微分析

电子探针 X 射线显微分析仪（简称电子探针仪，EPA 或 EPMA）利用一束聚焦到很细且被加速到 5~30 keV 的电子束，轰击用显微镜选定的待分析样品上的某个“点”，利用高能电子与固体物质相互作用时所激发出的特征 X 射线波长和强度的不同，来确定分析区域中的化学成分。利用电子探针可以方便地分析从 ${}^4\text{Be}$ 到 ${}_{92}\text{U}$ 之间的所有元素。与其它化学分析方法相比，分析手段大为简化，分析时间也大为缩短；其次，利用电子探针进行化学成分分析，所需样品量很少，而且是一种无损分析方法；还有更重要的一点，由于分析时所用的是特征 X 射线，而每种元素常见的特征 X 光谱线一般不会超过一二十根（光学谱线往往多达几千根，有的甚至高达两万根之多），所以释谱简单且不受元素化合状态的影响。因此，电子探针是目前较为理想的一种微区化学成分分析手段。

电子探针的构造与扫描电子显微镜大体相似（见图 10-17），只是增加了接收记录 X 射线的谱仪。样品上被激发出的 X 射线透过样品室上预留的窗口进入谱仪，经弯晶展谱后再由接收记录系统加以接收，并记录下谱线的强度。谱仪可以垂直安装也可倾斜安装。垂直安装适合于平面样品的分析，倾斜安装适合于分析断口等参差不齐的样品。电子探针仪使用的 X 射线谱仪有波谱仪和能谱仪两类。

一、能谱仪

能谱仪全称为能量分散谱仪（EDS）。目前最常用的是 Si (Li) X 射线能谱仪，其关键部件是 Si (Li) 检测器，即锂漂移硅固态检测器，它实际上是一个以 Li 为施主杂质的 n-i-p 型二极管，图 10-18 为其结构示意图。

一个 X 射线的光子通过 8~25 μm 的铍窗口进入探测器后会被 Si 原子所俘获，俘获过程

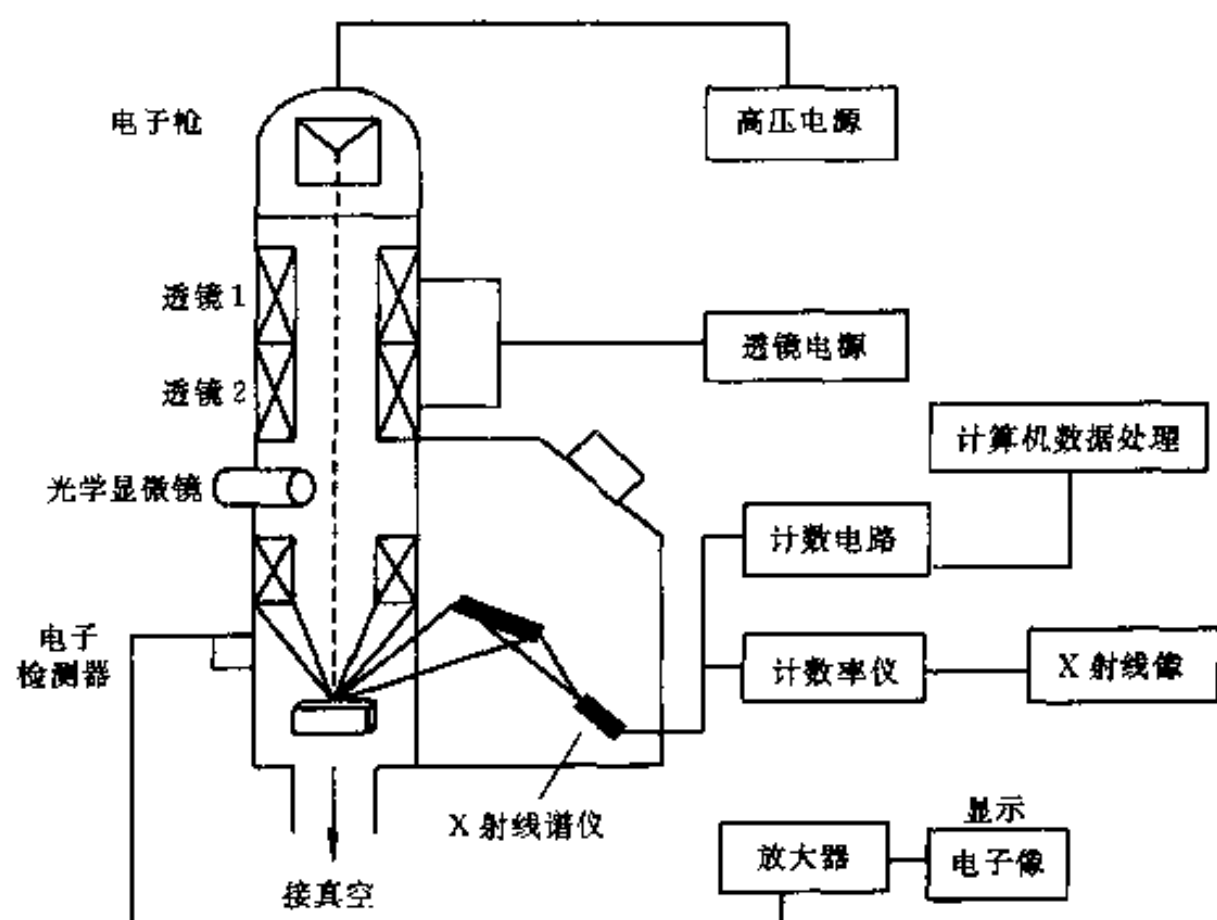


图 10-17 电子探针结构示意图

主要是光电吸收过程。Si 原子吸收了入射的 X 射线光子后先发射一个高能电子，当这个光电子在探测器中移动并发生非弹性散射时，就会产生电子-空穴对。此时，发射光电子后的 Si 原子处于高能激发态，它的能量以发射俄歇电子或 Si 的特征 X 射线的形式释放出来。俄歇电子也会发生非弹性散射而产生电子-空穴对。Si 的特征 X 射线也可能被重新吸收而重复以上的过程，还可能被非弹性散射。如此发生的一系列事件使得最初入射的那个 X 射线光子的能量完全耗尽在探测器中。

X 射线与 Si (Li) 晶体相互作用产生一个电子-空穴对所需的能量 ϵ 为 3.8 eV (100 K 下)，能量为 E 的一个 X 光子产生的电子-空穴对数目为

$$n = E/\epsilon \quad (10-4)$$

相应的电荷量

$$Q = ne = (E/\epsilon)e \quad (10-5)$$

上式中 e 是电子电荷 ($e = 1.6 \times 10^{-19}$ C)。例如 Fe 的 K_α 线能量为 6.4 keV，则一个 Fe 的 K_α 光子能产生 1 684 个电子-空穴对，相应的电荷量为 2.7×10^{-16} C，将这些电荷在电容 C_F 上积分，形成的电压脉冲信号为

$$V = Q/C_F \quad (10-6)$$

若 $C_F = 1$ pF，则 $V = 0.27$ mV，这个信号虽然非常小，但它是一个代表 X 光子能量的信息（与 X 光子的能量成正比）。为将信号不失真地放大到后面的分析器件中，一般采用场效应晶体管，并将其与探测器一起放在由液氮冷却的低温恒温箱中，以减少噪声并限制晶体中

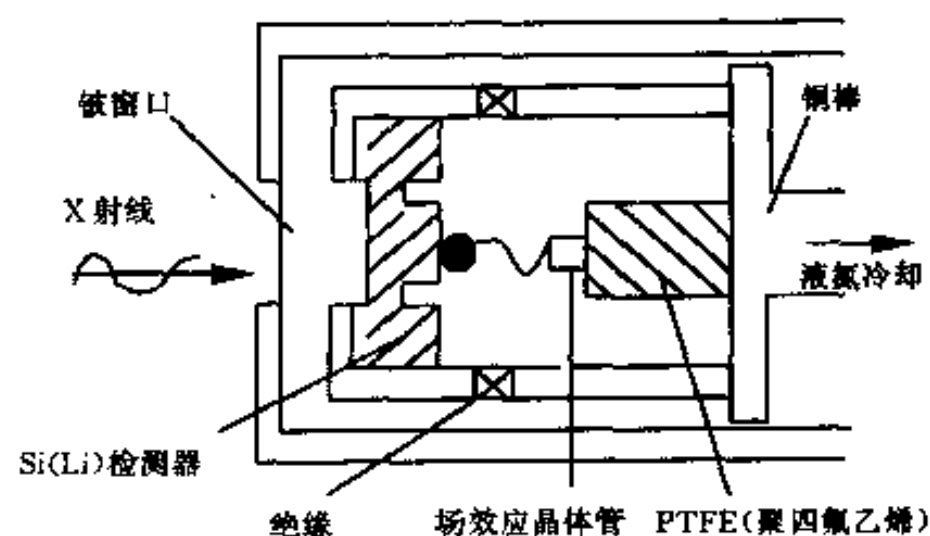


图 10-18 Si (Li) 检测器探头结构示意图

Li 的迁移。

以 Si (Li) 检测器为探头的能谱仪实际上是一套复杂的电子学装置。如图 10-19 所示。

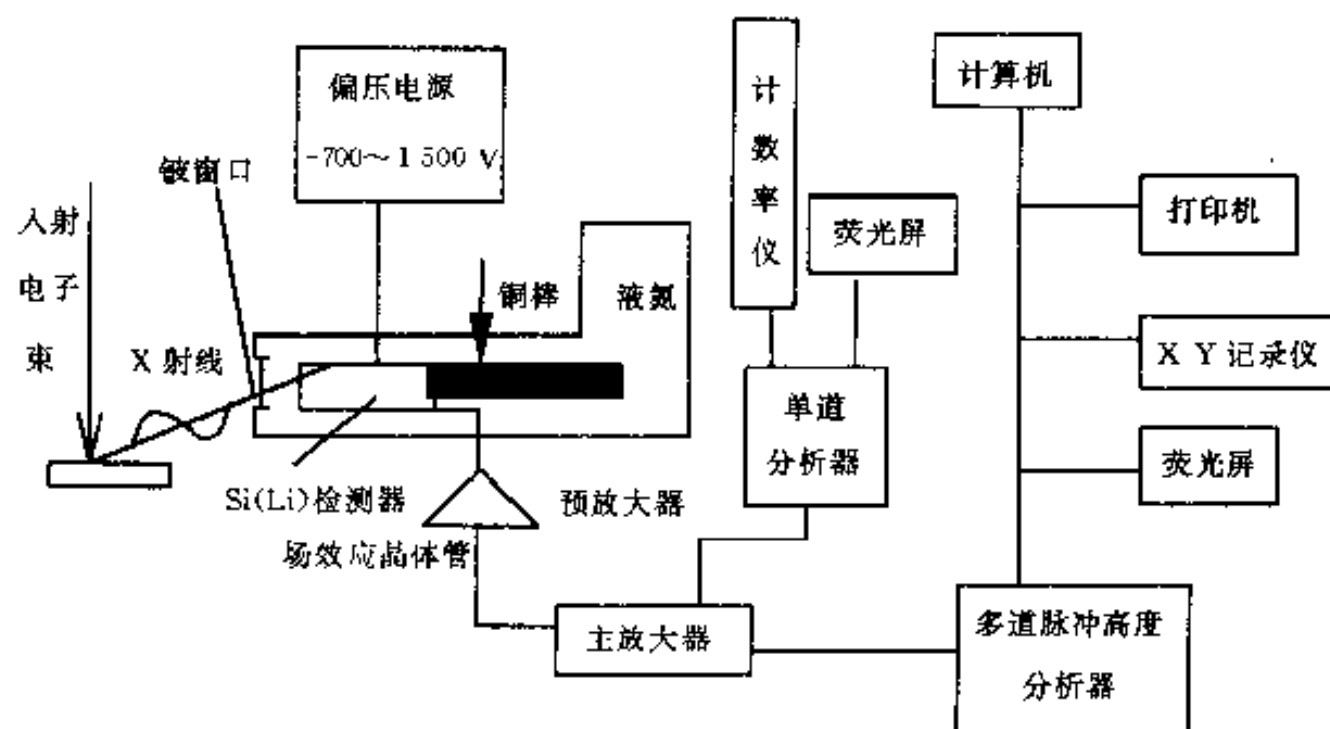


图 10-19 Si (Li) X 射线能谱仪

在检测器两端得到的电荷脉冲信号经过预放大器积分成电压信号并加以初步放大，主放大器将此信号进一步放大，最后输入单道或多道脉冲高度分析器中，按脉冲电压幅度大小进行分类、累计，并以 X 射线计数（强度）相对于 X 射线能量的分布图形显示打印出来。

Si (Li) 能谱仪有以下优点：

(1) 分析速度快。能谱仪可以同时接受和检测所有不同能量的 X 射线光子信号，故可在几分钟内分析和确定样品中含有的所有元素，带铍窗口的探测器可探测的元素范围为 $_{11}\text{Na}$ ~ $_{92}\text{U}$ ，20 世纪 80 年代推向市场的新型窗口材料可使能谱仪能够分析 Be 以上的轻元素，探测元素的范围为 $_4\text{Be}$ ~ $_{92}\text{U}$ 。

(2) 灵敏度高。X 射线收集立体角大。由于能谱仪中 Si (Li) 探头可以放在离发射源很近的地方（10 cm 左右），无需经过晶体衍射，信号强度几乎没有损失，所以灵敏度高（可达 10^4 cps/nA，入射电子束单位强度所产生的 X 射线计数率）。此外，能谱仪可在低入射电子束流（ 10^{-11} A）条件下工作，这有利于提高分析的空间分辨率。

(3) 谱线重复性好。由于能谱仪没有运动部件，稳定性好，且没有聚焦要求，所以谱线峰值位置的重复性好且不存在失焦问题，适合于比较粗糙表面的分析工作。

能谱仪的缺点：

(1) 能量分辨率低，峰背比低。由于能谱仪的探头直接对着样品，所以由背散射电子或 X 射线所激发产生的荧光 X 射线信号也被同时检测到，从而使得 Si (Li) 检测器检测到的特征谱线在强度提高的同时，背底也相应提高，谱线的重叠现象严重，故仪器分辨不同能量特征 X 射线的的能力变差。能谱仪的能量分辨率（130 eV）比波谱仪的能量分辨率（5 eV）低。

(2) 工作条件要求严格。Si (Li) 探头必须始终保持在液氮冷却的低温状态，即使是在不工作时也不能中断，否则晶体内锂的浓度分布状态就会因扩散而变化，导致探头功能下降甚至完全被破坏。

二、波谱仪

波谱仪全称为波长分散谱仪 (WDS)。在电子探针中, X 射线是由样品表面以下 μm 数量级的作用体积中激发出来的, 如果这个体积中的样品是由多种元素组成, 则可激发出各个相应元素的特征 X 射线。被激发的特征 X 射线照射到连续转动的分光晶体上实现分光 (色散), 即不同波长的 X 射线将在各自满足布拉格方程的 2θ 方向上被 (与分光晶体以 2:1 的角速度同步转动的) 检测器接收。

虽然分光晶体可以将不同波长的 X 射线分光展开, 但就收集单一波长 X 射线信号的效率来看是非常低的, 因此这种检测 X 射线的方法必须改进。如果将分光晶体适当弯曲, 并使 X 射线发射源、弯曲分光晶体表面和 X 射线检测器同时位于半径为 R 的圆周上, 就可解决上述问题, 这个半径为 R 的圆周就称为聚焦圆或罗兰 (Rowland) 圆。在电子探针中常用的弯晶谱仪有 Johann 式与 Johansson 式两种。

Johann 式谱仪是一种反射式谱仪, 如图 10-20 (a) 所示。谱仪用的展谱晶体是一块薄薄的平板晶体, 将平板晶体弯曲, 使其 (中心部分) 曲率半径恰好等于聚焦圆之直径, 晶体不加磨制, 衍射晶面平行于晶体表面。聚焦圆上从 S 点发出的一束发散的 X 射线, 经过弯曲晶体的衍射, 聚焦于聚焦圆上的另一点 D (聚焦原理可参见第五章聚焦相机或 X 射线衍射仪相关部分)。由于弯曲晶体表面只有中心部分位于聚焦圆上, 因此不可能得到完美的聚焦, 弯晶两端与圆不重合会使聚焦线变宽, 出现一定的散焦。所以, Johann 式谱仪只是一种近似的聚焦方式。

Johansson 式谱仪是一种改进的反射式谱仪, 如图 10-20 (b) 所示。先将晶体磨制再加以弯曲, 使之成为曲率半径等于 Rowland 聚焦圆半径的弯晶。由 S 点发射的发散 X 射线, 经过弯晶的衍射聚焦在聚焦圆圆周上的 D 点。与 Johann 聚焦谱仪不同, Johansson 谱仪克服了 Johann 谱仪弯晶两端不在聚焦圆上引起散焦的缺点, 聚焦的谱线较为明锐。但 Johansson 谱仪的缺点是晶体的加工难度较大, 对有些磨制性能不好的晶体无法制成 Johansson 式弯晶。

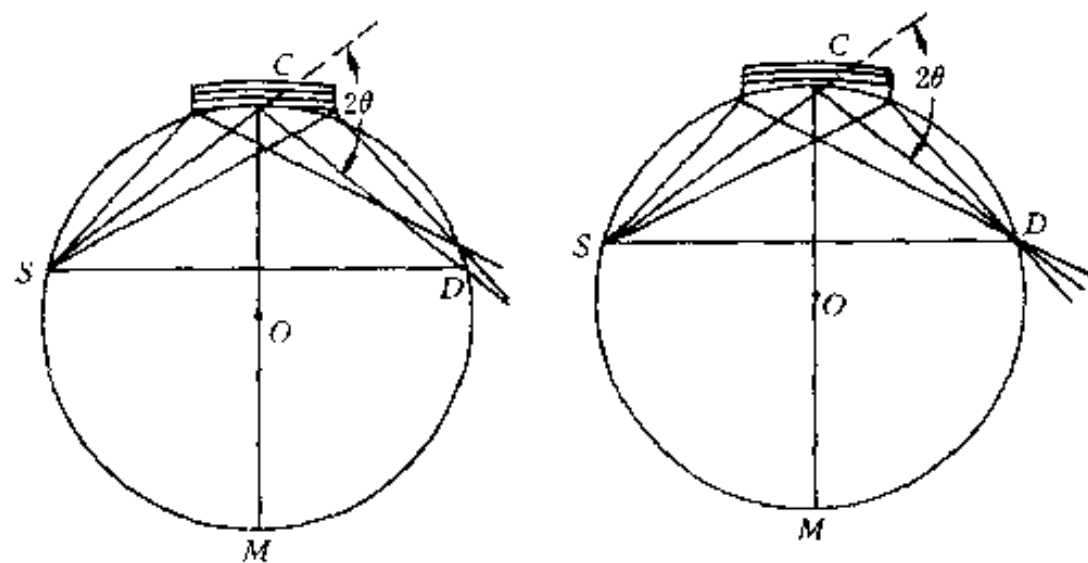


图 10-20 弯曲晶体谱仪的聚焦方式
(a) Johann 型聚焦法 (b) Johansson 型聚焦法

现代电子探针中广泛应用的反射式谱仪有两种结构型式, 如图 10-21 所示。

(1) 回转式结构 聚焦圆的圆心是固定的, 分光晶体和探测器在聚焦圆的圆周上以 1:2 的角速度运动, 以满足布拉格方程。这种谱仪的特点是结构简单, 但 X 射线的出射方向 (出射角 φ , 出射线与样品表面的夹角) 在不断变化, 而且弯晶与光源之间的距离是个变量,

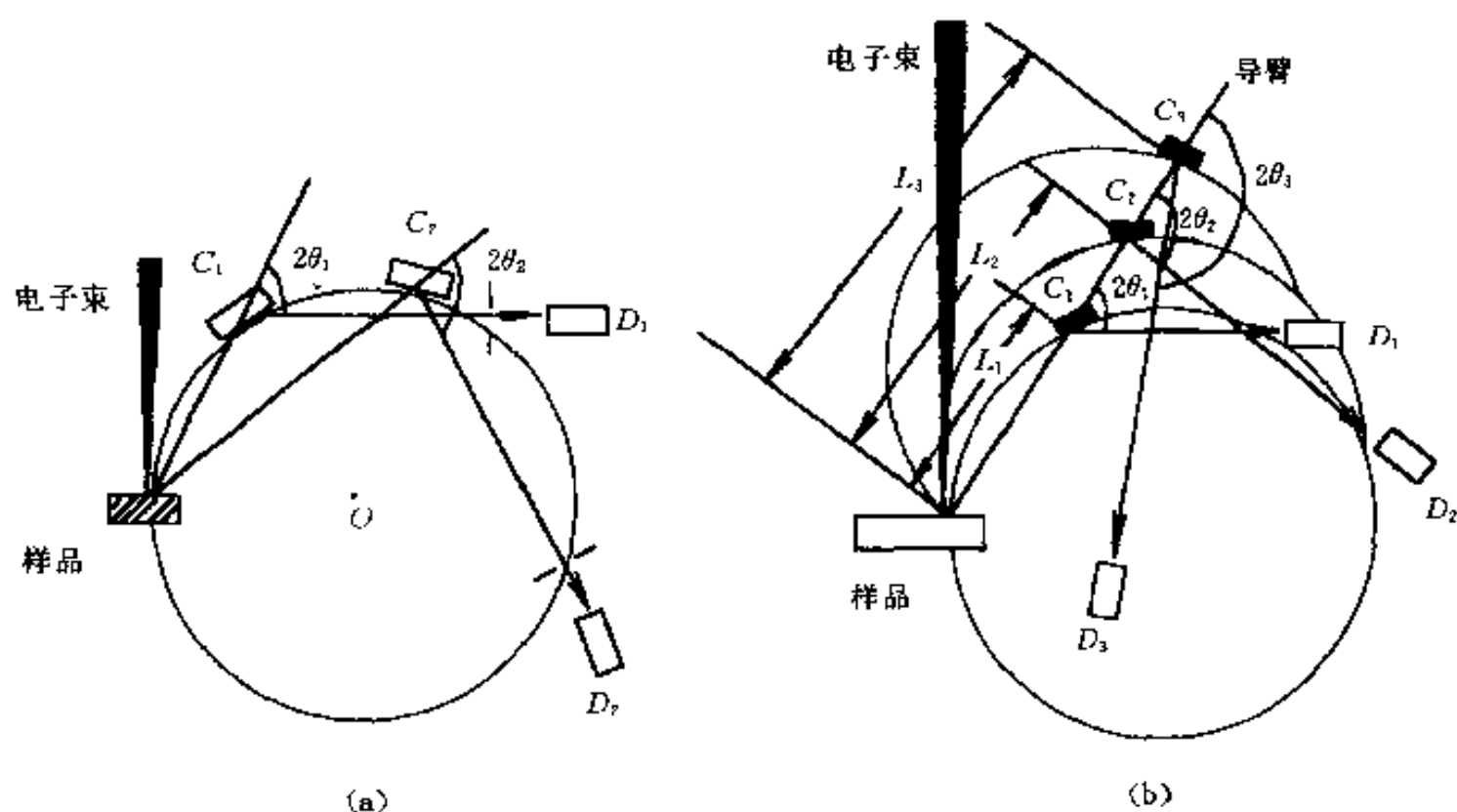


图 10-21 两种谱仪结构示意图

(a) 回转式波谱仪 (b) 直进式波谱仪

当分析样品的表面不平度较大时，往往会造成分析上的误差。现在电子探针仪已很少应用这种结构。

(2) 直进式结构 X射线照射分光晶体的方向是固定的，即保持X射线的出射方向不变，这样可以使X射线穿出样品表面过程中所走的路线相同，也就是吸收条件相等。由图10-21(b)可见，当分光晶体沿X射线出射方向直线运动（沿导臂滑动）时，本身产生相应的转动以改变 θ 角，使不同波长的X射线（如 λ_1 、 λ_2 、 λ_3 ）在各自满足布拉格条件的方位（ $2\theta_1$ 、 $2\theta_2$ 、 $2\theta_3$ ）上被位于聚焦圆上进行协调滑动的检测器接收。发射源S与晶体的距离称为谱仪长度（L），其与聚焦圆半径R的关系为

$$L = 2R \sin \theta = (R/d) \lambda \quad (10-7)$$

对于给定的分光晶体（d固定），L与 λ 之间存在简单的线性关系，L由小变大意味着被检测的X射线的波长 λ 由短变长。直进式虽然结构较复杂，但它的最大优点是出射方向始终不变，这就克服了回转式结构的缺点，而且X射线的波长可以直接用晶体移动的距离表示，现代电子探针大部分采用直进式谱仪。

由晶体衍射所分散的单一波长的X射线信号，可用多种方法进行检测，正比计数管、盖革计数管、闪烁计数管等均可用来检测X射线的强度（参见第六章）。无论何种检测器和计数（辐射测量）电路，都有死时间和逃逸峰问题。当检测器对到达的第一个脉冲产生响应后，在随后的一段时间内，检测器不灵敏，对紧接着到达的第二个脉冲不发生响应，进入的X射线光子被漏计数，这段时间就是死时间。正比计数管和闪烁计数器的死时间很短，只有 $2 \mu\text{s}$ 左右，而盖革计数管的死时间则高达 $100 \sim 300 \mu\text{s}$ 。

当入射的单色X射线的波长大于探测器中气体原子的吸收波长时，输出脉冲中就会包含两种平均高度的脉冲，大部分输出脉冲的高度与入射X射线光子的能量成比例，还有一小部分输出脉冲的高度却和入射X射线光子能量与探测器气体的特征X射线光子能量之差成比例，这个小峰就是逃逸峰。逃逸峰不仅损失了入射X射线光子的能量，而且逃逸峰的

峰宽较大,易于重叠,特别是当某元素的分析线主峰与另一元素的逃逸峰重叠时,会给分析带来困难,使准确度下降。

波谱仪的突出优点是波长分辨率很高。如它可将波长十分接近的 $V K_{\beta}$ (0.228 434 nm) $Cr K_{\alpha_1}$ (0.228 962 nm) 和 $Cr K_{\alpha_2}$ (0.229 351 nm) 3 根谱线清晰地分开。但由于结构的特点,谱仪要想有足够的色散率,聚焦圆的半径就要足够大,这时弯晶离 X 射线光源的距离就会变大,它对 X 射线光源所张的立体角就会很小,因此对 X 射线光源发射的 X 射线光量子的收集率也就会很低,致使 X 射线信号的利用率极低。此外,由于经过晶体衍射后,强度损失很大,所以,波谱仪难以在低束流和低激发强度下使用。这是波谱仪的两个缺点。

三、工作方式

利用电子探针对样品进行定性分析和定量分析。定性分析是利用 X 射线谱仪,先将样品发射的 X 射线展成 X 射线谱,记录下样品所发射的特征谱线的波长,然后根据 X 射线波长表,判断这些特征谱线是属于哪种元素的哪根谱线,最后确定样品中含有什么元素。

定量分析时,不仅要记录下样品发射的特征谱线的波长,还要记录下它们的强度,然后将样品发射的特征谱线强度(只需每种元素选一根谱线,一般选最强的谱线)与成分已知的标样(一般为纯元素标样)的同名谱线相比较,确定出该元素的含量。但为获得元素含量的精确值,不仅要根据探测系统的特性对仪器进行修正,扣除连续 X 射线等引起的背景强度,还必须作一些消除影响 X 射线强度与成分之间比例关系的修正工作(称“基体修正”)。常用的修正方法有“经验修正法”和“ZAF”修正法。

经验修正法是依靠一套仔细制备的已知成分的标样由实测得到的强度,制作一根表征强度与成分关系的工作曲线或导出一个强度与成分的经验关系式;据此,按样品测得的强度,通过内插法求出样品成分。“ZAF”修正是根据 X 射线产生及传播的物理过程而制订的修正方法,包括“Z”(指原子序数)修正、“A”(指吸收)修正、“F”(指荧光)修正(详见本章参考文献 3 等)。

电子探针分析有 3 种基本工作方式。一是定点分析,即对样品表面选定微区作定点的全谱扫描,进行定性或半定量分析,并对其所含元素的质量分数进行定量分析;二是线扫描分析,即电子束沿样品表面选定的直线轨迹进行所含元素质量分数的定性或半定量分析;三是面扫描分析,即电子束在样品表面作光栅式面扫描,以特定元素的 X 射线的信号强度调制阴极射线管荧光屏的亮度,获得该元素质量分数分布的扫描图像。

1. 定点分析

用波谱仪分析时可通过改变分光晶体和探测器的位置,得到分析点的 X 射线谱:将样品表面选定的待分析微区或粒子移至电子束轰击之下,驱动谱仪晶体和检测器连续改变 L 值,即改变晶体的衍射角 θ ,记录下 X 射线信号强度随波长 λ 的变化曲线,将谱线强度峰值所对应的波长与标准波长相比较,即可获得分析微区内所含元素的定性结果。若用能谱仪分析时,采用多道谱仪并配以电子计算机自动检谱设备,可在很短(15 min)时间内定性完成从 ${}^4_2\text{Be}$ 到 ${}^{92}_{86}\text{U}$ 全部元素的特征 X 射线波长范围的全谱扫描。

微区定点成分分析在合金沉淀相和夹杂物的鉴定等方面有着广泛的应用。考虑到空间分辨率,被分析粒子或相区的尺寸一般应大于 $1\sim 2\ \mu\text{m}$ 。对于用一般方法难于鉴别的各种类型的非化学计量式的金属间化合物(例如 A_xB_y , 其中 x 和 y 不一定是整数,且分别在一定范

围内变化), 以及元素组成随合金成分及热处理条件不同而变化的合金碳化物、硼化物、碳氮化物等, 可通过电子探针分析鉴定.

应该注意, 利用谱线强度的直接对比判断元素的相对含量, 只是一种半定量的分析结果. 这是因为, 第一, 电子束与样品相互作用, 激发出样品表面微区内元素的特征 X 射线信号的过程是一个十分复杂的物理现象, 谱线的强度除与各相应元素的存在量有关外, 还会受到样品化学成分的影响, 这称为“基体效应”. 第二, 谱仪在扫描过程中测量各元素谱线时的条件也不完全相同. 例如直进式谱仪虽可保持出射角 ψ 恒定, 但晶体的衍射强度随衍射角 2θ 的不同有较大变化, 此外计数管对不同波长的 X 射线检测的灵敏度也有差异. 这就是所谓的“谱仪效应”. 第三, 入射电子束与样品相互作用时, 会有一定的深度和侧向扩展 (均为 μm 数量级), 由于谱仪实际接受的 X 射线信号来自电子束轰击点下几个 μm 数量级的范围, 它可能已经超越了选定的相区域, 因而所得的结果将是该体积内的某种平均成分. 这称为“体积效应”.

2. 线扫描分析

利用线扫描分析可以获得某一元素分布均匀性的信息. 当入射电子束在样品表面沿选定的直线轨迹 (穿越粒子和界面) 进行扫描时, 谱仪检测某一元素的特征 X 射线信号并将其强度 (计数率) 显示出来, 也可直接在二次电子或背散射电子扫描像上叠加显示扫描轨迹和 X 射线强度的分布曲线, 这样可以更直观地表明元素质量分数不均匀性与样品组织之间的关系.

X 射线信号强度的线扫描分析, 对于测定元素在材料内部相区或界面上的富集和贫化, 分析扩散过程中质量分数与扩散距离的关系, 以及对材料表面化学热处理的表面渗层组织进行分析和测定等都是一种十分有效的手段. 但遗憾的是, 我们特别感兴趣的 C、N、B 以及 Al、Si 等低原子序数的元素, 检测的灵敏度不够高, 定量精度较差, 有关技术尚在进一步完善之中.

3. 面扫描分析

面扫描分析实际上是扫描电子显微镜的一种成像方式. 入射电子束在样品表面作光栅扫描, 谱仪固定接受某一元素的特征 X 射线信号, 并藉此调制荧光屏的亮度, 即可获得 X 射线扫描像. 在面扫描图像中, 元素质量分数较高的区域应该是图像中较亮的部分. 若将元素质量分数分布的不均匀性与材料的微观组织联系起来, 就可以对材料进行更全面的分析. 但在实际的操作条件下, 不同区域间的质量分数差至少应该大于 2 倍, 才可能获得衬度较好的图像. 此外, 应该注意, 在面扫描图像中同一视域不同元素特征谱线扫描像之间的亮度对比, 不能被认为是各该元素相对含量的标志.

电子探针作微区分析时所激发的体积大小约为 $10 \mu\text{m}^3$ 左右, 如果分析物的质量为 10 g/cm^3 , 则分析区的质量仅为 10^{-10} g . 若探针的灵敏度为万分之一的話, 则分析区的绝对质量可达 10^{-14} g , 因此电子探针是一种微区分析仪.

参 考 文 献

- 1 朱宜, 汪裕苹, 陈文雄. 扫描电镜图像的形成处理和显微分析. 北京: 北京大学出版社, 1991
- 2 徐萃章. 电子探针分析原理. 北京: 科学出版社, 1990

- 3 陈世朴, 王永瑞. 金属电子显微分析. 北京: 机械工业出版社, 1982
- 4 谈育熙. 金属电子显微分析. 北京: 机械工业出版社, 1989
- 5 李树棠. 金属 X 射线衍射与电子显微分析技术. 北京: 冶金工业出版社, 1980
- 6 美国金属学会. 金属手册: 第九卷. 第八版. 北京: 机械工业出版社, 1985

习 题

- 10-1 扫描电镜的放大倍数与透射电镜的放大倍数相比有何特点?
- 10-2 为什么扫描电镜的分辨率和信号的种类有关? 试将各种信号的分辨率高低作一比较.
- 10-3 二次电子像的衬度和背散射电子像的衬度各有何特点?
- 10-4 试比较波谱仪和能谱仪在进行微区化学成分分析时的优缺点.
- 10-5 为什么说电子探针是一种微区分析仪?

第四篇 光谱、电子能谱分析

第十一章 原子光谱分析法

第一节 原子发射光谱法

一、分析过程

获得样品的原子发射光谱最简便、常用的方法如图 11-1 所示。将被测样品置于 B 处，用适当的激发光源激发，样品中的原子就会辐射出特征光，经外光路照明系统 L 聚焦在入射狭缝 S 上，再经准直系统 O_1 使之成为平行光，经色散元件 P 把光源发出的复合光按波长顺序色散成光谱，暗箱物镜系统 O_2 把色散后的各光谱线聚焦在感光板 F 上，最后把感光板进行暗室处理就得到了样品的特征发射光谱。

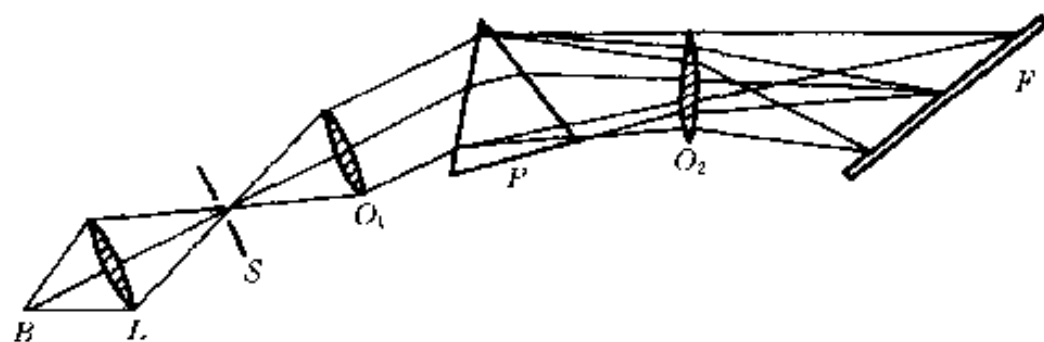


图 11-1 获得样品发射光谱的示意图

每一种元素的原子及离子激发以后，都能辐射出一组表征该元素的特征光谱线。其中有一条或数条辐射的强度最强，最容易被检出，所以也常称做最灵敏线（参见第二章第二节）。如果样品中有某些元素存在，那么只要在合适的激发条件下，样品就会辐射出这些元素的特征谱线，在感光板的相应位置上就会出现这些谱线。一般根据元素灵敏线的出现与否就可以确定样品中是否有这些元素存在。这就是光谱定性分析的基本原理。

光谱线的强度，反映在感光板上就是谱线的黑度。在一定的条件下，元素的特征谱线的强度或黑度随着元素在样品中的含量或浓度的增大而增强。利用这一性质来测定元素的含量便是光谱半定量分析及定量分析的依据。

如果用光电接收装置来代替感光板接收、测量和记录谱线的强度，这种仪器便称为光电光谱仪。目前电子计算机技术已应用到发射光谱分析上，利用一台光电光谱仪可以用多个光电接收装置同时接收一个样品中多种元素的特征光谱线，经过电子计算机处理，可以给出多种元素的谱线强度的信号以及被测元素的含量或浓度。现代光电光谱仪把激发、测量、计

算、记录等环节连结在一起，分析速度极快。

二、谱线强度

1. 玻尔兹曼分布定律

谱线的产生是由于电子从高能级向低能级跃迁的结果，即原子或离子由激发态跃迁到基态或低能态时产生的。在热力学平衡条件下，某元素的原子或离子的激发情况，即分配在各激发态和基态的原子浓度遵守统计热力学中的麦克斯韦-玻尔兹曼 (Maxwell-Boltzman) 分布定律，即

$$N_i = N_0 \frac{g_i}{g_0} e^{-\frac{E_i}{KT}} \quad (11-1)$$

式中： N_i 和 N_0 ——单位体积内处于第 i 个激发态和基态的原子数；

g_i 和 g_0 ——第 i 个激发态和基态的统计权重，是和相应能级的简并度有关的常数，其值为 $2J+1$ ；

E_i ——由基态激发到第 i 激发态所需要的能量（激发电位）；

K ——玻尔兹曼常数；

T ——光源温度（绝对温度）。

玻尔兹曼分布定律表明，处于不同激发态的原子数目的多少，主要与温度和激发能量有关。温度越高越容易把原子或离子激发到高能级，处于激发态的数目就越多；而在同一温度下，激发电位越高的元素，激发到高能级的原子或离子数越少；就是对同一种元素而言，激发到不同的高能级所需要的能量也是不同的，能级越高所需能量越大，原子所在的能级越高，其数目就减少。

2. 谱线强度

由于电子处于高能级的原子是不稳定的，它很快要返回到低能级而发射出特征光谱。但由于激发时可以激发到不同的高能级，又可能以不同的方式回到不同的低能级，因而可以发射出许多条不同波长的谱线。图 11-2 只用几个能级表示了电子在各能级之间跃迁的示意图。

电子在不同能级之间的跃迁，只要符合光谱选律就可能发生。而这种跃迁发生可能性的大小称为跃迁几率。设电子在某两个能级之间的跃迁几率为 A ，这两个能级的能量分别为 E_i 和 E_0 ，发射的谱线频率为 ν ，则一个电子在这两个能级之间跃迁时所放出的能量即这两个能级之间的能量差 $\Delta E = E_i - E_0 = h\nu$ 。因在热力学平衡条件下，共有 N_i 个原子处在第 i 激发态，故产生的谱线强度 (I) 为

$$I = N_i A_i h\nu \quad (11-2)$$

将式 (11-1) 代入式 (11-2)，则有

$$I = N_0 \frac{g_i}{g_0} e^{-\frac{E_i}{KT}} A_i h\nu \quad (11-3)$$

对上式进行简化，可将原子线的谱线强度写为

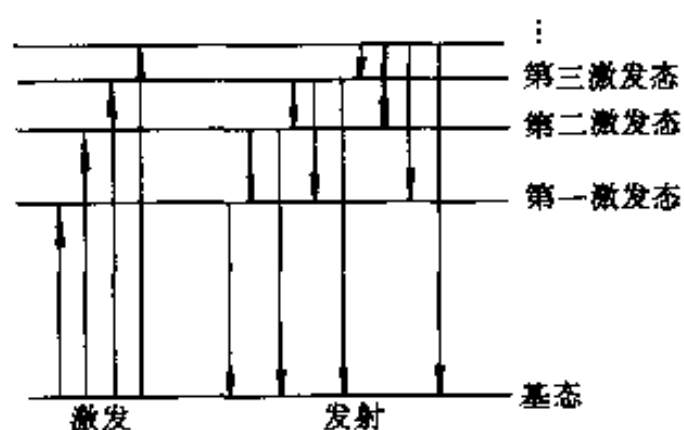


图 11-2 能级跃迁示意图

$$I = K^0 N e^{-\frac{E_i}{kT}} \quad (11-4)$$

此式中, K^0 为式 (11-3) 中各常数项合并而来的原子线常数; N 为等离子体中该元素处于各种状态的原子总数。

3. 影响谱线强度的主要因素

由式 (11-4) 可知, 影响谱线强度的主要因素有:

(1) 激发电位 由于谱线强度与激发电位成负指数关系, 所以激发电位越高, 谱线强度就越小。这是因为随着激发电位的增高, 处于该激发态的原子数就迅速减少的缘故。因为每一种元素都有不同的激发电位, 就是同一种元素产生不同波长辐射时也有不同的激发电位, 所以其谱线强度都是不同的。由于激发到第一激发态时的激发电位是该元素中所有激发电位中最小的, 所以主共振线通常是该元素所有谱线中最强的谱线。实践证明: 激发电位较低的谱线都比较强, 而激发电位高的谱线都比较弱, 甚至由于激发电位太高, 用一般激发光源无法使之激发, 而使该谱线不能产生。

(2) 跃迁几率 跃迁几率是指电子在某两个能级之间每秒跃迁的可能性的。可以通过实验数据计算出来。对于遵守光谱选律的那些跃迁, 一般跃迁几率在 $10^6 \sim 10^9 \text{ s}^{-1}$ 之间。跃迁几率是与激发态寿命成反比的, 即原子处于激发态的时间越长, 跃迁几率就越小, 产生的谱线强度就弱。例如产生 NaI 330.232 nm 谱线的跃迁几率比产生 NaI 588.996 nm 谱线的跃迁几率小约 22 倍, 因而谱线强度也相应弱得多。

(3) 统计权重 谱线强度与激发态和基态的统计权重之比 g_i/g_0 成正比。

(4) 光源温度 从式 (11-4) 可知, 温度升高, 谱线强度增大。但随着温度的升高, 虽然激发能力增强, 易于使原子激发, 却同时也增强了原子的电离能力, 即该元素离子数不断增多而使原子数不断减少, 致使原子线的强度反而减弱, 而一级离子线强度则逐渐增强。若温度继续上升, 还会造成一级离子线强度逐渐减弱、二级离子线强度增加的现象。所以谱线强度随温度的变化是比较复杂的, 一些谱线强度与温度的关系如图 11-3 所示。由图可知, 各种谱线的强度都不是温度越高而越强的, 只有在各自合适的温度范围内, 谱线才有最大的强度。在进行光谱分析时, 只有控制在这个温度范围内, 才能获得最高的灵敏度。对多元素同时测定, 宜采用折衷温度。

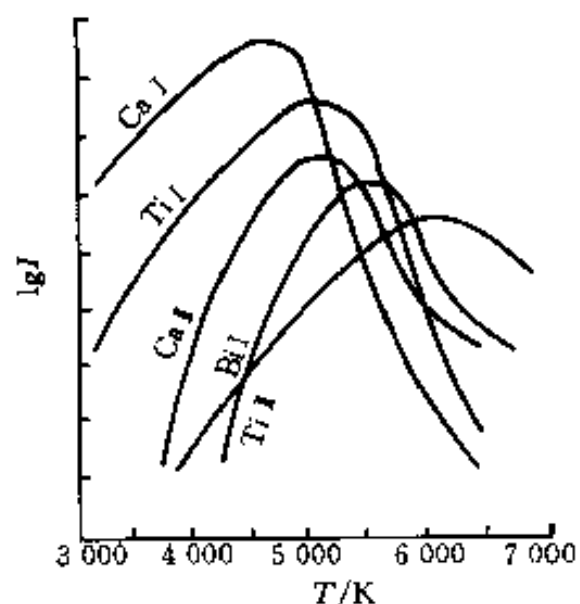


图 11-3 原子发射光谱谱线强度与温度的关系

(5) 原子密度 谱线强度与进入光源的原子密度成正比, 或者说与原子总数成正比。对于光谱定量分析来说, 所要测定的往往是样品中被测元素的含量或质量分数。在一定的工作条件下, 原子总数与被测元素含量之间有确定的正比例关系, 这就是说样品中被测元素的含量越大, 进入光源的该原子总数就越多, 发出的谱线强度就越强。需要指出的是, 实际分析工作中并不是测量出谱线的强度之后按照公式计算来进行定量分析的。这是因为要准确地测量出谱线的绝对强度是比较困难的, 还有许多不易控制的影响谱线强度的因素同时存在, 公式中的一些物理量不易测精确, 所以按公式计算难于获得正确的分析结果。目前进行定量分析多采用相对或比较的方法。虽然并不是按照公式进行定量分析, 但这些

公式说明了哪些是影响谱线强度的主要因素,对光谱定量分析具有理论指导意义。

另外,谱线强度还受许多其它因素的影响,如狭缝的宽度,曝光时间,光源,光谱仪,激发的方式和条件,样品的状态、大小、形状、组成的改变及各种干扰等等,这些因素之间往往还有一定的内在关系,所以在进行光谱分析时要综合考虑许多因素,选择最佳的工作条件,才能获得理想的分析结果。要经常采取一些必要的措施控制工作条件,抑制各种干扰,以提高分析的灵敏度和准确度。

4. 光谱背景

在光源激发的全部辐射中,除了有各种元素的谱线外,还有另外的辐射与其叠加在一起形成光谱背景。在许多情况下,光谱背景干扰了谱线强度的测定,给定量分析带来很大误差,在背景很严重时,甚至定性分析都无法进行。所以必须知道产生光谱背景的原因,以便在工作中采取适当的措施进行抑制或消除。以下介绍背景产生的几个主要原因。

(1) 分子辐射 样品物质在激发时与周围的气体及其它物质作用会生成一些热稳定性好的氧化物、氮化物等分子形式的化合物,并在光源的作用下辐射出分子的带状光谱。如在空气中使用石墨电极时,碳就会与空气中的氮在高温下生成氰,它在 360~450 nm 波长范围内会辐射出几个很强的氰分子谱带。若被测元素的灵敏线在此波长范围内,氰带就会影响被测元素的测定,甚至使得分析无法进行。若改用金属电极或在不含氮的气氛中进行激发就可以有效地消除氰带的干扰。

(2) 谱线的扩散 有些金属元素如 Zn、Al、Mg、Ti、Pb 等会产生很强的扩散谱线,当被测元素的灵敏线附近有这些强扩散线时,也会造成光谱背景干扰。

(3) 固体的连续光谱 炽热的电极头及光源中某些熔融的固体质点会辐射出连续光谱。这是因为无论固体的结构如何,组成固体的分子或原子总是在其正常位置附近运动,能量的变化具有任意值,即在非量子化能级上跃迁而发射连续光谱。这种连续光谱背景的强度,主要取决于固体的温度,在一般的电弧和火花光源中,在可见区具有较大的强度。对于炽热的电极头所辐射的连续光谱,可以选用适当的中间光栏把电极头的辐射挡掉,使其不能进入光谱仪的入射狭缝。

(4) 离子和电子复合 在光源中离子和电子在复合形成中性原子的过程中,也会辐射出连续的光谱背景,尤其是在使用激发能力较强的光源时,例如火花,这种背景尤为明显。另外像金属一类的固体物质中自由电子很多,它在与金属离子复合时也是一种非量子化的能量变化,也会发射出连续的光谱背景。

背景的大小还与狭缝的宽度有关,一般狭缝越宽,背景越严重。所以为了减小背景,应选择合适的狭缝宽度。为了保证光谱分析的准确度及灵敏度等,在选择分析条件时,要尽量降低或消除背景,必要时必须进行背景扣除。

三、分析仪器

光谱分析仪器主要由光源、光谱仪及检测器所组成。

1. 光源

光源的主要作用是对样品的蒸发和激发提供能量,使激发态原子产生辐射信号。常用的光源有直流电弧、交流电弧、电火花及电感耦合等离子炬(ICP)等。

(1) 直流电弧 弧焰温度约为 4 000~7 000 K,可激发 70 种以上的元素,绝对灵敏度

高, 重现性差, 适用于光谱定性分析。

(2) 交流电弧 弧温高于直流电弧, 稳定性好, 适用于一般的光谱定性分析和定量分析。

(3) 高压火花 火花放电温度可达 10 000 K 以上, 产生的谱线主要是离子线; 但因电极头温度低, 稳定性高, 重现性好, 适用于金属、合金等均匀样品的定量分析。

(4) 电感耦合等离子炬 (ICP) 常用的 ICP, 光源的激发温度为 4 000~6 500 K, 稳定性好, 线性分析范围大, 绝对灵敏度高, 适用于光谱定性分析和定量分析。

2. 光谱仪

利用色散元件和光学系统将光源发射的复合光按波长排列, 并用适当的接收器接收不同波长的光辐射的仪器叫光谱仪。光谱仪有看谱镜、摄谱仪和光电直读光谱仪等 3 类, 其中摄谱仪应用最广泛。

摄谱仪又可分为棱镜摄谱仪和光栅摄谱仪。棱镜摄谱仪利用光的折射原理进行分光, 而光栅摄谱仪则利用光的衍射现象进行分光。棱镜摄谱仪主要由照明系统、准光系统、色散系统及投影系统等部分组成, 如图 11-1 所示。

光栅摄谱仪在结构上不同于棱镜摄谱仪之处, 主要在于用衍射光栅代替棱镜作色散元件

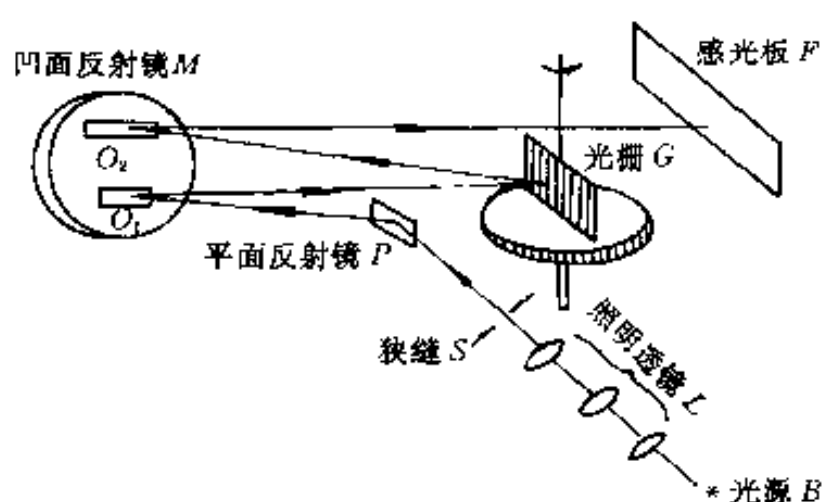


图 11-4 WSP-1 型平面光栅光学系统示意图

O_1 —准光镜 O_2 —投影物镜

进行分光, 其光学系统如图 11-4 所示。光源 B 发射的辐射经三透镜照明系统 L 均匀地通过狭缝 S, 经平面反射镜 P 反射至凹面反射镜 M 下方的准光镜 O_1 上, 以平行光束照射光栅 G, 由光栅色散成单色平行光束, 再经凹面反射镜 M 上方的投影物镜 O_2 聚焦而形成按波长顺序排列的光谱, 并记录在感光板 F 上。

3. 检测方法与检测器

在原子发射光谱法中, 常用的检测方法有: 目视法、摄谱法和光电法 3 种。

(1) 目视法 用眼睛观察谱线强度的方法, 又称看谱法。这种方法仅适用于可见光波段。

(2) 摄谱法 摄谱法用感光板记录光谱。将光谱感光板置于摄谱仪焦而上, 接受被分析样品的光谱而感光, 再经过显影、定影等过程后, 制得光谱底片, 其上有许许多多黑度不同的光谱线。用映谱仪观察谱线的位置及大致强度, 进行光谱定性分析及半定量分析或采用测微光度计测量谱线的黑度, 进行光谱定量分析。

(3) 光电法 光电法用光电倍增管检测谱线的强度。光电倍增管不仅起到光电转换作用而且还起到电流放大作用。由于光电倍增管具有灵敏度高 (放大系数可达 $10^8 \sim 10^9$)、线性响应范围宽 (光电流在 $10^8 \sim 10^{-3} \text{ A}$ 范围内与光通量成正比)、响应时间短 (约 10^{-9} s) 等优点, 因此广泛用于光谱分析仪器中。具有这类检测装置的光谱仪称为光电直读光谱仪 (或光量计)。

四、分析方法与应用

1. 光谱定性分析

由于各种元素的原子结构不同, 在光源的激发作用下, 样品中每种元素都发射自己的特

征光谱。

光谱定性分析一般多采用摄谱法。样品中所含元素只要达到一定的含量，都可以有谱线摄谱在感光板上。摄谱法操作简便，价格便宜，快速，在几小时内可将含有的数十种元素定性检出。它是目前进行元素定性检出的最好方法。

(1) 元素的分析线与最后线 每种元素发射的特征谱线有多有少，多的可达几千条。当进行定性分析时，不需要将所有的谱线全部检出，只需检出几条合适的谱线就可以了。

进行分析时所使用的谱线称为分析线。如果只见到某元素的一条谱线，不能断定该元素确实存在于样品中，因为有可能是其它元素谱线的干扰。检出某元素是否存在，必须有 2 条以上不受干扰的最后线与灵敏线。灵敏线多是共振线。最后线是指当样品中某元素的含量逐渐减少时，最后仍能观察到的几条谱线。它也是该元素的最灵敏线。

(2) 分析方法 目前最通用的方法是铁光谱比较法，它采用铁的光谱作为波长的标尺，来判断其它元素的谱线。铁光谱作标尺有如下特点：谱线多，在 210~660 nm 范围内有几千条谱线。谱线间相距都很近。在上述波长范围内均匀分布。对每一条铁谱线波长，人们都已进行了精确的测量。在实验室中有标准光谱图对照进行分析。

标准光谱图是在相同条件下，在铁光谱上方准确地绘出 68 种元素的逐条谱线并放大 20 倍的图片。铁光谱比较法实际上是与标准光谱图进行比较，因此又称为标准光谱图比较法。在进行分析工作时，将样品与纯铁在完全相同条件下并列并且紧挨着摄谱，摄得的谱片置于映谱仪（放大仪）上放大 20 倍，再与标准光谱图进行比较。比较时首先须将谱片上的铁谱与标准光谱图上的铁谱对准，然后检查样品中的元素谱线。若样品中的元素谱线与标准图谱中标明的某一元素谱线出现的波长位置相同，即为该元素的谱线。判断某一元素是否存在，必须由其灵敏线来决定。铁光谱比较法可同时进行多元素定性鉴定。

2. 光谱半定量分析

光谱半定量分析可以给出样品中某元素的大致含量。若分析任务对准确度要求不高，多采用光谱半定量分析。如对钢材与合金的分类、矿产品位的大致估计等等，特别是分析大批样品时，采用光谱半定量分析，尤为简单而快速。

光谱半定量分析常采用摄谱法中的比较黑度法，这个方法须配制一个基体与样品组成近似的被测元素的标准系列。在相同条件下，在同一块感光板上标准系列与样品并列摄谱；然后在映谱仪上用目视法直接比较样品与标准系列中被测元素分析线的黑度。若黑度相同，则可作出样品中被测元素含量与标准样品中某一个被测元素含量近似相等的判断。

3. 光谱定量分析

在一定条件下，样品发射的光谱中某元素的谱线强度 (I) 和样品中该元素含量 (c) 满足关系

$$I = ac^b \quad (11-5)$$

式中： a 和 b 在一定条件下为常数。

此式为光谱定量分析的基本关系式。为了消除工作条件改变对测定结果的影响，常使用内标法。即在被测元素的谱线中选一条线作为分析线，在基体元素的谱线中选一条与分析线激发电位和电离电位相近的谱线作为内标线，这两条谱线组成所谓分析线对。分析线与内标线的绝对强度的比值称为相对强度。内标法就是借测量分析线对的相对强度 (R) 来进行定量分析的，其基本关系式为

$$\lg R = \lg \frac{I_1}{I_2} = b \lg c + \lg A \quad (11-6)$$

式中: I_1 和 I_2 ——分析线和内标线的谱线强度;

b 和 A ——在一定条件下均为常数.

采用摄谱法进行定量分析时, 通常用感光板记录的谱线黑度 S 来表征谱线强度 I , S 与 I 的关系为

$$\Delta S = S_1 - S_2 = \gamma \lg R = \gamma \lg \frac{I_1}{I_2} \quad (11-7)$$

将式 (11-6) 代入式 (11-7), 得

$$\Delta S = \gamma b \lg c + \gamma \lg A \quad (11-8)$$

两式中: ΔS ——分析线对的黑度差 (γ 为感光板的衬度).

由上式可见, ΔS 与 $\lg c$ 成线性关系. 实际工作中常采用三标准样品法, 即将 3 个或 3 个以上的标准样品和被测样品在相同实验条件下摄取光谱于同一感光板上. 用各个标准样品分析线对的黑度差与标准样品中欲测组分的含量 (c) 的对数绘制工作曲线 (内标工作曲线), 然后由被测样品光谱中测得分析线对的黑度差, 从工作曲线上即可查得样品中欲测组分的含量. 图 11-5 为内标法工作曲线.

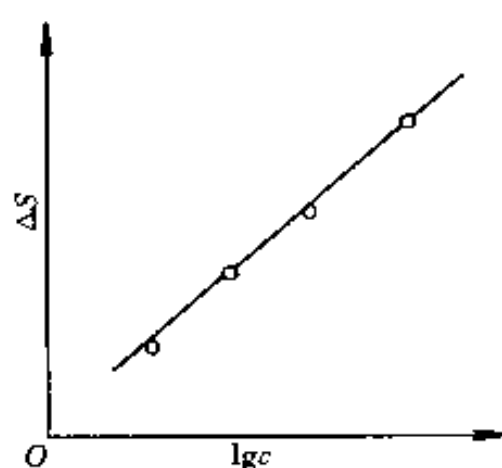


图 11-5 内标法工作曲线

11-5 为内标法工作曲线.

第二节 原子吸收光谱法

原子吸收光谱法又称为原子吸收分光光度法, 它是基于从光源辐射出的具有待测元素特征谱线的光, 通过样品蒸气时被蒸气中待测元素基态原子所吸收, 从而由辐射特征谱线光被减弱的程度来测定样品中待测元素含量的方法.

一、光吸收定律和吸收系数

电子从基态跃迁至第一激发态所产生的吸收谱线称为主共振吸收线 (也简称共振线). 这种从基态到第一激发态的跃迁又最容易发生, 因此对大多数元素来说, 共振线是元素所有谱线中最灵敏的谱线 (参见第二章).

在原子吸收光谱分析中, 将样品转化为原子蒸气后, 只要火焰温度选得合适, 待测元素原子绝大部分处于基态, 这就提供了利用基态的待测原子蒸气对从光源发射的共振发射线的吸收来进行分析的基本条件. 若将光源发射的不同频率的电磁辐射通过原子蒸气, 其入射光强度为 I_0 , 如图 11-6 所示, 有一部分电磁辐射被吸收, 其透射光的强度 I_ν 与电磁辐射通过原子蒸气的厚度 (即火焰的宽度) L 的关系 (同有色溶液吸收电磁辐射的情况完全类似) 服从朗白-比耳 (Lambert-Beer) 定律, 即

$$I_\nu = I_0 e^{-K_\nu L} \quad (11-9)$$

式中: K_ν ——原子蒸气对频率为 ν 的电磁辐射的吸收系数.

从式 (11-9) 可见, 透射光强度随入射光的频率而改

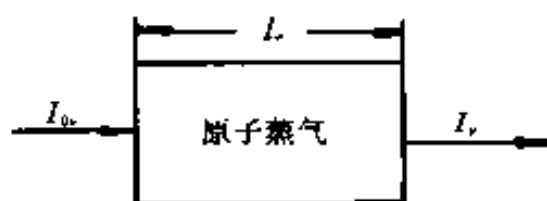


图 11-6 原子吸收示意图

变, 其变化规律如图 11-7 所示. 当频率为 ν_0 时, 透射光强度最小, 吸收最大, 即原子蒸气在特征频率 ν_0 时有吸收线. 式 (11-9) 还说明透射光强度与吸收系数 K_ν 及原子蒸气宽度 L 有关. 当燃烧器的缝长一定时, L 为一定值, 而吸收系数 K_ν 随入射光的频率 ν 而变化, 如图 11-8 所示. 但吸收线并不是只有单一波长的非常细的谱线, 而是具有一定的宽度, 通常称为吸收线的轮廓 (或形状).

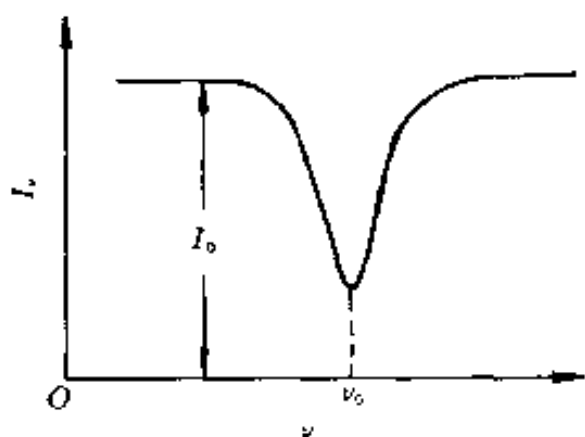


图 11-7 透射光强度与频率的关系

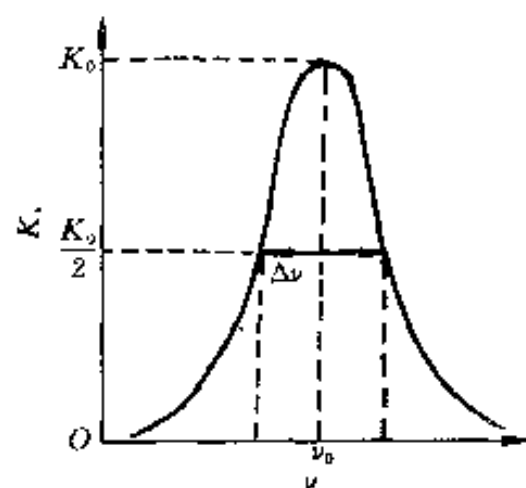


图 11-8 吸收线轮廓半宽度

从图 11-8 可知, 在频率 ν_0 处, 吸收系数有一极大值 (K_0). ν_0 称谱线中心频率, K_0 称峰值吸收系数. 在距 ν_0 某一点, K_ν 之值为零. 吸收线在中心频率两侧具有一定的宽度, 吸收系数等于极大值的一半 ($K_0/2$) 时, 吸收线上两点间的距离称为吸收线的半宽度, 用 $\Delta\nu$ 表示.

要准确测量原子蒸气所吸收的全部能量 (在原子吸收光谱分析中称为积分吸收), 就必须考虑入射光的频率. 积分吸收即指图 11-8 中吸收线下所包括的整个面积. 积分吸收与单位体积原子蒸气中吸收辐射的原子数 (N) 有下列关系:

$$\int K_\nu d\nu = \frac{\pi e^2}{mc} N f \quad (11-10)$$

式中: e 与 m ——电子电荷与电子质量 (c 为光速);

f ——振子强度, 表示能被光源辐射激发的每个原子的平均电子数. 在一定条件下对一定元素可视为定值.

从式 (11-10) 可知, 积分吸收与单位体积原子蒸气中吸收辐射的原子数成正比. 因此从理论上说, 如果能测得积分吸收值, 即可计算出待测元素的含量. 但目前仪器还不能准确地测出积分吸收. 实际分析工作系以测定 K_0 计算待测元素的含量, 而 K_0 值又与谱线宽度有关.

使吸收线变宽的因素较多, 其中最主要的是由原子无规则的热运动而产生的变宽, 称为多普勒变宽. 多普勒变宽的半宽度用 $\Delta\nu_D$ 表示, 由下式决定, 即

$$\Delta\nu_D = 7.162 \times 10^{-7} \nu_0 \sqrt{\frac{T}{A_r}} \quad (11-11)$$

式中: A_r ——吸收原子的相对原子质量.

多普勒变宽的半宽度 $\Delta\nu_D$ 与峰值吸收系数 K_0 的关系可表示为

$$K_0 = \frac{2\sqrt{\pi \ln 2}}{\Delta\nu_D} \cdot \frac{e^2}{mc} N f \quad (11-12)$$

由式 (11-11) 可以看出, 在测定温度 (T) 不变时, 多普勒半宽度是常数. 对一定的

待测元素, 振子强度 f 也是常数. 从式 (11-12) 可知, 最大吸收系数 K_0 与单位体积原子蒸气中待测元素吸收辐射的原子数 N 成正比 (在火焰温度低于 3 000 K 的恒定温度下).

由于光源的发射线也具有一定宽度, 为了测得 K_0 , 必须如图 11-9 所示, 使发射线中心与吸收线中心相一致, 而且发射线宽度 ($\Delta\nu'_{1/2}$) 必须比吸收线宽度 $\Delta\nu_{1/2}$ 要小得多. 为此, 必须使用锐线光源. 在实际工作中, 用一个与待测元素相同的纯金属或纯化合物制成的空心阴极灯来作锐线光源, 这样不仅可得到很窄的锐线发射线, 又使发射线与吸收线的中心频率一致.

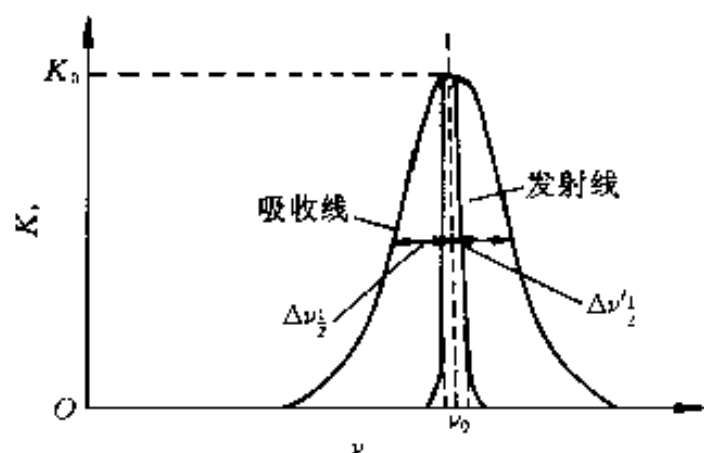


图 11-9 测定 K_0 时吸收线宽度与发射线宽度比较

原子吸收光谱法是利用待测元素原子蒸气中基态原子对该元素的共振线的吸收来进行测定的. 但是, 在原子化过程中, 待测元素由分子解离成的原子, 不可能全部是基态原子, 其中必有一部分为激发态原子. 在一定温度下, 当处于热力学平衡时, 激发态原子数与基态原子数之比服从玻尔茨曼分布定律 [式 (11-1)]. 在将样品转化为原子蒸气后, 只要火焰温度选得合适, 对大多数元素来说, N_i/N_0 的值都小于百分之一, 即热激发中的激发态原子数远小于基态原子数, 故可认为基态

原子数实际代表待测元素的原子总数.

在使用锐线光源的情况下, 对于一定待测元素来说, 共振线的频率 (ν) 又是一定的, 故可用 K_0 代替式 (11-9) 中的 K_ν , 即得

$$I = I_0 e^{-K_0 L} \quad (11-13)$$

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = 0.434 3 K_0 L \quad (11-14)$$

式中: A ——吸光度.

从式 (11-14) 可知, 吸光度与原子蒸气的厚度 (即吸收池的有效吸收光程) 成正比. 因此适当增加吸收光程可以提高测定的灵敏度.

在实际测定中, 若从吸光度来测定待测元素吸收辐射的原子总数, 则不必求吸收系数 K_0 值. 将式 (11-12) 代入式 (11-14), 即得

$$A = 0.434 3 \times \frac{2\sqrt{\pi \ln 2}}{\Delta\nu_D} \cdot \frac{e^2}{mc} N f L \quad (11-15)$$

在一定实验条件下, $\Delta\nu_D$ 和 f 均为定值, 因此可令

$$0.434 3 \times \frac{2\sqrt{\pi \ln 2}}{\Delta\nu_D} \cdot \frac{e^2}{mc} \cdot f = k$$

于是式 (11-15) 可表示为

$$A = k N L \quad (11-16)$$

式 (11-16) 表示吸光度与待测元素吸收辐射的原子总数成正比. 实际分析工作中要求测定的是样品中待测元素的浓度, 而此浓度是与待测元素吸收辐射的原子总数成正比的. 在一定浓度范围和一定吸收光程的情况下, 吸光度与待测元素浓度 (c) 的关系可表示为

$$A = k' c \quad (11-17)$$

式中 k' 在一定实验条件下是一个常数。式 (11-17) 也说明在一定实验条件下, 吸光度与浓度的关系是服从朗白-比耳定律的。式 (11-17) 即为原子吸收光谱法中常用的定量分析公式。

二、原子吸收分光光度计

原子吸收分光光度计依次由光源、原子化器、单色器、检测器等 4 个主要部分组成, 如图 11-10 所示。

原子吸收分光光度计有单光束型和双光束型两类。单光束型分光光度计如图 11-10 (a) 所示。光源 (空心阴极灯) 由稳压电源供电, 光源发出的待测元素的光谱线经过火焰, 其中的共振线部分被火焰中待测元素的原子蒸气吸收, 透射光进入单色器分光后, 再照射到检测器上, 产生直流电讯号, 经放大器放大后, 就可以从读数器 (或记录器) 读出吸光值。这种仪器具有结构简单和检测极限高等优点。单光束型仪器的缺点是: 如果光源电压不稳, 则其发射的光强度不稳, 从而使测定结果产生误差。

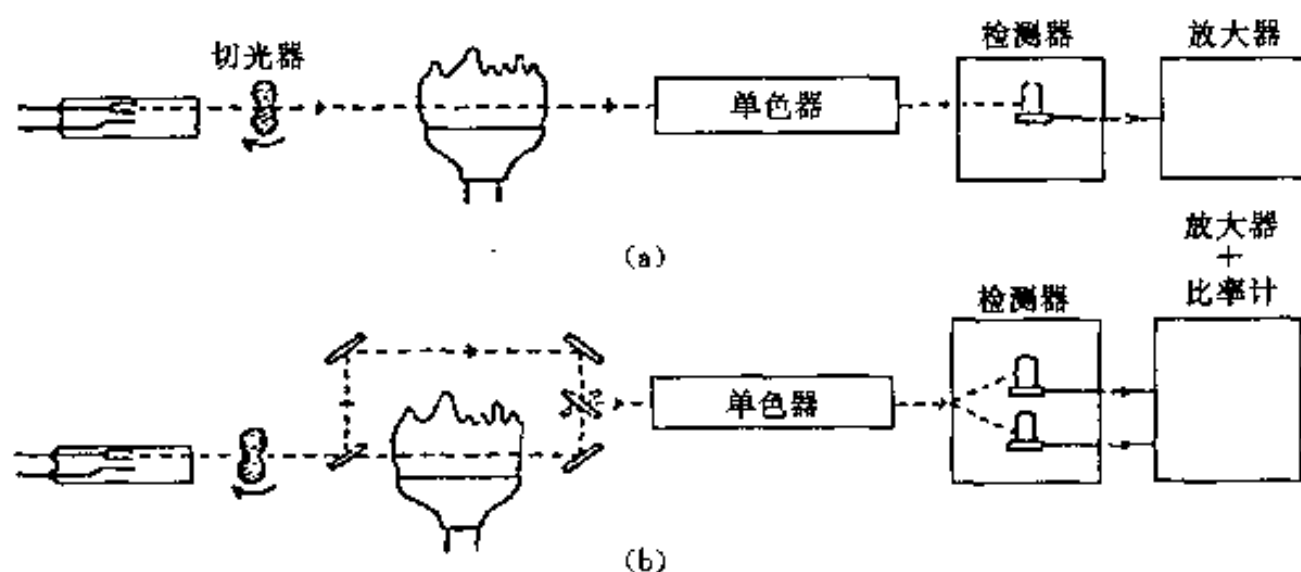


图 11-10 原子吸收分光光度计示意图

(a) 单光束型 (b) 双光束型

图 11-10 (b) 所示为双光束型仪器。光源发出经过调制的光被切光器分成两束光：一束测量光，一束参比光 (不经过原子化器)。两束光交替地进入单色器，然后进行检测。由于两束光来自同一光源，可以通过参比光束的作用，克服光源不稳定造成的漂移的影响。

1. 光源

光源的作用是发射被测元素的共振辐射。对光源的要求是：锐线光源，辐射强度大，稳定性高，背景小等。目前应用最广泛的是空心阴极灯，其它还有蒸气放电灯及高频无极放电灯等。

空心阴极灯 (HCL) 的结构如图 11-11 所示。灯管由硬制玻璃制成，一端有由石英或玻璃做成的光学窗口。两根钨棒封入管内，一根连有由 Ti、Zr、Ta 等有吸气性能的金属制成的阳极；另一根上镶有一个圆筒形的空心阴极，在空心圆筒内衬上或熔入被测元素。管内充有几百 Pa 低压的惰性气体 (氖或氩)，称为载气。

在空心阴极灯两极间施加几百 V 电压，便产生放电。阴极发射的电子，在电场作用下高速

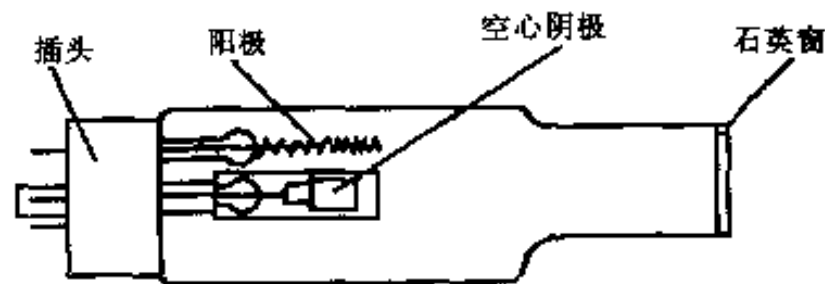


图 11-11 空心阴极灯

飞向阳极，途中与载气原子碰撞，使之电离，放出二次电子，因电子与正离子数目增加，得以维持电流。载气离子在电场中大大加速，获得足够的动能，轰击阴极表面时就可将被测元素原子从晶格中轰击出来。这种被正离子从阴极表面轰击出原子的现象称为溅射。溅射出来的原子大量聚集在空心阴极内，再与原子、离子、电子等碰撞而被激发，发射出相应元素的特征共振谱线。

2. 原子化器

原子化器的功能是提供能量，使样品干燥、蒸发并原子化。原子化的方法有两种：火焰原子化法，常用的是预混合型原子化器；非火焰原子化法，常用的是管式石墨炉原子化器。

(1) 火焰原子化器 火焰原子化法由化学火焰提供能量，使被测元素原子化。该方法应用最早，而且至今仍广泛使用。

①预混合型原子化器的结构。如图 11-12 所示，分为三部分：喷雾器、雾化室与燃烧器。

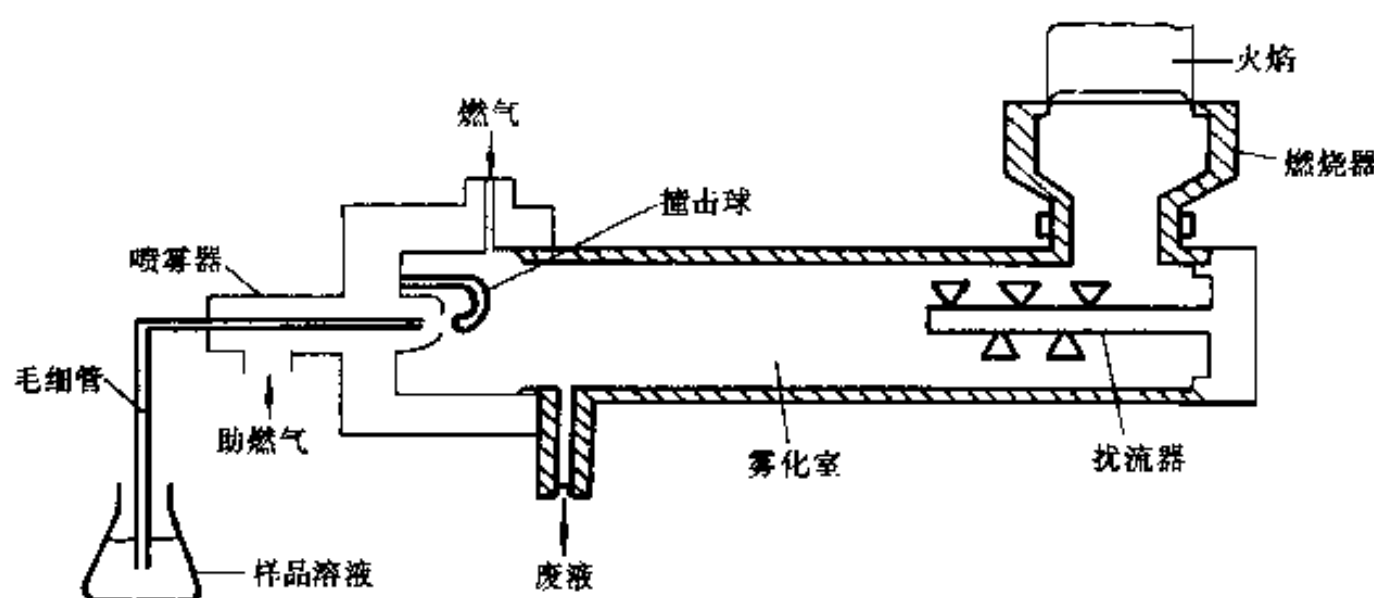


图 11-12 预混合型燃烧器

喷雾器的作用是将样品溶液雾化，供给细小的雾滴。雾滴愈小，火焰中生成的基态原子就愈多。目前多采用如图 11-12 所示的同轴型气动喷雾器，喷出 μm 级直径雾粒的气溶胶。

雾化室是使气溶胶的雾粒更小、更均匀，并与燃气、助燃气混合均匀后进入燃烧器。雾化室中装有撞击球，可使气溶胶雾粒更小；还装有扰流器，它对较大的雾滴有阻挡作用，使其沿室壁流入废液管排出；扰流器还有助于气体混合均匀，使火焰稳定，降低噪声。目前这种气动雾化器雾化效率比较低，只能达到约 5%~15% 大量（样液没进入火焰而被排走），它是影响火焰原子化法灵敏度提高的主要问题。

燃烧器的作用是产生火焰，使进入火焰的样品气溶胶蒸发和原子化。燃烧器有单缝与叁缝两种，多用不锈钢制成，常用的是单缝燃烧器。燃烧器一般应满足能使火焰稳定、原子化效率高、吸收光程长、噪声小的要求。燃烧器应能旋转一定的角度，高度也能上下调节，以便选择合适的火焰部位进行测量。

②火焰的基本特性如下。

第一，燃烧速度。是指火焰由着火点向可燃混合气其它点传播的速度。它影响火焰的安全操作和燃烧的稳定性。要使火焰稳定，可燃混合气体供气速度应大于燃烧速度。但供气速度过大，会使火焰离开燃烧器，变得不稳定，甚至吹灭火焰；供气速度过小，将会引起回火。

第二，火焰温度。不同类型的火焰，其温度是不同的，见表 11-1。

第三，火焰的燃气与助燃气比例。按二者比例的不同，可将火焰分为 3 类：化学计量火焰、富燃火焰、贫燃火焰。化学计量火焰是指燃气与助燃气之比与化学反应计量关系相近，又称其为中性火焰，这类火焰温度高、稳定、干扰小、背景低，适合于许多元素的测定。富燃火焰指燃气大于化学计量的火焰，其特点是燃烧不完全，温度略低于化学计量火焰，具有还原性，适合于易形成难解离氧化物的元素测定；但它的干扰较多，背景高。贫燃火焰指助燃气小于化学计量的火焰，它的温度较低，有较强的氧化性，有利于测定易解离、易电离的元素，如碱金属。

火焰原子化器操作简单，火焰稳定，重现性好，精密度高，应用范围广。但它原子化效率低，通常只可以液体进样。

表 11-1 几种常用火焰的燃烧特性

燃 气	助燃气	最高燃烧速度/ $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$	最高火焰温度/ K	燃 气	助燃气	最高燃烧速度/ $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$	最高火焰温度/ K
乙 炔	空 气	160	2 500	氢 气	氧 气	1 400	2 933
乙 炔	氧 气	1 140	3 160	氢 气	氧化亚氮	390	2 880
乙 炔	氧化亚氮	160	2 990	丙 烷	空 气	82	2 198
氢 气	空 气	310	2 318				

(2) 非火焰原子化器 非火焰原子化器常用的是石墨炉原子化器，其工作原理是大电流通过石墨管产生高热、高温（最高温度可达 3 000 K），使样品原子化。这种方法又称为电热原子化法。石墨炉原子化器的结构如图 11-13 所示。石墨炉由电源、保护气系统、石墨管炉等三部分组成。电源电压约 10~25 V，大电流可达 500 A。石墨管长约 28 mm，内径约 8 mm，管中央有一小孔用以加入样品。光源发出的光由石墨管中通过，管内外都有保护性气体（Ar）通过，以保护石墨管不被氧化、烧蚀。管内氩气由两端流向管中心，由中心小孔流出，它可除去测定过程中产生的基体蒸气，同时保护已经原子化了的原子不再被氧化。石墨管接电源，石墨炉炉体四周通有冷却水，以保护炉体。

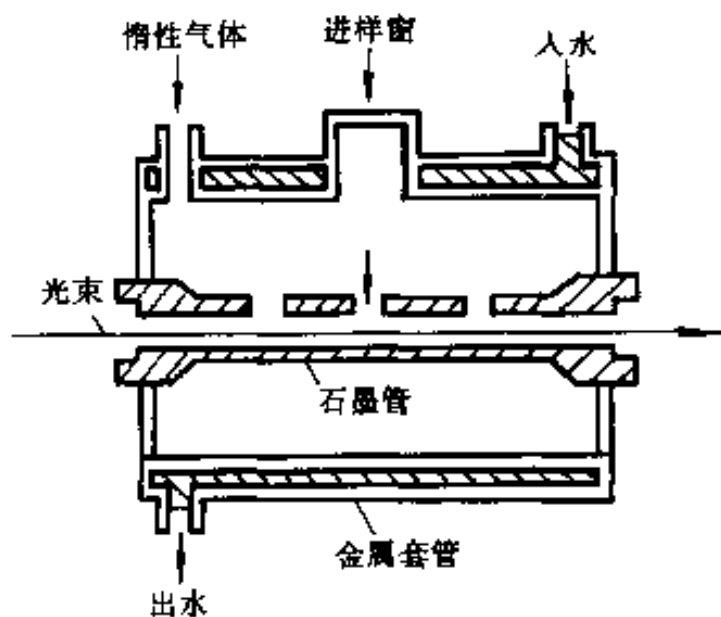


图 11-13 石墨炉原子化器

石墨炉电热原子化法，其过程分为 4 个阶段：干燥、灰化、原子化和净化。干燥温度一般稍高于溶剂沸点，其目的主要是去除溶剂，以免溶剂存在导致灰化和原子化过程飞溅。灰化是为了尽可能除掉易挥发的基体和有机物。干燥与灰化时间约 20~60 s。原子化温度随元素而异，时间约 3~10 s，原子化过程应通过实验选择出最佳温度与时间，温度可达 2 500~3 000 ℃ 之间。在原子化过程中，应停止氩气通过，可延长原子在石墨炉中的停留时间。净化是当一个样品测定结束后，用比原子化阶段稍高的温度加热，以除去样品残渣，净化石墨炉。石墨炉的升温程序是微机控制的，进样后原子化过程按程序自动进行。

石墨炉原子化法的优点是绝对灵敏度高；样品原子化是在惰性气体中和强还原性介质内进行的，有利于难熔氧化物的原子化；自由原子在石墨炉吸收区内停留时间长，原子化效率

高；其绝对检出限可达到 $10^{-12} \sim 10^{-14}$ g；取样量少，缺点是基体效应、化学干扰较多；有较强的背景；测量的重现性比火焰法差。

(3) 低温原子化法 低温原子化法又称化学原子化法，其原子化温度为室温至数百摄氏度，常用的有汞低温原子化法及氢化物法。

①汞低温原子化法：汞在室温下有一定的蒸气压，沸点仅为 357°C 。先对样品进行化学预处理还原出汞原子，再由载气 (Ar 或 N_2) 将汞蒸气送入吸收池内测定，现已有专门的测汞仪出售。

②氢化物原子化法：适用于 Ge 、 Sn 、 Pb 、 As 、 Sb 、 Bi 、 Se 和 Te 等元素，在一定酸度下，将被测元素还原成极易挥发与分解的氢化物，如 AsH_3 、 SnH_4 、 BiH_3 等，这些氢化物经载气送入石英管后，进行原子化与测定，氢化物法可将被测元素从大量溶剂中分离出来，其检出限要比火焰法低 1~3 个数量级，且选择性好，干扰也少。

3. 单色器

单色器由入射和出射狭缝、反射镜和色散元件组成，色散元件一般用的都是光栅。单色器可将被测元素的共振吸收线与邻近谱线分开，单色器置于原子化器后边，防止原子化器内发射辐射干扰进入检测器，也可避免光电倍增管疲劳。锐线光源的谱线比较简单，对单色器分辨率要求不高，能分开 $\text{Mn } 279.5 \text{ nm}$ 和 279.8 nm 即可。

4. 检测器

原子吸收光谱法中检测器通常使用光电倍增管，光电倍增管的工作电源应有较高的稳定性，如工作电压过高、照射的光过强或光照射时间过长，都会引起疲劳效应。

三、原子吸收定量分析

1. 干扰及其消除

尽管原子吸收分光光度法的干扰较小，但在某些情况下干扰的问题还是不容忽视的，因此应当了解可能产生测量误差的各种干扰的来源及其消除方法。

(1) 光谱干扰 这种干扰主要来自仪器和光源，有时也与共存元素有关，常见的光谱干扰有以下 4 种：

①在测定波长附近有单色器不能分离的待测元素的邻近线，可以用减小狭缝的方法来抑制这种干扰。

②灯内有单色器不能分离的非待测元素的发射，这主要是由于空心阴极灯内杂质元素较多所造成的，使用纯度较高的单元素灯可避免这类干扰。

③灯的发射中有连续背景发射，这是由于灯内的杂质气体或阴极上有氢化物所造成的，可以用更换灯内的惰性气体或缩小狭缝宽度等办法解决，情况严重时，需将灯更换。

④待测元素的分析线与另一元素的吸收线十分接近，以至另一元素也能吸收待测元素的辐射，如果样品中有这种元素，将得到错误结果，可另选测定波长或用化学方法分离干扰元素来解决。

(2) 分子吸收 分子吸收是一种特殊的光谱干扰又称为背景吸收，主要来自以下 3 个方面：

①火焰气体的分子吸收，为了尽量减少火焰气体的吸收，在远紫外区测定时，可用氩气 (空气)-氢气火焰 (氩用以稀释助燃气)。

②样品中盐或酸在火焰中的分子吸收。这种情况一般在盐或酸的质量分数较高时出现，可在标准溶液中加入相同质量分数的盐或酸来解决，最好用氦灯背景校正器校正。

③来自火焰本身或火焰中待测元素的发射。这种干扰在交流放大系统中，只增加噪音，可适当增加灯电流，以提高发射强度来改善信噪比。

(3) 电离干扰 这种干扰是某些元素所特有的，对于电离电位低 (≤ 6 eV) 的元素，在火焰中容易电离，从而影响基态原子数，使吸收强度降低。火焰温度越高，干扰越严重。这种现象在碱金属和碱土金属中特别显著。为了抑制待测元素本身的电离，可以加入大量过量的容易电离的其它元素（即消电离剂），如加入 1% 钠盐、钾盐或铷盐溶液，以使待测元素测定灵敏度提高。对于共存元素的电离干扰，可加入过量共存元素来缓冲。

(4) 化学干扰 引起化学干扰的原因是待测元素不能从它的化合物中全部离解出来。典型的化学干扰是待测元素与共存物质作用生成难挥发的化合物，致使参与吸收的基态原子数减少。在火焰中容易生成难挥发氧化物的元素有 Al、Si、B、Ti、Ca、Ba 等。使用高温火焰可以减轻这种干扰。

在标准溶液和样品溶液中均加入某种试剂，常常可以控制化学干扰，这类试剂有如下几种：

①释放剂：加入一种过量的金属元素，与干扰元素化合组成更稳定的或更难挥发的化合物，从而使待测元素释放出来。常用的释放剂有 La、Sr、Mg、Ca、Ba、Nd、Sm、Y、Pr 等。

②保护剂：由于这些试剂的加入，能使待测元素不与干扰元素生成难挥发化合物。例如加入氯化铵、三氯乙酸、EDTA、乙酰丙酮、甘油、乙二醇、甘露醇、葡萄糖、蔗糖等。

③络合剂：络合剂也起着释放剂或保护剂的作用，如加入 EDTA、8-羟基喹啉等。

④缓冲剂：在样品与标准溶液中均加入超过缓冲量（即干扰不再变化的最低限量）的干扰元素。如在用 $N_2O-C_2H_2$ 火焰测钛时，可在样品和标准液中均加入万分之二以上的铝，使铝对钛的干扰趋于稳定。

除了加入上述试剂可控制化学干扰外，还可用标准加入法来控制化学干扰，这是一种简便而有效的方法。如果用这些方法都不能控制化学干扰，可考虑采用沉淀法、离子交换、有机溶剂萃取等预先分离的办法。其中以有机溶剂萃取用得较多，常用的有机溶剂有甲基异丁基酮 (MIBK)，吡咯烷二硫代氨基甲酸胺 (APDC)，二乙基二硫代氨基甲酸钠 (DDTC) 等。

(5) 物理干扰 由于溶质和溶剂的性质发生变化，使喷雾效率或待测元素喷入火焰的速度发生改变，因而影响吸收强度。溶液或酸的浓度高时，一般会使喷雾效率降低，以致使火焰中原子质量分数减小，从而使吸收强度减弱。通常使标准液与样液的基体组成一致，可以防止这种干扰。也可以使用标准加入法来消除这种干扰。

2. 定量分析方法

前已述及，当待测元素质量分数不高时，在吸收光程固定的情况下，样品的吸光度与待测元素的质量分数成正比，根据这一原理即可进行定量分析。定量分析的方法常用的有标准曲线法、标准加入法和质量分数直读法。

(1) 标准曲线法 原子吸收分光光度法所用的标准曲线法与可见及紫外分光光度法一样，是用优级纯金属或试剂配制与待测样品基体相同的含有不同质量分数待测元素的一系列

标准溶液，分别测出其吸光度，绘制吸光度（ A ）—质量分数（ c ）（或相当于这种关系）标准曲线。根据测出的样品的吸光度，在标准曲线上即可查出样品中待测元素的质量分数。标准曲线法简便、快速，但仅适用于组成简单的样品。

（2）标准加入法 在低质量分数范围内 A 与 c 呈线性关系的情况下，可用标准加入法进行测定。取若干份（最少 4 份）体积相同的样品溶液，从第二份开始分别按比例加入不同量的待测元素的标准溶液，然后将各份溶液用溶剂稀释至一定体积。设样品中待测元素的质量分数为 c_x ，加入标准溶液后样液浓度分别为 $c_x + c_0$ 、 $c_x + 2c_0$ 、 $c_x + 4c_0$ ，分别测得其吸光度为 A_1 、 A_2 及 A_3 ，以 A 对 c 作图，得到如图 11-14 所示的直线，与横坐标交于 c_x ， c_x 即为所测样品中待测元素的质量分数。

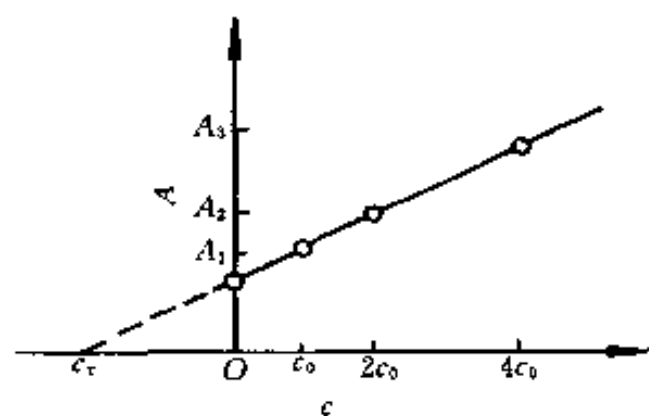


图 11-14 标准加入法

使用标准加入法时应注意以下几点：待测元素的质量分数与其对应的吸光度应呈线性关系；最少采用 4 个点（包括样品溶液）来作外推曲线，并且第一份加入的标准溶液与样品溶液的质量分数之比应适当（可通过试喷样品溶液和标准溶液，比较两者的吸光度来判断）；此法只能消除基体效应带来的影响，不能消除分子吸收、背景吸收等的影响；如形成斜率太小的曲线，容易引进较大的误差。

（3）质量分数直读法 质量分数直读法是在工作曲线的直线范围内，应用仪器中的标尺扩展或数字直读装置进行测量。吸喷标准溶液，把仪表指示值调到相应的质量分数指示值，使待测样品的质量分数在仪表上直接读出来，这与溶液的 pH 测定一样。此法免去了绘制标准曲线的手续，分析过程快速。

应用此法时需注意以下几点：必须用标准溶液反复进行校正后再进行测定；必须保证整个测量范围内吸光度和质量分数间有良好的线性关系；保证仪器工作条件稳定；保证标准溶液与样品溶液的操作条件完全相同。

第三节 原子荧光光谱法

原子荧光光谱法是在 1964 年以后发展起来的分析方法。原子荧光光谱法是以原子在辐射能激发下发射的荧光辐射强度进行定量分析的发射光谱分析法。

气态自由原子吸收光源的特征辐射后，原子的外层电子跃迁到较高能级，然后又跃迁返回基态或较低能级，同时发射出与原激发辐射波长相同或不同的辐射即为原子荧光。原子荧光是光致发光，也是二次发光。当激发光源停止照射之后，再发射过程立即停止。

一、原子荧光类型和荧光强度

原子荧光可分为共振荧光、非共振荧光与敏化荧光 3 种类型，原子荧光产生的过程如图 2-4 所示。共振荧光强度最大，最为常用。

荧光强度（ I_f ）正比于基态原子对某一频率激发光的吸收强度（ I_a ），即有

$$I_f = \Phi I_a \quad (11-18)$$

式中： Φ ——荧光量子效率，表示发射荧光光子数与吸收激发光子数之比。

若激发光源是稳定的, 入射光是平行而均匀的光束, 自吸可忽略不计, 则单位体积内的基态原子数 (N) 与光吸收强度 (I_a) 及激发光强度 (I_0) 的关系可由吸收定律表示, 即

$$I_a = I_0 A (1 - e^{-\epsilon l N}) \quad (11-19)$$

式中: A ——受光源照射在检测系统中观察到的有效面积;

l ——吸收光程长;

ϵ ——原子蒸气吸收系数.

由式 (11-18) 和式 (11-19), 得

$$I_f = \Phi I_0 A (1 - e^{-\epsilon l N}) \quad (11-20)$$

将式 (11-20) 中之 $1 - e^{-\epsilon l N}$ 展开, 得

$$\begin{aligned} I_f &= \Phi I_0 A \left[\epsilon l N - \frac{(\epsilon l N)^2}{2!} + \frac{(\epsilon l N)^3}{3!} - \frac{(\epsilon l N)^4}{4!} + \dots \right] \\ &= \Phi I_0 A \epsilon l N \left[1 - \frac{\epsilon l N}{2} + \frac{(\epsilon l N)^2}{6} - \dots \right] \end{aligned}$$

当原子浓度低时, $\epsilon l N/2$ 项及后面的高次项可以忽略, 则

$$I_f = \Phi I_0 A \epsilon l N \quad (11-21)$$

由式 (11-21) 可见, 当仪器与操作条件一定时, 除 N 外皆为常数, N 与样品中被测元素质量分数 c 成正比. 因此, 原子荧光强度与被测元素质量分数成正比, 即

$$I_f = Kc \quad (11-22)$$

式中: K ——常数.

式 (11-22) 是原子荧光定量分析的基础.

受光激发的原子, 可能发射共振荧光, 也可能发射非共振荧光, 还可能无辐射跃迁至低能级, 所以量子效率一般小于 1.

受激原子和其他粒子碰撞, 把一部分能量变成热运动或其它形式的能量, 因而发生无辐射的去激发过程, 这种现象称为荧光猝灭. 荧光猝灭会使荧光的量子效率降低, 荧光强度减弱. 许多元素在烃类火焰中要比在用氩稀释的氢-氧火焰中荧光猝灭大得多, 因此原子荧光光谱法尽量不用烃类火焰, 而用氩稀释的氢-氧火焰代替.

二、仪器

原子荧光光度计分为非色散型和色散型. 两类仪器的结构基本相似, 只是单色器不同. 两类仪器基本组成如图 11-15 所示. 由图可知, 原子荧光光度计与原子吸收分光光度计基本相同.

原子荧光仪器中, 激发光源与检测器为直角装置, 这是为了避免激发光源发射的辐射对原子荧光检测信号的影响.

1. 激发光源

激发光源可用连续光源与锐线光源. 由于原子荧光是二次发光, 而且产生的原子荧光谱线比较简单, 因此, 受吸收谱线分布和轮廓的影响并不显著, 这样就可以采用连续光源而不必用高色散的单色仪. 连续光源常用氩弧灯. 连续光源稳定, 调谐简单, 寿命长, 能用于多元素同时分析, 但检出限较差. 锐线光源多用高强度空心阴极灯、无极放电灯、激光等. 锐线光源辐射强度高, 稳定, 检出限好.

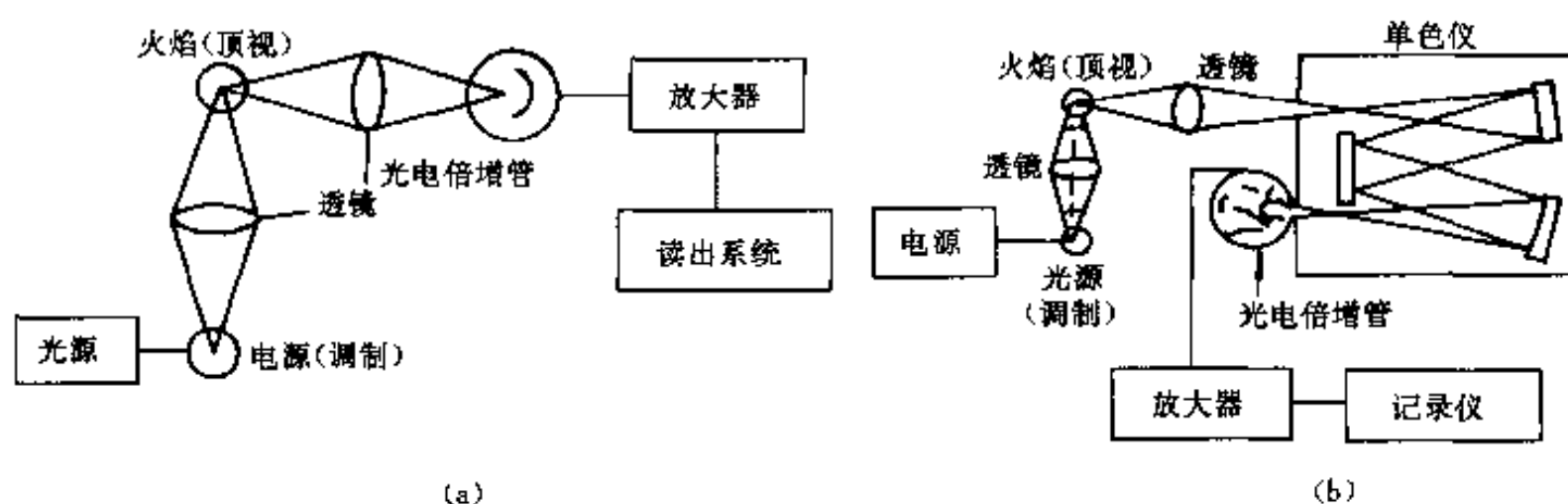


图 11-15 原子荧光光度计示意图

(a) 非色散型 (b) 色散型

2. 原子化器

原子化器与原子吸收分光光度计之原子化器相同。

3. 色散系统

色散型以光栅为色散元件，非色散型则用滤光器分离分析线和邻近谱线，可降低背景。

4. 检测系统

色散型原子荧光光度计用光电倍增管，非色散型则多采用日盲光电倍增管，它的光阴极由 Cs-Te 材料制成，对 160~280 nm 波长的辐射有很高的灵敏度，但对大于 320 nm 波长的辐射不灵敏。

三、分析方法

1. 定量分析方法

根据荧光强度与待测元素的含量成正比 [式 (11-22)]，可以采用标准曲线法进行定量分析，即以荧光强度为纵坐标，浓度为横坐标制作标准曲线图。在测得样品中各元素的荧光强度后，就可从标准曲线求得其含量。

2. 干扰及其消除

原子荧光的主要干扰是猝灭效应。这种干扰一般可采用减小溶液中其它干扰粒子的浓度来避免。

其它干扰因素如光谱干扰、化学干扰、物理干扰等与原子吸收光谱分析法中相似，此处不再讨论。应该指出，在原子荧光法中，由于光源的强度比荧光强度高几个数量级，因此散射光可产生较大的正干扰。要减少散射干扰，主要是要减少散射微粒。采用预混火焰，增高火焰观测高度和火焰温度，或使用高挥发性的溶剂等，均可减少散射微粒。也可采用扣除散射光背景的方法来消除其干扰。

参 考 文 献

- 1 北京大学化学系仪器分析教学组. 仪器分析教程. 北京: 北京大学出版社, 1997
- 2 赵藻藩, 周性尧, 张悟铭等. 仪器分析. 北京: 高等教育出版社, 1990
- 3 郭德济, 孙洪飞, 胡皆汉. 光谱分析法. 重庆: 重庆大学出版社, 1994
- 4 华东化工学院分析化学教研组, 成都科学技术大学分析化学教研组. 分析化学. 北京:

高等教育出版社, 1989

习 题

11-1 原子发射光谱是怎么产生的?

11-2 原子发射光谱法的特点是什么?

11-3 解释下列名词:

(1) 分析线、共振线、灵敏线、最后线;

(2) 定量分析内标法中的内标线、分析线对.

11-4 原子发射光谱分析硅青铜中的铅, 以基体铜为内标元素, 实验测得的数据列于下表中, 求硅青铜中铅的质量分数 $w(\text{Pb})$ (请作图).

样 品 编 号	$w(\text{Pb})/\%$	黑 度 (S)	
		Pb 287.33 nm	Cu 276.88 nm
标样 1	0.08	285	293
2	0.13	323	310
3	0.20	418	389
4	0.30	429	384
未知样	x	392	372

11-5 原子吸收分析中为什么选择共振线作吸收线?

11-6 解释下列名词:

(1) 谱线半宽度; (2) 积分吸收; (3) 峰值吸收; (4) 锐线光源.

11-7 使谱线变宽的主要因素是什么? 对原子吸收测量有什么影响?

11-8 请说明原子吸收光谱法定量分析基本关系式, 并说明其应用条件.

11-9 原子吸收光谱法有几种干扰? 怎么产生的? 该怎么消除干扰?

11-10 原子荧光光谱是怎么产生的? 有几种类型?

11-11 原子荧光光度计有几种类型? 各有什么特点?

11-12 根据下列数据求出样液中镁的质量分数 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

溶 液	吸 光 度
样液 25 mL 稀释至 50 mL	0.08
样液 25 mL 加 $50\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 镁标液 1 mL 稀释至 50 mL	0.10
样液 25 mL 加 $50\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 镁标液 2 mL 稀释至 50 mL	0.12
样液 25 mL 加 $50\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 镁标液 3.25 mL 稀释至 50 mL	0.15

第十二章 分子光谱分析法

第一节 紫外、可见吸收光谱法

紫外、可见光谱 (UV、VIS) 是电子光谱, 是材料在吸收 10~800 nm 光波波长范围的光子所引起分子中电子能级跃迁时产生的吸收光谱。低于 200 nm 的吸收光谱属于真空紫外光谱 (即远紫外光谱。由于远紫外光被空气所吸收, 故亦称真空紫外光), 通常讲的紫外光谱的波长范围是 200~400 nm, 常用紫外光谱仪测试范围可扩展到 400~800 nm 的可见光区。紫外、可见吸收光谱分析法常称为紫外、可见分光光度法。

一、基本原理

1. 有机、无机化合物的电子光谱

(1) 含 π 、 σ 和 n 电子的吸收谱带 所谓电子光谱是指分子外层电子或价电子的跃迁所得到的光谱 (参见第二章), 这些价电子包括成键电子 (π 和 σ 电子)、非键电子 (n 电子) 和反键电子 (π^* 和 σ^* 电子)。它们处在不同能级的相应分子轨道上。根据分子轨道理论, 各类分子轨道的能量有很大差别, 分子中这 3 种电子的能级高低次序为 $\sigma < \pi < n < \pi^* < \sigma^*$ 。当分子吸收一定能量的电磁辐射时, 就会发生相应能级的跃迁。有机化合物在紫外和可见光区域内电子跃迁的方式一般为 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 、 $n \rightarrow \sigma^*$ 、 $n \rightarrow \pi^*$ 和 $\pi \rightarrow \pi^*$ 这 4 种类型, 如图 12-1 所示。

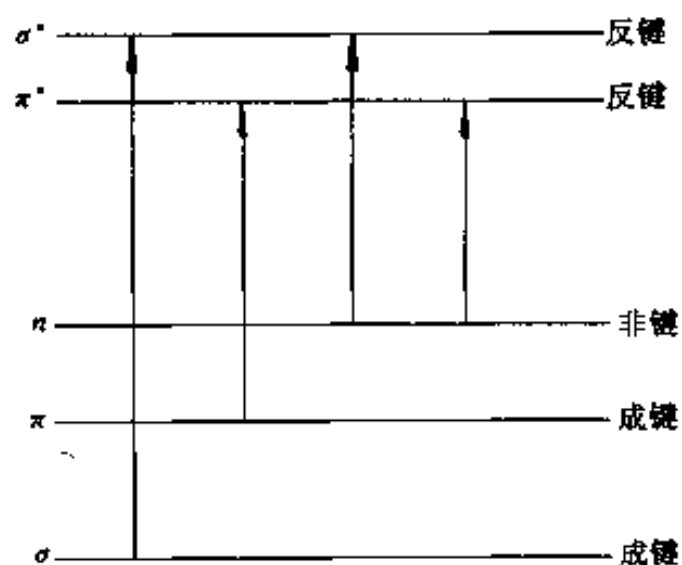


图 12-1 有机分子电子 (能级) 跃迁类型

$\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁: 分子的成键电子吸收辐射后从成键 σ 轨道跃迁到反键 σ^* 轨道。这一跃迁所需的能量与其它可能的跃迁相比是最高的 (见图 12-1), 相应的辐射频率在真空紫外区。饱和烃无一例外地都含有 σ 电子, 它的电子光谱都在远紫外区。

$n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁: 含有未共享电子对杂原子 (O、N、S 和卤素等) 的饱和烃衍生物可发生此类跃迁。一般地, 这种跃迁所需的能量比 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 型低, 可以吸收波长为 150~250 nm 的辐射, 绝大多数吸收峰都出现在 200 nm 左右, 表 12-1 是一些典型化合物的 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁的吸收数据。从表中数据可以看到, 这种跃迁所需的能量主要取决于原子成键的种类, 而与分子结构关系不大; 摩尔吸收系数 (ϵ) 比较低, 即吸收峰强度比较小, 很少在近紫外区观察到。

$n \rightarrow \pi^*$ 和 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁: 绝大多数有机分子的吸收光谱都是由 n 电子或 π 电子向 π^* 激发态跃迁产生的。这是因为这类跃迁所需的能量大小正好使吸收峰落入实验上易实现的光谱区内 (200~700 nm)。这两种跃迁都要求分子中存在具有 π 轨道的不饱和基团, 这种不饱和的吸收中心也称做生色基团。常见生色基团的吸收特性如表 11-2 所列。

表 12-1 一些化合物 $n-\sigma^*$ 跃迁所产生吸收的数据

化合物	λ_{\max}/nm	ϵ_{\max}	化合物	λ_{\max}/nm	ϵ_{\max}
H ₂ O	167	1 480	(CH ₃) ₂ S(乙醇溶液)	229	140
CH ₃ OH	184	150	(CH ₃) ₂ O	184	2 520
CH ₃ Cl	173	200	CH ₃ NH ₂	215	600
CH ₃ I	258	365	(CH ₃) ₃ N	227	900

注：样品为气态； λ_{\max} ：最大吸收波长； ϵ_{\max} ：最大摩尔吸收系数。

表 12-2 常见生色基团的吸收特性

生色基团	例子	溶剂	λ_{\max}/nm	ϵ_{\max}	跃迁类型
烯烃	C ₆ H ₁₃ CH=CH ₂	正庚烷	177	13 000	$\pi-\pi^*$
炔烃	C ₅ H ₁₁ C≡CH ₃	正庚烷	178	10 000	$\pi-\pi^*$
			196	2 000	—
			225	160	—
羰基	CH ₃ COCH ₃	正己烷	186	1 000	$n-\sigma^*$
			280	16	$n-\pi^*$
	CH ₃ COCH	正己烷	180	大	$n-\sigma^*$
			293	12	$n-\pi^*$
羧基	CH ₃ COOH	乙醇	204	41	$n-\pi^*$
酰胺基	CH ₃ CONH ₂	水	214	60	$n-\pi^*$
偶氮基	CH ₃ N=NCH ₃	乙醇	339	5	$n-\pi^*$
硝基	CH ₃ NO ₂	异辛烷	280	22	$n-\pi^*$
亚硝基	C ₆ H ₅ NO	乙醚	300	100	—
			665	20	$n-\pi^*$
硝酸酯	C ₂ H ₅ ONO ₂	二氧杂环己烷	270	12	$n-\pi^*$

$n-\pi^*$ 跃迁产生的光谱峰的摩尔吸收系数一般较低，通常在 10~100 范围内，而 $\pi-\pi^*$ 跃迁的摩尔吸收系数一般在 1 000~10 000 范围内。两者很容易从光谱上区分开来。这两类谱带的另一特征差别是峰位移动受溶剂影响的效果不同。随着溶剂极性的增加，由 $n-\pi^*$ 产生的光谱峰位置一般移向短波长，这一现象称做紫移（蓝移），而 $\pi-\pi^*$ 跃迁光谱峰通常移向长波区，称做红移。

紫移现象产生于未成键孤电子对的溶剂化效应，因为这一过程可以降低 n 轨道的能量。这种现象最明显的效果可以在像水或乙醇类的极性化溶剂体系中看到，在这种溶液体系中，溶剂的质子与未成键孤电子对（ n 电子）之间广泛地形成氢键，因此 n 轨道的能量被降低大约相当氢键键能大小的量，在电子光谱上可以产生 30 nm 左右的紫移。

第二种溶剂效应是溶剂极性的增加会影响 $\pi-\pi^*$ 和 $n-\pi^*$ 跃迁，导致红移产生。这一效应小（一般小于 5 nm），结果在 $n-\pi^*$ 跃迁中被上述紫移效应完全掩蔽。这种红移是由于溶剂和吸收体之间的极性引力所致。该力趋向于降低未激发态和激发态两者的能级，而对激发态的影响更大，总的结果是降低了能级差（随着溶剂极性的增加，这种能级差变得更小），产生红移。表 12-3 列出了异丙烯基丙酮 [(CH₃)₂C=CHCOCH₃] 在不同极性的溶剂中测试的 λ_{\max} 值。随溶剂极性增加，使 C=O 双键的 $n-\pi^*$ 跃迁能级差增大，导致 329 nm 谱带紫

移,但又使 $C=C$ 双键的 $\pi-\pi^*$ 跃迁产生第二种溶剂效应,导致 230 nm 谱带发生红移.图 12-2 为二苯酮的 $\lg \epsilon-\lambda$ 图,溶剂极性对吸收光谱有明显影响,从非极性到极性时, $\pi-\pi^*$ 吸收峰红移, $n-\pi^*$ 吸收峰紫移.吸收光谱的这一性质也可用来判断化合物的跃迁类型及谱带的归属.

表 12-3 异丙烯基丙酮在不同溶剂中 λ_{\max} 值

溶剂	λ_{\max}/nm ($n-\pi^*$ 跃迁)	λ_{\max}/nm ($\pi-\pi^*$ 跃迁)
环乙烷	329	230
氯仿	315	238
甲醇	309	237
水	305	243

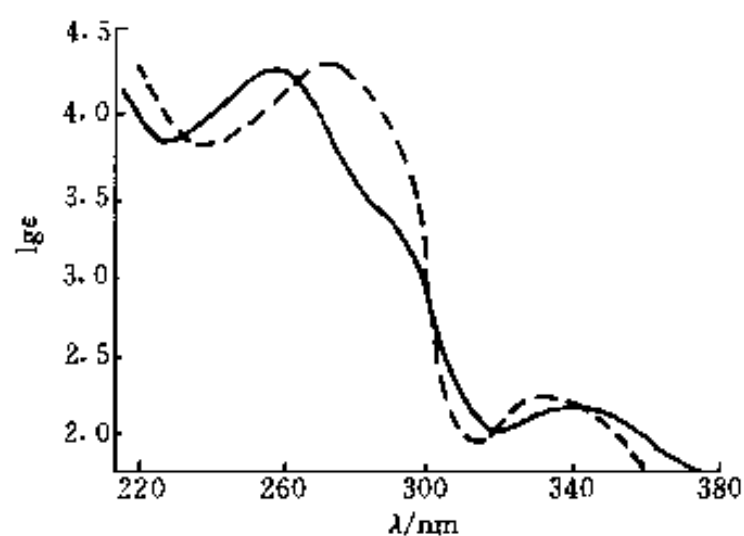


图 12-2 二苯酮的紫外光谱图
实线,在环己烷中;虚线,在乙醇中

共轭烯烃及其衍生物的 $\pi-\pi^*$ 跃迁均为强吸收带, $\epsilon \geq 10^4$, 这类吸收带称为 K 带 (Konjugierte). 在分子轨道理论中, π 电子被认为是通过共轭而进一步离域化的, 这种离域效应降低了 π^* 轨道的能级, 光谱吸收峰移向长波方向, 即红移. 从表 12-4 可以看到当一个分子中的生色基团被大于一个的单键互相隔开时, 多个生色基团的吸收大致上是加和的. 当生色基团共轭时, 吸收峰发生红移, 且随着多烯分子中共平面的共轭双键数目的增多, 吸收光谱的 λ_{\max} 逐步移向长波方向, ϵ_{\max} 值也逐渐增大.

α, β -不饱和醛、酮中羰基双键和碳-碳双键 $\pi-\pi$ 共轭也有类似的效应 (见表 12-4). α, β -不饱和醛、酮中由 $n-\pi^*$ 跃迁产生的弱吸收峰向长波方向移动 40 nm 左右, 一般这种吸收的 λ_{\max} 在 270~300 nm, $\epsilon < 100$, 称做 R 带 (Radikalartig), 呈平滑带形, 对称性强.

表 12-4 多生色基团对吸收的影响

化合物	类 型	λ_{\max}/nm	ϵ_{\max}
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	烯烃	184	约 10 000
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	二烯烃 (非共轭)	185	约 20 000
$\text{CH}_2=\text{CHOH}=\text{CH}_2$	二烯烃 (共轭)	217	21 000
$\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CHCH}=\text{CH}_2$	三烯烃 (共轭)	258	35 000
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$	酮类	282	27
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$	不饱和酮 (非共轭)	278	30
		324	24
$\text{CH}_2=\text{CHCOCH}_3$	不饱和酮 (共轭)	219	3 600

芳香族碳氢化合物的紫外光谱有 3 组特征吸收峰, 都是由 $\pi-\pi^*$ 跃迁引起的, 例如苯分子在 184 nm 有强吸收带 ($\epsilon_{\max} = 60\,000$), 在 204 nm 有中强吸收带 ($\epsilon_{\max} = 7\,900$), 分别称做 E_1 、 E_2 带 (Ethylenic bands); 在 256 nm 有弱吸收带 ($\epsilon_{\max} = 200$), 称做 B 带 (Benzenoid bands). 苯及其衍生物的长波区谱带 (B 带) 为一组尖锐吸收峰, 如图 12-3 所示, 这是振动跃迁叠加在电子跃迁上的结果. 极性溶剂可以减少或消除这种精细结构.

有些官能团本身并不在紫外区产生吸收,但它们具有能使生色团的光谱峰移向长波区并使其强度增加的作用,这种官能团叫做助色团。例如, $-\text{OH}$ 和 $-\text{NH}_2$ 等都对苯生色团具有助色作用,使B带显著红移。

某些无机盐阴离子由于可以发生 $n-\pi^*$ 跃迁而有紫外光谱吸收峰。例如,硝酸盐(313 nm)、碳酸盐(217 nm)、亚硝酸盐(360 nm和280 nm)、迭氮盐(230 nm),以及三硫代碳酸盐(500 nm)离子等。

(2) 含 d 和 f 电子的吸收谱带 大多数过渡族金属离子都在紫外和可见光区有吸收,从而产生电子光谱。

对于镧系和铜系金属元素,吸收光谱是由 $f-f$ 跃迁而产生的;对于第一和第二族过渡金属元素,吸收光谱产生于 $d-d$ 电子跃迁。镧系和铜系元素离子的紫外和可见光谱与大多数无机离子和有机化合物的吸收光谱有明显不同,它以一系列窄而分立的吸收峰为其特征,且不受配对离子类型的影响。镧系元素由 $4f$ 电子跃迁产生吸收光谱,而铜系元素则是 $5f$ 电子,这些轨道很大程度上被具有更高主量子数的外层轨道电子所屏蔽而不受外界影响,因而其谱带窄,且不大受溶剂性质的影响,也不易受与外层电子有关的键合性质的影响。

第一、第二族过渡金属元素的吸收主要在可见光谱区,吸收谱带通常较宽(如图12-4所示),且强烈地受环境因素的影响,例如,二价铜离子在水中为浅蓝色,而与氨的络合物为深蓝色。

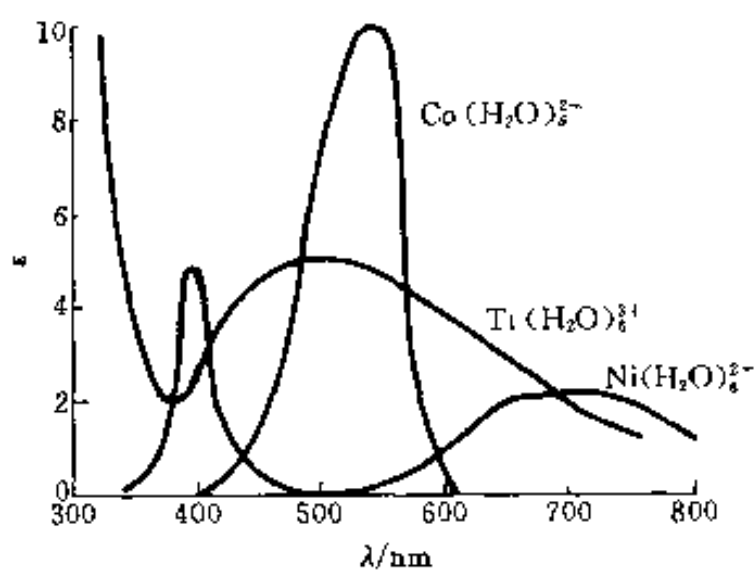


图 12-4 几种过渡金属离子的吸收光谱图

过渡金属具有5个部分充满的 d 轨道(第一族为 $3d$,第二族为 $4d$),每个轨道能够容纳一对电子。这些轨道的电子一般并不参与成键;然而过渡金属的光谱却是由这些 d 轨道不同能级间电子跃迁产生的。这可以由配位场理论解释。当不存在外电场或外磁场时(如在气态),过渡金属元素的5个 d 轨道,能量是等同的,电子从一个轨道向另一个轨道移动并不需要吸收辐射能。当金属离子与配位体形成络合物时,在中心金属离子周围就会形成一种配位体场,在配位体场影响下, d 轨道就会发生能级分裂,这种能级分裂产生于供电子体(配位体)的电子对和各种 d 轨道中电子之间不同的静电排斥力。因而当过渡金属络合物吸收了可见或紫外区的某一部分波长的光子时, d 电子就可以从较低能级跃迁到较高能级,称为 $d-d$ 跃迁。由于 $d-d$ 跃迁所需的能量较少,因而配位体场吸收谱带常发生在可见光区。这种光谱有一个重要特点:配位体场的强度对 d 轨道能级分裂的大小影响很大,从而也就决定了光谱峰的位置。高配位体场强度的配位体离子会引起较大的能级分裂,最大吸收波长 λ_{max} 就会减小。常见配位体按配位体场强度增加的顺序排列为: $\text{I}^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^- < \text{F}^- < \text{OH}^- < \text{C}_2\text{H}_4^{2-} \sim \text{H}_2\text{O} < \text{SCN}^- < \text{NH}_3 < \text{乙二胺} < \text{邻二氮杂菲} < \text{NO}_2^- < \text{CN}^-$ 。配位体对 $d-d$ 跃迁

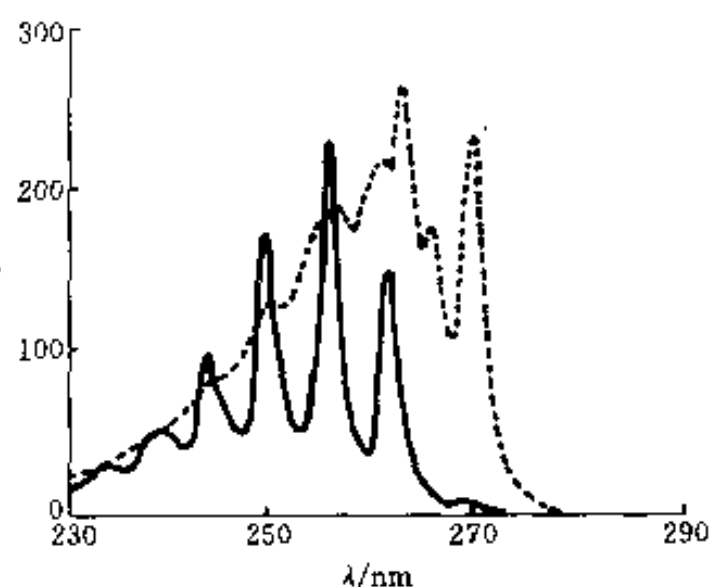


图 12-3 苯和甲苯的紫外光谱图(在环己烷中)

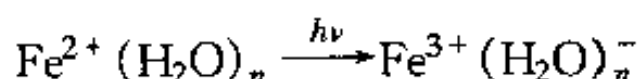
实线—苯 虚线—甲苯

λ_{max} 的影响列于表 12-5.

表 12-5 配位体对 $d-d$ 跃迁最大吸收波长的影响

中心离子	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$				
	6Cl	6H ₂ O	6NH ₃	3 (乙二胺)	6CN
Cr ³⁺	736	573	462	456	380
Co ³⁺	—	538	435	428	294
Co ²⁺	—	1 345	980	909	—
Ni ²⁺	1 370	1 279	925	863	—
Cu ²⁺	—	794	663	610	—

(3) 电荷转移吸收谱带 当外来辐射被某些无机化合物或有机化合物吸收时, 可能发生一个电子从体系的一部分 (电子给予体) 转移到该体系的另一部分 (电子接受体) 的过程. 对于络合物来讲, 就是电子从配位体某一轨道跃迁到中心离子的某一轨道或从中心离子的某一轨道跃迁到配位体某一轨道. 电荷转移所需的能量比前述 $d-d$ 跃迁所需的能量多, 因而吸收谱带常发生在紫外区, 且摩尔吸收系数都很大 ($\epsilon_{\text{max}} > 10\,000$). 例如水合的 Fe^{2+} 离子在外来辐射作用下可以将一个电子转移给 H_2O 分子, 从而获得紫外吸收光谱, 该过程表示为:



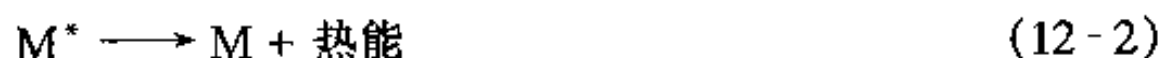
又如 Fe^{3+} 离子与 CNS^- 形成的络合物呈深血红色, 在 490 nm 附近有强吸收带, 在这个过程中, 一个电子从 CNS^- 离子转移到 Fe^{3+} 离子上去而得到一个 CNS 基. 一些有机物分子在外来辐射作用下, 可能发生分子内的电荷转移.

2. 吸收定律

(1) 吸收过程 分子吸收紫外、可见光时, 可视为两步过程, 即激发过程与松弛过程. 激发过程, 可表示为



M 和光子 $h\nu$ 之间的反应产物是一个电子激发态粒子 (标记为 M^*). 这种激发态的寿命是很短的 ($10^{-8} \sim 10^{-9}$ s), 它的存在可以通过某种松弛过程而中止. 最常见的松弛类型是激发能转变为热能, 即



除此之外, 还可以由 M^* 分解形成新的分子而松弛, 这称做光化学反应; 也可通过发射荧光或磷光的形式松弛掉. 由于 M^* 的寿命很短, 通常 M^* 的质量分数可以忽略不计; 而由松弛过程产生的热量通常也检测不到, 不会对吸收光谱试验造成影响 (除非有光化学反应发生).

(2) 光的吸收定律 一束平行电磁辐射, 强度为 I_0 , 穿过厚度为 b 、质量分数为 c 的透明介质溶液后, 由于介质中粒子对辐射的吸收, 结果强度衰减为 I , 则溶液透光率 T (%) 表示为

$$T = I/I_0 \quad (12-3)$$

溶液的吸光度 A 由下式定义

$$A = -\lg T = \lg(I_0/I) \quad (12-4)$$

吸光度与吸收层厚度 (b) 及被测物质质量分数 (c) 之关系由朗白-比耳定律表达, 即

$$A = abc \quad (12-5)$$

式中, a 称为吸收系数, 当 c 的单位以摩尔浓度表示, b 的单位为厘米时, a 即为摩尔吸收系数 ϵ , 此时, 朗白-比耳定律表达为

$$A = \epsilon bc \quad (12-6)$$

朗白-比耳定律是光吸收的基本定律, 它也可以用于多组分吸收介质, 假设各组分间不存在相互作用, 则多组分吸收系统总吸光度可表达为

$$\begin{aligned} A &= A_1 + A_2 + \cdots + A_n \\ &= \epsilon_1 bc_1 + \epsilon_2 bc_2 + \cdots + \epsilon_n bc_n \end{aligned} \quad (12-7)$$

式中下标表示组分 1, 2, \cdots , n .

根据朗白-比耳定律, 当吸收介质厚度 b 保持不变时, 所测量的吸光度和质量分数之间应为线性关系, 但实际工作中往往发生偏离. 偏离比耳定律的原因主要有 3 个方面. 第一是比耳定律本身的局限性, 朗白-比耳定律主要适用于稀溶液, 忽略了分子之间的相互作用, 当浓度高时, 分子间作用增强会引起偏差; 第二是表观化学偏离, 当被分析的粒子发生分解、缔合或与溶剂发生反应生成一种具有不同光谱的产物时会发生这种偏离; 第三是仪器偏差, 主要来自光的单色性、平行性和散射性等因素造成的偏差.

二、分光光度计 (紫外、可见光谱仪)

这里所介绍的光谱仪的适用波长范围大约在 200~800 nm, 其中 400~800 nm 相应可在可见光区. 由于远紫外区 (波长 200 nm 以下) 气体吸收强, 因此光路必须在真空中, 这就使得仪器设计更困难, 造价更高; 另一方面在这一光谱区很少有透明溶剂, 常限制为薄膜测试, 因此真空紫外光谱仪不大流行.

普通紫外、可见光谱仪如图 12-5 所示, 主要由光源、单色器、样品池 (吸光池)、检测器、记录装置组成. 为得到全波长范围 (200~800 nm) 的光, 使用分立的双光源, 其中氘灯的波长为 185~395 nm, 钨灯的为 350~800 nm. 绝大多数仪器都通过一个动镜实现光源之间的平滑切换, 可以平滑地在全光谱范围扫描. 光源发出的光通过光孔调制成光束, 然后进入单色器; 单色器由色散棱镜或衍射光栅组成, 光束从单色器的色散原件发出后成为多组分不同波长的单色光, 通过光栅的转动分别将不同波长的单色光经狭缝送入样品池, 然后进入检测器 (检测器通常为光电管或光电倍增管), 最后由电子放大电路放大, 从微安表或数字电压表读取吸光度, 或驱动记录设备, 得到光谱图.

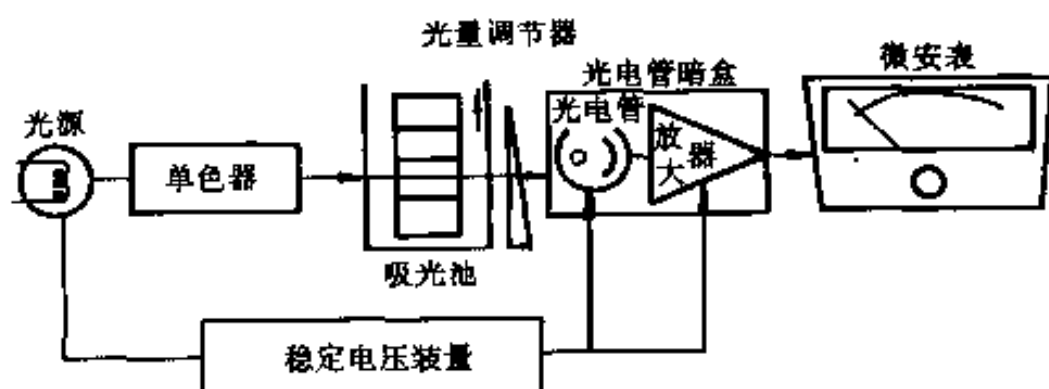


图 12-5 一种紫外、可见分光光度计流程图

紫外、可见光谱仪设计一般都尽量避免在光路中使用透镜, 主要使用反射镜, 以防止由仪器带来的吸收误差. 当光路中不能避免使用透明元件时, 应选择对紫外、可见光均透明的

材料（如样品池和参考池均选用石英玻璃）。

仪器的发展主要集中在光电倍增管、检测器和光栅的改进上，提高仪器的分辨率、准确性和扫描速度，最大限度地降低杂散光干扰。目前，大多数仪器都配置微机操作，软件界面更贴近我们所要完成的分析工作。

三、应用

紫外、可见光谱在定性分析方面的应用主要依靠化合物光谱特征，如吸收峰的数目、位置、强度、形状等与标准光谱比较，可以确定某些基团的存在。例如，当 280~290 nm 区域有弱吸收峰，且随溶剂极性增加该峰移向短波长方向时，这就有力地说明羰基的存在。如在 260 nm 有弱吸收带且具有振动引起的精细光谱时，证明有苯环的存在。若在 217~280 nm 区域，K 吸收带很强，表示有共轭体系的存在。然而，尽管紫外、可见光谱是一种常用的分析技术，一般地它不能单独完全确定一个未知化合物，还需要与其它分析方法配合。而在定量分析方面它却是一种很有效的仪器分析方法。它可以广泛应用于无机物和有机物的分析；它的典型灵敏度值在 $10^{-4} \sim 10^{-5} \%$ 浓度范围；具有较高的选择性；具有较好的分析精确度，相对不确定性在 1%~3% 左右；且分析速度快，采集数据容易而方便。

紫外光谱在无机材料分析方面，可用于研究矿物、半导体和天然产物等，例如海藻类和动物组织、表面涂层、催化剂表面等。在有机材料方面应用尤为广泛。它除了能提供聚合物分子方面的信息外，还可用于研究聚合物材料中的添加剂，如颜料和紫外光稳定剂等。还可以用羰基 $C=O$ 吸收峰研究高分子材料的降解问题。当高分子材料用于室外时，可在空气中降解，常常有羰基生成，可利用紫外光谱跟踪分析 $C=O$ 吸收峰的变化来了解降解进程。聚氯乙烯就是一例，降解过程中，在波长 270~285 nm 有吸收带，表示有不饱和键生成。紫外光谱在高分子材料中的另一个应用就是共聚物的分析。如果两种单体（或两种以上）都有吸收且谱带交叠不太严重，则可通过测试由这两种单体所形成的共聚物的吸收峰来估算其共聚物组成。设某共聚物存在单体 1 和单体 2，如果两种单体（或相应的共聚物）在特征吸收波长处的摩尔吸收系数测得为 ϵ_1 和 ϵ_2 ，共聚物为 ϵ_c ，则

$$\epsilon_c = x\epsilon_1 + (1-x)\epsilon_2$$

式中 x 为单体 1 在共聚物中的摩尔分数，重排后得

$$x = (\epsilon_c - \epsilon_2) / (\epsilon_1 - \epsilon_2) \quad (12-8)$$

这一方法在不同技术测定共聚物组成结果不一致时是有价值的。另一种类似的应用是聚苯乙烯（PS）样品中未聚合单体分数的测定。在这里 x 代表未反应苯乙烯的摩尔分数， ϵ_c 为单体和聚合物混合物的摩尔吸收系数， ϵ_1 和 ϵ_2 分别代表未反应苯乙烯和聚苯乙烯的摩尔吸收系数。

第二节 分子荧光光谱法

一、基本原理

分子荧光光谱（FS）也是电子光谱，但它属于二次发射光谱（光致发光），它至少由两个步骤产生：吸收激发光过程和后继的发射过程。这种多步过程使得荧光光谱比各种类型的

吸收光谱要复杂得多，但也正是这种复杂性给材料分析带来了超乎寻常的信息，这是从单步吸收方法所不能得到的。

分子荧光光谱是几种发光分析方法（如磷光、化学发光、生物发光、热致发光等）中的一种。发光分析方法的优点为：选择性好，灵敏度高（检测限比吸收光谱小 1~3 个数量级）和具有较大的线性浓度范围。但荧光光谱应用的广泛性却不如吸收光谱，这主要是由于能够产生荧光辐射的化学（分子）体系的数量有限。

1. 分子荧光光谱的产生

分子荧光现象及荧光光谱的产生过程已在第二章中说明（见图 2-5）。

2. 分子荧光与有机化合物结构的关系

分子结构和化学环境二者决定着一个分子是否会发射荧光（或磷光），当荧光发生时，这些因素也决定着发射强度。能够发射强的荧光并对荧光分析最有用的化合物是那些含有芳香官能团的有机分子，这些分子中具有较低的 $\pi-\pi^*$ 跃迁能级差。含有脂肪或脂环基结构或高度共轭双键结构的化合物也可以发射荧光，但这类化合物的数量与芳香体系的数量相比较少。

绝大多数不含取代基的芳香碳氢化合物在溶液中发射荧光，其量子效率一般随环数和浓度而增加。简单的杂环，例如吡啶、呋喃、噻吩以及吡咯并没有荧光行为；但稠环结构具有很好的荧光性质。对于氮杂环，它们具有 $n-\pi^*$ 体系，电子跃迁能级差较低，但易转换到三重态，从而避免了荧光的发射。而杂环上引入苯环后则会使吸收峰的摩尔吸收系数增加，在这种结构中激发态寿命较短，因此对于像喹啉、异喹啉和吲哚这类化合物可以观察到荧光。在苯环上有取代基时会引起最大吸收波长位移，同时引起荧光峰的相应变化。另外，取代基常常影响荧光效率。在表 12-6 中列出了一些数据说明苯衍生物的一些效应。

卤素取代基的影响很明显，荧光强度随卤素相对原子质量的增加而降低。这可部分地归因于重原子效应，它增加了系间窜跃到三重激发态的概率。对于碘苯和硝基苯，认为预裂解起重要作用，这类化合物吸收激发能后通过内部转换而易断键。

苯环上的羧酸或羰基取代基对荧光发射起抑制作用。在这些化合物中 $n-\pi^*$ 体系的能量小于 $\pi-\pi^*$ 体系，但前者产生的荧光强度通常较低。这是由 $n-\pi^*$ 状态的平均寿命比 $\pi-\pi^*$ 状态长而引起无辐射失活机会增加造成的。

具有刚性结构的分子特别有利于荧光增强，例如在类似测试条件下苐和联苯的量子效率分别为 1.0 和 0.2。这种差别主要是由

于苐分子中亚甲基作为桥基团提供了分子刚性而增强效果所致。另外，将荧光染料吸附到固体表面上会增加荧光强度，这也是由于固体表面使分子刚性增加而产生的效应。分子刚性的增加可能会降低内部转换的速率从而减少激发态分子无辐射失活的机会，导致荧光增强。

表 12-6 取代基对苯环荧光的影响

化合物	分子式	荧光波长/nm	荧光相对强度
苯	C_6H_6	270~310	10
甲苯	$C_6H_5CH_3$	270~320	17
丙苯	$C_6H_5C_3H_7$	270~320	17
氟代苯	C_6H_5F	270~320	10
氯苯	C_6H_5Cl	275~345	7
溴苯	C_6H_5Br	290~380	5
碘苯	C_6H_5I	—	0
苯酚	C_6H_5OH	285~365	18
酚盐阳离子	$C_6H_5O^-$	310~400	10
苯甲醚	$C_6H_5OCH_3$	285~345	20
苯胺	$C_6H_5NH_2$	310~405	20
苯胺盐阳离子	$C_6H_5NH_3^+$	—	0
苯甲酸	C_6H_5COOH	310~390	3
苯腈	C_6H_5CN	280~360	20
硝基苯	$C_6H_5NO_2$	—	0

升高体系的温度对大多数分子都会降低荧光量子效率。这是因为在较高温度下分子碰撞频率增加，从而增加了通过外部转移使激发态分子失活的机会，出现荧光强度减小效应。溶剂极性也对荧光有重要影响。如在本章第一节中所述，在极性溶剂中 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁能级差常常增大，而 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁能级差减小。这有时会使 $\pi \rightarrow \pi^*$ 的能量降至低于 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁的能量，此时 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁占主导地位，而 π 、 π^* 状态的寿命小于 n 、 π^* 状态，从而减少了无辐射失活的机会，结果荧光发射增强。含重原子（如 Br、I）的溶剂或其它溶质会减小分子的荧光强度。这是由于轨道自旋相互作用导致三重态形成速率的增加，相应降低了荧光发射程度。但这一过程会增强磷光发射。顺磁性分子的存在（例如溶液中分子氧）会增强系间窜跃机会，结果会使荧光强度减小。另外，带酸或碱取代基的芳香化合物的荧光一般是 pH 值敏感性的。对于离子化和非离子化的化合物形式，其波长和发射强度二者都不相同，如表 12-6 中的苯酚和苯胺。这与共振异构体的数量有关，增加共振形式会导致第一激发态 S_1 稳定化，从而增加荧光强度。

3. 定量基本关系式

稀溶液中样品的荧光强度 I_f 正比于浓度 c ，据朗白-比耳定律可导出

$$I_f = kqI_0\epsilon bc \quad (12-9)$$

式中： k ——荧光仪器常数；

q ——荧光量子产率，表征处在电子激发态的分子发射荧光的几率。

分子荧光量子产率（ q ）的定义为

$$q = \text{发射的光子数} / \text{吸收的光子数} \quad (12-10)$$

由于 q 值测量很困难，因而在实际工作中经常使用相对荧光强度，而不用绝对荧光强度。

二、荧光光谱仪

荧光光谱仪类似于紫外、可见分光光度计，如图 12-6 所示。几乎所有的荧光（光谱）仪都使用双光束光路以补偿光源能量的涨落波动。从光源发出的光分成两束（样品光束和参考光束），样品光束首先穿过激发单色器，单色光照射样品池内的样品。样品从所有方向向外发射荧光，但在与激发光束成 90° 角处观测最方便，在其它角度上会增加来自样品池和溶液的散射光的干扰，从而引起荧光强度测量误差。样品发射的荧光在与激发光垂直的方向进入发射光单色器，经光电倍增管后进入检测器和记录仪、数据处理站。

参考光束经过衰减器将其能量减小到与样品光路的荧光辐射能量相当，经过光电倍增管后也进入检测器，与样品光路信号对比放大，计算后通过记录仪得到荧光光谱图。荧光光谱仪与吸收光谱仪相比不同之处主要有两点：一是它有两个单色器，分别设在样品池前后，都可单独进行扫描；二是在垂直于入射光方向检测荧光强度。荧光光谱仪的主要部件也具有更高或特殊要求。

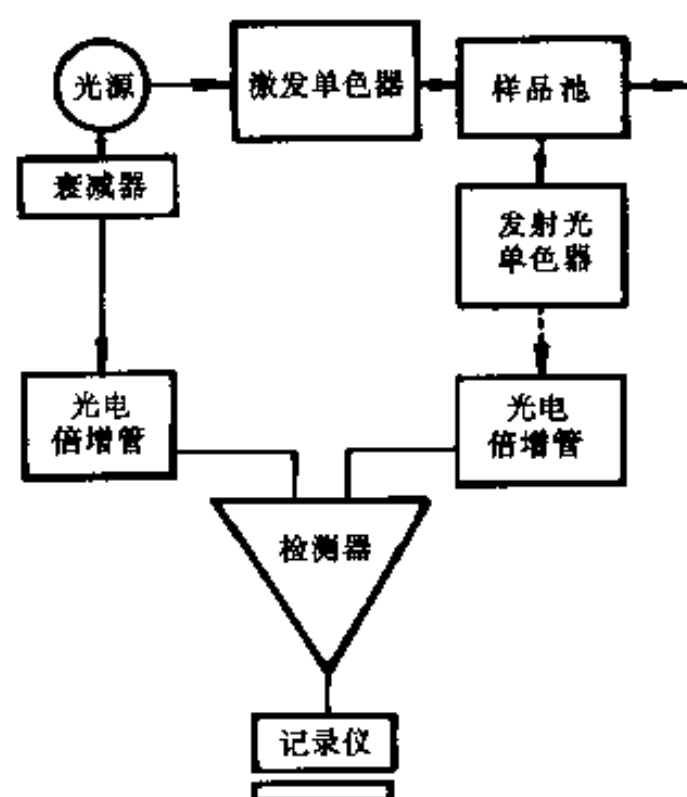


图 12-6 荧光分光光度计示意图

光源：荧光光谱分析，对光源的强度要求比吸收光谱分析高 [从式 (12-9) 可知，荧光强度正比于光源强度 (I_0)]，故荧光光谱仪一般常用氙灯或高压汞灯（而不用钨灯或氢灯）作光源。一个新发展是使用激光作为荧光仪的激发光源，激光具有光通量大、峰值功率高、单色性好、发光的光脉冲持续时间短等优点，因此具有较高的灵敏度和选择性。常用的有氢分子激光器、氩离子激光器等。这种光源有时不需要激发单色器，并可进行时间分辨荧光法分析。

单色器：现代荧光分光计，大都采用光栅作单色器，并用步进马达驱动。通过微机和专用软件控制可实现同步扫描荧光光谱分析 (synchronous fluorescence)。

检测器：荧光信号强度较低，光电倍增管的放大倍数要求更大。

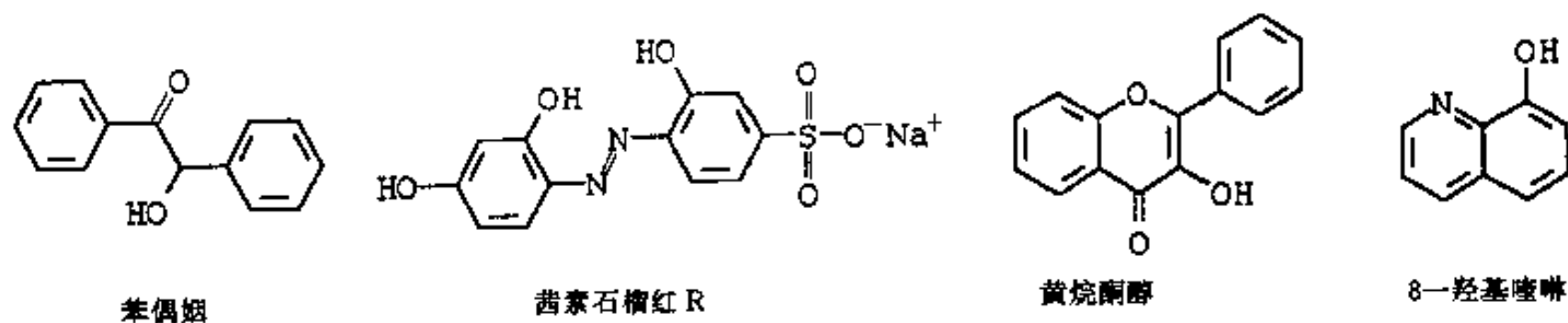
样品池一般为圆柱形或矩形，用玻璃或硅材料制成。样品室经过精心设计以减少散射对检测器的干扰。

三、应用

荧光分析因系直接测定次级发射，所以较吸收光谱分析有较高的灵敏度和较好的选择性。荧光光谱方法的灵敏度可以通过增大入射激发光强 I_0 或进一步放大荧光信号得到提高。另一方面，荧光光谱分析的精确性比吸收光谱差，往往不同仪器对同一样品的测试结果没有很好的比较性。这是因为所输出的信号不仅取决于荧光强度，而且还取决于光源、检测器和单色器等仪器特性，它们都随波长而变化。但目前有些商品仪器可以通过直接校正得到消除仪器效应影响的谱图。

无机荧光分析方法有两种类型：直接法是先形成荧光螯合物，然后测量其荧光发射光谱图。另一种方法是基于被测物质的淬灭作用引起的荧光减少效应。后者广泛应用于阴离子分析，前者主要应用于阳离子分析。

通过形成荧光螯合物进行无机阳离子分析的方法，有两个因素限制其在过渡金属离子分析中的应用：其一，这些离子有些是顺磁性的，这一性质增加了单重激发态向三重态的系间窜跃速率，不大可能通过荧光辐射失活；另一原因是过渡金属以其能级间隔近为特征，从而增强了内部转换失活的速率。而非过渡金属都不存在上述特性，是荧光分析应用的主要对象。分析中所用的荧光螯合剂，使用最成功的是那些具有两个以上能与阳离子形成螯合物的给电子基团的芳香结构有机化合物。有 4 种常用的螯合剂，其结构式如下：



荧光分析方法在有机化合物及其它领域中的应用也很广泛。在一般的有机物和生物化学物质方面包括 100 多类物质分析，例如，腺嘌呤、氨基酸、芳香多环碳氢化合物、半光氨酸、胍、吡啶、萘酚、蛋白质、水杨酸及尿酸等；在医药试剂分析方面，有 50 多类可用荧光方法进行分析，例如，肾上腺素、烷基吗啡、氯奎、青霉素、普鲁卡因、利血平及本巴比

妥等；还包括甾类化合物和酶、辅酶等；在植物制品方面包括叶绿素、萝芙藤螺旋生物碱、黄烷酮类及鱼藤酮类等；还包括维他命及维他命制品等，以及食品和天然产品的分析。荧光分析方法较高的灵敏度和选择性使得它在这些领域成为一种特别有用的分析工具。

第三节 红外吸收光谱法

红外吸收光谱 (IR) 是分子振动光谱，它对电磁辐射波数的响应范围在 $12\ 800 \sim 10\ 000\ \text{cm}^{-1}$ ，即波长范围从 $0.78 \sim 1\ 000\ \mu\text{m}$ 。大多数红外吸收光谱仪在中红外区应用，波数范围在 $4\ 000 \sim 400\ \text{cm}^{-1}$ ，波数大于 $4\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 为近红外，小于 $200\ \text{cm}^{-1}$ 为远红外区 (见表 1-1)。振动光谱所涉及的是分子中原子间化学键振动而引起的能级跃迁的检测。振动频率对分子中特定基团表现出高度的特征性。除光学异构体外，每一种化合物都有自己的红外吸收光谱。它与前面讲的紫外、可见光谱及荧光光谱比较起来最大的差别是它的谱带复杂而精细，所能提供的结构信息更丰富，因此它在有机化学、生物化学以及高分子材料鉴定及研究中应用非常广泛。

一、基本原理

红外吸收光谱分析原理的基本内容已在第一章和第二章中论述。本处讨论峰位影响因素与基团特征频率。

1. 红外吸收光谱峰位影响因素

红外吸收光谱峰位影响因素是多方面的。我们可以从式 (1-11) 出发进行讨论。一个特定的基团只有在和周围环境完全没有力学或电学偶合的情况下，它的键力常数 k 值才固定不变。一切能引起 k 值改变的因素都会影响峰位变化。归纳起来有：①诱导效应，在具有一定极性的共价键中，或组成共价键的两个原子上带有高电负性取代基时，会产生静电诱导作用，引起分子中电荷分布的变化，从而改变振动的键力常数，使得峰位移动。使振动的化学键电子密度降低的诱导效应，会使峰位移向低波数方向。②共轭效应，这一效应使共轭体系中的电子云密度平均化，双键略伸长，单键略缩短，单键键力常数增大，双键键力常数减少，从而使相应谱带位移向高波数或低波数方向。③键应力的影响，例如，脂环上的碳基振动受环张力大小的影响，三元环比四元环上的碳基的峰位波数高。④氢键的影响，当分子中有 O、N、F 等原子时能形成氢键，氢键的形成往往使基团的吸收频率降低，谱峰变宽。如含 $-\text{OH}$ 的化合物在低浓度时伸缩振动的峰位在 $3\ 640\ \text{cm}^{-1}$ ，当浓度提高时，由于形成氢键而缔合，使峰位移到 $3\ 300\ \text{cm}^{-1}$ ，且峰变宽。⑤偶合效应，当两个频率相同或相近的基团相关联时会发生偶合作用，分裂成两个，一个频率比原来的谱带高一点，另一个低一点。如酸酐类化合物，在它的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动频率区出现两条谱带。⑥物态变化的影响，在气态中分子间距很远，可以认为分子振动不受其它分子影响，振动频率最高，峰位波数高，且谱带精细。在液态中分子间相互作用较强，峰位往往移向低波数且峰加宽，精细结构较少。在晶态时，由于分子在晶格中规则排列，加强了分子间相互作用，使谱带产生分裂，称为晶带。

2. 基团特征频率 (波数)

红外光谱最突出的特点就是具有高度的特征性。可将中红外区光谱大致分成两个区域，

即特征频率区(波数 $4\,000\sim1\,300\text{ cm}^{-1}$)和指纹区(波数 $1\,300\sim400\text{ cm}^{-1}$)。红外光谱分析习惯以“波数”(cm^{-1})表征峰位。

特征频率区也叫官能团区,这一区域的谱带有比较明确的基团和频率对应关系,主要是伸缩振动谱带,基团的鉴定工作主要在这一区域进行。而在低于 $1\,300\text{ cm}^{-1}$ 区域中谱带数目很多,它们反映了分子结构的细微变化,往往起源于各种变角振动,整个分子或分子的一部分振动的结果,一般很难明确归属,每种化合物都不相同,相当于人的指纹。下面按化合物分类介绍特征谱带。

(1) 脂肪族碳氢化合物 在饱和碳氢化合物中主要含有甲基— CH_3 和亚甲基— CH_2 —。最具特征性的是C—H伸缩振动和变角振动, $3\,000\text{ cm}^{-1}$ 是一个重要的分界线。C—H伸缩振动往往出现在 $3\,000\sim2\,750\text{ cm}^{-1}$ 处,甲基— CH_3 的反对称伸缩振动波数为 $(2\,962\pm10)\text{ cm}^{-1}$,对称伸缩振动波数为 $(2\,872\pm10)\text{ cm}^{-1}$ 。亚甲基— CH_2 —的反对称伸缩振动波数为 $(2\,926\pm10)\text{ cm}^{-1}$,对称伸缩振动波数为 $(2\,853\pm10)\text{ cm}^{-1}$;叔氢C—H伸缩振动约为 $2\,870\text{ cm}^{-1}$ 。— CH_3 的反对称变角振动波数为 $(1\,460\pm10)\text{ cm}^{-1}$,对称变角振动波数为 $(1\,375\pm10)\text{ cm}^{-1}$,这对鉴别甲基是有用的。C—C骨架振动波数在 $1\,250\sim1\,150\text{ cm}^{-1}$,中等强度。

不饱和烯烃双键上的C—H反对称伸缩振动出现在高于 $3\,000\text{ cm}^{-1}$ 处,峰尖锐且强度弱,但很有特征性,C=C伸缩振动出现在 $1\,660\sim1\,630\text{ cm}^{-1}$ 处,中等强度,且峰窄形状尖锐。双键上的C—H面外弯曲振动出现在 $1\,000\sim650\text{ cm}^{-1}$ 处,这对鉴别烯烃取代基很有用。单取代烯烃上的C—H特征很显著,在 $3\,300\text{ cm}^{-1}$ 附近吸收,峰强且尖锐,与缔合的O—H和N—H在此区域产生的宽吸收峰明显不同。

(2) 芳香烃 苯环上的C—H伸缩振动和苯环骨架振动的合频在 $3\,070\sim3\,030\text{ cm}^{-1}$ 区域产生一组吸收带,尖锐且强度为弱至中等;其面内弯曲振动谱带在 $1\,300\sim1\,000\text{ cm}^{-1}$ 处,易被其它峰掩盖,面外弯曲振动谱带在 $900\sim650\text{ cm}^{-1}$ 区域产生强吸收峰。它们对确定苯环取代基具有特征性。芳香族化合物在 $2\,000\sim1\,660\text{ cm}^{-1}$ 区域产生一组由2~6个峰组成的吸收带,峰较弱,它们是由苯环上C—H非平面弯曲振动的倍频和合频产生的。各种不同取代类型的芳香族化合物具有特征的吸收图形,与 $900\sim650\text{ cm}^{-1}$ 区域的弯曲振动谱带结合对判断苯环取代基的类型与位置特别有用。

(3) 含氧类化合物 此类化合物包括醇、酚、醚、酮、醛、羧基及其酯类。由于这类化合物的官能团具有较高的极性,因此吸收带很强。

羟基—OH在游离状态时O—H伸缩振动在高于 $3\,500\text{ cm}^{-1}$ 处出现吸收峰。而在两个以上分子以氢键缔合状态时,在 $3\,450\sim3\,200\text{ cm}^{-1}$ 区域产生宽吸收带。

羰基C=O的伸缩振动在 $1\,900\sim1\,550\text{ cm}^{-1}$ 吸收,谱带很强。当取代基不同时,吸收峰的位置、强度和形状可以发生很大变化,但其它基团干扰较少。如在酸酐、酰卤、酰亚胺中,羰基伸缩振动吸收频率移向高波数一侧,酮、醛、酯、酸在中间位置吸收,酰胺和羧酸盐在低波数一侧吸收。酮类化合物C=O在 $1\,715\text{ cm}^{-1}$ 处吸收,饱和脂肪醛C=O吸收波数在 $1\,725\text{ cm}^{-1}$ 处。

羧酸的羰基上连接有羟基—OH,不同分子的羰基与羟基之间产生很强的氢键,因此羧酸分子中C=O伸缩振动在 $1\,725\sim1\,700\text{ cm}^{-1}$ 有吸收,O—H伸缩振动在 $3\,000\sim2\,500\text{ cm}^{-1}$ 区域有特征的宽强吸收谱带。—COOH中的C—O伸缩振动在 $1\,350\sim1\,180\text{ cm}^{-1}$ 区

域,在这一区域易与醚的吸收相混淆.酸酐中有两个羰基,有反对称伸缩和对称伸缩两种振动方式,在开链饱和酸酐中 $\text{C}=\text{O}$ 分别在 1820 cm^{-1} 和 1760 cm^{-1} 附近吸收.在环状酸酐中,由于环张力影响而移向高频(波数).酯类化合物中的羰基由于与氧原子相连,诱导效应大于共轭作用而使 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动吸收频率(波数)在 $1756\sim 1730\text{ cm}^{-1}$.

醚键在 $1100\sim 1300\text{ cm}^{-1}$ 有强吸收带,但易与酯类吸收重叠.

(4) 含氮化合物 胺基中 $\text{N}-\text{H}$ 伸缩振动谱带在 $3500\sim 3300\text{ cm}^{-1}$ 区域,伯胺有两个耦合的 $\text{N}-\text{H}$ 频率,有两条谱带,分别属于 NH_2 反对称伸缩振动和对称伸缩振动.仲胺中只有一个 $\text{N}-\text{H}$ 伸缩振动,叔胺因无 $\text{N}-\text{H}$ 基团,因而没有 $\text{N}-\text{H}$ 吸收谱带.虽然 $-\text{OH}$ 基团的伸缩振动也在这一区域有吸收,但二者易区别,胺基谱带比羟基谱带尖锐,且比羟基谱带强度弱.芳香胺 $\text{N}-\text{H}$ 频率比相应结构的脂肪胺高约 100 cm^{-1} ,强度也高.伯胺的 $\text{N}-\text{H}$ 变角振动在 $1650\sim 1590\text{ cm}^{-1}$ 区域,中等强度;仲胺为 $1580\sim 1510\text{ cm}^{-1}$,强度很弱. $\text{C}-\text{N}$ 的伸缩振动与 $\text{C}-\text{C}$ 相近,但强度大,而又比 $\text{C}-\text{O}$ 吸收带弱.

腈基 $-\text{C}\equiv\text{N}$ 和异腈酸脂基 $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动谱带出现在 $2000\sim 2280\text{ cm}^{-1}$.腈基谱带尖锐,中等强度;异腈酸脂基谱带非常强,具有不规则的峰形.二者易于区别.在这一区域一般无其它基团吸收.

(5) 含卤素、硫、磷及硅的化合物 在卤素化合物中,伸缩振动谱带很强.由于卤素原子的质量较重, $\text{C}-\text{X}$ 伸缩振动出现在红外光谱的低频区.一氟代物伸缩振动在 $1100\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ 区域,二氟代物在 $1250\sim 1050\text{ cm}^{-1}$,分裂成两个峰. $\text{C}-\text{Cl}$ 基团伸缩振动在 $800\sim 600\text{ cm}^{-1}$, $\text{C}-\text{Br}$ 在 $650\sim 500\text{ cm}^{-1}$.

含硫化合物主要有硫氧键、硫氢键、硫碳键和硫硫键.硫氧伸缩振动产生强的特征吸收带,在 $1250\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ 区域出现.其它含硫键的伸缩振动没有特征谱带,一般很弱.

含磷化合物中磷氧键的谱带是最重要的. $\text{P}=\text{O}$ 伸缩振动在 $1350\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ 区域.在脂肪族化合物中 $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ 伸缩振动在 $1050\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ 有强吸收,而在芳香族中 $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ 在 $1260\sim 1160\text{ cm}^{-1}$ 和 $1100\sim 950\text{ cm}^{-1}$ 有吸收,后者为强峰. $\text{P}-\text{H}$ 基团在 2400 cm^{-1} 处产生一条中等强度的谱带,特征明显.另外, $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ 伸缩振动出现在 $1000\sim 900\text{ cm}^{-1}$ (强) 和 700 cm^{-1} (弱) 处. $\text{P}-\text{C}$ 在 $770\sim 650\text{ cm}^{-1}$ 吸收. $\text{P}-\text{Cl}$ 在 $580\sim 440\text{ cm}^{-1}$ 吸收.

在有机硅化合物中, $\text{Si}-\text{H}$ 伸缩振动出现在 $2300\sim 2070\text{ cm}^{-1}$,强度高,形状尖锐;变角振动在 $950\sim 800\text{ cm}^{-1}$ 区域. $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 的反对称伸缩振动在 $1100\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ 至少出现一个强吸收带,且非常有特征. $\text{Si}-\text{CH}_3$ 在 1260 cm^{-1} 有吸收, $\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_5$ 键在 1433 cm^{-1} 、 1130 cm^{-1} 和 1000 cm^{-1} 处有尖锐谱带,且在 $760\sim 690\text{ cm}^{-1}$ 处有对应取代苯的 2、3 条谱带. $\text{Si}-\text{OH}$ 中的 $\text{O}-\text{H}$ 的伸缩振动类似于 $\text{C}-\text{OH}$ 中的 $\text{O}-\text{H}$ 键的光谱特点.

二、红外光谱仪

1. 红外分光光度计

图 12-7 所示为一种色散型双光束红外分光光度计光路图,由光源、单色器、检测器和放大记录系统等几个基本部分组成.由光源 O 发出的光经反射镜 M_1 、 M_2 、 M_3 和 M_4 后分成两束,分别通过样品池 R 和参考池 S ,经过反射镜 M_5 和 M_6 后通过斩光器 P 交替地反射到反射镜 M_7 上,然后光束经滤光调节器 F 、狭缝 S_1 、反射镜 M_8 和 M_9 到达光栅 G .经

光栅 G 分光后由 M_9 聚光反射进入检测器 C 。由检测器将信号送入放大器，放大后，进入记录系统，得到光谱图。

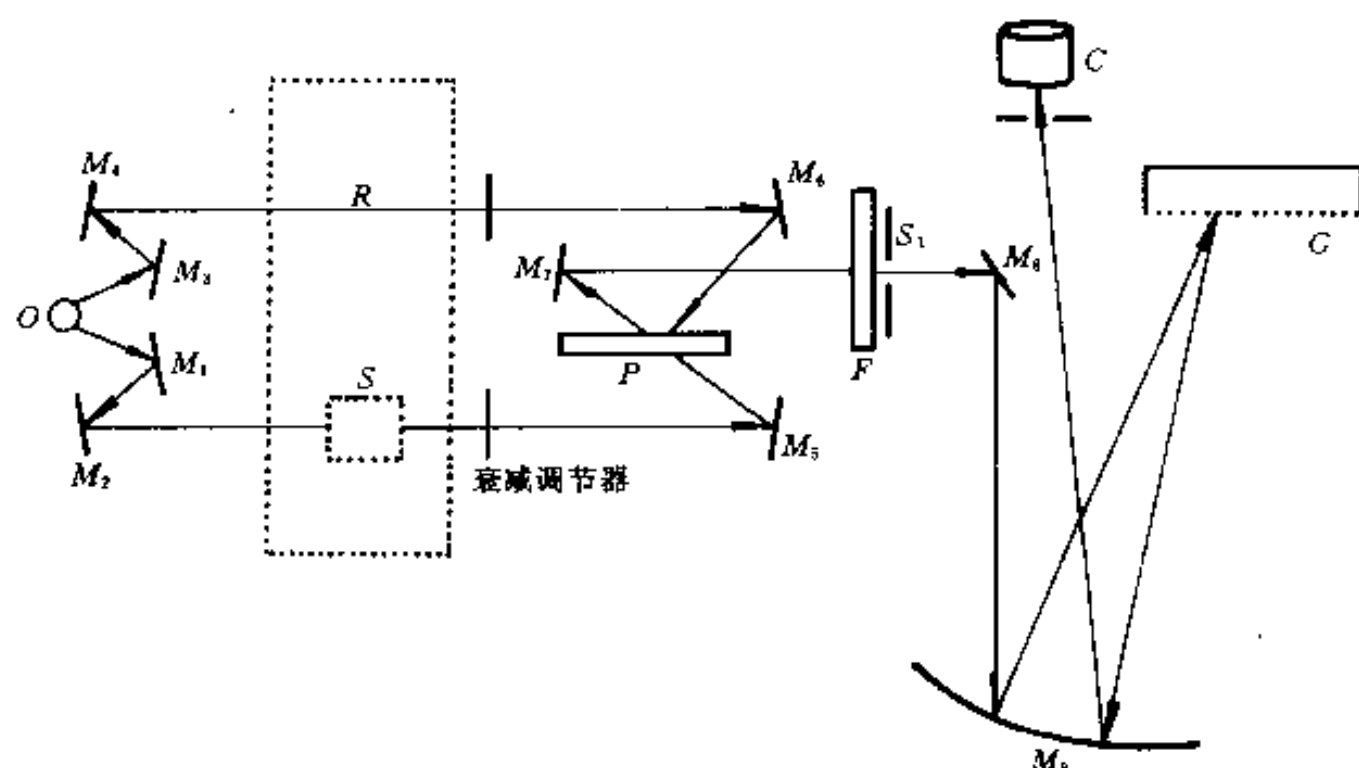


图 12-7 色散型双光束红外分光光度计光路图

红外光源是由炽热物体发射的热辐射。要求辐射光源在使用的频率范围内辐射能量尽可能接近黑体。常用的光源有能斯特灯、硅碳棒和炽热的氧化铝棒等。

红外单色器系统由狭缝、准直镜和色散元件组成。常用的色散元件有棱镜和光栅两种。红外分光光度计中常用的检测器有真空热电偶、高莱池和热电检测器等。

2. 傅里叶变换红外光谱简介

傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) 法与传统的色散型红外光谱技术相比大不相同。它是利用干涉图的傅里叶变换来测量红外光谱的一种技术。它有多通道、高通量和波数测定准确度高三大优点。因此，它的测量速度快，灵敏度高，光谱质量好，有利于弱光谱的测定和时间分辨光谱的测定。

傅里叶变换红外光谱仪的基本原理如图 12-8 所示。光源可以发射一个连续的辐射谱。来自光源的光进入迈克尔逊干涉仪，它是傅里叶变换红外光谱仪的核心部件。干涉仪的基本部件是两个镜子和一个分束器，两个镜子中其中一个是固定的，叫做定镜；另一个是可移动的，叫做动镜。分束器设定在与光路成 45° 角放置。光束在分束器处被部分透射，部分反射。透射光和反射光分别垂直入射定镜和动镜，接着被分别反射，返回到分束器处相遇产生干涉效应。然后干涉光束穿过样品到达检测器。如果动镜和定镜分别放在与分束器等距离的位置上，即当光程差是波长的整数倍时，则两个反射回来的光束同相位，因而会在分束器处产生加强干涉。相反，当光程差是波长的奇数倍时，则会发生削减性干涉。当动镜沿轴移动时，两束光线的光程差随动镜移动距离的不同呈周期性变化，到达检测器，从而产生干涉图，如图 12-9 所示。它代表了吸收信号的特定分布。

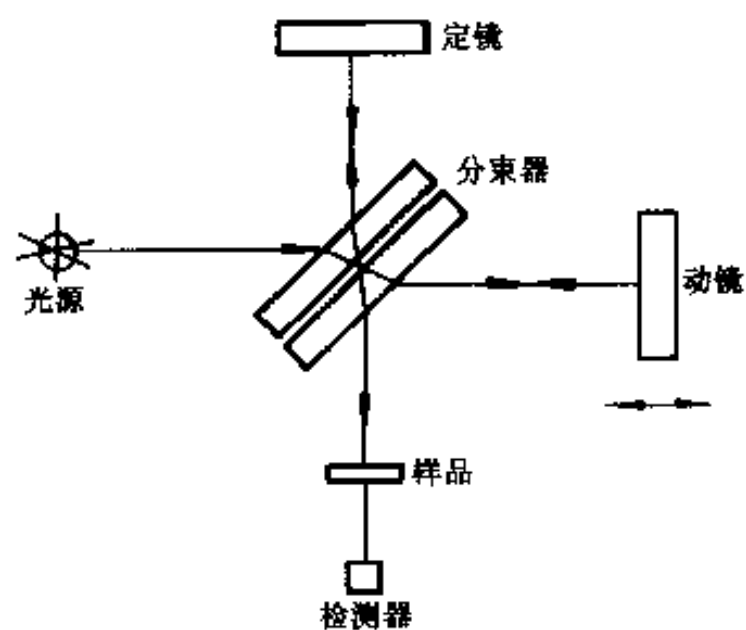


图 12-8 傅里叶变换红外光谱仪原理图

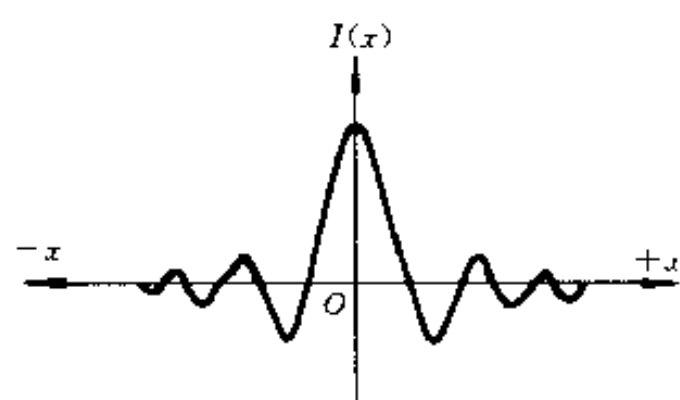


图 12-9 红外干涉图

干涉图是一种强度随光程差 (x) 变化的函数图形。如果动镜以恒速运动, 所输出的信号取决于动镜移动速度和吸收信号的特定分布。真正的吸收光谱图是从下面的傅立叶变换形式通过积分转换形式得到的。有

$$G(\nu) = \int_{-x_1}^{+x_1} I(x) \cos 2\pi \nu x dx \quad (12-12)$$

式中, $G(\nu)$ 是一个给定频率 (ν) 下的特定分布。这种变换是在不同的光程差 x 下的强度值 $I(x)$ 范围上进行的。以精密的光程差采集信号, 这可以通过使用 He/Ne 激光器来实现, 激光束穿过的路途与红外光束相同。由激光束产生的单色干涉图通过电路转换成方波形用来触发红外信号的采样。常用的检测器一般为高莱池或汞镉碲 (MCT) 检测器。在不同的红外频率范围, 光谱的分辨率是由动镜的移动决定的。

三、应用

1. 样品制备

液体或固体样品溶在适当溶剂中后注入固定池 (样品池) 中进行分析, 称为溶液法。对于溶剂的要求是: 在样品光谱范围内具有良好的透明度 (即对红外线无吸收, 或溶剂吸收峰很少而且弱), 对样品有良好的溶解性且不与样品发生化学反应等。没有一种样品在整个中红外区都是透明的, 几种溶剂的“透明”范围为: CS_2 , $1\,300 \sim 600 \text{ cm}^{-1}$; CCl_4 , $4\,000 \sim 1\,300 \text{ cm}^{-1}$; CHCl_3 , $2\,500 \sim 1\,500 \text{ cm}^{-1}$ 。高沸点及不易清洗的待分析测定液体可用液膜法制样即在两个圆形盐片间滴 1、2 滴液体使之形成一薄的液膜, 然后用专用夹具夹住两个盐片。对于挥发性较小而粘度较大液体也可用涂片法制样, 即将液体均匀涂在盐片 (如 KBr) 上。

固体样品制备, 除溶液法外, 还常用糊状法、压片法和薄膜法等。糊状法是把样品研细, 滴入几滴悬浮剂, 继续研磨成糊状, 然后用可拆式样品池测定。压片法是分析固体样品时应用最广的方法, 通常是用 300 mg 的 KBr 与 1~3 mg 样品共同研磨, 而在模具中用油压机压成片状。薄膜法即将样品热压成膜或将样品溶解在低沸点易挥发的溶剂中, 然后倒在玻璃板上, 待溶剂挥发后成膜。薄膜法主要用于高分子材料的测定。固体样品压片或薄膜均直接置于光路进行分析测定。

气体样品一般都灌注于专用气体槽内 (气槽先抽真空) 进行分析测定。

2. 定性分析

定性分析一般有以下几种情况: ①已知物及其纯度的定性鉴定。如在有机或高分子合成时, 验证产物是否是预计得到的已知化合物 (结构); 在产品的制备与分离过程中鉴定杂质分离程度等。基本分析方法是将样品红外谱图与纯物质的标准谱图进行对照。②对于具有一定可疑范围的未知物的鉴定 (判定为某物质), 同样可采用样品图谱与已知物标准图谱对照的方法进行。③测定未知物结构。光谱解析即辨认与解释光谱图是实现定性分析、测定未知化合物结构的关键。

对有机官能团, 如 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{C}$ 、 $\text{C}-\text{H}$ 或 $\text{C}\equiv\text{C}$, 大致的吸收频率可以通过原子的质量

和键力常数进行确定。这些基团频率并不是固定不变的，它们受其它基团振动的影响，而导致频率位移；但这种位移一般不太大，给定官能团吸收峰的大体位置是确定的。因此，基团的频率（或波数）可用以确定被测分子中官能团的存在，籍此进行定性分析。

为了解析红外光谱图，首先应了解红外光谱的特点。红外光谱的3个要素为：①峰位，即谱带的特征振动频率，是对官能团进行分析的基础。但要注意许多不同的基团可能在相同的频率区域产生吸收。②峰形状，包括峰是否有分裂和峰的宽窄。例如腈基（ $-\text{CN}$ ）和异腈酸酯基（ $-\text{NCO}$ ）在 $2240\sim 2250\text{ cm}^{-1}$ 处均会产生红外吸收。但腈基谱带窄而尖锐，而异腈酸酯基谱带较宽且有分裂。③峰相对强度，它既与分子振动时偶极矩的变化率有关，又与分子的含量成正比。前一个特点对定性分析特别有用。如 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动在 1700 cm^{-1} 附近峰很强，这一特征很容易鉴别羰基的存在，又如 $\text{C}-\text{H}$ 基团邻接氯原子时，将使它的摇摆、扭绞和变形振动谱带由弱变强，以此判断氯原子的存在。

光谱图的解析方法一般包括：①否定法，如在谱图上的某个特定波数区找不到特征吸收峰，则可判断分子中不存在这个基团。如在 $1720\sim 1740\text{ cm}^{-1}$ 区域没有强吸收谱带，则可判断不存在酯基。如在 $3100\sim 3700\text{ cm}^{-1}$ 没有吸收带，则可排除 $-\text{OH}$ 和 $-\text{NH}$ 基团存在。②肯定法，首先分析强吸收带，确定它对应的基团，然后分析较强吸收带。如某化合物在 1100 cm^{-1} 出现一条强而对称的谱带，且在 1720 cm^{-1} 附近又没有吸收，则可确定为醚键。如某化合物在 $3000\sim 3100\text{ cm}^{-1}$ 有尖锐吸收峰，可以肯定分子中含不饱和键，同时在 1630 cm^{-1} 附近又出现一中强尖锐谱带，则可确为 $\text{C}=\text{C}$ 双键的存在。否定法和肯定法可同时配合使用。③直接查对标准谱图法。常见标准图谱有萨特勒（Sadtler）标准红外光谱集（收集的谱图数量最多），Flummel 和 Saholl 著的《聚合物和塑料红外分析谱图集（Atlas of Polymer and Plastics Analysis）》等。目前各种有关计算机软件较多，也可自动检索，各大仪器公司均有出售。但查对时要注意样品和标准谱制备条件是否一致。

例1 某未知物为白色针状结晶，熔点 57°C ，元素分析推断分子式为 $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$ ，KBr 粉末压片，红外分析谱图如图 12-10 所示。试推断其结构式。

可先用肯定法解析。 1657 cm^{-1} 吸收带为酰胺中的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动， 1558 cm^{-1} 吸收峰为 $\text{C}-\text{N}$ 伸缩振动谱带， 3282 cm^{-1} 峰比较尖锐可确定为 $\text{N}-\text{H}$ 伸缩振动，由于该峰为单峰，为仲胺基，这3个峰结合在一起可确定为酰胺基。 1718 cm^{-1} 强吸收峰可确定为 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动，这一峰位表明为酮结构， 1621 cm^{-1} 峰强度中等，且尖锐，结合在 $3000\sim 3100\text{ cm}^{-1}$ 之间有吸收峰（不饱和碳氢伸缩振动），可归属为双键，根据分子式和有机化学中不饱和度的计算方法计算不饱和度结果为1，即存在一个双键。

在 1395 cm^{-1} 和 1363 cm^{-1} 的两个峰，其特点为低频吸收带的强度比高频吸收带强约一倍，这常常是因为存在 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 结构，即两个甲基接在同一个碳原子上时，两个

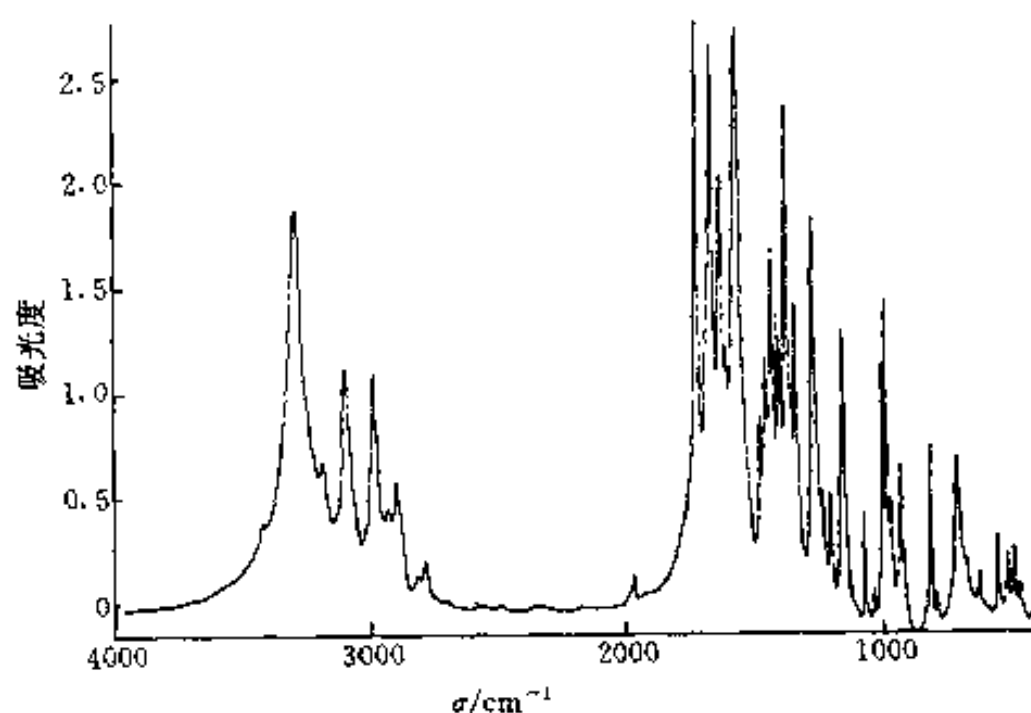
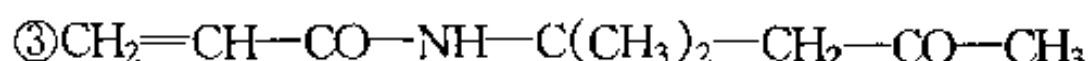
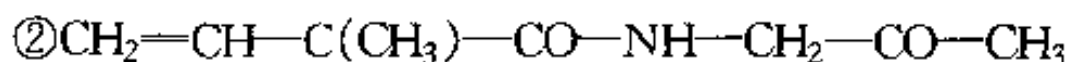


图 12-10 某未知化合物的红外光谱图

$-\text{CH}_3$ 之间的偶合作用使 $-\text{CH}_3$ 对称变角振动吸收带分裂。从 $3\,000 \sim 2\,800\text{ cm}^{-1}$ 之间的多重峰特点可见, $2\,980\text{ cm}^{-1}$ 为甲基中 $\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动, 比亚甲基中 $\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动 ($2\,937\text{ cm}^{-1}$) 强得多, 说明甲基含量远大于亚甲基含量。综合上述分析可以写出以下 3 种主要的可能结构式:



确切地判定结构式还要配合其它分析方法, 如核磁共振谱分析和质谱分析等。不过结构式 $\textcircled{3}$ 的熔点为 $57\text{ }^\circ\text{C}$, 与已知物性相符合, 基本可确定为 $\textcircled{3}$ 。

例 2 已知某未知化合物溶解在环己烷中, 红外光谱如图 12-11 之 (a) 所示, 试确定其为何种化合物。

由于该样品为混合溶液, 可先测定溶剂环己烷的红外光谱, 如图 12-11 之 (b) 所示, 将 (a) (b) 二图差减 (差减原理可参见更详细的教科书, 一般光谱仪操作软件中可选择该项分析) 得到差减光谱 (c), 由 (c) 可见, 在 $3\,100 \sim 3\,000\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,600 \sim 1\,500\text{ cm}^{-1}$ 区间有多重吸收峰 (这是苯环的特征), 再根据 $1\,660 \sim 2\,000\text{ cm}^{-1}$ 区间有一组弱吸收峰并结合 $800 \sim 650\text{ cm}^{-1}$ 有双吸收峰, 可确定该化合物为单取代苯环化合物。

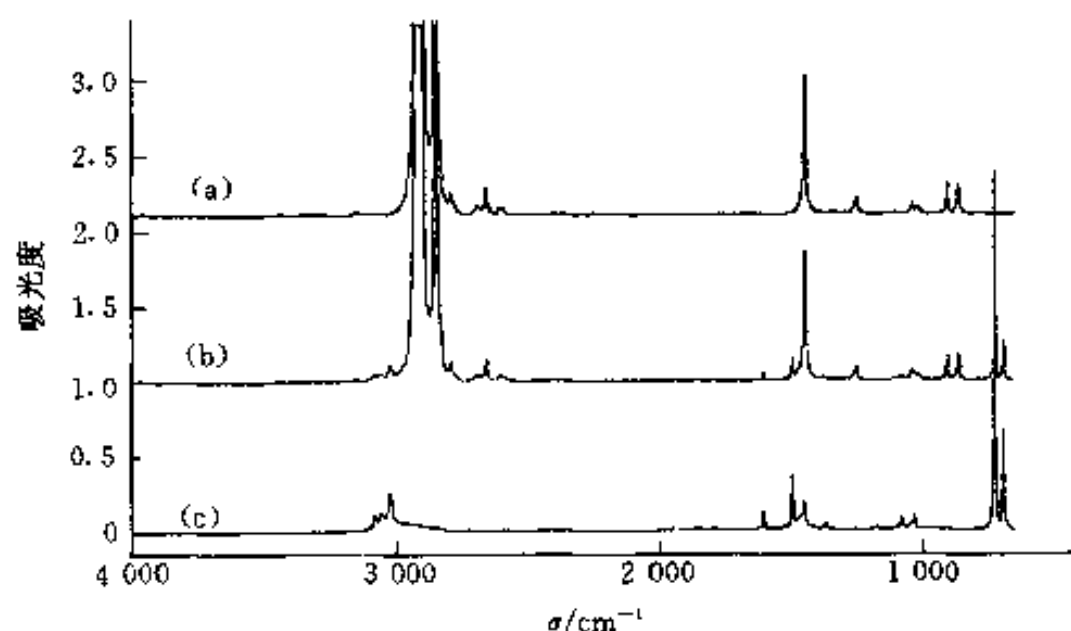


图 12-11 溶解在环己烷中的未知化合物的红外光谱及差减光谱

3. 定量分析方法

本章第一节中所述朗白-比耳定律, 对于红外定量分析也是适用的。吸光度的测定可以用峰面积法, 也可以用峰高法。溶液中溶质浓度的定量分析方法主要有: 标准曲线法、联立方程求解法、补偿法 (即差示法)、比例法和内标法。这些方法的详细描述与其它光谱分析所用方法类似。这里仅举两例说明。

例 3 双酚 A 型环氧树脂的光固化动力学的定量测定。 915 cm^{-1} 谱带为环氧基团的特征吸收峰, 可选其表征环氧单体聚合反应进程的单体浓度变化。为了消除样品厚度的误差, 可选择 691 cm^{-1} 谱带作为内标, 该吸收峰归属为苯环的面外变角振动, 它在反应中强度不变化, 图 12-12 所示为双酚 A 型环氧光固化原位红外光谱图。 915 cm^{-1} 峰随反应时间逐渐减小, 即环氧基团质量分数不断下降, 而 691 cm^{-1} 峰不变化, 所测动力学数据与其它表征方

法相同。

例 4 聚对苯二甲酸二乙酯结晶度的红外光谱测定. 图 12-13 中 (a) 为部分结晶样品, (b) 为非晶样品的谱图. 比较 (a) (b) 两图可见, 848 cm^{-1} 和 971 cm^{-1} 归属为乙二醇剩基反式构象吸收峰, 与结晶有关, 称为晶带. 873 cm^{-1} 和 793 cm^{-1} 为苯环 C—H 变角振动, 不随结晶变化, 可作为内标峰. 899 cm^{-1} 为乙二醇剩基的旁式构象谱带, 与无定形区有关. 988 cm^{-1} 归属为大分子折叠链谱带. 利用这些峰可测定各种构象异构体的含量, 从而推断相应的超分子结构. 通常测定中要作出工作曲线.

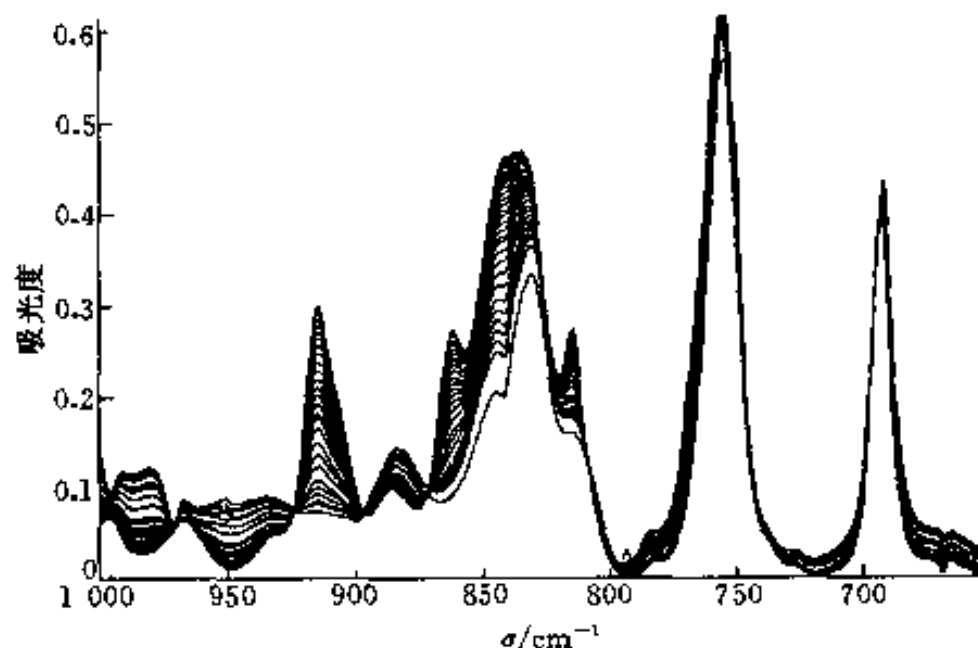


图 12-12 双酚 A 型环氧树脂
的光固化动力学定量测定

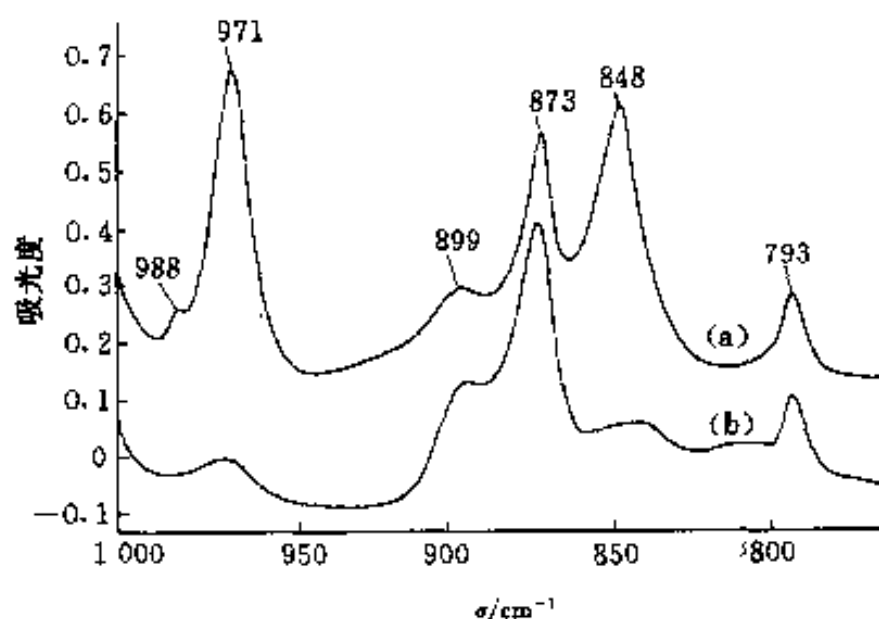


图 12-13 聚对苯二甲酸二乙酯的红外光谱

参 考 文 献

- 1 汪昆华, 罗传秋, 周啸. 聚合物近代仪器分析. 北京: 清华大学出版社, 1989
- 2 吴瑾光主编. 近代傅里叶变换红外光谱技术及应用. 北京: 科学技术文献出版社, 1994
- 3 陆明刚, 吕小虎. 分子光谱分析新法引论. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1992
- 4 清华大学分析化学教研室编. 现代仪器分析. 北京: 清华大学出版社, 1983
- 5 沈德言. 红外光谱法在高分子研究中的应用. 北京: 科学出版社, 1982
- 6 Skoog, D A. Principles of instrumental analysis. 3rd ed. Holt, Rinehart and Winston, 1985
- 7 Campbell D, White J R. Polymer characterization physical techniques. Chapman and Hall, 1989
- 8 Lev Zlatkerich, Radiothermoluminescence and transition in polymers, Springer - Verlag New York Inc, 1987

习 题

12-1 丙酮在乙醇中于 366 nm 处的摩尔吸光度的对数值为 $2.75\text{ L}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$. 使用 1.5 cm 样品池, 若透光率大于 10% 且小于 90% , 试计算可以使用的丙酮浓度范围.

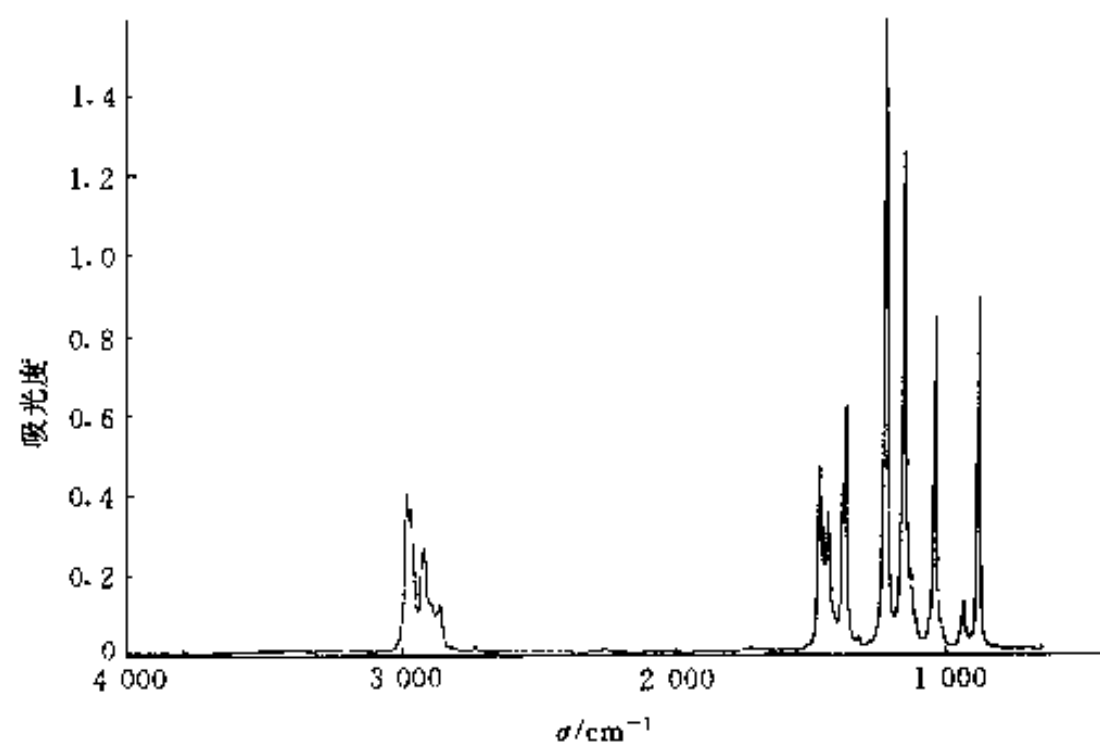
12-2 为什么荧光光谱比吸收光谱更灵敏?

12-3 萘在下列何种溶剂中荧光强度最大? 为什么?

1-氯丙烷, 1-溴丙烷, 1-碘丙烷.

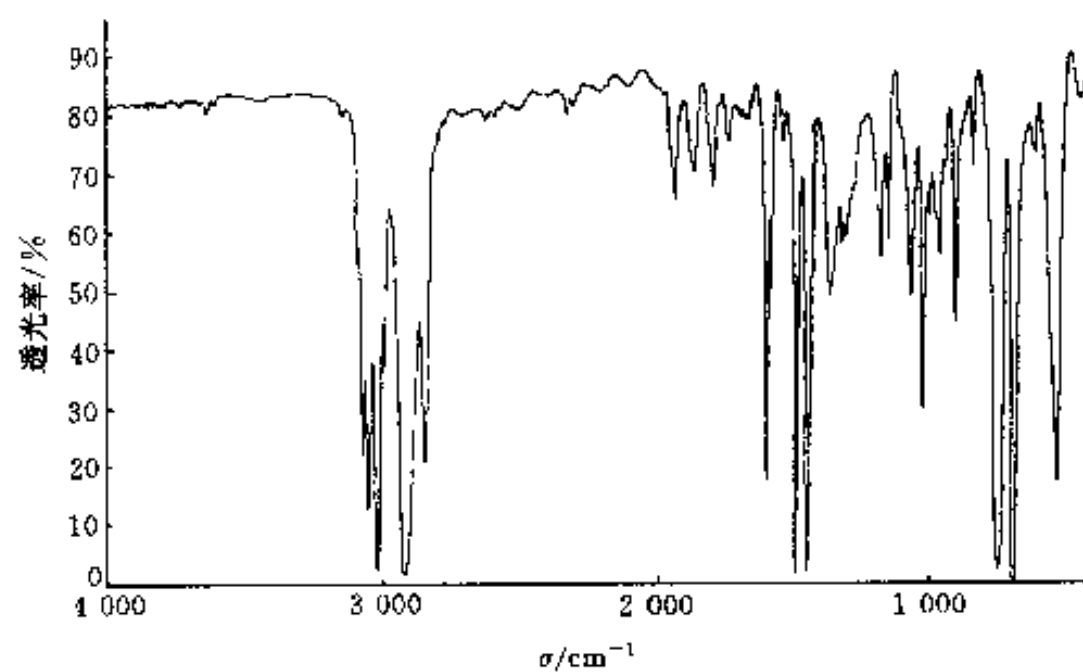
12-4 CO 的红外光谱在 2170 cm^{-1} 有一吸收峰, 计算 CO 的键力常数.

12-5 某化合物为无色透明液体, 沸点为 $59.38\text{ }^{\circ}\text{C}$, 相对密度 1.314 ($20\text{ }^{\circ}\text{C}$), 折射率 1.4251 ($20\text{ }^{\circ}\text{C}$), 用 0.01 mm 液体池测得红外光谱图如题图 12-1, 试推断结构式.



题图 12-1

12-6 题图 12-2 为一高聚物的红外光谱, 试分析其为何种高聚物.



题图 12-2

第十三章 电子能谱分析法

随着电子、超真空等技术的进展,已经或正在发展的许多用于材料表面分析与研究的新方法中,最有效的方法之一就是电子能谱分析.光谱分析方法,主要研究光和物质相互作用后产生的光信息;而电子能谱分析法却采用单色光源(如 X 射线、紫外光)或电子束去照射样品,使样品中电子受到激发而发射出来,然后测量这些电子的产额(强度)对其能量的分布,从中获得有关信息.电子能谱除应用于固体表面分析外,也应用于气体、液体(样品)分析.本章介绍俄歇电子能谱法(AES)、X 射线光电电子能谱法(XPS)及紫外光电电子能谱(UPS)法.

第一节 俄歇电子能谱法

俄歇电子能谱法是用具有一定能量的电子束(或 X 射线)激发样品俄歇效应,通过检测俄歇电子的能量和强度,从而获得有关表面层化学成分和结构的信息的方法.

一、基本原理

第二章已描述了原子中的电子跃迁及其俄歇电子发射过程.俄歇电子的激发方式虽然有多种,但通常主要采用一次电子激发,因为电子便于产生高束流,容易聚焦和偏转.俄歇电子的能量和入射电子的能量无关,只依赖于原子的能级结构和俄歇电子发射前它所处的能级位置.

1. 俄歇电子产额

俄歇电子产额或俄歇跃迁几率决定俄歇谱峰强度,直接关系到元素的定量分析.俄歇电子与特征 X 射线是两个互相关联和竞争的发射过程.对同一 K 层空穴,退激发过程中荧光 X 射线与俄歇电子的相对发射几率,即荧光产额(ω_K)和俄歇电子产额($\bar{\alpha}_K$)满足

$$\bar{\alpha}_K = 1 - \omega_K \quad (13-1)$$

荧光 X 射线产额和俄歇电子产额随原子序数的变化如图 13-1 所示.由图可知,对于 K 层空穴,原子序数在 19 以下的轻元素原子在退激发过程中发射俄歇电子的几率在 90% 以上;随着原子序数(Z)的增加, X 射线荧光产额增加,而俄歇电子产额下降. $Z < 33$ 时,俄歇发射占优势,因而对轻元素而言,用俄歇电子谱分析有较高灵敏度.对中、高原子序数的元素,采用 L 系和 M 系俄歇电子信息的分析灵敏度也比采用相应线系荧光 X 射线高.通常对于 $Z \leq 14$ 的元素,采用 KLL 俄歇电子分析(此时 KLL 峰是最显著的俄歇峰); $14 < Z < 42$ 的元素,采

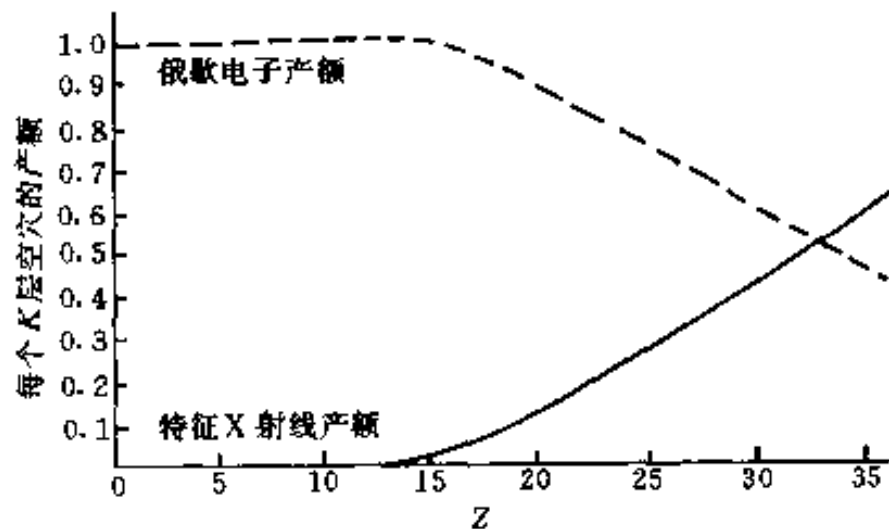


图 13-1 俄歇电子产额与原子序数的关系

用 LMM 电子较合适; $Z \geq 42$ 时, 以采用 MNN 和 MNO 俄歇电子为佳. 为了激发上述类型的俄歇跃迁, 产生初始电离所需的人射电子能量约在 1~5 keV 范围内.

大多数元素在 50~1 000 eV 能量范围内都有产额较高的俄歇电子, 它们的有效激发体积 (空间分辨率) 取决于入射电子束的束斑直径和俄歇电子的发射深度. 能够保持特征能量 (没有能量损失) 而逸出表面的俄歇电子, 发射深度仅限于表面以下大约 2 nm 以内, 约相当于表面几个原子层, 且发射 (逸出) 深度与俄歇电子的能量以及样品材料有关. 在这样浅的表层内逸出俄歇电子时, 入射电子束的侧向扩展几乎尚未开始, 故其空间分辨率直接由入射电子束的直径决定.

在实际工作中, (一次) 电子束采用较小的掠射角 ($10^\circ \sim 30^\circ$) 入射, 可增大检测体积, 获得较大的俄歇电流.

2. 直接谱与微分谱

常用的俄歇电子能谱有直接谱和微分谱两种. 直接谱即俄歇电子强度 [密度 (电子数)] $N(E)$ 对其能量 E 的分布 [$N(E)-E$]. 而微分谱由直接谱微分而来, 是 $dN(E)/dE$ 对 E 的分布 [$dN(E)/dE-E$]. 微分改变了谱峰的形状 (直接谱上的一个峰, 到微分谱上变成一个“正峰”和一个“负峰”), 大大提高了信噪比 (使本底信号平坦, 俄歇峰清楚地显示出来), 便于识谱 (参见图 2-11 示例). 用微分谱进行分析时, 一般以负峰能量值作为俄歇电子能量, 用以识别元素 (定性分析), 以峰-峰值 (正负峰高度差) 代表俄歇峰强度, 用于定量分析.

3. 化学位移与伴峰

原子化学环境 [“化学环境”指原子的价态或在形成化合物时, 与该 (元素) 原子相结合的其它 (元素) 原子的电负性等情况] 变化, 不仅可能引起俄歇峰的位移 (称化学位移), 也可能引起其强度的变化, 这两种变化的交叠, 则将引起俄歇谱 (图) 形状的改变. 如: 原子发生电荷转移 (如价态变化) 引起内层能级变化, 从而改变俄歇跃迁能量, 导致俄歇峰位移; 又如: 不仅引起价电子的变化 (导致俄歇峰位移), 还造成新的化学键 (或带结构) 形成以致电子重新排布的化学环境改变, 将导致谱图形状的改变 (称为价电子谱) 等. 图 13-2 所示为 Mo (110) 面俄歇能谱. 由图可知, 相对清洁 Mo (110) 面, 氧化后的 Mo (110)

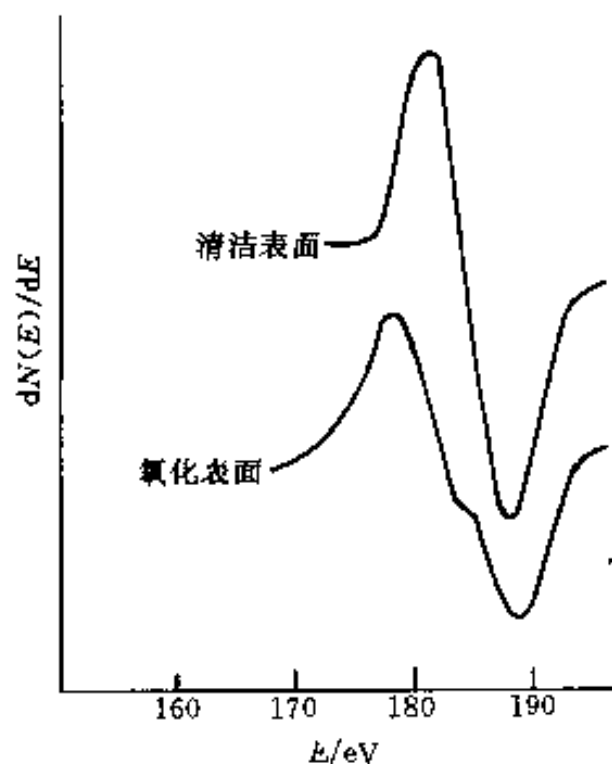


图 13-2 Mo (110) 面俄歇能谱

面俄歇峰发生明显变化.

除化学环境变化引起俄歇谱 (图) 变化外, 由于俄歇电子逸出固体表面时, 有可能产生不连续的能量损失, 从而造成在主峰的低能端产生伴峰的现象. 这类峰与入射电子能量有关, 产生机理也很复杂. 如: 入射电子引起样品内壳层电子电离而产生伴峰 (称为电离损失峰); 又如: 入射电子激发样品 (表面) 中结合较弱的价电子产生类似等离子体振荡的作用而损失能量, 形成伴峰 (称等离子体伴峰) 等.

二、俄歇电子能谱仪

俄歇电子能谱仪包括以下几个主要部分: 电子枪、能量分析器、二次电子探测器、(样

品)分析室、溅射离子枪和信号处理与记录系统等,如图13-3所示。样品和电子枪装置需置于 $10^{-7} \sim 10^{-9}$ Pa的超高真空分析室中。

俄歇电子能谱仪中的激发源一般都用电束。由电子枪产生的电子束容易实现聚焦和偏转,并获得所需的强度。电子枪由三极管(电子源),电子静电透镜和X、Y偏转板组成。电子束斑点通常为 $0.05 \text{ mm} \times 0.05 \text{ mm}$ 。近年来由于电子枪技术的发展,用场发射或高亮度热发射代替传统的热阴极发射,并用磁透镜代替静电聚焦,可以得到直径 $\leq 30 \text{ nm}$ 的入射束,从而使真正的微区分析成为可能。

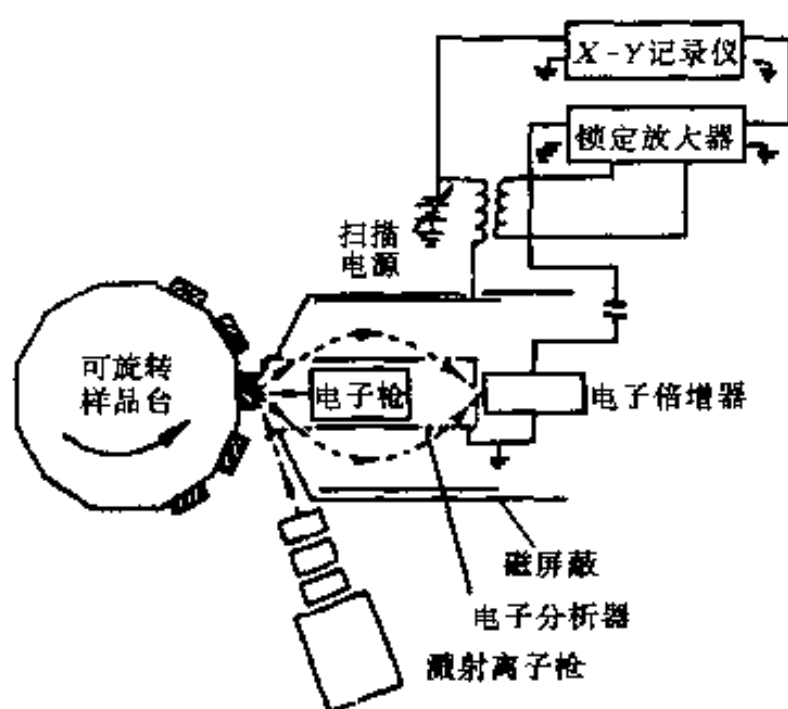


图 13-3 俄歇谱仪示意图

电子能量分析器是电子能谱仪的中心部分。由于用电子束照射固体时,将产生大量的二次电子和非弹性背散射电子,它们在俄歇电子能谱能量范围内构成很高的背景强度,所以俄歇电子的信噪比极低,检测相当困难,需要某些特殊的能量分析器和数据处理方法(如俄歇谱的微分等)来加以解决。

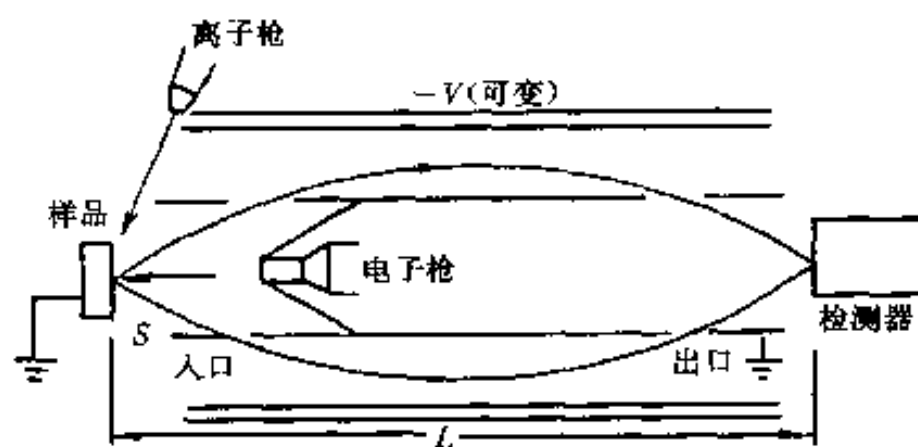


图 13-4 圆筒镜分析器示意图

电子能量分析器的种类很多,主要有阻挡场分析器(RFA)及圆筒镜分析器(CMA)两种。目前的俄歇谱仪大多采用圆筒镜分析器作为俄歇电子检测装置,其结构如图13-4所示。与阻挡场分析器相比,筒镜分析器具有点传输率很高,有很好的信噪比特性,灵敏度比前者高出2~3个数量级等优点。

初期的俄歇谱仪只能做定点的成分分析。70年代中,把细聚焦扫描入射电子束与俄歇能谱仪结合构成扫描俄歇微探针(SAM),可实现样品成分的点、线、面分析和深度剖面分析。由于配备有二次电子和吸收电子检测器及能谱探头,使这种仪器兼有扫描电镜和电子探针的功能。

三、俄歇电子能谱分析

1. 定性分析

定性分析的任务是根据实测的直接谱(俄歇峰)或微分谱上的负峰的位置识别元素,方法是与标准谱进行对比。主要俄歇电子能量图和各种元素的标准谱图可在《俄歇电子谱手册》(L.E.Davis等编)等资料中查到。

图13-5所示为主要俄歇电子能量图。图中给出每种元素所产生的(各系)俄歇电子能量及其相对强度(以实心圆圈代表强度高的俄歇电子)。由于能级结构强烈依赖于原子序数,用确定能量的俄歇电子来鉴别元素是明确而不易混淆的。因此,从谱峰位置可鉴别元素。由于电子轨道之间可实现不同的俄歇跃迁过程,所以每种元素都有丰富的俄歇谱,由此导致不

同元素俄歇峰的干扰。对于原子序数为 3~14 的元素, 最显著的俄歇峰是由 *KLL* 跃迁形成的; 对于原子序数 14~40 的元素, 最显著的俄歇峰则是由 *LMM* 跃迁形成的。

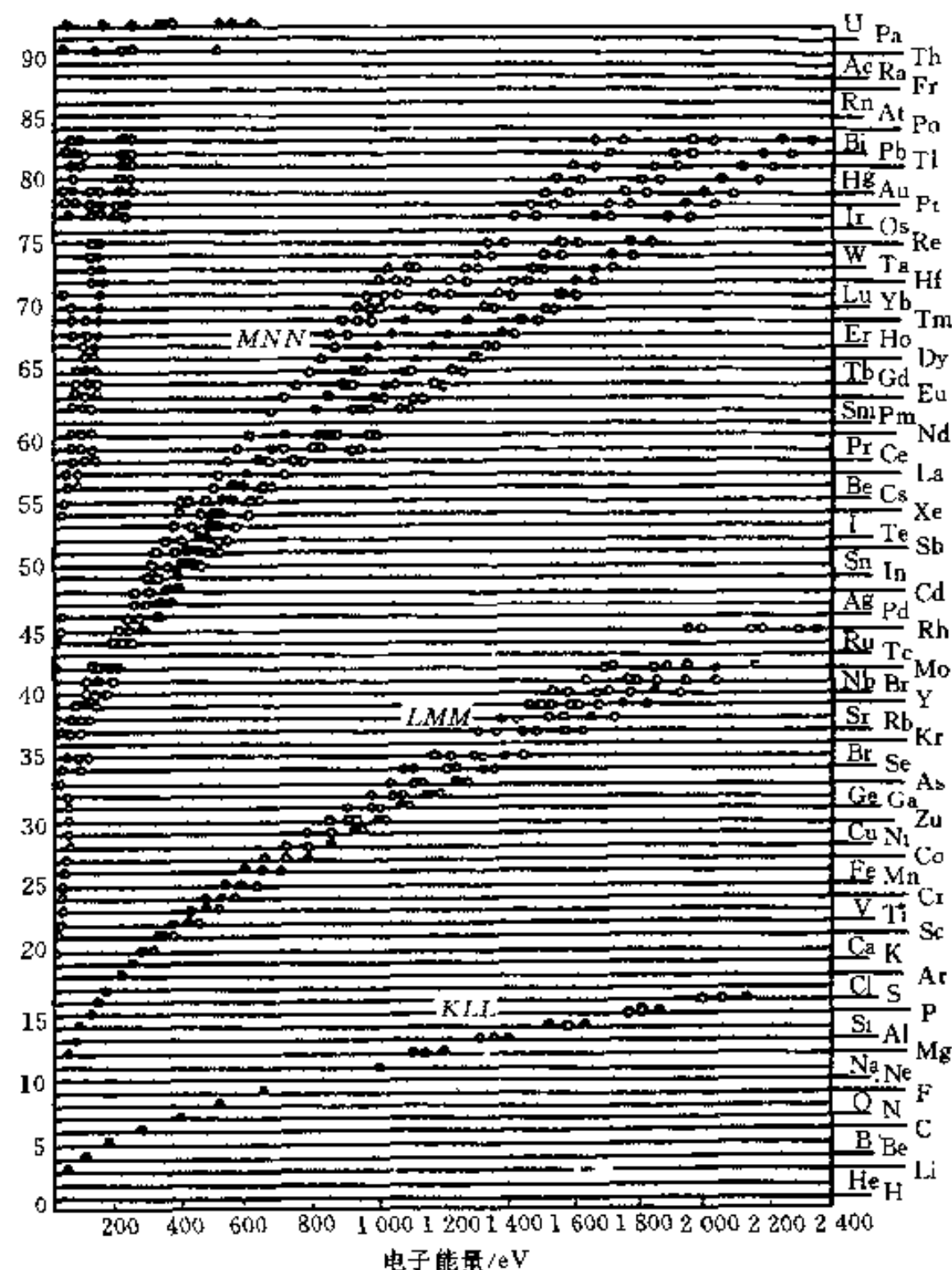


图 13-5 俄歇电子能量图

主要俄歇峰的能量用空圆圈表示, 实心圆圈代表每个元素的强峰

定性分析的一般步骤:

- (1) 利用“主要俄歇电子能量图”, 确定实测谱中最强峰可能对应的几种 (一般为 2、3 种) 元素;
- (2) 实测谱与可能的几种元素的标准谱对照, 确定最强峰对应元素, 并标明属于此元素的所有峰;
- (3) 反复重复上述步骤识别实测谱中尚未标识的其余峰。

化学环境对俄歇谱的影响造成定性分析的困难 (但又为研究样品表面状况提供了有益的信息), 应注意识别。由于可能存在化学位移, 实测谱上峰能量 (位置) 与标准谱上相对应峰能量 (位置) 相差几个电子伏特是可能的。

2. 定量分析

因为影响俄歇信号强弱 (俄歇电流大小) 的因素很多, 俄歇能谱的定量分析比较复杂, 因此, 俄歇能谱分析精度较低, 基本上是半定量的水平 (常规情况下, 相对精度仅为 30%)

左右)。如果能对俄歇电子的有效深度估计比较正确,并充分考虑了表面以下基底材料的背散射对俄歇电子产额的影响,则精度可能提高到与电子探针相近(约5%)。

俄歇电子计数率(I_A)与单位体积中原子数(N)的关系可用下述简化式表达

$$I_A = G(1+r)I_p N \lambda_c (1-\omega_W) \Phi(E_p/E_W) \quad (13-2)$$

式中: G ——与实验装置有关的仪器因子;

r ——背散射因子;

I_p ——入射电子束流强度;

λ_c ——俄歇电子在固体中的非弹性散射平均自由程;

ω_W —— W 空穴的荧光X射线产额;

$\Phi(E_p/E_W)$ ——能量为 E_p 的入射电子对 E_W 能级的电离几率。

由于此式过于简化以及 G 因子包含多种因素等原因,采用此式进行定量分析是困难的。

相对灵敏度因子法是常用的定量分析方法,其分析依据为

$$G_x = (I_x/S_x)/(\sum_{\alpha} I_{\alpha}/S_{\alpha}) \quad (13-3)$$

式中: C_x ——待测元素(x)的原子质量分数;

I_{α} ——元素(α)的俄歇信号(主峰)强度, α 代表样品中各种元素;

S_{α} ——元素(α)的相对灵敏度因子,即 I_{α} 与银元素俄歇信号(主峰)强度(I_{Ag})的相对比值。

相对灵敏度因子法准确性较低,但不需标样,因而应用较广。

四、俄歇电子能谱法的应用

俄歇电子能谱法是材料科学研究和材料分析的有力工具,它具有如下特点:①作为固体表面分析法,其信息深度取决于俄歇电子逸出深度(电子平均自由程)。对于能量为50 eV~2 keV范围内的俄歇电子,逸出深度为0.4~2 nm。深度分辨率约为1 nm,横向分辨率取决于入射束斑大小。②可分析除H、He以外的各种元素。③对于轻元素C、O、N、S、P等有较高的分析灵敏度。④可进行成分的深度剖析或薄膜及界面分析。因此,在材料科学研究中,俄歇电子能谱的应用有:①材料表面偏析、表面杂质分布、晶界元素分析;②金属、半导体、复合材料等界面研究;③薄膜、多层膜生长机理的研究;④表面的力学性质(如摩擦、磨损、粘着、断裂等)研究;⑤表面化学过程(如腐蚀、钝化、催化、晶间腐蚀、氢脆、氧化等)研究;⑥集成电路掺杂的三维微区分析;⑦固体表面吸附、清洁度、沾染物鉴定等。

图13-6是镍-铬合金钢断口晶界表面的俄歇电子能谱图。由图可知,脆化(回火脆)断口晶界上有微量元素锑的偏聚(可能是引起回火脆的原因)。

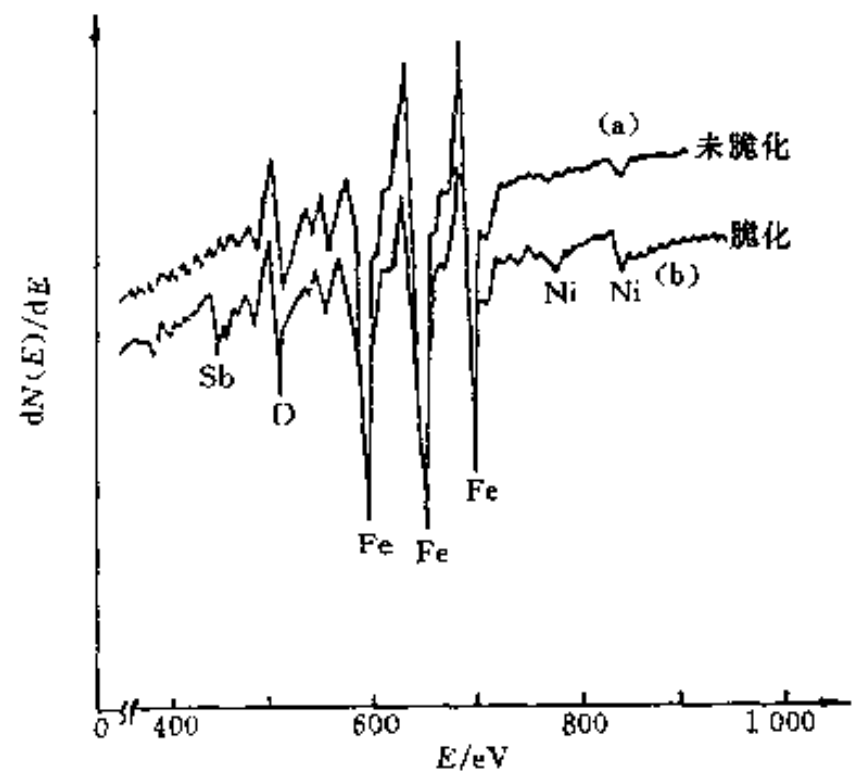


图13-6 镍-铬合金钢回火脆断口的俄歇电子能谱图

俄歇电子能谱有广泛的应用性,但也还存在局限性:①不能分析氢和氦元素;②定量分析的准确度不高;③对多数元素的探测灵敏度为原子摩尔分数 0.1%~1.0%;④电子束轰击损伤和电荷积累问题限制其在有机材料、生物样品和某些陶瓷材料中的应用;⑤对样品要求高,表面必须清洁(最好光滑)等。

俄歇能谱分析方法不论在理论和技术方面或实际应用方面都还在不断发展,目前,提高定量分析的准确性和增强横向分辨能力是主要的努力方向。

第二节 X 射线光电电子能谱法

X 射线光电电子能谱法 (XPS), 因最初以化学领域应用为主要目标, 故又称为化学分析用电子能谱法 (ESCA)。

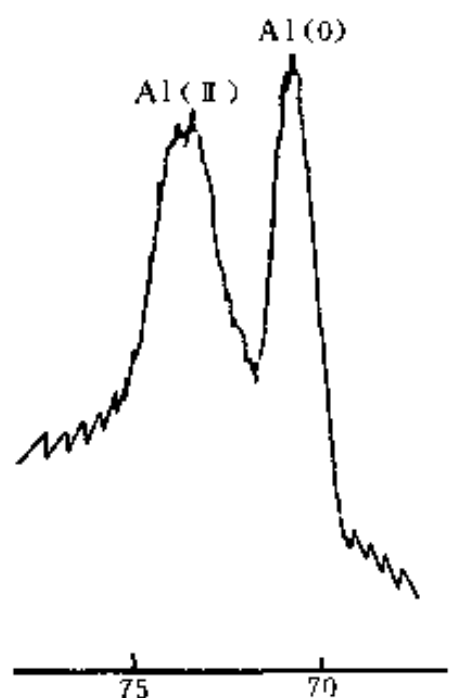


图 13-7 Al 的 2p 电子能谱的化学位移

一、基本原理

X 射线光电电子能谱法技术基础即 X 射线激发物质光电离、光电子发射过程及其能量关系等内容已在第二章中叙述。

1. 化学位移

能谱中表征样品芯层电子结合能的一系列光电子谱峰称为元素的特征峰 (参见图 2-8)。

因原子所处化学环境不同, 使原子芯层电子结合能发生变化, 则 X 射线光电电子谱谱峰位置发生移动, 称之为谱峰的化学位移。

可以由峰位的变化测定元素的价态, 确定元素的结合方式。

图 13-7 所示为带有氧化物钝化层的 Al 的 2p 光电子能谱图, 由图可知, 原子价态的变化导致 Al 的 2p 峰位移。

除化学位移外, 由于固体的热效应与表面荷电效应等物理因素也可能引起电子结合能改变, 从而导致光电子谱峰位移, 此称之为物理位移。在应用 X 射线光电电子谱进行化学分析时, 应尽量避免或消除物理位移。

2. 伴峰与谱峰分裂

能谱中出现的非光电子峰称为伴峰。种种原因, 导致能谱中出现伴峰或谱峰分裂现象。伴峰如光电子 (从产生处向表面) 输运过程中因非弹性散射 (损失能量) 而产生的能量损失峰, X 射线源 (如 Mg 靶的 K_{α_1} 与 K_{α_2} 双线) 的强伴线 (Mg 靶的 K_{α_3} 与 K_{α_4} 等) 产生的伴峰, 俄歇电子峰等。而能谱峰分裂有多重态分裂与自旋-轨道分裂等。

如果原子、分子或离子价 (壳) 层有未成对电子存在, 则内层芯能级电离后会发能级分裂从而导致光电子谱峰分裂, 称之为多重分裂。有关谱峰分裂的详细内容可参阅本章参考文献 6。图 13-8 所示为 O_2 分子 X 射线光电电子谱多重分裂。电离前 O_2 分子价壳层有两个未成对电子, 内层能级

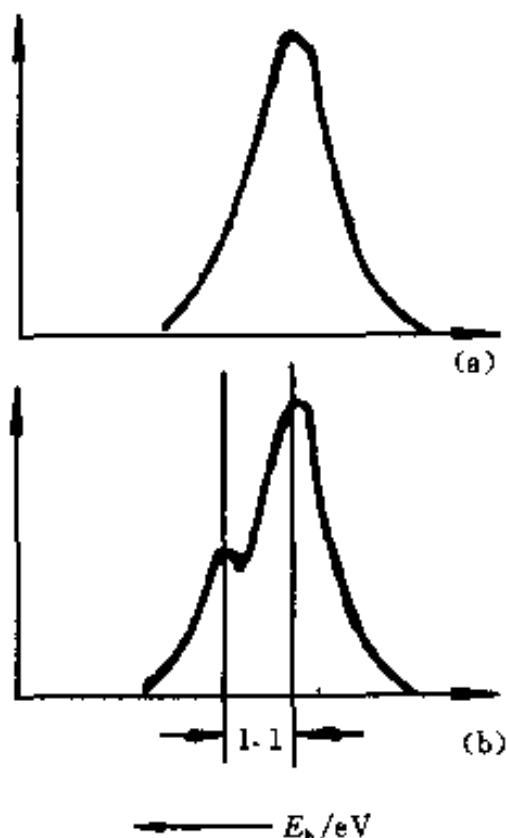


图 13-8 氧分子 O 1s 多重分裂

(a) 氧原子 O 1s 峰

(b) 氧分子中 O 1s 峰分裂

(O 1s)电离后谱峰发生分裂(即多重分裂),分裂间隔为 1.1 eV.

一个处于基态的闭壳层(闭壳层指不存在未成对电子的电子壳层)原子光电离后,生成的离子中必有一个未成对电子.若此未成对电子角量子数 $l > 0$,则必然会产生自旋-轨道耦合(相互作用),使未考虑此作用时的能级发生能级分裂(对应于内量子数 j 的取值 $j = l + 1/2$ 和 $j = l - 1/2$ 形成双层能级),从而导致光电子谱峰分裂;此称为自旋-轨道分裂.图 2-8 所示 Ag 的光电子谱峰图除 3S 峰外,其余各峰均发生自旋-轨道分裂,表现为双峰结构(如 $3P_{1/2}$ 与 $3P_{3/2}$).

二、X 射线光电子能谱仪

X 射线光电子能谱仪由 X 光源(激发源),样品室,电子能量分析器和信息放大、记录(显示)系统等组成,如图 13-9 所示.

激发源能量范围为 0.1~10 keV.一般常用 Mg 或 Al 的 K_{α_1} 与 K_{α_2} 复合线,它们的 K_{α_1} 与 K_{α_2} 双线间隔很近,可视为一条线. Mg 的 K_{α} 线能量为 1 253.6 eV,线宽(半宽度)约为 0.7 eV. Al 的 K_{α} 线能量为 1 486.6 eV,线宽约为 0.85 eV.使用单色器可使线宽变窄,去除 X 射线伴线产生的伴峰,及减弱连续 X 射线(韧致辐射)造成的连续背底,从而提高信噪比、提高分辨率.但单色器的使用显著减弱 X 射线强度,影响检出灵敏度.

X 射线光电子谱一般不以重元素 K_{α} 为激发源,因其能量虽高,但峰过宽.采用同步辐射光源可获得 1 eV~10 keV 范围内连续可调的单色性很好的光子束.但由于同步辐射源设备庞大,除非特殊需要,一般 X 射线光电子谱仪无法采用.

样品置于能精确调节位置的样品架上,样品室处于超高真空 ($10^{-7} \sim 10^{-9}$ Pa) 中.样品经原子级表面清洁处理(如氩离子清洗)后由送进系统送入样品室.

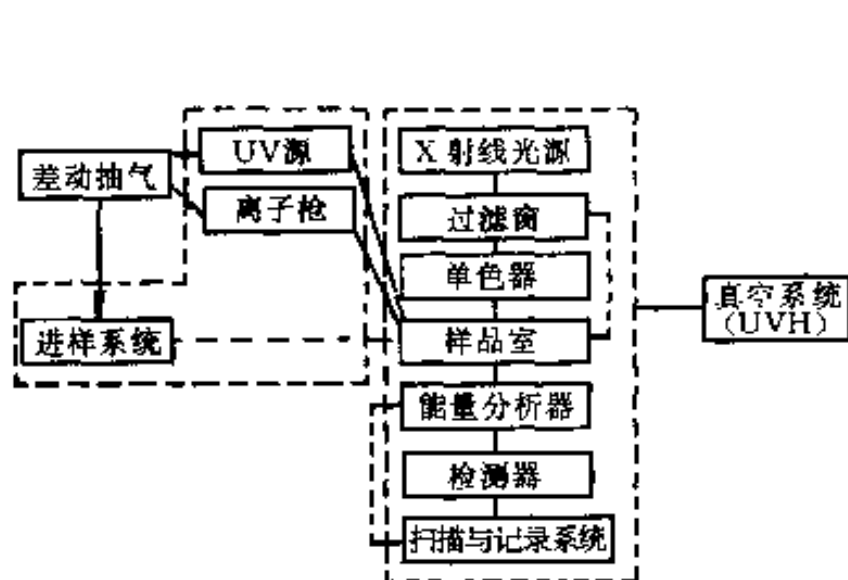


图 13-9 (X 射线)光电子能谱仪方框图

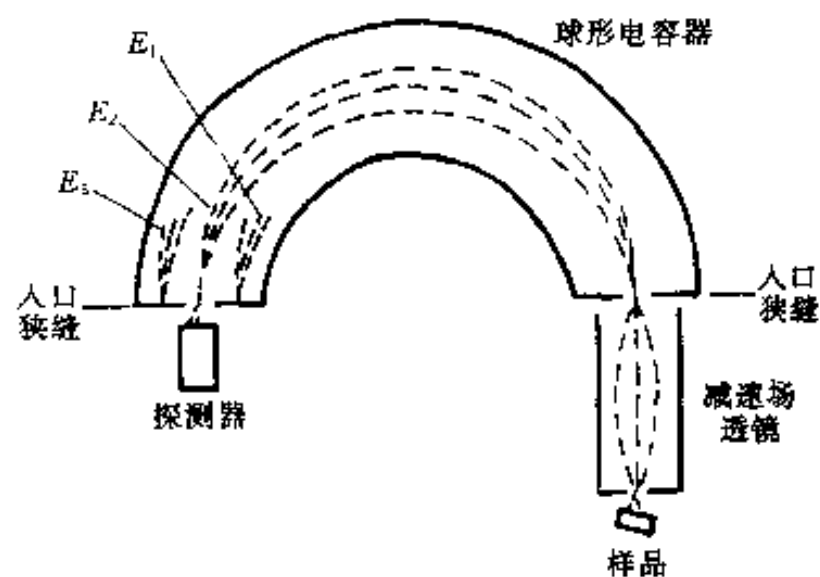


图 13-10 半球形静电式偏转型能量分析器

能量分析器用于测定样品发射的光电子能量分布.图 13-10 所示为光电子谱仪常用的半球形静电式偏转型能量分析器,由内外两个同心半圆球构成.进入分析器各入口的电子,在电场作用下发生偏转,沿圆形轨道运动.当控制电压一定时,电子运动轨道半径取决于电子的能量,如图 13-10 所示,具有某种能量 (E_2) 的各个电子以相同半径运动并在出口处探测器上聚焦,而具有其余能量(如 E_1 与 E_3) 的电子则不能聚焦在探测器上.如此连续改变扫描电压,则可以依次使不同能量的电子在探测器上聚焦,从而得到光电子能量分布.

在能量分析器中经能量(或动量)“色散”的光电子被探测器(常用通道式电子倍增器)

以下简介目前应用最广的元素（原子）灵敏度因子法。灵敏度因子（ S ）定义为

$$S = eAfy\lambda_e\theta T \quad (13-4)$$

式中： e ——电子电荷；

A ——被探测光电子的发射面积；

f ——X射线的通量（每秒每单位面积多少光子）；

σ ——一个原子特定能级的光电离截面，这个能级上的一个电子光致电离发射出去；

y ——产生额定能量光电子的光电过程的效率，即指从某能级光电离的光电子其能量未因某种原因（如振激、振离等）受到损失者（具有额定能量者）占从此能级电离出去的所有光电子的百分数；

λ_e ——（非弹性散射）平均自由程；

θ ——角度因子，与X射线入射方向及接收光电子方向有关的因子；

T ——谱仪检测出自样品的光电子的检测效率， T 与光电子能量有关。

设在样品“表面区域”内（约 $3\lambda_e \cos\theta$ 深度范围）各元素密度均匀，且在此范围内入射X射线强度保持不变，则某元素光电子峰强度（ I ）与其 S 之关系为

$$I = n \cdot S \quad (13-5)$$

式中： n ——原子密度，即单位体积原子数。

据式（13-5），对于样品中任意两元素 i 与 j ，有

$$\frac{n_i}{n_j} = \frac{I_i}{I_j} \cdot \frac{S_j}{S_i} \quad (13-6)$$

而元素 i 的原子分数为

$$C_i = n_i / \sum_j n_j = (I_i / S_i) / \sum_j (I_j / S_j) = 1 / \sum_j [(I_j / I_i) (S_i / S_j)] \quad (13-7)$$

由以上两式可知，因 I_i / I_j 可测，故只要求得 S_i / S_j ，则 n_i / n_j 及 C_i 均可求。

S 可通过计算或实验获得。完全理论计算 S 误差很大，最好实测。

通常设 $F 1s$ 的灵敏度因子为 1，其它元素的灵敏度因子是与 $F 1s$ 灵敏度因子相比较的相对值。部分元素灵敏度因子值可从有关文献中查到。一般 X 射线光电子谱仪生产厂家均针对具体仪器给出灵敏度因子值。

对于固体表面上吸附层的定量分析，采用表面（单层）灵敏度因子（ S' ），定义

$$S' = S / \lambda_e \quad (13-8)$$

X 射线光电子能谱采用灵敏度因子法定量结果的准确性比俄歇能谱相对灵敏度因子法定量好，一般误差可以不超过 20%。

由于在一定条件下谱峰强度与其含量成正比，因而可以采用标样法（与标准样品谱峰相比较的方法）进行定量分析，精确度可达 1%~2%。但由于标样制备困难费时，且应用具有一定的局限性，故标样法尚未得到广泛采用。

3. 化学结构分析

通过谱峰化学位移的分析不仅可以确定元素原子存在于何种化合物中，还可以研究样品的化学结构。

图 13-13 所示分别为“1, 2, 4, 5-苯四甲酸”，“1, 2-苯二甲酸”以及苯甲酸钠的 $C 1s$ 光电子谱图。这些化合物中的碳原子分别处于两种不同的化学环境中（一种是苯环上的碳，一种是羧基碳），因而它们的 $C 1s$ 谱是两条分开的峰。谱图中两峰的强度比 4:6、2:6

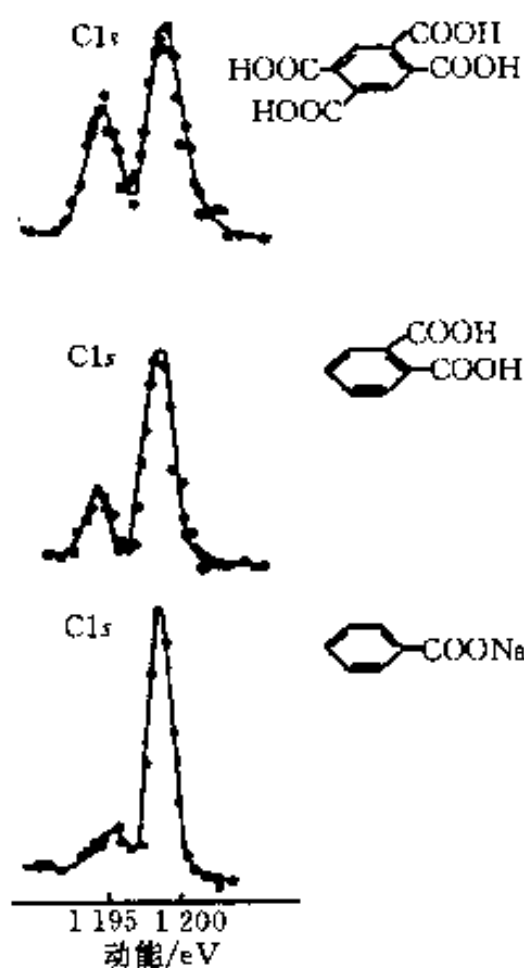


图 13-13 1, 2, 4, 5-苯四甲酸、1, 2-苯二甲酸和苯甲酸钠的 C 1s 光电子谱图

和 1:6 恰好符合 3 种化合物中羧基碳和苯环碳的比例，由此种比例可以估计苯环上取代基的数目，从而确定其结构。

图 13-14 所示为聚乙烯与聚氟乙烯的 C 1s 谱图。由图可知，与聚乙烯相比，聚氟乙烯 C 1s 对应于不同的基团—CFH—与—CH₂—成为两个部分分开且等面积的峰。

对于固体样品，X 射线光子平均自由程只有 0.5~2.5 nm（对于金属及其氧化物）或 4~10 nm（对于有机物和聚合材料），因而 X 射线光子能谱法是一种表面分析方法。以表面元素定性分析、定量分析、表面化学结构分析等基本应用为基础，可以广泛应用于表面科学与工程领域的分析、研究工作，如表面氧化（硅片氧化层厚度的测定等）、表面涂层、表面催化机理等的研究，表面能带结构分析（半导体能带结构测定等）以及高聚物的摩擦带电现象分析等。

图 13-15 所示为 Cr、Fe 合金活塞环表面涂层分析示例。X 射线光子能谱分析表明，该涂层是碳氟材料。

X 射线光子能谱法还具有如下优点：①是一种无损分析方法（样品不被 X 射线分解）；②是一种超微量分析技术（分析时所需样品量少）；③是一种痕量分析方法（绝对灵敏度高）。但 X 射线光子能谱分析相对灵敏度不高，只能检测出

样品中含量在 0.1% 以上的组分。X 射线光子能谱仪价格昂贵，不便于普及。

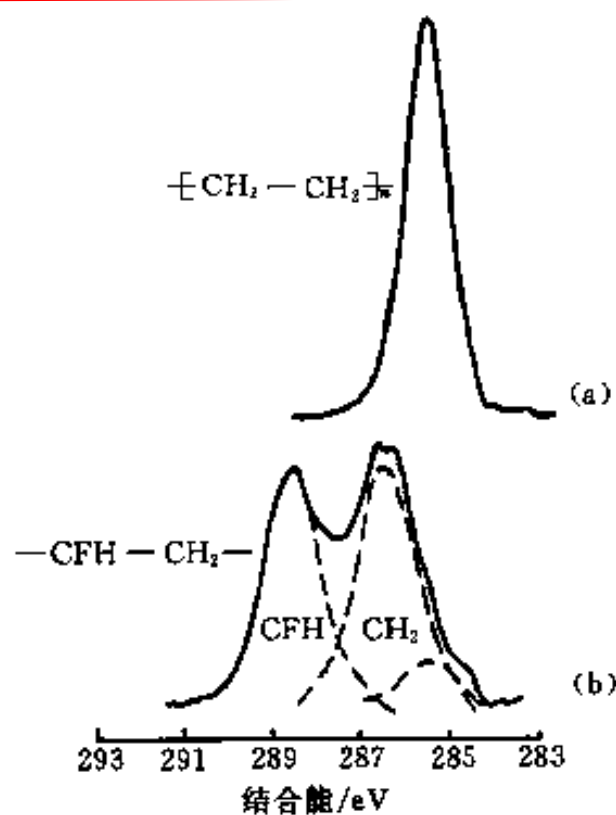


图 13-14 两种聚合物的 C 1s 电子谱图
(a) 聚乙烯 (b) 聚氟乙烯

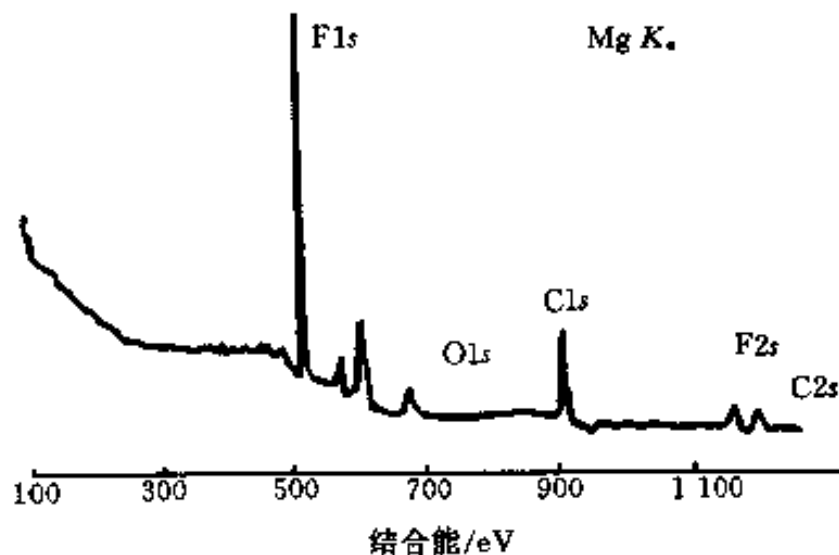


图 13-15 Cr、Fe 合金表面涂层——碳氟材料 X 射线光子能谱图

第三节 紫外光子能谱法

紫外光子能谱 (UPS) 即以紫外光为激发源致样品光电离而获得的光电子能谱。

如图 13-9 所示之 (X 射线) 光子能谱仪采用紫外光源即为紫外光子能谱仪。目前

采用的光源为光子能量小于 100 eV 的真空紫外光源 (常用 He、Ne 等气体放电中的共振线)。这个能量范围的光子与 X 射线光子可以激发样品芯层电子不同, 只能激发样品中原子、分子的外层价电子或固体的价带电子, 因此紫外光电子能谱与 X 射线光电子能谱相比, 具有其自身的应用特点。

对于气体样品, 紫外光电子发射方程由式 (2-9) 表达, 即

$$h\nu = E_b + E_k + E_v + E_r$$

在紫外光电子能谱的能量分辨率下, 分子转动能 (E_r) 太小, 不必考虑。而分子振动能 (E_v) 可达数百毫电子伏特 (约 0.05 ~ 0.5 eV), 且分子振动周期约为 10^{-13} s, 而光电离过程发生在 10^{-16} s 的时间内, 故分子的 (高分辨率) 紫外光电子能谱可以显示振动状态的精细结构。图 13-16 为 CO 的紫外光电子能谱, 在 14 eV、17 eV 和 20 eV 处出现 3 个振动谱带, 其中 17 eV 的谱带清楚地显示了振动精细结构。

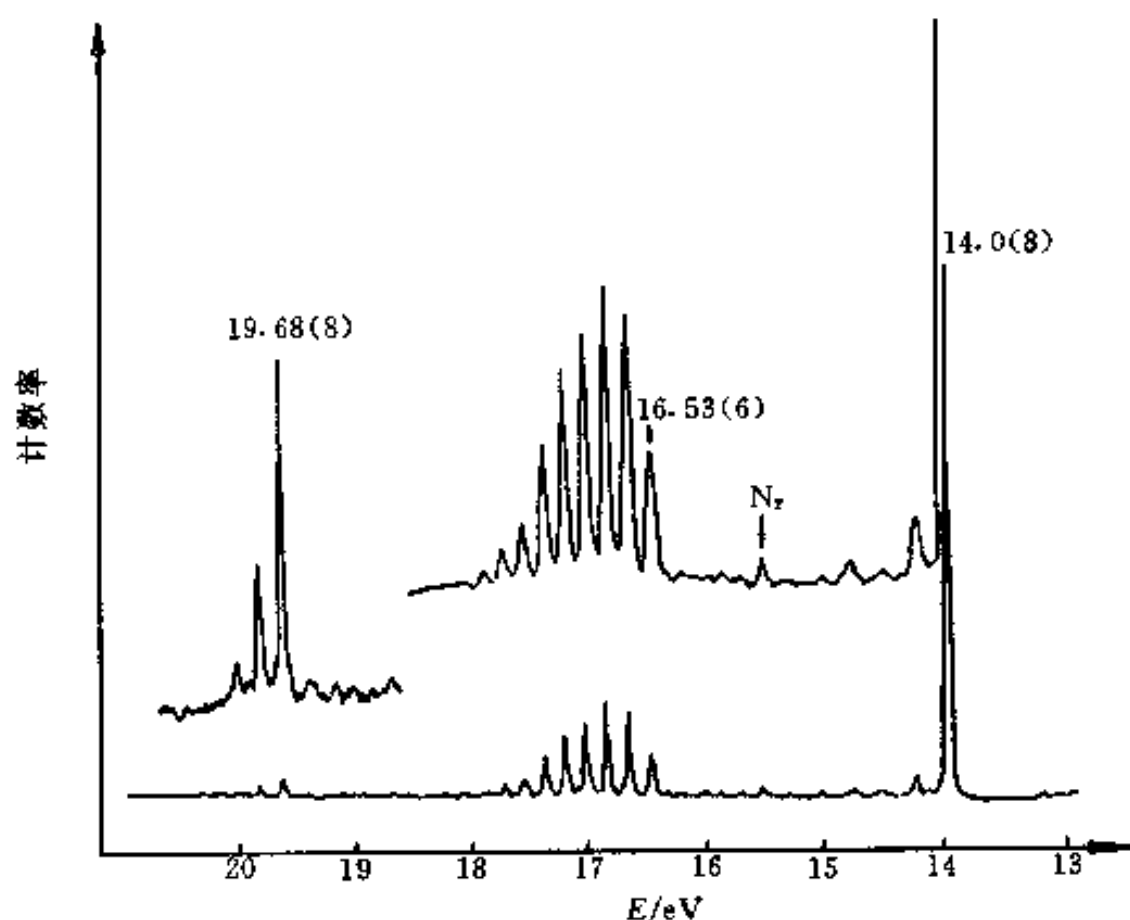


图 13-16 CO 的紫外光电子能谱

由于紫外光电子能谱提供分子振动 (能级) 结构特征信息, 因而与红外光谱相似, 具有分子“指纹”性质, 可用于一些化合物的结构定性分析。通常采用未知物 (样品) 谱图与已知化合物谱图进行比较的方法鉴定未知物。紫外光电子谱图还可用于鉴定某些同分异构体, 确定取代作用和配位作用的程序和性质, 检测简单混合物中各种组分等。

紫外光电子谱的位置和形状与分子轨道结构及成键情况密切相关。紫外光电子谱中一些典型的谱带形状如图 13-17 所示。

紫外光电子能谱法能精确测量物质的电离电位。对于气体样品, 电离电位近似对应于分子轨道能量。

由上述可知, 依据紫外光电子能谱可以进行有关分子轨道和化学键性质的分析工作, 如测定分子轨道能级顺序 (高低), 区分成键轨道、反键轨道与非键轨道等, 因而为分析或解释分子结构、验证分子轨道理论的结果等工作提供了依据。

图 13-18 所示为一些典型轨道的电离电位, 即其相应紫外光电子谱带出现位置。如 π

(键)轨道, 其电离电位在 10 eV 左右, 此图有助于分析谱峰所对应轨道的性质。

在固体样品中, 紫外光电子有最小逸出深度 (参见图 2-9), 因而紫外光电子能谱特别适于固体表面状态分析。可应用于表面能带结构分析 (如聚合物价带结构分析)、表面原子排列与电子结构分析及表面化学研究 (如表面吸附性质、表面催化机理研究) 等方面。

显然, 紫外光电子能谱法不适于进行元素定性分析工作。

由于谱峰强度的影响因素太多, 因而紫外光电子能谱法尚难于准确进行元素定量分析工作。

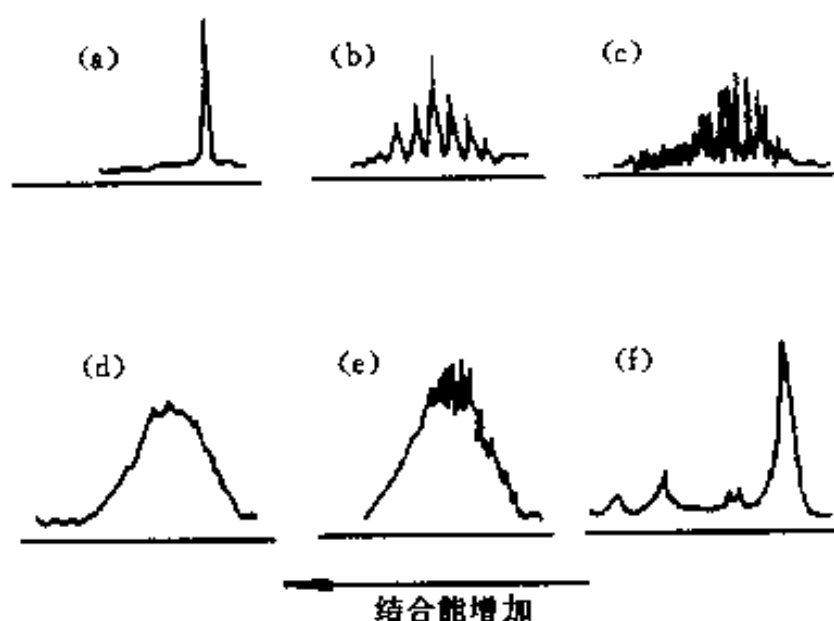


图 13-17 紫外光电子谱中典型的谱带形状

(a) 非键或弱键轨道 (b) (c) 成键或反键轨道
(d) 非常强的成键或反键轨道 (e) 振动叠加在
离子的连续谱上 (f) 组合谱带

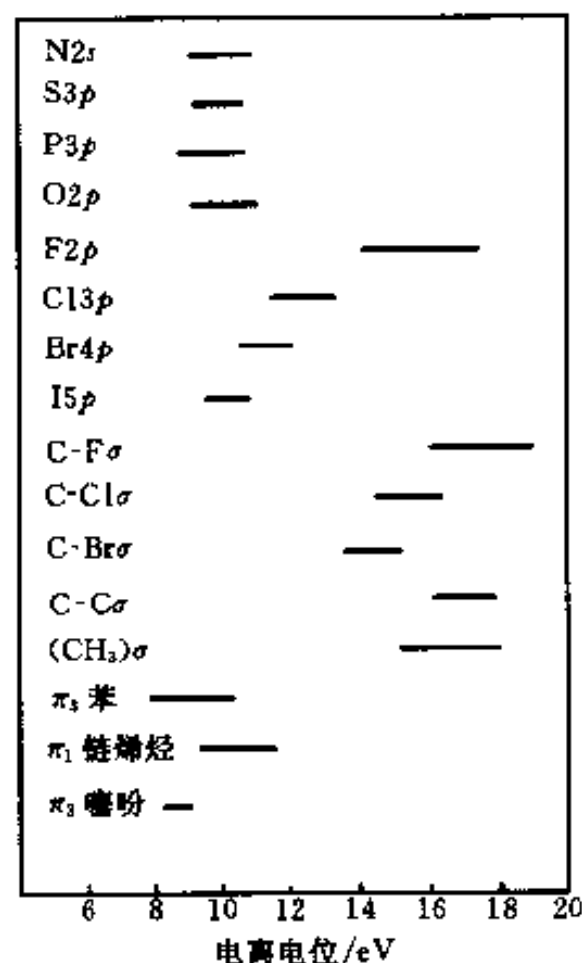


图 13-18 一些典型的轨道电离电位范围

参 考 文 献

- 1 清华大学分析化学教研室. 现代仪器分析. 北京: 清华大学出版社, 1983
- 2 [日] 染野檀, 安盛岩雄. 表面分析. 郑伟谋译. 北京: 科学出版社, 1980
- 3 马如璋, 徐祖雄. 材料物理现代研究方法. 北京: 冶金工业出版社, 1997
- 4 赞德纳 A W. 表面分析方法. 强俊等译. 北京: 国防工业出版社, 1984
- 5 薛增泉, 吴全德. 电子发射与电子能谱. 北京: 北京大学出版社, 1993
- 6 王建棋, 吴文辉, 冯大明. 电子能谱学 (XPS/XAES/UPS) 引论. 北京: 国防工业出版社, 1992
- 7 周清. 电子能谱学. 天津: 南开大学出版社, 1995
- 8 赵藻藩, 周性尧, 张悟铭等. 仪器分析. 北京: 高等教育出版社, 1990
- 9 常铁军, 祁欣. 材料近代分析测试方法. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 1999
- 10 孙大明, 席光康. 固体的表面与界面. 合肥: 安徽教育出版社, 1996

习 题

13-1 简述下列各符号之意义: O 1s 光电子, Mg 3P_{1/2}光电子, Mg 3P_{2/3}光电子, Na

LM_1M_2 俄歇电子, K_α 射线, M_4 能级.

13-2 如何计算俄歇电子能量? 试计算钾 KM_1M_1 俄歇电子能量 (已知钾有关能级能量分别为 $E_{1s} = -3610 \text{ eV}$ 与 $E_{3s} = -37 \text{ eV}$, 设 $\Delta = 3/4$).

13-3 分别计算 Mg K_α 双线激发 C $1s$ (Mg 之 $E_{1s} = -288 \text{ eV}$) 和 Be $2s$ (Be 之 $E_{2s} = -9.3 \text{ eV}$) 光电子之动能.

13-4 造成俄歇谱信噪比高的原因如何? 为什么 X 射线光电子谱法只采用直接谱进行分析工作?

13-5 为什么俄歇电子能谱法不适于分析 H 与 He 元素? X 射线光电子能谱法呢?

13-6 为什么紫外光电子能谱法不适于进行元素定性分析工作?

13-7 紫外光电子能谱法与 X 射线光电子能谱法各自的应用范围与特点如何?

13-8 作为固体材料表面分析的重要方法, 比较 AES、XPS 与 UPS 分析法应用范围与特点.

13-9 简述 AES、XPS 与 UPS 谱峰化学位移的概念, AES、XPS 与 UPS 的化学位移对于材料分析工作各有何作用?

第五篇 其它分析方法

第十四章 质谱分析法与二次离子质谱分析法

第一节 质谱分析法基础

一、概述

图 14-1 所示为质谱原理示意图。气体或固体、液体样品在进样系统气化后进入电离室（真空度约 $10^{-4} \sim 10^{-3}$ Pa），受到一定能量（8~100 eV）的电子束（或其它电离源）轰击后发生电离，大多数分子失去一个电子产生带一个正电荷的分子离子。如果电子束能量较高，分子离子还可进一步裂解为碎片离子。带正电荷的离子受到高压（数 kV）电场的加速，加速后的动能等于其势能，即

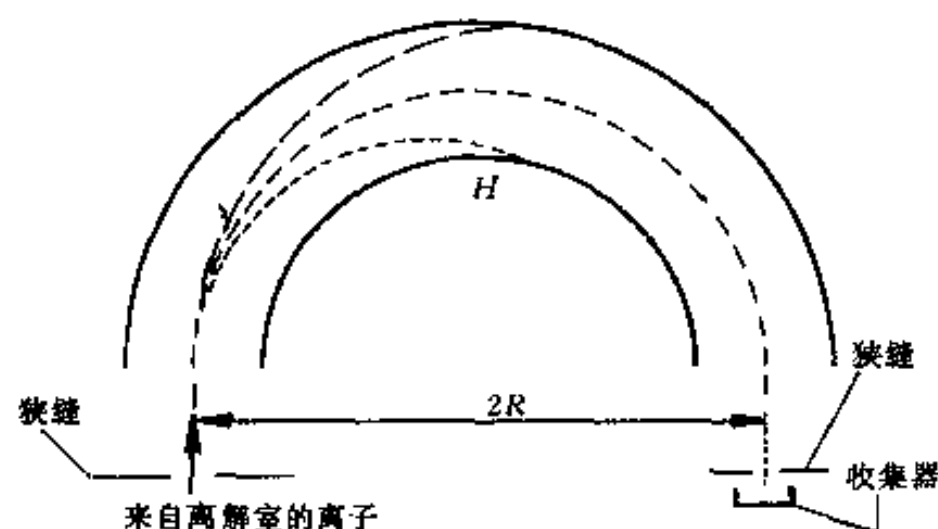


图 14-1 质谱仪原理示意图

$$\frac{1}{2}mv^2 = eV \quad (14-1)$$

式中： m 与 e ——离子质量与所带电荷；

V 与 v ——加速电压与离子加速后速度。

阴离子和中性分子不进入质量分析器，而是被真空泵抽走。只有带正电荷的离子在电场作用下以速度 v 进入质量分析器，在垂直于正离子飞行方向的磁场 H 作用下，其运动发生偏转，作圆弧形运动，此时的向心力（ Hev ）和离心力（ mv^2/R ）相等，即

$$\frac{mv^2}{R} = Hev \quad (14-2)$$

式中： R ——粒子运动的曲率半径。

由式（14-1）得

$$v = \sqrt{2eV/m} \quad (14-3)$$

把式（14-3）代入式（14-2），得

$$\frac{2eV}{R} = He \sqrt{2eV/m}$$

上式整理后得

$$\frac{m}{e} = \frac{R^2 H^2}{2V} \quad (14-4)$$

式(14-4)是质谱分析的基本方程,由该式可以看到:

(1) 在 H 、 V 固定时,离子的质荷比 (m/e) 与离子在磁场中运动的轨道半径 (R) 的平方成正比.这一性质说明,磁场对于不同质荷比的离子具有质量聚焦作用.但在质谱仪的由入口狭缝到出口狭缝的轨迹 R 一定时,只能变更磁场或变更加速电压,才能使一定质荷比的离子在出口处被检测到.

(2) 在 R 、 H 固定时,质荷比 (m/e) 与加速电压成反比.

(3) 在 R 、 V 固定时,质荷比 (m/e) 与磁场强度的平方成正比.通常,从仪器的分辨率和灵敏度及质荷比覆盖的范围考虑,确定加速电压 V (通常高分辨率 $V_{\max} = 8\,000 \sim 10\,000$ V,中分辨率 $V_{\max} = 3\,000 \sim 4\,000$ V),然后依次改变磁场强度 H ,使其由小到大逐渐变化.因此,不同的正电荷的离子按照质荷比 (m/e) 由小到大顺序地通过狭缝到达收集器,将此检测信号经放大记录下来的图谱,称为质谱 (简称 MS),其质谱峰的强度和收集到的离子数目成正比.

质谱分析可用于测定化合物的相对分子质量,推测分子式和结构式.可用于对气体、液体和固体等进行分析,样品用量少,只需 1 mg 左右,有时几 μg 甚至几 pg 就可以,分析速度快,灵敏度高.质谱分析目前在石油化工、有机合成、生物化学、天然产物、环境科学和材料化学等方面的研究中得到了广泛的应用.

二、质谱图和质谱裂解表示法

1. 质谱图表示法

文献上的质谱图,常是原始记录谱图的简化,采用“条图”形式.首先选择图中最强的一个峰,把它的强度定为 100%,这个峰称为基峰.其它离子峰的强度与基峰作相对比较,得出其相对强度,简称丰度.以 (m/e) 和丰度作图,即为通常的质谱图,如图 14-2 所示,为苯甲酰胺的质谱图.此外,还有质谱表和元素图等表示方法,元素图中每一个离子的元素组成都很清楚,在推定结构时较方便.

2. 质谱裂解表示法

(1) 正电荷表示法 正电荷用“+”或“+·”表示,前者表明离子含有偶数个电子,后者表明有奇数个电子.正电荷的位置应尽可能写清楚,正电荷一般都在杂原子或不饱和化合物 (或芳香环) 的 π 电子系统上;如果正电荷的位置不十分明确,可以用 $[]^+$ 、 $[]^{+\cdot}$ 或 $]^+$ 、 $]^{+\cdot}$ 表示.例如:

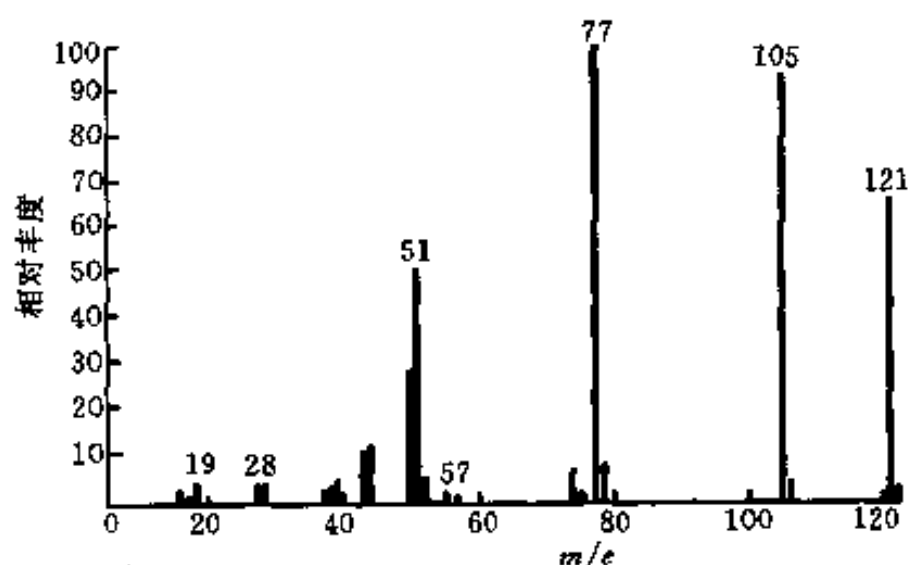
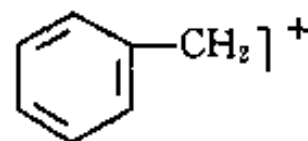
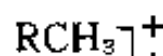
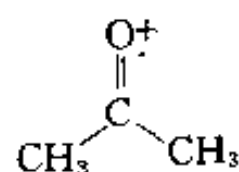
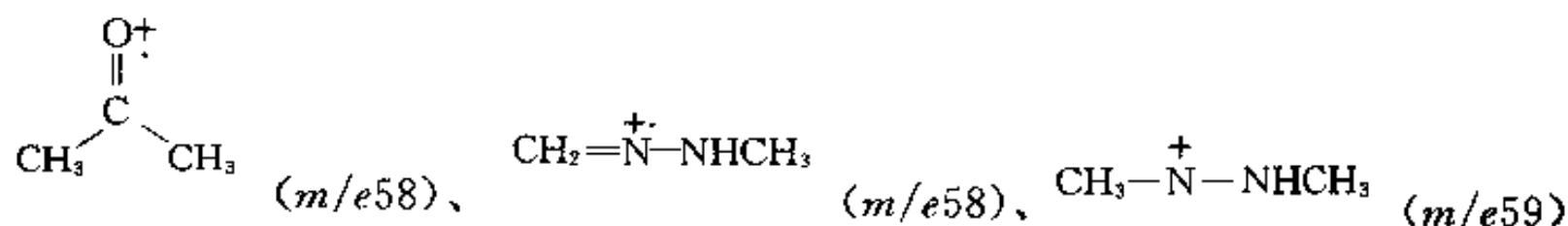


图 14-2 苯甲酰胺的质谱图

(2) 判断原则 判断碎片离子含电子数是偶数还是奇数, 可用以下规则:

①由 C、H、O、N 组成的离子, 其中 N 为偶数个 (含零个) 时: m (质量数) 为偶数, 必含奇数个电子; m 为奇数, 必含偶数个电子. 例如:



②由 C、H、O、N 组成的离子, 其中 N 为奇数个时: m 为偶数, 必含偶数个电子; m 为奇数, 必含奇数个电子. 例如:



③电子转移表示法. 共价键或杂原子上的电子转移有两种方式表示:

“ \frown ” (鱼钩) 表示一个电子的转移;

“ \nearrow ” (箭头) 表示两个电子的转移.

从共价键断裂的电子的转移来看, 常有如下断裂方式:

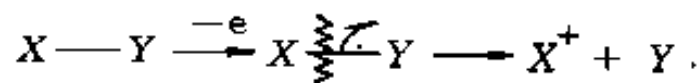
①均裂: 两个电子构成的 σ 键开裂后, 每个碎片离子各留有一个电子.



②异裂: 两个电子的 σ 键开裂后, 两个电子均留在其中一个碎片上.



③半异裂: 已电离的 σ 键的开裂, 只发生一个电子的转移.

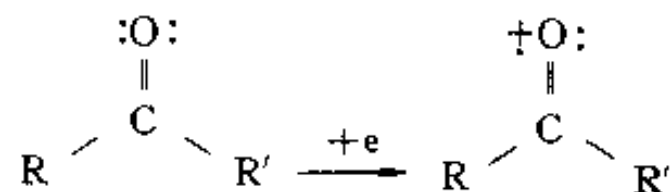


三、碎片离子及其断裂规律

分子离子在离子源中经高能电子束轰击下, 进一步发生化学键的断裂, 产生碎片离子. 碎片离子的形成有一定的规律, 了解这些规律, 有助于预测化学键的开裂过程; 反之, 又可根据碎片分析结果, 推测化合物的分子结构.

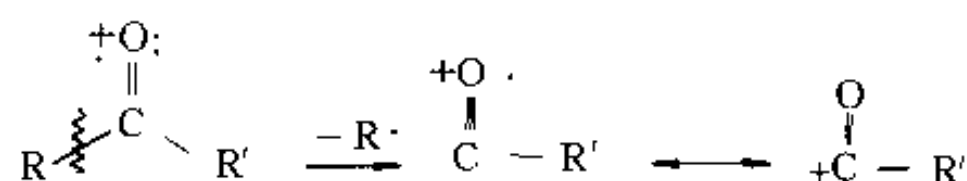
1. 由于电子往缺少电子的原子迁移而引起的开裂——含杂原子的官能团的 α -裂解

在含有杂原子的分子中, 由于杂原子的不成键电子的电离电压最低, 因此最容易脱离. 例如在酮中, σ 电子的电离能为 11.5 eV, π 电子为 10.6 eV, 而羰基的不成键电子的电离能则为 9.8 eV, 因此在生成分子离子时是羰基的氧原子的不成键电子脱掉, 即

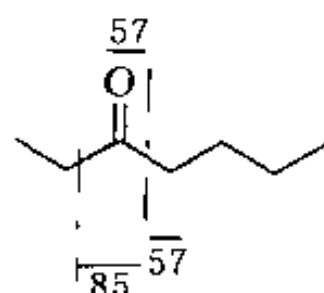


生成分子离子后, 电子就要往缺少电子的氧原子方向移动, 因而削弱了相应的化学键的键

级, 发生了 α 开裂.



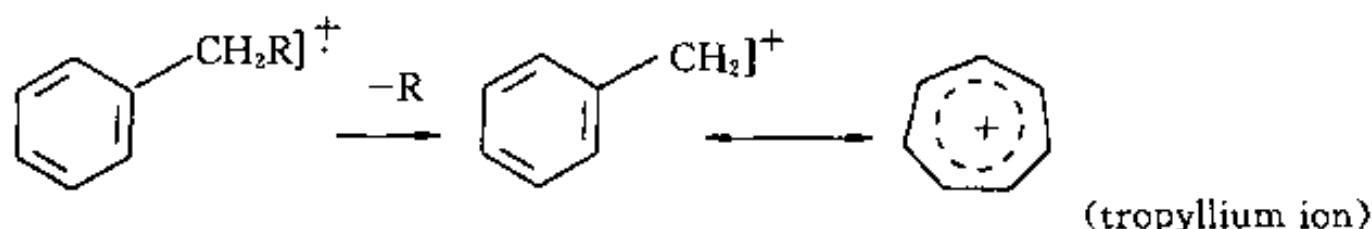
含有羰基的化合物 (如酮、醛、酸、酯和酰胺等) 都容易发生 α -裂解. 例如:



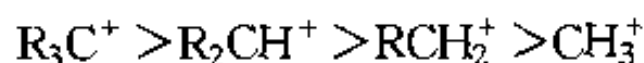
发生 α -裂解, 产生 m/e 85 和 57 的离子.

2. 产生稳定离子的开裂

(1) 在芳香环上有取代基时, 容易发生 β -开裂. 下例中的这种离子 (tropyllium ion) $[\text{C}_7\text{H}_7]^+$ 很稳定, 质谱中丰度很高, 特征明显, 此外, 它还可继续裂解成 $[\text{C}_5\text{H}_5]^+$ (m/e 65) 离子.

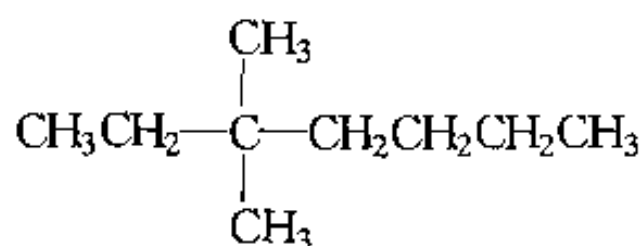


(2) 产生稳定分枝正碳离子的裂解. 烷烃往往在链分枝处断裂, 形成稳定的正碳离子, 正碳离子的稳定性有下列顺序:

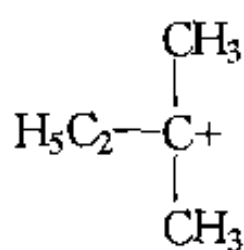


叔碳 仲碳 伯碳 甲基

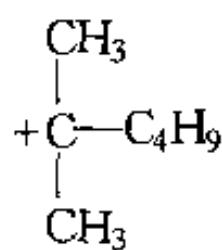
例如: 3, 3-二甲基庚烷



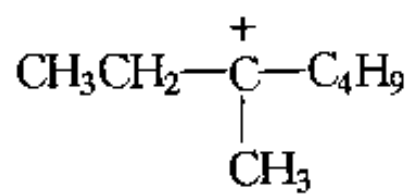
容易在分枝处断裂生成正叔碳离子:



m/e 71



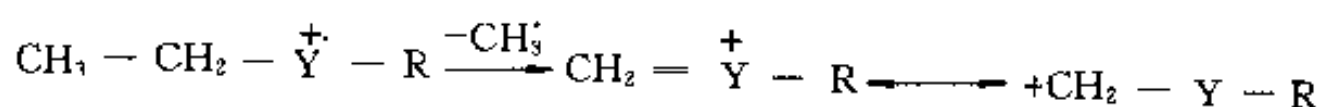
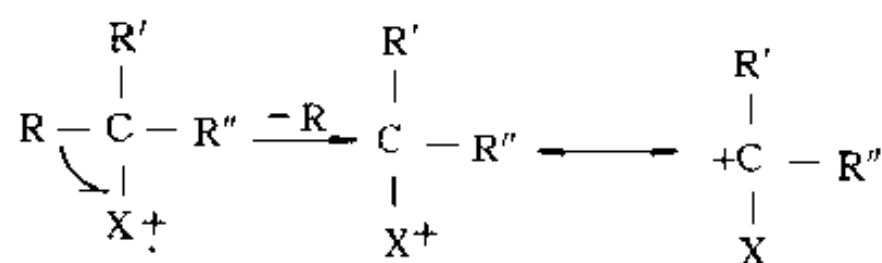
m/e 99



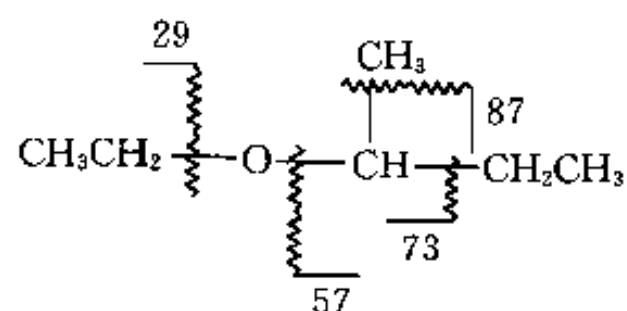
m/e 113

由于无论哪一个侧链的脱离都能产生较稳定的叔碳阳离子, 所以这个化合物容易裂解, 在质谱图上没有出现分子离子峰.

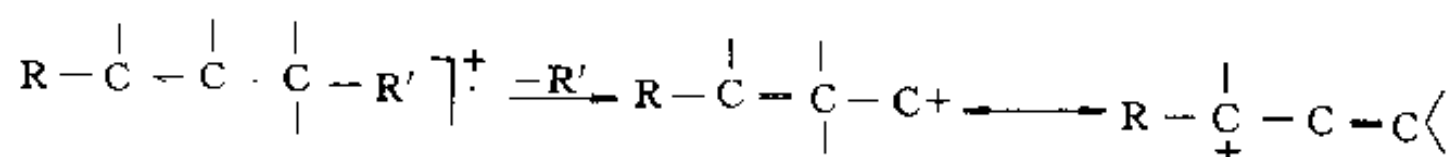
(3) 含有杂原子的化合物, 容易发生 β -开裂和 α -裂解. 因为杂原子的不成键电子能够使阳碳离子稳定下来. 由此可以预测醇、胺、酯、硫、醚、硫醇、卤化物等裂解. 如:



例如, 在乙基-异丁基醚中产生 m/e 73 和 87 离子, 就是这种开裂:

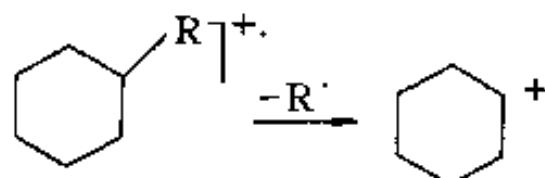


(4) 带双键的化合物容易发生 β -开裂, 这是由于所产生的阳碳离子稳定. 如:



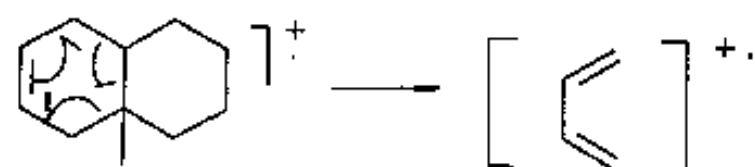
(5) 环烷、环烯产生稳定离子的开裂.

有支链的饱和环烷烃, 由于环较稳定, 最易失去侧链. 如:

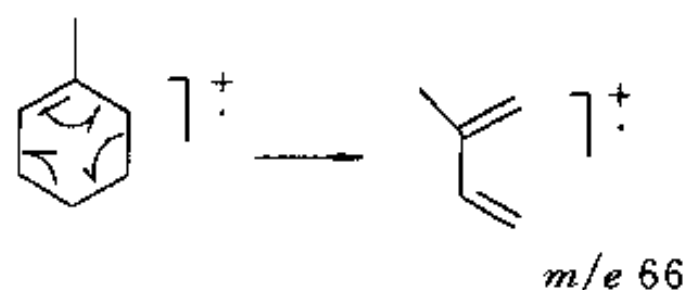


不饱和环, 易产生反-Diels-Alder 开裂 (retro-Diels-Alder), 这种开裂的过程是以双键为起点的重排, 但不需要氢原子的转移, 一般会产生共轭二烯离子. 如:

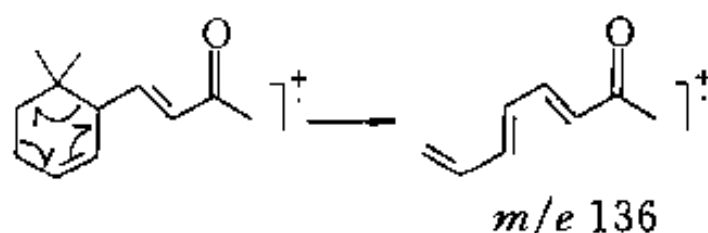
①



② 萜二烯-[1, 8] 的开裂



③ 柠檬烯的开裂

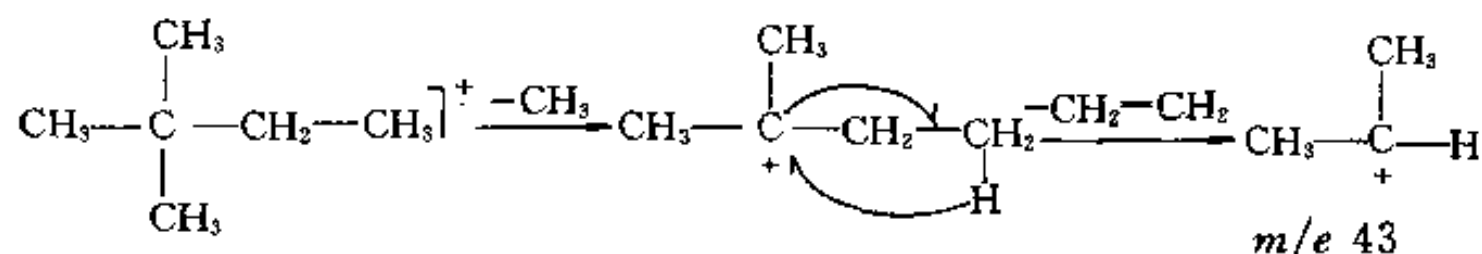


3. 烷烃的开裂

烷烃生成相当于 C_nH_{2n+1} 的一系列奇质量数的离子, 烷烃容易脱离 CH_2 , 图谱上出现一系列质荷比差 14 的峰.

质量大的碎片离子不稳定, 会进一步裂解, 因此离子峰小, 而 $n=3, 4, 5$ 的离子较稳定, 这些峰较大. 从质谱图上还可以看到比 C_nH_{2n+1} 的峰小两个质量单位的离子峰, 这是由于脱离一分子氢而生成的链烯离子峰.

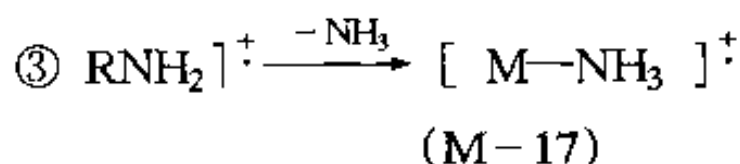
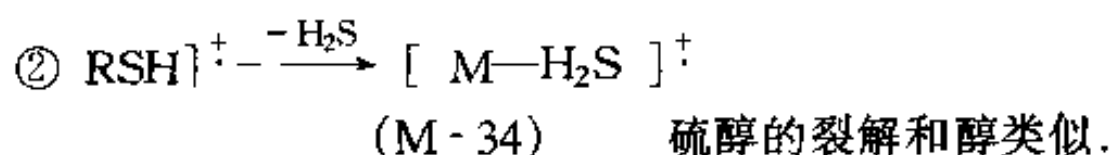
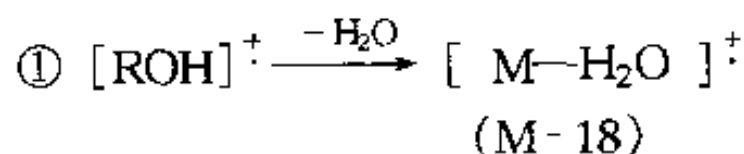
此外, 在烷、烯和一些芳烃中, 常会发生 Random 重排. 如下例中的 $[C_3H_7]^+$ 离子, 这个过程包括了两个碳链的断裂和一个氢原子的迁移.



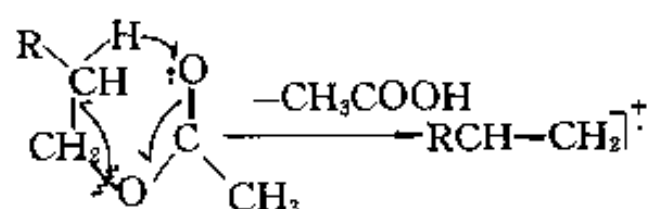
4. 脱离小分子的开裂

脱离小分子 (如 H_2O 、 H_2S 、 NH_3 、 CH_3COOH 、 CH_3OH 、 $CH_2=C=O$ 、 CO 、 HCN 等) 的裂解容易发生.

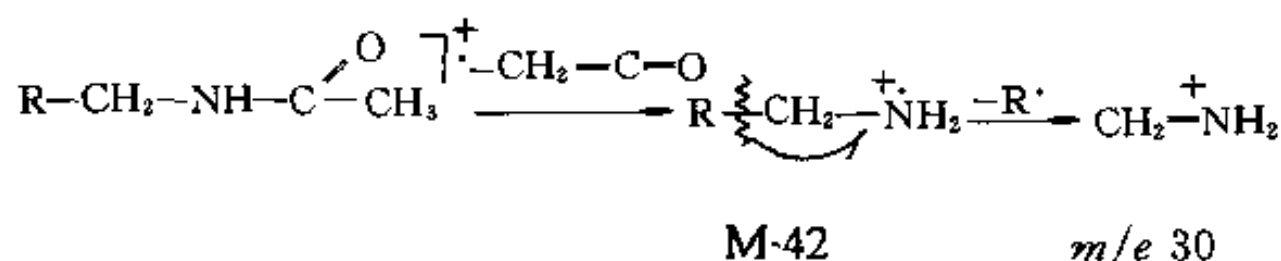
(1) 脂肪醇脱水得 $M-18$ 峰; 硫醇脱硫化氢得 $M-34$ 峰; 胺脱去氨得 $M-17$ 峰.



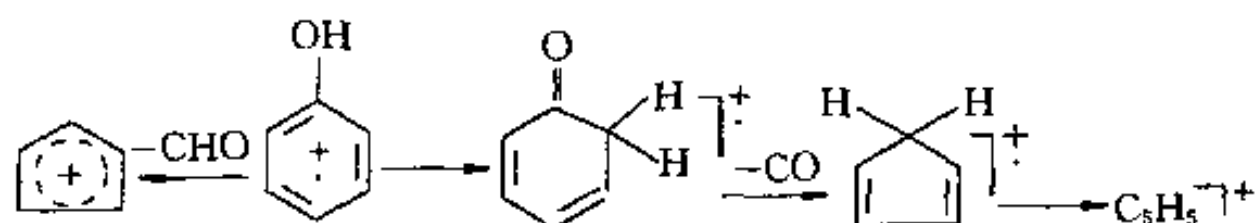
(2) 乙酸酯容易脱离醋酸.



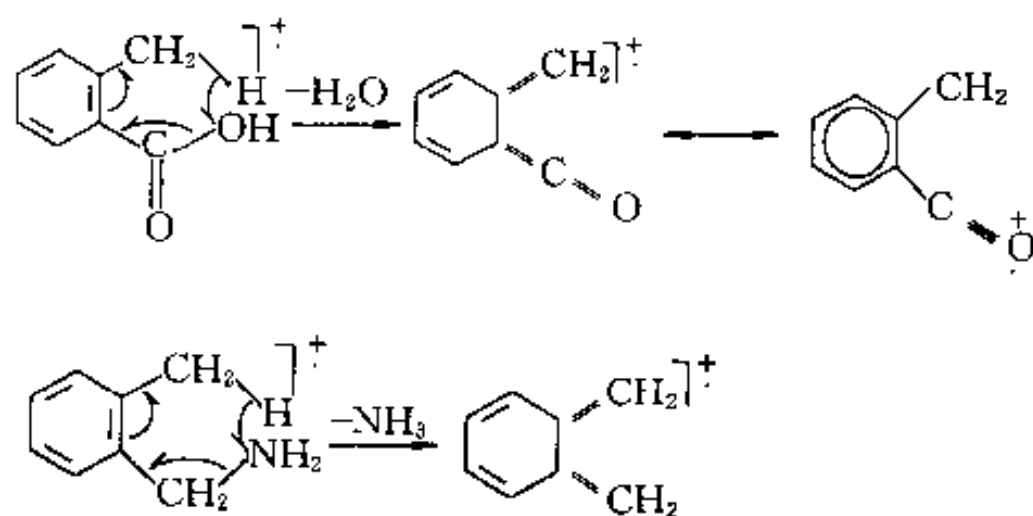
(3) 酰胺容易脱离乙烯酮.



(4) 酚容易脱离 CO (醌亦如此) 和 $-CHO$.



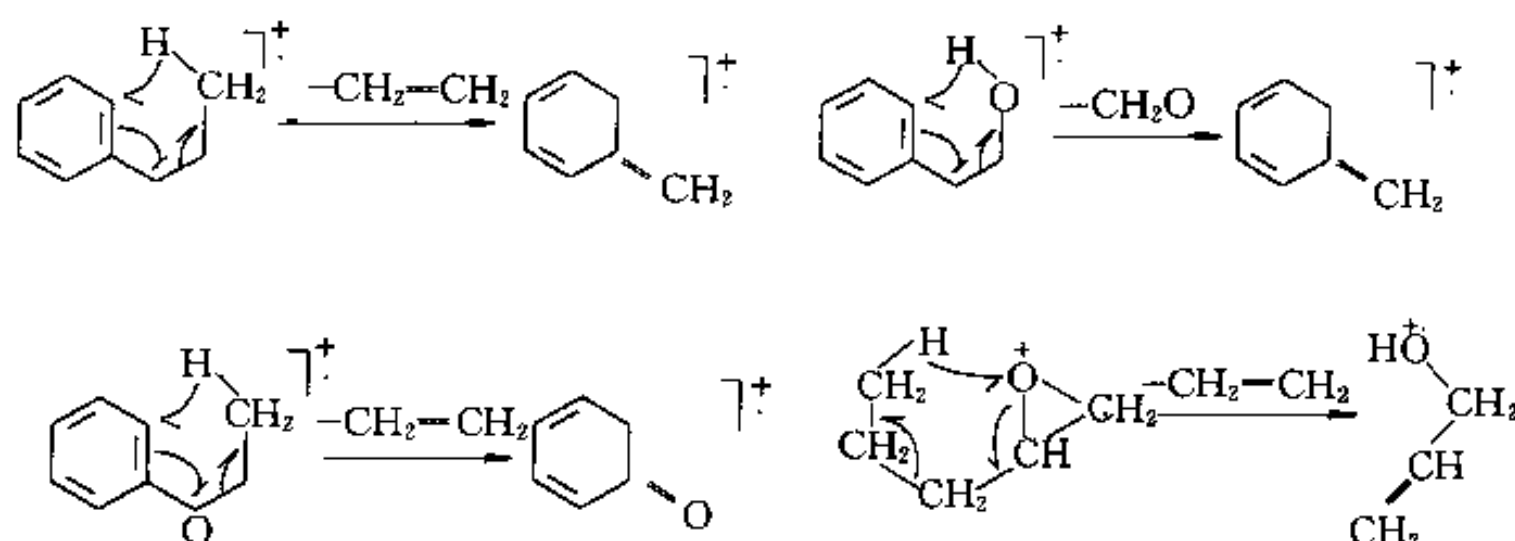
(5) 在邻位有适当取代基的芳香族化合物容易脱去 H_2O 和 NH_3 等.



5. 经过“六员环”迁移状态的开裂

除了前述的 Random 重排和反-Diels-Alder 开裂重排之外，最常见的是麦氏重排 (McLafferty rearrangement)，它是通过一个“六员环”中间状态，发生 γ -H 向杂原子（或多重键）转移，同时往往要脱去一个不饱和中性化合物。

- (1) 具有 γ 氢原子的酮、醛、酸、酯和酰胺容易发生重排。如上述的乙酸酯和酰胺。
- (2) 链烯的重排。如上述的顺链烯化合物重排脱掉中性分子。
- (3) 下述分别是烷基苯、苯基乙醇、芳基醚和环氧化合物的重排：



四、亚稳离子

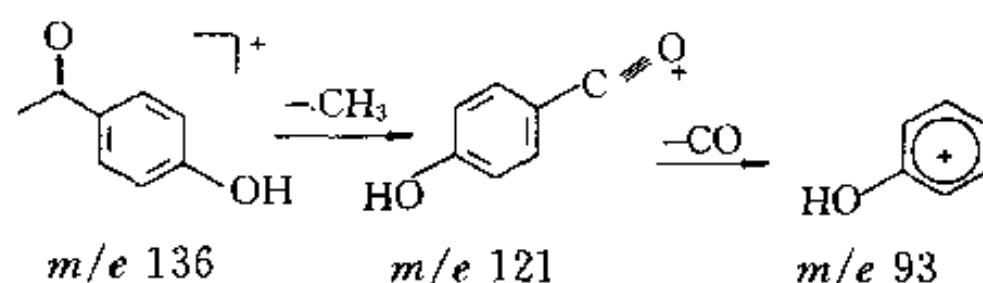
设有一种碎片离子 m_1^+ ，可能有一部分，继续在离子室中裂解成 m_2^+ ，质谱上出现正常的相应的 m_1^+ 和 m_2^+ 峰（形状尖锐）。如果另有一部分 m_1^+ 在离子室中未断裂，而是进入磁场偏转区断裂为 m_2^+ ，这样的离子称为亚稳离子。

亚稳离子裂解形成的离子的真实质量为 m_2 ，但在质谱图中其质荷比数低于 m_1/e 和 m_2/e ，一般位于非整数的位置上，以 m^* 表示其“质量”， m^* 称为表观质量。出现非整数的表观质量 m^* 的原因：离子 m_1^+ 被加速时所获得的速度是按 m_1 质量决定的。但由于加速后进入磁场裂解为 m_2^+ ，所以在磁场偏转是按质量较轻的 m_2^+ 发生偏转的。加速质量与偏转质量不一致，导致所产生的离子 m_2^+ 不按真正质量被记录下来，而是按 m^* 被记录。 $m^*/e = R^2 H^2 / 2V$ ，其中 $m^* = m_2^2 / m_1$ ，由此可见，亚稳离子虽是离子 m_2^+ ，但其行为相当于质量为 m_2^2 / m_1 的离子。

亚稳离子的存在，在质谱中显示出弱而宽的峰，与一般尖锐的碎片离子峰不同。亚稳离子峰一般不出现在 m/e 为整数的位置，而且要跨 2~5 个质量单位。

亚稳离子峰对于判断和证实 $m_1 \rightarrow m_2$ 的裂解历程是很有用的，可以帮助我们确定各离

子的亲缘关系,有利于分子结构的推测.如:针枞酚主要的质谱峰(m/e)有:136、121、107、93、77、55等,此外有亚稳离子峰 $m^*=71.5$,而 $\frac{93^2}{121}\approx 71.5$,说明93的碎片离子是来自 m/e 121离子的裂解,从而证实 m/e 121 $\rightarrow m/e$ 93的开裂过程.但要注意,没有亚稳离子峰的出现,并不意味着不存在某一开裂过程.针枞酚的 m/e 121 $\rightarrow m/e$ 93的开裂过程为:



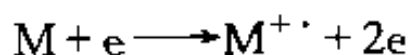
此外,如果有机分子受到电子流的轰击时失去两个电子,就成为双正电荷离子.质谱是按照离子的质荷比被记录下来的,因此这类离子在其质量数一半处出现.这种离子质量如果是奇数,质荷比就不是整数.芳香族化合物较易产生双电荷或多电荷离子.但这类离子很少,在质谱中不常见.

第二节 质谱分析法的应用

本节介绍质谱分析法的基本应用,即利用质谱确定化合物相对分子质量和分子式.

一、分子离子和分子离子峰的判断

一般分子的电离能为7~15 eV,在质谱仪中轰击分子的电子束的能量超过分子的电离能时,就可能产生分子离子(M^+):



为了提高分子离子的得率,一般采用能量比分子电离能大得多的电子束.这时除形成分子离子外,还会使化学键断裂形成许多离子或分子碎片,所有正离子碎片都可产生质谱峰,故一般质谱图中峰的数目较多,如能从中辨认出分子离子峰,由其 m/e 值便可得到相对分子质量.分子离子比其它离子生成时所需的能量小,分子失去电子的作用,通常发生在最易离子化的部位.最易失去的常常是杂原子上的未共用的电子,其次是 π 电子,再次是 σ 电子,例如:



乙烷 CH_3CH_3 ,它的键均为 σ 键,但C—C键能为 3.456×10^5 J/mol, C—H键能为 4.092×10^5 J/mol,故离子化应发生在C—C键上.但应注意,用电子束轰击(EI)时,并非所有化合物的质谱图都能出现分子离子峰,这是因为有些化合物的分子离子很不稳定,生存时间较短,生成后很快就又分解为碎片离子或与其它离子(或分子)碰撞生成质量更高的离子.分子离子愈稳定,分子离子峰的强度就愈大,而分子离子的稳定性却与分子的结构密切相关.

1. 分子离子峰的判断

确认分子离子峰的 3 个必要条件:

(1) 一般是质谱中质量最高的离子 (同位素峰除外), 但不一定最强.

(2) 必须是含奇数个电子的离子. 这是因为大部分有机化合物都含偶数个电子, 轰去一个电子, 形成的分子离子就含奇数个电子. 有机化合物中常见的元素 (C、H、O、N、S、F、Cl、Br、I 等), 除 N 原子外, 其最大丰度的同位素的相对原子质量和化合价之间有一个巧合: 凡相对原子质量为偶数, 化合价亦为偶数, 如 C、O、S 等; 凡相对原子质量为奇数, 化合价亦为奇数, 如 H、Cl、Br 等. N 则不同, 相对原子质量为偶数, 而化合价为奇数. 由此形成“氮素规则”: 凡不含 N 原子或含有偶数个 N 原子的化合物, 分子离子的质荷比应为偶数 (或相对分子质量是偶数); 凡含有奇数个 N 原子的化合物, 分子离子的质荷比应为奇数 (或相对分子质量是奇数). 这样, 如果已知分子中含有的 N 原子原子数是奇数或偶数时, 可以由其质荷比是奇数或偶数来核对图谱中的最高质荷比峰是否是分子离子峰. 反之, 如果相对分子质量已确定, 也可判断分子中是否含有 N 原子或含偶数还是奇数个 N 原子.

(3) 在质谱中, 与分子离子峰紧邻的碎片离子峰, 必定是由分子离子符合逻辑地失去一个化学上适当的基团或小分子形成的, 它们之间的质量差应是合理的. 如紧邻的碎片离子峰为 $(M-4) \sim (M-13)$ 是不合理的, $(M-3)$ 和 $(M-14)$ 的情况也极少见; 质量差为 21~25 的情况 (含氟化合物除外) 也是极不可能的; 若出现 $(M-14)$ 的峰, 大多数是由于同系物的分子离子峰引起的, 特别是烃类和高级醇类, 由于同系物的分离较困难, 常常给出混合物的质谱; 当高质量区出现相差 3 个质量数的两个峰时, 很可能是一个醇分子失去一个甲基得到 $(M-15)$ 和失去一个分子水得到 $(M-18)$ 的两个碎片离子, 而分子离子因不稳定而没有出现.

2. 分子离子峰的丰度与结构的关系

分子离子峰的丰度与推测的分子结构直接相关, 如:

(1) 分子中碳链长度的增加会降低分子离子的稳定性, 常出现弱的分子离子峰.

(2) 分子有支链以及其它易裂解的侧链, 分子离子峰弱.

(3) 分子离子峰的强度通常随不饱和度和环的数目的增加而增大. 环状化合物一般有较强的分子离子峰, 因为它必须同时断裂两个键, 才能裂解出质量较小的碎片.

(4) 芳香族化合物和共轭链的分子离子峰一般较强, 这是由于 π 电子系统的存在有利于正电荷的分散, 而且多重键的存在往往增加分子离子的稳定性.

(5) 含有羟基、氨基和巯基的化合物易裂解, 分子离子峰弱.

有机化合物的稳定性具有下述顺序: 芳香环 > 共轭烯 > 烯 > 脂环 > 酮 > 直链烷烃 > 醚 > 酯 > 胺 > 酸 > 支链烷烃 > 醇 > 高度分支的烃.

分子离子峰的强弱也能给我们提供一些分子结构的信息.

3. 改变实验条件检验分子离子峰

用 50~70 eV 能量的电子束轰击有机分子, 有的分子极易分解, 没有稳定的分子离子存在, 观察不到分子离子峰. 此外, 有的分子由于相对分子质量太大等原因, 在进入离子化室时蒸气压很低, 分子离子峰的信号很弱. 为克服这些困难, 可以采用如下几种实验方法.

(1) 降低电子束轰击的能量, 减少分子离子的裂解, 增加其丰度. 图 14-3 说明: 电子流的能量从 70 eV 降到 8.5 eV, m/e 339 的峰还相当大, 但其它峰几乎都消失了, 这就说明 m/e 339 是分子离子峰.

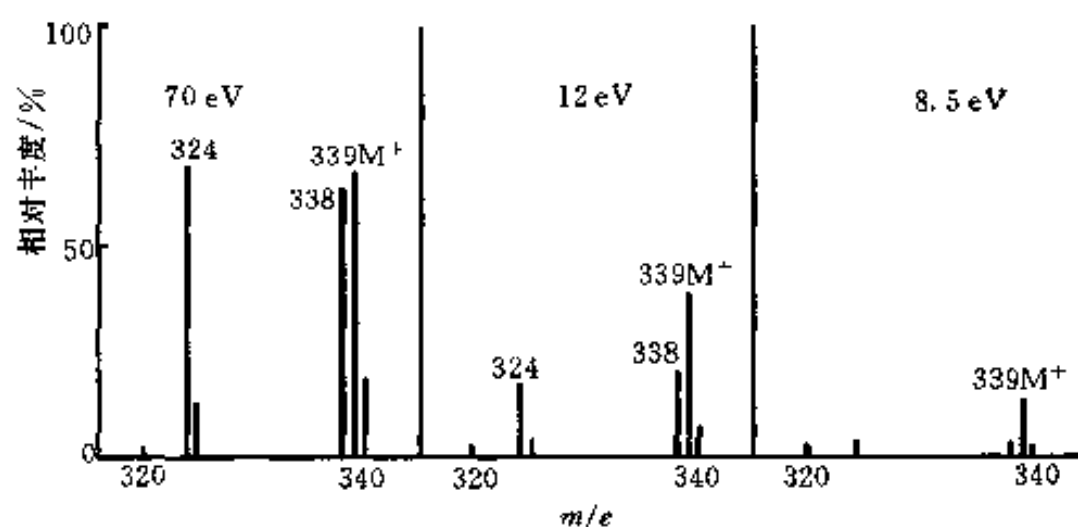
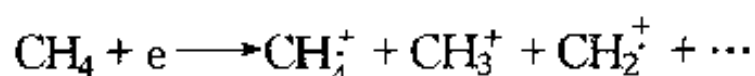


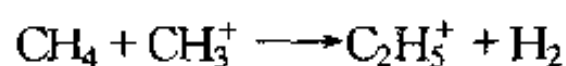
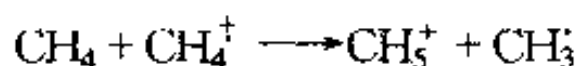
图 14-3 盐酸的质谱

(2) 采用化学电离源 (CI) 或场离子源 (FD) 和快原子轰击质谱 (FAB) 等代替电子束轰击源, 可使分子离子峰出现或增加其强度。

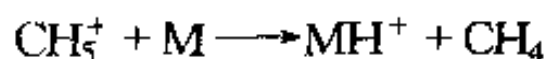
①化学电离 (CI): 一些“试剂气体”(如甲烷、异丁烷或氨) 在大约 10^2 Pa 的压力下进入离解室, 300 eV 的电子束下电离, 如:



而且还会发生下述的离子-分子反应:



CH_5^+ 是很强的酸, 它和中性的分子 M 作用:



同样, 异丁烷和氨也分别产生 C_4H_9^+ 和 NH_4^+ 离子, 也会引起中性分子产生 MH^+ 离子。这些离子是通过碰撞反应产生, 不易引起许多势垒较高的化学键裂解, 所以 MH^+ 的峰 (比分子离子峰 M 高一个质量单位) 具有相当强度, 容易被检测出来, 这对于采用 EI 方法不易得到分子离子峰的醇、长链胺、酯等化合物, 是一个较好的方法。

②场解吸 (FD): 少量样品 (大约 $1 \mu\text{g}$) 的溶液附在很细的导线上, 线上有许多尖刺, 加上 $10^8 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的电场, 在这样强的电场上, 样品分子中的电子将被“吸入”导线金属的价轨道, 带正电荷的分子 M^{++} 被外场排斥进入气相, 除了 M^{++} 分子离子外, 还有 MH^+ 离子。这种方法适用于那些对热不稳定、不易挥发的有机化合物。但这种方法得到的其它碎片离子很少, 在解析分子结构方面信息较少。

③快原子轰击 (FAB): 将几 μg 的样品分散于甘油、硫代甘油或二乙醇胺等高沸点极性溶剂中, 然后涂布于金属靶上, 直接插入 FAB 源中, 用加速到 6~9 keV 的离子束 (如快 Xe 原子) 轰击, 靶面的分子在快原子轰击下, 在液面附近形成的离子被溅射进入气相。在快原子轰击质谱中, 有 MH^+ 、 $[\text{MH} + \text{G}_0]^+$ 或 $[\text{MH} + 2\text{G}_0]^+$ (G_0 为分散剂分子) 等离子。快原子轰击适于挥发性低、强极性 or 离子型的化合物, 或对热敏感、相对分子质量较大的极性有机分子, 如单糖和低聚糖、氨基酸等。

(3) 制备容易挥发的衍生物, 如将酸变为酯, 醇变为醚, 再进行测定, 其衍生物分子离子峰就容易出现。然后对比化合物转变前后的质谱, 观察是否出现了相应的质量变化。例如: 对氨基水杨酸的分子离子峰不出现, 变为甲酯后, 分子离子峰就很明显 (图 14-4)。

(4) 采用直接进样法。用加热气化进样测定时, 相对分子质量 > 800 或难挥发的化合

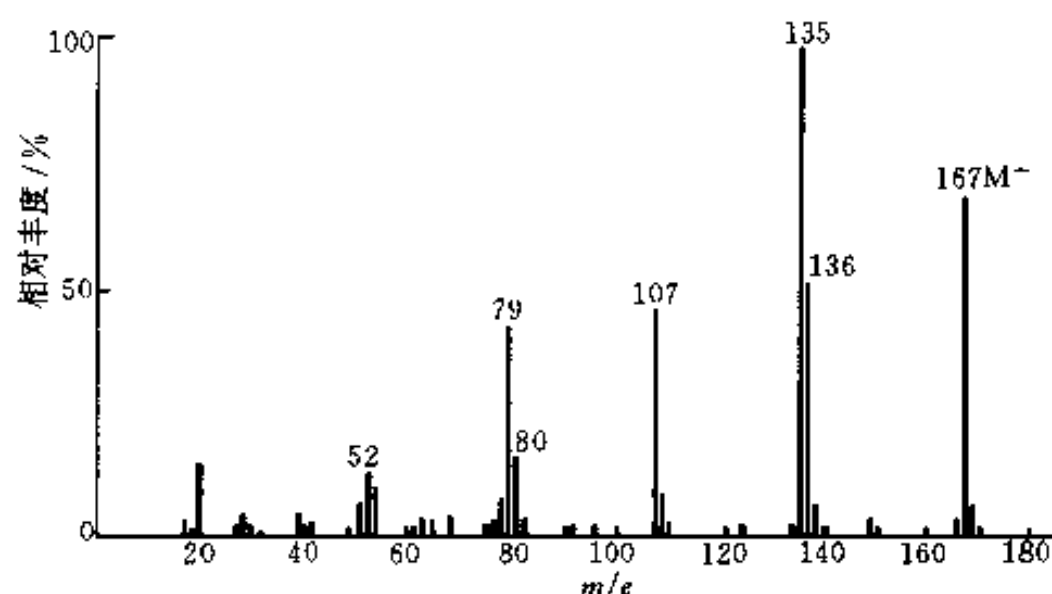


图 14-4 对氨基水杨酸甲酯的质谱

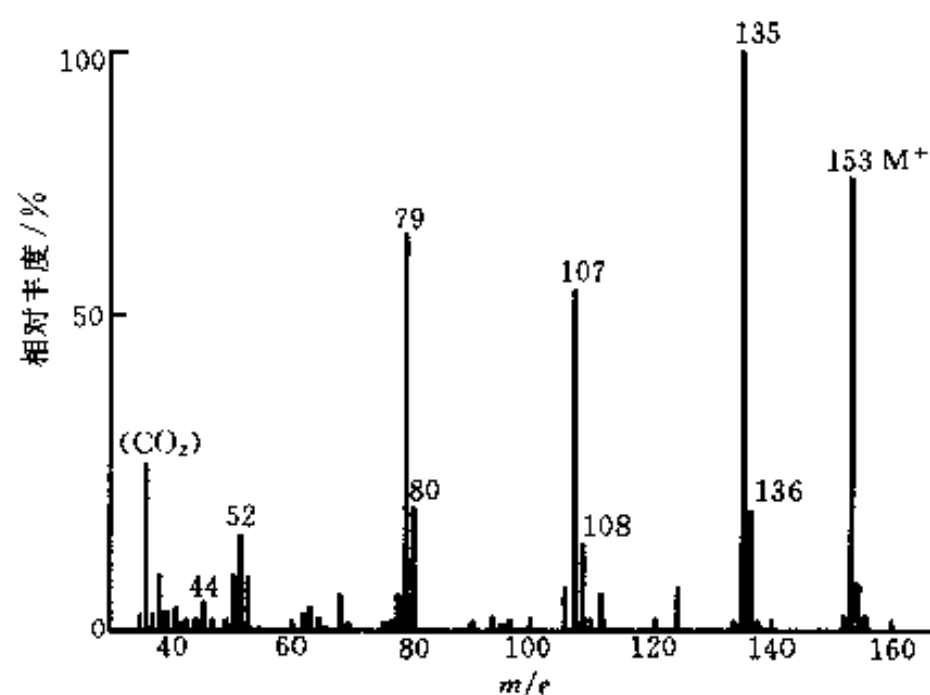


图 14-5 对氨基水杨酸（直接进样法）的质谱

物，分子离子峰一般很难出现，若改用直接进样法，分子离子峰可能会显著增强（图 14-5），可明显地看出差异。

(5) 降低样品气化温度。气化温度越高，化合物越易挥发，但有些化合物在高温下容易开裂，分子离子峰的强度不一定增加。对这样的化合物，若降低气化温度，就可防止进一步开裂，而使分子离子峰的强度明显增加。

二、利用质谱确定分子式

对分子离子峰的判断，可以使我们得到在化学上一个极为重要的数据——相对分子质量，在此基础上，进一步利用质谱可确定化合物的分子式。利用质谱确定分子式有两种方法：同位素丰度法和高分辨质谱法。

1. 同位素丰度法

除 I、F、P 外，所有元素都有天然同位素，其相对丰度已经确定（见表 14-1）。所以在质谱里，分子离子峰不是单一的，而是出现 $(M+1)$ ， $(M+2)$ ， \dots ，称之为同位素簇峰。不仅有分子离子簇峰，碎片离子峰也有同位素簇峰。从表 14-1 可以看到：构成有机物分子中原子数目多的元素 C、H、O、N，它们重的同位素的丰度都很低，而对于原子数目少的元素，如 Cl、Br、S 等，它们重的同位素丰度都很大。各元素的同位素的比例关系（丰度大小）在自然界中几乎不变，在分子中也是如此。分子离子同位素簇或碎片离子同位素簇中的

各质谱峰的相对丰度本质上就是离子的元素组成以及各元素的同位素的自然丰度的体现, 分析同位素簇峰的相对强度, 对于了解离子的组成和分子式十分重要, 这种方法可用来推测化合物的分子式.

表 14-1 有机物中常见元素的同位素质量和丰度

同位素	质 量	自然丰度/%	丰 度 比
^1H	1.007 825	99.985	$^2\text{H}/^1\text{H}=0.000\ 15$
^2H	2.014 102	0.015	
^{12}C	12.000 000	98.9	$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}=0.011\ 2$
^{13}C	13.003 354	1.11	
^{14}N	14.003 074	99.64	$^{15}\text{N}/^{14}\text{N}=0.003\ 7$
^{15}N	15.000 018	0.36	
^{16}O	15.994 915	99.76	$^{17}\text{O}/^{16}\text{O}=0.003\ 7$ $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}=0.002\ 0$
^{17}O	16.999 133	0.037	
^{18}O	17.999 160	0.204	
^{19}F	18.998 405	100.00	
^{28}Si	27.976 927	92.18	$^{29}\text{Si}/^{28}\text{Si}=0.031\ 1$ $^{30}\text{Si}/^{28}\text{Si}=0.033\ 8$
^{29}Si	28.976 491	4.7	
^{30}Si	29.973 761	3.12	
^{31}P	30.973 763	100.00	
^{32}S	31.972 074	95.00	$^{33}\text{S}/^{32}\text{S}=0.008\ 0$ $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}=0.044\ 4$
^{33}S	32.971 461	0.76	
^{34}S	33.967 865	4.22	
^{35}Cl	34.968 855	75.8	$^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}=0.324$
^{37}Cl	36.965 896	24.5	
^{79}Br	78.918 348	50.5	$^{81}\text{Br}/^{79}\text{Br}=0.980$
^{81}Br	80.916 344	49.5	
^{127}I	126.904 352	100.00	

(1) 判断只含 C、H、O、N 的化合物的分子式 对简单的烃类, 例如 CH_4 , 分子离子存在 $^{12}\text{C}^1\text{H}_4$, 其 m/e 为 16, 在质谱图的丰度记作 (M) , 也存在 $^{13}\text{C}^1\text{H}_4$, 其 m/e 为 17, 在质谱图的丰度记作 $(M+1)$. 由于 ^{13}C 的自然丰度为 1.1%, 所以有 $(M):(M+1)=100:1.1$, 如果分子含有 n 个 C 原子, $(M+1)$ 出现的几率应为 $n \times 1.1\%$, 此时, (M) 和 $(M+1)$ 的丰度比为

$$(M):(M+1)=100:1.1 \times n$$

$$\text{即 } n = \frac{(M+1)}{(M)} \times \frac{100}{1.1} \quad (14-5)$$

如将 (M) 看作 100, 则有

$$n = \frac{(M+1)}{1.1} \quad (14-6)$$

知道了分子离子簇中的 (M) 、 $(M+1)$ 的丰度, 可以利用式 (14-5) 或式 (14-6) 估算化合物中碳原子的数目. 当然 ^2H 对 $(M+1)$ 的丰度也有贡献, 但 ^2H 的丰度仅为 0.015%, 在氢原子数比较少的情况下可以忽略不计. 如果烃类化合物的氢原子数目比较多, ^2H 对 $(M+1)$ 丰度的贡献就不能忽略. 对复杂烃类, 如当分子式为 $\text{C}_w\text{H}_x\text{N}_y\text{O}_z$ 时 (其中, w 、 x 、 y 、 z 分别为 C、H、N、O 的原子数目), C 原子有 ^{12}C 和 ^{13}C , N 原子有 ^{14}N 和 ^{15}N , O 原子有 ^{16}O 、 ^{17}O 和 ^{18}O , H 原子有 ^1H 、 ^2H 等, 它们对 (M) 、 $(M+1)$ 和 $(M+2)$ 的分

子离子簇的丰度都有贡献；根据各元素的同位素的丰度值，可推出 $(M+1)$ 、 $(M+2)$ 相对丰度的计算公式如下 [在计算公式中，假定 (M) 的相对丰度为 100]：

$$(M+1) = 1.08w + 0.02x + 0.37y + 0.04z \quad (14-7)$$

由于 ^1H 和 ^{17}O 的自然丰度很低，上式可简化为

$$(M+1) \approx 1.1w + 0.38y \quad (14-8)$$

计算 $(M+2)$ 的公式很复杂，同样可简化为

$$(M+2) \approx \frac{(1.1w)^2}{200} + 0.20z \quad (14-9)$$

估计一个化合物含碳的最高数目的比较粗略而简单的方法是采用式 (14-6) 估计，含氧数目可用已知含碳数目代入式 (14-9) 估计。贝农 (Beynon) 等在 1963 年出版的《Mass and Abundance Table for Use in Mass Spectrometry》里，把相对分子质量在 500 以下，只含 C、H、O、N 的化合物的 $\frac{(M+1)}{(M)} \times 100$ 和 $\frac{(M+2)}{(M)} \times 100$ 的相对强度都计算出来列成表格 (称为贝农表) 供使用。从分子离子同位素簇的丰度比可推测得到可能的分子式，进一步应用氮素规则和成键规则，排除那些不符合氮素规则和成键规则的“分子式”。含有金属元素的化合物，也可以用同样的方法估计它的分子离子的同位素簇的丰度分布。

(2) 确定分子中是否含有 Cl、Br、S 等杂原子 在有机化合物中，最基本的元素是 C、H，它们的含量最多，此外，还有 O、N 等，它们有个特点，重的同位素的丰度都比较小。从表 4-1 可以看到，Cl、Br、S 等杂原子的重的同位素丰度却很高，它们在化合物中的含量都很少，图 14-6 是含有不同的氯原子和溴原子的丰度比图形。

对于含 C、H、O、N 的化合物，我们看到 $[(M+2)/(M)] \times 100$ 的丰度值都很小，但当含有 Cl、Br、S 等原子时， $[(M+2)/(M)] \times 100$ 的丰度却相当大，特征明显，

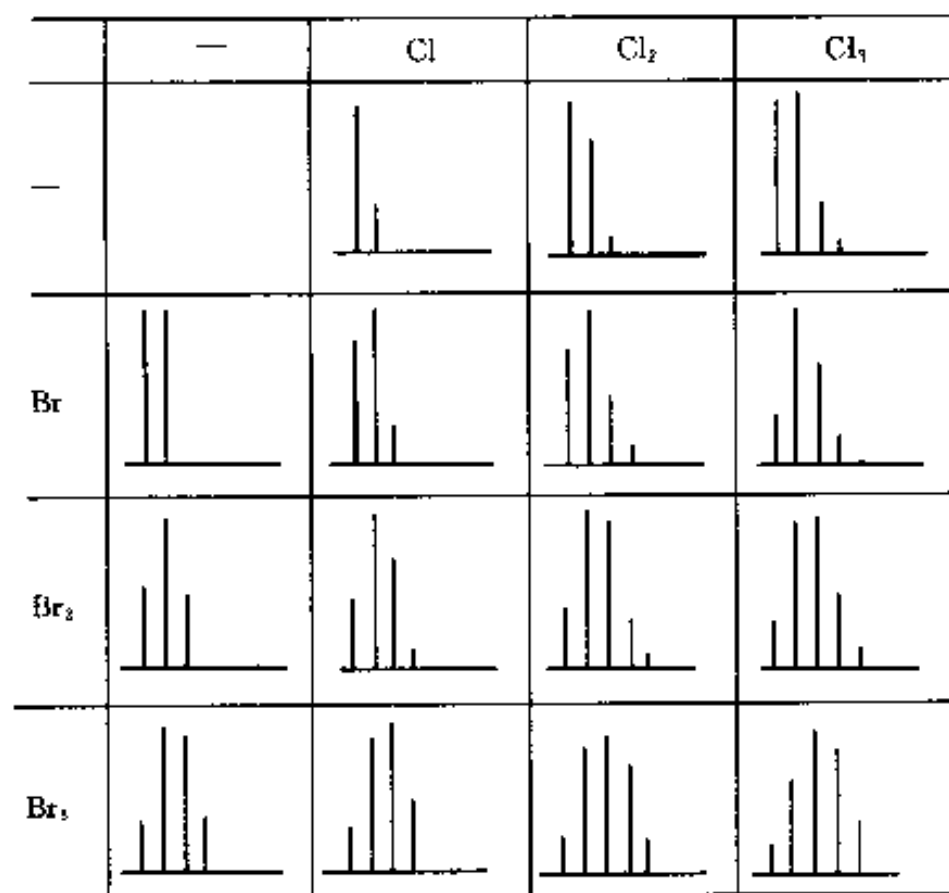


图 14-6 含有不同氯原子和溴原子的丰度比图形

$[(M+4)/(M)] \times 100$ 也不能忽略，藉此，我们可以判断这些元素的存在。如 CH_3Cl ，有 $^{12}\text{C}^1\text{H}_3^{35}\text{Cl}$ (m/e 50) 和 $^{12}\text{C}^1\text{H}_3^{37}\text{Cl}$ (m/e 52) 等，其 $(M+2)$ 和 (M) 的丰度比约为 1:3；如果是 CH_3Br ，有 $^{12}\text{C}^1\text{H}_3^{79}\text{Br}$ (m/e 94) 和 $^{12}\text{C}^1\text{H}_3^{81}\text{Br}$ (m/e 96)， $(M+2)$ 和 (M) 的丰度比约为 1:1。下面介绍相对丰度 (丰度比) 的计算方法。

① 含有 n 个相同的卤原子，同位素的离子峰的相对丰度可用二项式 $(a+b)^n$ 展开式中各项之比来表示，此时，式中： a 为较轻卤素同位素的自然丰度； b 为较重同位素的自然丰度； n 为分子中卤素的原子数目。

例 计算 CHCl_3 的分子离子簇的相对丰度比。

解： ^{35}Cl 和 ^{37}Cl 的丰度约为 3 和 1，故 $a=3$ ， $b=1$ ， n 为 3。

$$(a+b)^3 = a^3 + 3a^2b + 3ab^2 + b^3$$

对应于

$$(M) (M+2) (M+4) (M+6)$$

因为

$$a^3 = 27, 3a^2b = 27, 3ab^2 = 9, b^3 = 1$$

所以, $(M) : (M+2) : (M+4) : (M+6) = 27:27:9:1$.

②含有不同的卤素原子, 比如两种卤素原子, 则其同位素离子峰相对丰度可用 $(a+b)^m (c+d)^n$ 展开式的各相关项之比表示. 式中: a 、 b 符号的意义同前, 而 c 、 d 为另一种卤素元素的同位素相对丰度, m 、 n 为各元素的原子的个数.

例 求 CH_2ClBr 的相对丰度比.

解: 对 Cl 原子: ^{35}Cl $a=3$, ^{37}Cl $b=1$; $m=1$.

对 Br 原子: ^{79}Br $c=1$, ^{81}Br $d=1$; $n=1$.

$$(a+b)^1 (c+d)^1 = ac + (ad+bc) + bd$$

对应于

$$(M) (M+2) (M+4)$$

因为

$$ac = 3, (ad+bc) = 4, bd = 1$$

所以, $(M) : (M+2) : (M+4) = 3:4:1$.

2. 高分辨质谱法

当以 $^{12}\text{C}=12.000\ 000$ 为基准时, 其它原子的相对原子质量严格讲不是整数. 例如 ^1H 原子的精确相对原子质量是 1.007 825, ^{16}O 的是 15.994 914, ^{14}N 的是 14.003 07. 利用高分辨质谱仪测定的质量数可准确到小数点后 4~6 位, 符合这种精确数值的分子式数目大大减少; 若再配合其它信息就可对最合理的分子式作出判断. 目前, 高分辨质谱计都与计算机联用, 计算机可将质谱图中每一个离子峰的强度及其所代表的元素组成打印一张元素图. 由元素组成图中的分子离子的元素组成即可知分子式.

第三节 二次离子质谱分析法

二次离子质谱 (SIMS) 分析中采用固体样品. 用能量离子 (如 10 keV Ar^+) 轰击固体样品, 从样品表面溅射出的离子称为二次离子. 二次离子用质谱仪按质荷比分开, 并用探测器记录得到二次离子质谱 [二次离子的强度 (丰度) 按质量 (质荷比) 的分布]. 二次离子质谱的表示方法与质谱分析中的质谱表示方法相同 (图 14-2). 二次离子质谱是一种用于成分分析的表面和微区分析技术, 因为二次离子来自样品的最表层 ($\leq 2\text{ nm}$).

一、二次离子质谱仪

二次离子质谱仪主要包括真空室、样品台及送样装置、离子枪、离子质量分析器、探测器和数据及图像采集器 6 个部分, 以及相应的供电和控制系统. 样品台、离子枪、离子质量分析器、探测器均装在真空室内. 因为二次离子谱仪的主要技术指标取决于离子枪和离子质量分析器的特点, 下面仅对这两部分的特点和性能 (而不是结构和原理) 作简要的描述. 其余部分可参考有关专业书籍.

1. 离子枪

描述离子枪的参数有离子能量 (E_s)、束流强度 (I_s)、束斑直径 ($2r_s$) 等. 此外还有一个综合参数, 称为离子枪亮度, 用 B 表示, 定义为 $B = I_s / (\pi^2 r_s^2 \alpha_s^2)$, 式中 α_s 为半发散角.

离子枪的基本结构包括离子源、引出、聚焦、滤质和偏转 5 个部分。离子源产生的离子由引出电极加速到一定能量，经过聚焦系统后由滤质器（常用 Wien 过滤器）排除杂质离子获得质量单一和荷电相同的离子。离子偏转部分用于离子束的扫描。根据离子产生方式的不同，目前仪器中使用的离子源可分为 4 类。

(1) 电子碰撞电离源 可用于产生惰性气体（He、Ar、Xe 等）离子和活性气体（N₂、O₂）离子。

(2) 双等离子体源 可用于产生惰性气体（Ar、Xe、Ne 等）离子和活性气体离子 O₂⁺、O⁺。

(3) 表面电离离子源 主要用于产生 Cs⁺ 离子。

(4) 液态金属场发射源 主要用于产生 Ga⁺ 离子。

(1) 和 (2) 为低亮度源，束流为 10² mA 数量级，离子束可聚焦到 μm；Cs⁺ 离子源束流为 100 pA，可聚焦到亚微米；Ga⁺ 离子源亮度最高，束斑 ≤ 20 nm。

2. 二次离子质量分析器

质量分辨本领和质量范围是二次离子质量分析器的两个主要参量。质量分辨本领定义为 $M/\Delta M$ ，表征分离干扰峰的能力。其中 M 为待分析的二次离子质量， ΔM 为绝对质量分辨本领。一般情况下， $\Delta M \leq 1$ amu（原子质量单位）。质量范围指分析器可检测的质量范围。对一般元素分析，质量范围 1~250 即可，对一般化合物分析要求质量范围扩展到 500~600，而对有机物分析则要求扩展到 1 000~10 000 或更高。二次离子质量分析器的另一重要参量是传输率（ T ），描述质量分析器对二次离子的传输效率，定义为：

$T = \text{在质量分析器出口端探测到的离子数} / \text{通过质量分析器入口的同种离子数}$

二次离子质谱分析常用 3 种质谱仪：四极杆质谱仪、双聚焦磁质谱仪和飞行时间（TOF）质谱仪。

(1) 四极杆质谱仪 绝对质量分辨本领为一个质量单位，即 $\Delta M = 1$ amu，质量范围为 0~1 000 amu，而传输效率很低（<1%）。

(2) 双聚焦磁质谱仪 质量范围为 0~500 amu，质量分辨本领可以达到 10 000。但是传输效率反比于质量分辨本领，如当 $M/\Delta M = 800$ 时传输效率约为 30%，当 $M/\Delta M = 10 000$ 时传输效率下降到 1%。

(3) 飞行时间质谱仪 飞行时间质谱仪采用脉冲离子源，离子质量是通过测定经加速后的离子在飞行管中的飞行时间来确定的。这种质谱仪分析质量范围为 0~10 000 amu，而且传输效率高（约 50%）。

表 14-2 概括给出 3 种质谱仪的主要特征。

表 14-2 二次离子质谱使用的不同质谱仪的特点

质谱仪	质量分辨率	传输效率/%	质量范围/amu
四极杆质谱仪	单位质量	<1	0~1 000
双重聚焦磁质谱仪	10 000	约 1	0~500
	800	约 30	
飞行时间质谱仪	10 000	约 50	0~10 000

二、二次离子质谱的分类

1. 动态和静态二次离子质谱

谈到二次离子质谱, 必须区别静态和动态二次离子质谱. 静态二次离子质谱分析中入射离子束流密度小于 10^{-4} A/cm^2 , 因此对表面的剥蚀很慢, 仅用于分析样品的最外层. 静态二次离子质谱的表面灵敏度很高, 可探测面密度为 0.1% 单原子层的元素质量分数. 动态二次离子质谱实验中则采用高入射离子束流密度 (如 0.2 A/cm^2), 对样品的溅射速率可达到每秒几个原子层, 每小时剥蚀深度大于 $1 \mu\text{m}$. 高的溅射速率使动态二次离子质谱具有很高的“体”灵敏度, 可以探测体质量分数为百万分之几甚至十亿分之几的元素. 静态和动态二次离子质谱的特点和应用列于表 14-3.

表 14-3 静态和动态二次离子质谱的特点和应用

SIMS 模式	真空度/Pa	束流强度/A	束斑直径	离子能量/keV	研究对象或用途
动态	$<10^{-4}$	$>10^{-7}$	微米至亚微米	5	表面吸附物、有机物
静态	$<10^{-6}$	$10^{-10} \sim 10^{-8}$	mm	0.3~5	痕量分析

2. 离子显微镜和离子探针

二次离子质谱测量可以以多种方式进行. 用二次离子质谱研究固体样品的化学组分是最常规的质谱分析. 持续的离子轰击可去除样品的表面层, 记录某种离子或几种离子的强度随溅射时间 (因而随深度) 的变化, 可实现纵深剖析. 扫描分析和纵深剖析能力是二次离子质谱成为现代分析方法的最初原因, 对半导体材料和微电子技术的发展曾起过重要作用.

尽管早期由 Slodzian 发展的商品二次离子质谱已兼有用图像的形式描绘二次离子面分布的功能, 但为实现在微米和亚微米尺度上对复杂结构的直接观测分析, 要求对二次离子质谱增加第三种功能, 这就是二次离子质谱的实时成像功能. 通过记录二次离子强度作为其产生地点的函数, 便可得到空间分辨的离子图像. 离子图像揭示了表面的化学组分, 结合纵深剖析, 探测离子图像随深度的变化, 得到样品表面层的三维化学组分分布. 图 14-7 简要描述二次离子质谱的基本组成及其数据显示模式.

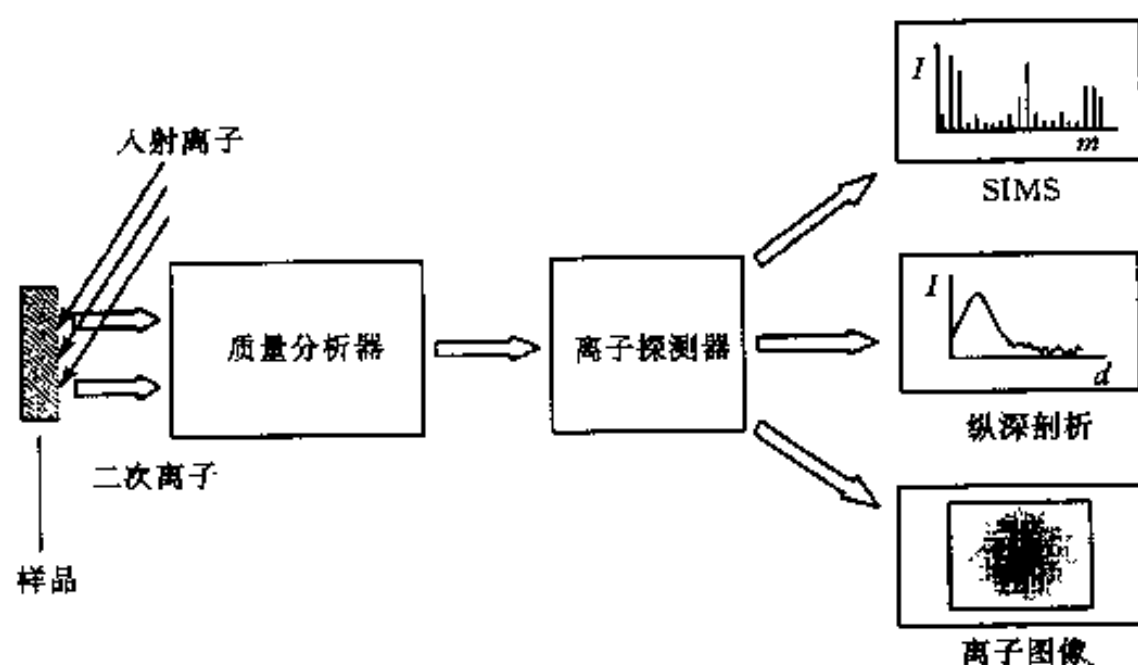


图 14-7 二次离子质谱的基本组成及其数据显示模式

离子显微镜和离子探针是获得离子图像的两种方式, 而且静态和动态二次离子质谱均可用于这两种工作模式. 在离子显微镜中用散焦离子束, 探测器记录被滤质器分开的某一特

定质量的二次离子。谱仪的离子光学系统保证位敏探测器的输出信号与二次离子在样品表面的产生地点有一一对应关系。因此，又称为二次离子质谱的直接成像。离子显微镜的横向分辨率受离子光学系统的像差影响，通常为 $1\ \mu\text{m}$ 。离子显微镜和离子探针的主要特征列于表 14-4。

表 14-4 离子显微镜和离子探针的主要特征

特 征	束流强度	束斑直径/ μm	分析区/ μm	横向分辨本领	探测极限/%
离子探针	0.1~100 pA	<1	10	约 100 nm	约 0.1
离子显微镜	1 nA~1 μA	100	150	约 1 μm	约 10^{-4}

离子探针是用细聚焦的入射离子束轰击样品，即时探测从轰击点发射的通过质量分析器的二次离子并成像。离子探针和扫描电子显微镜以及扫描俄歇微探针的工作原理一样（参看第十、十三章）。离子探针的横向分辨率主要取决于入射束斑大小，一般约 100 nm，但采用液态金属场发射 Ga^+ 离子源，可得到很细的离子束，则横向分辨本领 $\leq 20\ \text{nm}$ 。

三、二次离子质谱的特点

作为质谱方法，二次离子质谱可以探测元素周期表中所有元素（实际上包括所有的同位素）。尽管它的灵敏度强烈地依赖于样品的组成和实验条件，但在适当的条件下，探测极限可以达到百万甚至十亿分之几的元素质量分数。很高的探测灵敏度，加之可以探测所有物质（同位素、有机分子碎片等），构成了二次离子质谱分析方法的优点。表 14-5 中把二次离子质谱方法与其它表面成像方法和表面分析技术进行比较，其中微观尺度上化学成分的实时成像和对同位素的鉴别能力是二次离子质谱的主要特点。纵深剖析结合实时成像是微观尺度上标定多元素材料的重要技术，并成为确定溅射微区内元素分布和三维重构的实验基础。

表 14-5 二次离子质谱与其它显微成像和表面分析技术的比较

分析技术	分析范围	探测极限/%	信息深度/nm	横向分辨率	信息类型
二次离子质谱离子（二次离子质谱）	$\geq \text{H}$	10^{-4}	0.3~2	约 100 nm	元素、同位素、有机物
扫描俄歇微探针（SAM）	$\geq \text{Li}$	0.1	0.3~2.5	50 nm	元素、一些化学状态
X 射线光电子能谱（XPS）	$> \text{He}$	1	1~3	约 30 μm	元素、化学状态
电子探针 X 射线显微分析（EPMA）	$\geq \text{Be}$	0.1	0.5~2	1 μm	元素

四、二次离子的产生及其影响因素

当入射离子以数千电子伏特的能量轰击固体表面时，与表面原子碰撞逐渐损失能量，最终或者背散射离开样品，或者在表面层（约 10 nm）中静止下来。入射离子的级联碰撞导致样品局部被激活、化学键断裂和原子位移，完整的（如吸附在表面的）分子或分子碎片、构成样品的原子或原子团可能获得足够的动能从表面溅射出去，这种过程如图 14-8 所示。多数粒子以电中性状态离开表面，二次离子仅是其中一小部分。

人们对溅射过程的认识和描述已相当完善。但对二次离子的形成，尽管提出多种模型，却尚未取得一致。离子化几率（正负离子数与溅射出的所有粒子数的比值，位于约 $0.1 \sim 10^{-5}$ 范围）强烈地依赖于入射离子参数、元素的电子状态和它们离开表面前的化学状态。对

惰性气体离子（如 Ar^+ ）入射，正电性元素（如 Na 和其它碱金属元素）的正离子产额比贵金属元素（如 Au）高； SiO_2 的硅离子产额比纯 Si 高。与 Ar^+ 离子相比，入射 O^- 离子可以把负电性元素的离子产额提高几个数量级；同样 Cs^- 离子显著提高正电性元素的离子产额（二次离子与入射离子的比值）。然而，入射离子植入表面会改变表面的功函数，进而影响离子的产额。这种对实验条件和样品（表面）化学状态的强烈依赖性使得二次离子的产额的差别对不同的样品可以达到若干数量级，而且在实验过程中逐渐变化。因此，二次离子质谱的定量分析非常困难。

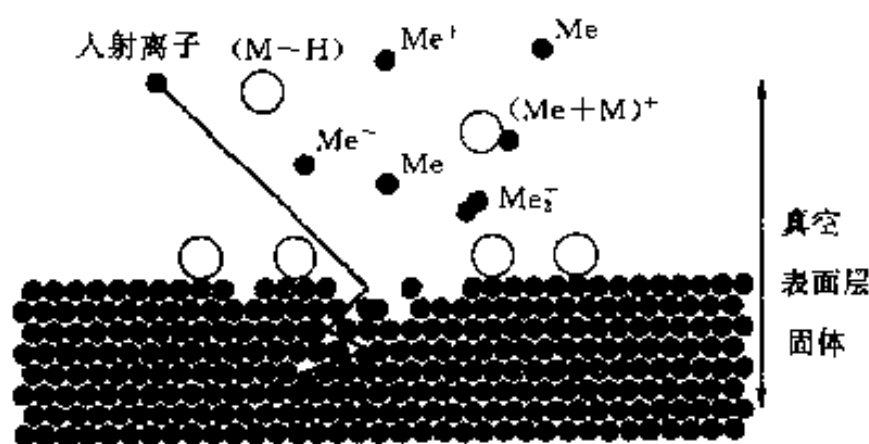


图 14-8 入射离子对表面的溅射

●固体元素 ○吸收物

二次离子质谱分析用离子轰击样品表面，而且有带电粒子（二次离子）从表面发射，因而样品要导电。否则电荷积累会严重影响二次离子发射，劣化图像质量。像扫描电子显微镜那样，用蒸镀导电膜的方法解决非导电样品的导电问题，对二次离子质谱分析是无用的，因为在真正获得表面信息前蒸镀层必将彻底溅射去除。然而，当用正离子轰击非导电样品时，用低能电子束同时辐照分析点可以减轻电荷积累。

表面粗糙是影响二次离子质谱和实时成像的另一不利因素。溅射产额依赖于入射离子的人射角，由于阴影效应入射离子不能到达粗糙表面的部分区域，表面形态会造成离子图像（成分像）反差。粗糙表面还影响纵深剖析的深度分辨率。纵深剖析中往往认为二次离子都是来自同一深度，对粗糙表面显然不是这样。

离子轰击会造成样品表层结构和成分的变化。在与样品原子碰撞过程中，表面层原子发生位移，被击入和混合，同时入射离子植入表面某一深度层内，引起表面结构和成分的变化。在入射离子的连续轰击下，表面不是趋于光洁，而是变得粗糙。这种现象在动态二次离子质谱过程非常重要，是纵深剖析过程中降低纵深分辨率的主要原因。

五、二次离子质谱的应用

二次离子质谱成像与传统的二次离子质谱应用领域相同，包括微电子学、材料科学、地质化学、生物、生物医学和环境科学等。二次离子质谱成像在研究矿物和痕量元素方面更显优越，因为它以极高探测极限和三维分析弥补了扫描电子显微镜 X 射线成像的不足。

在微电子学领域的应用涉及到制造过程的各个方面，如杂质和污染的鉴别和分布、器件失效、离子注入三维标定以及多层结构的研究。静态二次离子质谱常用于研究清洗过程和照相制版过程中有机物对器件的污染。图 14-9 为一个带有瑕疵的存储器的 O^- 二次离子质谱图像及存储器中各部分的二次离子质谱。

用二次离子质谱研究生物系统有大量的应用。二次离子质谱像的灵敏性使它更具有重要的潜在应用价值，因为亚细胞结构中的微量元素往往对生化过程起着关键的作用。如果二次离子质谱仪配备冷传输系统和冷台，便可对软组织直接进行分析研究。

二次离子质谱成像也用于研究微观颗粒和其它微观对象。用二次离子质谱成像可以研究大气中单一 μm 级颗粒物质的化学组分，揭示其表面富集元素。感光材料卤化银微晶的典型

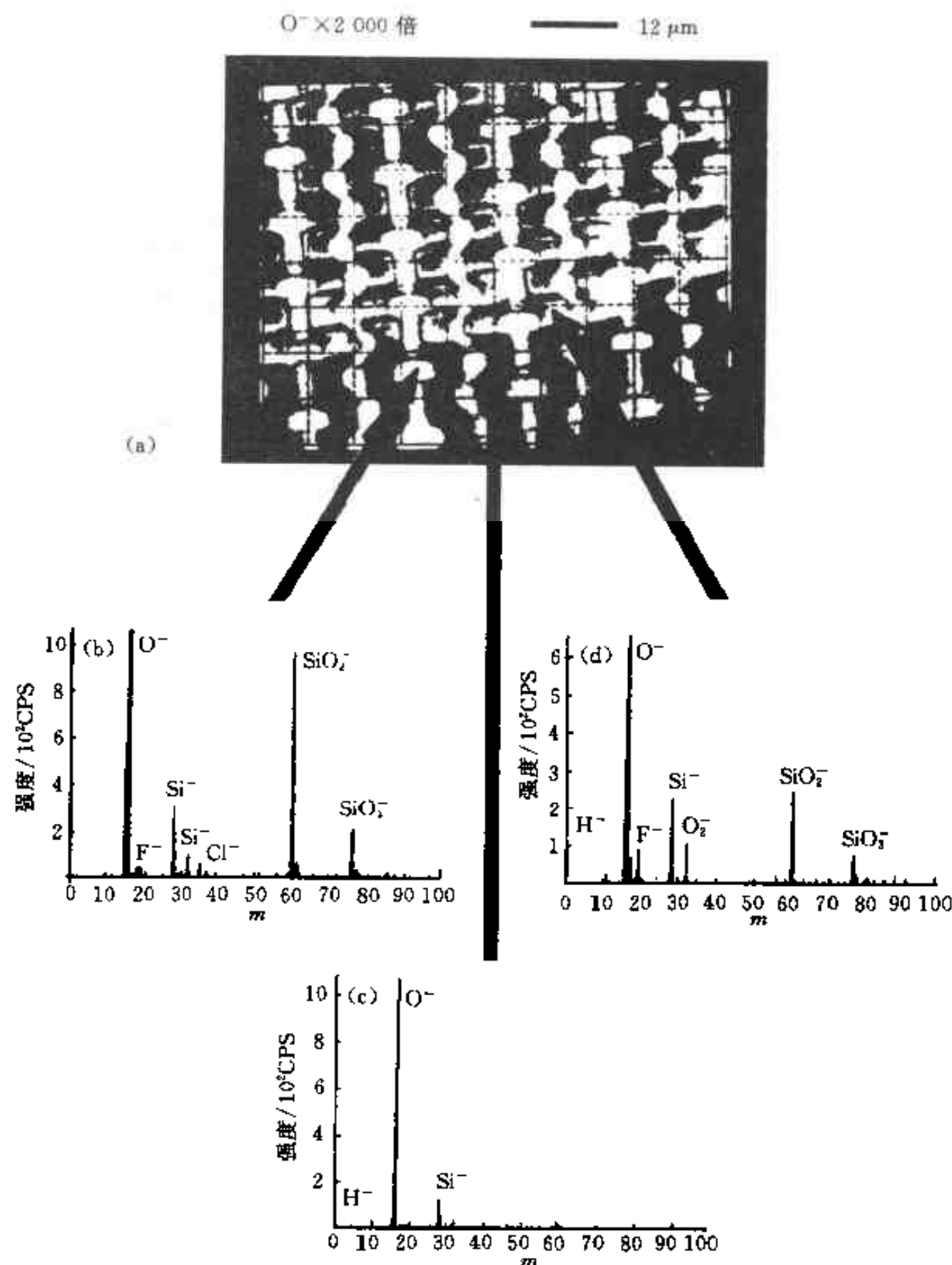


图 14-9 一个带有瑕疵的存储器的 O^- 二次离子质谱图像与质谱

(a) 质谱图像 (b) (c) 和 (d) 分别为门氧化物、
多晶硅轨道和瑕疵区的二次离子质谱

尺度为 $1\ \mu\text{m}$ ，其芯和壳结构具有不同的化学组分，可用化学式 AgX_xY_y 表示，XY 表示 Cl^- 、 Br^- 或 (和) I^- 。用离子探针成像模式可给出这些微晶的内部结构，从而研究其光学性质，并指导优化生产过程。

另一迅速兴起的研究领域是用静态二次离子质谱对有机涂层成像。由于静态二次离子质谱中入射离子强度低，有机大分子整体或者带有少数分子碎片被溅射出去。通过研究有机颗粒的三维分布确定在各种材料和各种工件上有机涂层的均匀一致性和结合强度。

参 考 文 献

- 1 Silverstein R M, Bassler G C, Morrill T C. Spectrometric identification of organic compounds. 5th ed. John Wiley Sons Inc, 1991

- 2 Williams D H, Flinings I. Spectroscopic methods in organic chemistry. 4th ed. McGRAW-Hill, 1987
- 3 陆家驹, 陈长彦等. 表面分析技术. 北京: 电子工业出版社, 1988
- 4 陆家驹, 陈长彦. 现代分析技术. 北京: 清华大学出版社, 1995

习 题

14-1 在固定狭缝位置和固定加速电压的质谱计中, 当慢慢增加磁场强度 H 时, 首先通过狭缝的离子 m/e 是大还是小? 为什么?

14-2 只含 C、H、O 的化合物的分子离子峰, 其 m/e 值是偶数还是奇数?

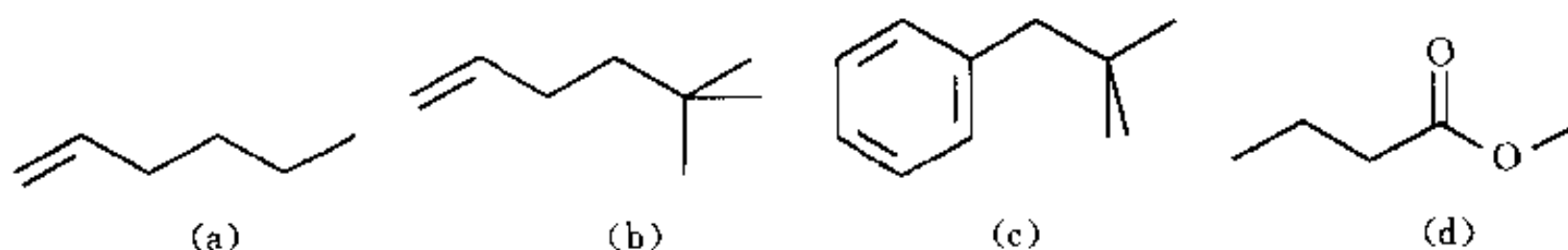
14-3 某未知化合物的相对分子质量为 67, 试问下述分子式中哪一个可能是正确的?
 C_4H_3O , C_5H_7 , C_4H_5N .

14-4 下述化学式的离子都是在质谱图的最高 m/e 处出现, 判断哪些不是分子离子, 哪些可能是分子离子?

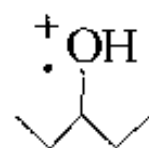
(1) $C_{10}H_{15}O$; (2) $C_{10}H_{14}O$; (3) $C_9H_{12}O$; (4) $C_{10}H_{13}$; (5) $C_8H_{10}O$

14-5 某化合物的质谱分子离子簇峰为: M (150) 100%、 $M+1$ (151) 9.9%、 $M+2$ (152) 0.9%, 请确定其分子式.

14-6 下列化合物中, 哪些能发生麦氏重排? 写出重排过程与产物的 m/e 值.



14-7 在下述化合物质谱中, 请推测由于 β 均裂而产生的主要碎片离子.



14-8 某氟化含硅单体进行聚合, 存在一结晶升华物副产品, 由化学元素分析知道该化合物的分子式为 $C_{19}H_{20}F_4OSi_2$, 假定所含元素的同位素丰度如下:

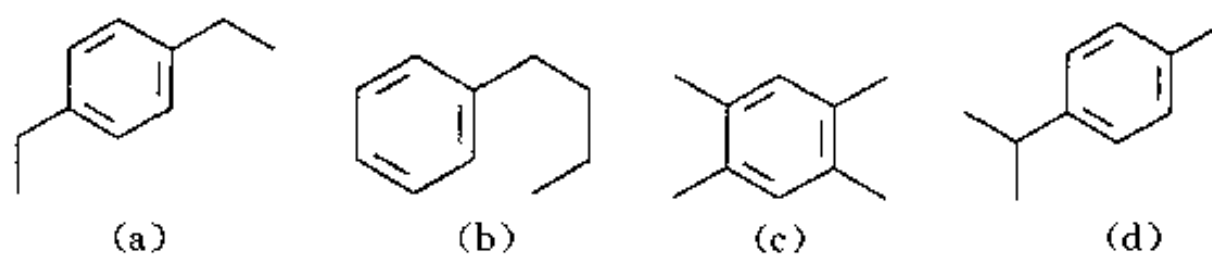
元素	同位素丰度/%	元素	同位素丰度/%
碳	^{12}C 100 ^{13}C 1.08	氟	^{19}F 100
氢	1H 100 2H 0.016	硅	^{28}Si 100 ^{29}Si 5.10 ^{30}Si 3.35
氧	^{16}O 100 ^{17}O 0.04 ^{18}O 0.2		

试计算 M (m/e 434)、 $M+1$ (435) 和 $M+2$ (436) 的质谱峰的相对强度.

14-9 某芳烃 ($M=134$), 在质谱图上的 m/e 91 处显示一强峰, 试问其结构可能为下列几种化合物中的哪一种?

14-10 质谱分析和二次离子质谱分析中对样品的要求有何不同? 质谱的表示方法有差别吗?

14-11 试分析并列常用 3 种质谱仪所适用的成像模式.



14-12 为什么动态和静态二次离子质谱对分析室真空度的要求有差异?

第十五章 色谱分析法

第一节 色谱分析法理论基础

一、概述

色谱法是俄国植物学家茨维特 (Tswett) 于 1906 年首先系统地提出来的。他在研究植物叶的色素成分时, 将植物叶子的石油醚萃取液倒入填有碳酸钙的直立玻璃管内, 然后加入石油醚使其自由流下, 结果色素中各组分互相分离形成各种不同颜色的谱带, 茨维特命名这种分离方法为“色谱法 (chromatography)”。随着色谱技术的发展, 色谱对象已不再限于有色物质, 但色谱这一名词仍沿用下来。

色谱法中, 将上述起分离作用的柱称为色谱柱, 固定在柱内的填充物 (如碳酸钙) 称为固定相, 沿着柱流动的流体 (如石油醚) 称为流动相。

按使用的固定相和流动相的不同, 色谱法可以分为下面几类:

气相色谱	气固色谱: 流动相为气体; 固定相为固体吸附剂
	气液色谱: 流动相为气体; 固定相为液体 (涂在担体上或毛细管壁上)
液相色谱	液固色谱: 流动相为液体; 固定相为固体吸附剂
	液液色谱: 流动相为液体; 固定相为液体 (涂在担体上)

色谱分析法 (气相色谱和液相色谱) 具有以下特点:

1. 高选择性

色谱分析法对那些性质极为相似的物质, 如同位素、同系物和烃类异构体等有良好的分离效果。这种选择分离, 主要采用高选择性固定液, 使各组分间的分配系数能产生较大的差别而实现保留值不同。

2. 高效能

色谱分析法对那些沸点极为相近的多组分混合物和极其复杂的多组分混合物, 有能力改善它们的峰形, 使各组分彼此间有良好的分离效能。这种高效能作用, 主要是通过色谱柱具有足够的理论塔板数 (填充柱为几千块/m, 毛细管柱可达 $10^5 \sim 10^6$ 块/m) 来实现。例如, 采用一根 $50\text{ m} \times 0.25\text{ mm OV-101}$ 交联玻璃毛细管色谱柱, 一次进样 $0.2\text{ }\mu\text{L}$ 吉普车汽油, 可以分离出 185 个组分, 因此色谱法就成为复杂石油烃及其燃烧产物等多组分混合物的不可缺少的重要分析工具。

3. 高灵敏度

色谱分析的高灵敏度表现在检测器方面。目前在色谱分析领域已出现几十种检测器, 可检测出 $10^{-11} \sim 10^{-13}\text{ g}$ 的质量。因此在痕量分析中可大显功效。

4. 分析速度快

色谱分析法, 尤其是气相色谱法, 分析速度是较快的。一般较为复杂的样品可在几分钟到几十分钟内完成。快速分析方法可以在一秒钟之内分析 6~7 个组分。色谱仪器多数已实

路和连接头间的空间以及检测器的空间的总和。当后两项很小而可忽略不计时，死体积可由死时间与流动相体积流速 F_0 (mL/min) 计算，即 $V_M = t_M \cdot F_0$ 。

(5) 保留体积 V_R 指从进样开始到被测组分在柱后出现浓度极大点时所通过的流动相体积。保留体积与保留时间 t_R 的关系为： $V_R = t_R \cdot F_0$ 。

(6) 调整保留体积 V'_R 某组分的保留体积扣除死体积后，称为该组分的调整保留体积，即： $V'_R = V_R - V_M$ 。

(7) 相对保留值 $r_{2,1}$ 某组分 2 的调整保留值与组分 1 的调整保留值之比，称为相对保留值，即

$$r_{2,1} = \frac{t'_{R2}}{t'_{R1}} = \frac{V'_{R2}}{V'_{R1}} \quad (15-1)$$

由于相对保留值只与柱温及固定相的性质有关，而与柱径、柱长、填充情况及流动相流速无关，因此，它是色谱法中，特别是气相色谱法中，广泛使用的定性数据。

在定性分析中，通常固定一个色谱峰作为标准 (S)，然后再求其它峰 (i) 对这个峰的相对保留值。此时， $r_{i/S}$ 可能大于 1，也可能小于 1。在多元混合物分析中，通常选择一对最难分离的物质对，将它们的相对保留值作为重要参数。在这种情况下，可用符号 α 表示，即

$$\alpha = \frac{t'_{R2}}{t'_{R1}} \quad (15-2)$$

式中： t'_{R2} ——后出峰物质的调整保留时间，所以这时 α 总是大于 1。

(8) 分配比 k k 也称容量因子。它是衡量色谱柱对被分离组分保留能力的重要参数，定义为组分在固定相和流动相中的分配量之比，即

$$k = \frac{\text{组分在固定相中物质的量}}{\text{组分在流动相中物质的量}} = \frac{n_s}{n_m} \quad (15-3)$$

$$k = \frac{t'_R}{t_M} \quad (15-4)$$

式 (15-4) 提供了从色谱图上直接求算 k 的方法。根据 k 的定义，可以得出 k 与分配系数 K 之间的关系，即

$$k = \frac{(c_x)_s V_s}{(c_x)_m V_m} = K \frac{V_s}{V_m} \quad (15-5)$$

式中： $(c_x)_s$ 和 $(c_x)_m$ ——分别表示组分 x 在固定相和流动相中的浓度；

V_s 和 V_m ——(对分配色谱而言) 分别表示柱中固定相和流动相的总体积。

由式 (15-4) 有 $t'_R = kt_M$ ，据此，式 (15-1) 可写为

$$r_{2,1} = \frac{k_2}{k_1} = \frac{K_2}{K_1} \quad (15-6)$$

从式 (15-6) 中可知， k 不仅与物质的热力学性质有关，同时也与色谱柱的柱型及其结构有关。 k 是色谱理论中一个重要的基本参数。

4. 区域宽度

色谱峰的区域宽度是组分在色谱柱中谱带扩张的函数，它反映了色谱操作条件的动力学因素。度量色谱峰区域宽度通常有 3 种方法。

(1) 标准偏差 σ 即 0.607 倍峰高处色谱峰宽的一半, 如图 15-1 中 EF 距离的一半.

(2) 半峰宽 $Y_{1/2}$ 即峰高一半处对应的峰宽, 如图 15-1 中 $G、H$ 间的距离. 它与标准偏差的关系为: $Y_{1/2} = 2.354\sigma$.

(3) 峰宽 Y 即色谱峰两侧拐点上的切线在基线上的截距, 如图 15-1 中 $I、J$ 间的距离. 它与标准偏差 σ 的关系是: $Y = 4\sigma$.

从色谱流出曲线上, 可以得到许多重要信息:

- ① 根据色谱峰的个数, 可以判断样品中所含组分的最少个数;
- ② 根据色谱峰的保留值 (或位置), 可以进行定性分析;
- ③ 根据色谱峰下的面积或峰高, 可以进行定量分析;
- ④ 色谱峰的保留值及其区域宽度, 是评价色谱柱分离效能的依据;
- ⑤ 色谱峰两峰间的距离, 是评价固定相 (和流动相) 选择是否合适的依据.

三、色谱法基本理论

1. 色谱柱效能

色谱柱的分离效能常根据一对难分离组分的分离情况来判断. 如 $A、B$ 为难分离的物质对, 它们的色谱图可能有 3 种情况: ① $A、B$ 两组分未分离, 色谱峰完全重叠; ② $A、B$ 两组分的色谱峰有一定距离, 但峰形很宽, 两峰严重重叠, 分离不完全; ③ 两峰间有一定距离, 而且峰形较窄, 分离完全. 可见要使两组分分离, 两峰间必须有足够的距离, 而且要求峰形较窄.

2. 塔板理论——柱效能指标

在色谱分离技术发展的初期, 马丁 (Martin) 等人把色谱分离过程比拟作分馏过程, 提出了塔板理论. 这个半经验的理论把色谱柱比作一个分馏塔, 柱内有着若干想像的塔板, 在每个塔板高度间隔内被分离组分在气液两相间达成分配平衡. 经过若干次的分配平衡后, 分配系数小即挥发度大的组分首先由柱内逸出. 由于色谱柱的塔板数很多, 致使分配系数仅有微小差异的组分也能得到很好的分离.

若色谱柱长为 L , 塔板间距离 (亦称理论塔板高度) 为 H , 色谱柱的理论塔板数为 n , 则

$$n = \frac{L}{H} \quad (15-7)$$

由塔板理论推导出的理论塔板数 n 的计算公式为

$$n = 5.54 \left(\frac{t_R}{Y_{1/2}} \right)^2 = 16 \left(\frac{t_R}{Y} \right)^2 \quad (15-8)$$

式中之 $t_R、Y_{1/2}、Y$ 均需以同一单位 (如时间或长度的单位) 表示.

显然, 在一定长度的色谱柱内, 塔板高度 H 愈小, 塔板数 n 愈大, 组分被分配的次数愈多, 则柱效能愈高. 在 t_R 一定时, 如果色谱峰越窄, 则说明塔板数 n 越大, 塔板高度 H 越小, 柱效能越高.

在实际工作中, 按式 (15-7) 和式 (15-8) 计算得到的 n 和 H 值有时并不能充分地反映色谱柱的分离效能, 因为采用 t_R 计算时, 没有扣除死时间 t_M , 所以常用有效塔板数 $n_{\text{有效}}$ 表示柱效能. 有

$$n_{\text{有效}} = 5.54 \left(\frac{t'_R}{Y_{1/2}} \right)^2 = 16 \left(\frac{t'_R}{Y} \right)^2 \quad (15-9)$$

有效板高为

$$H_{\text{有效}} = \frac{L}{n_{\text{有效}}} \quad (15-10)$$

必须指出：① 色谱柱的有效塔板数愈多，表示组分在色谱柱内达到分配平衡的次数愈多，柱效能愈高，所得色谱峰愈窄，对分离有利。但它不能表示被分离组分实际分离的效果，因为如果两组分在同一色谱柱上分配系数相同，那么无论该色谱柱为它们提供的 $n_{\text{有效}}$ 多大，这两组分仍无法分离。② 由于不同物质在同一色谱柱上分配系数不同，所以同一色谱柱对不同物质的柱效能不同，因此在用塔板数或塔板高度表示柱效能时，必须说明是对什么物质而言。

塔板理论是一种半经验性的理论，它用热力学的观点定量说明了溶质在色谱柱中移动的速率，解释了流出曲线的形状，并提出了计算和评价柱效能高低的参数。但是，色谱过程不仅受热力学因素的影响，而且还与分子的扩散、传质等动力学因素有关，因此塔板理论只能定性给出板高的概念，却不能解释板高受哪些因素影响，也不能说明为什么在不同的流速下，可以测得不同的理论塔板数，因而限制了它的应用。

3. 速率理论——影响柱效能的因素

1956年荷兰学者范·弟姆特 (Van Deemter) 等人，在总结前人研究成果的基础上提出了速率理论，并归纳出一个联系各影响因素的方程式，称为速率理论方程式 (亦称范·弟姆特方程式)，即

$$H = A + \frac{B}{\bar{v}} + C\bar{v} \quad (15-11)$$

式中： \bar{v} ——载气的平均线速度 ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$)。

式 (15-11) 中其余各项参数物理意义如下述。

(1) 涡流扩散项 A 由于样品组分分子进入色谱柱碰到填充物颗粒时，不得不改变流动方向，因而它们在气相中形成紊乱的类似涡流的流动，如图 15-2 所示。组分中的分子所经过的路径，有的长，有的短，因而引起色谱峰形的扩展，分离变差。色谱峰变宽的程度由下式决定，即

$$A = 2\lambda d_p \quad (15-11a)$$

该式表明， A 与填充物的平均直径 d_p 的大小和填充不规则因子 λ 有关，与流动相的性质、

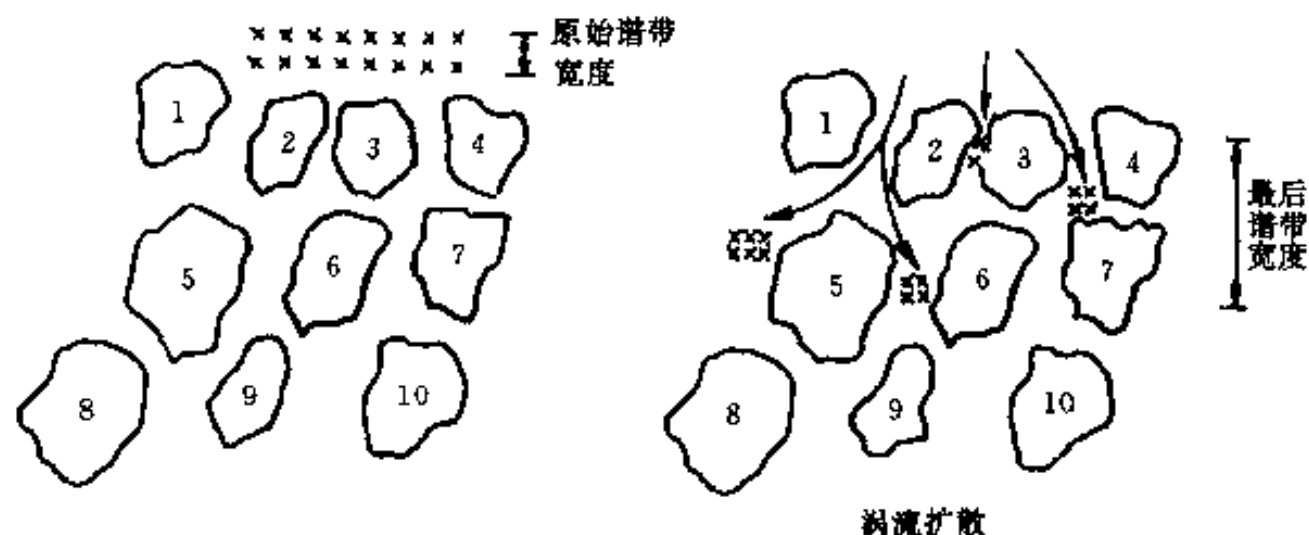


图 15-2 色谱柱中的涡流扩散

线速度和组分性质无关, 使用粒度细和颗粒均匀的填料, 均匀填充, 是减少涡流扩散和提高柱效能的有效途径。

(2) 分子扩散项 B 当样品以“塞子”形式进入色谱柱后, 便在色谱柱的轴向上造成浓度梯度, 使组分分子产生浓差扩散, 其方向是沿着纵向扩散, 故该项也称为纵向扩散项。有

$$B = 2\gamma D_g \quad (15-11b)$$

式中: γ ——填充柱内气体扩散路径弯曲的因素, 也称弯曲因子;

D_g ——组分在气相中的扩散系数 ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)。 D_g 除与组分性质有关外, 还与组分在气相中的停留时间、载气的性质、柱温等因素有关。而且

$$D_g \propto \frac{1}{\sqrt{M_{\text{载气}}}}$$

式中: $M_{\text{载气}}$ ——载气的摩尔质量。

由此式可知, 采用摩尔质量大的载气可使 B 值减小, 有利于分离。载气流速愈小, 保留时间愈长, 分子扩散项的影响愈大, 从而成为色谱峰扩展、塔板高度增加的主要原因。因此, 为了减小 B 项, 可采用较高的载气流速, 使用相对分子质量较大的载气 (如 N_2), 控制较低的柱温。

(3) 传质阻力项 物质系统由于浓度不均匀而在气液、气固等不同相中发生的物质迁移过程, 称为传质。影响这个过程进行速度的阻力, 称为传质阻力。传质阻力系数 C 包括气相传质阻力系数 C_g 和液相传质阻力系数 C_l , 即 $C = C_g + C_l$ 。

C_g 是指样品组分从气相移动到固定相表面进行浓度分配时所受到的阻力。有

$$C_g \propto \frac{d_p^2}{D_g}$$

这一阻力与填充物直径的平方 (d_p^2) 成正比, 与组分在载气中的扩散系数 (D_g) 成反比。因而采用粒度小的填充物和摩尔质量小的载气可提高柱效能。

C_l 是指组分从固定相的气液界面移动到液相内部进行质量交换到达分配平衡, 又返回到气液界面的过程中所受到的阻力。有

$$C_l \propto \frac{d_f^2}{D_l}$$

固定液的液膜厚度 (d_f) 愈薄, 组分在液相中的扩散系数 (D_l) 增大, 液相传质阻力就愈小。当载气流速增大时, 传质阻力项就增大, 以致成为塔板高度增加的主要原因。

从上述讨论可知, 组分在柱内运行的多途径、浓度梯度造成的分子扩散和组分在气液两相质量传递的不能瞬间达到平衡, 是造成色谱峰扩展、柱效能下降的原因。

速率理论指出了影响柱效能的因素, 为色谱分离操作条件的选择提供了理论指导。但由上述可以看出, 许多影响柱效能的因素彼此以相反的效果存在着。如流速加大, 分子扩散项的影响减小, 传质阻力项的影响增大; 温度升高, 有利于传质, 但又加剧了分子扩散的影响等等。因此必须全面考虑这些相互矛盾的影响因素, 选择适当的色谱分离操作条件, 才能提高柱效能。

4. 分离度

分离度 (R) 又称为分辨率或分辨度。为了判断难分离物质对在色谱柱中的分离情况, 常用分离度作为柱的总分离效能指标。它是指相邻两色谱峰保留值之差与两峰底宽平均值之

比, 即

$$R = \frac{(t_{R2} - t_{R1})}{\frac{1}{2}(Y_1 + Y_2)} = \frac{2(t_{R2} - t_{R1})}{Y_1 + Y_2} \quad (15-12)$$

相邻两组分保留时间的差值反映了色谱分离的热力学性质; 色谱峰的宽度则反映了色谱过程的动力学因素。因此, 分离度概括了这两方面的因素, 并定量地描述了混合物中相邻两组分的实际分离程度, 因此用它作为色谱柱的总分离效能的指标。

当两峰等高、峰形对称且符合正态分布时, 可以从理论上证明: 若 $R = 1$, 两峰分离达 98%; $R = 1.5$, 分离可达 99.7%。于是一般主张用 $R = 1.5$ 作为相邻两峰完全分离的标志。

由于峰宽 Y 测量较困难, 也有人建议用半峰宽来代替峰宽, 于是分离度用 R' 表示, 即

$$R' = \frac{2(t_{R2} - t_{R1})}{Y_{1/2_2} + Y_{1/2_1}} \quad (15-13)$$

R 与 R' 的物理意义是一致的, 但数值不同, $R = 0.59R'$, 应用时要注意所采用分离度的计算方法。

分离度受柱效能 (塔板数 n)、选择性 (α) 和容量因子 (k) 3 个参数的控制, R 与 3 个参数之关系为

$$R = \frac{\sqrt{n}}{4} \cdot \frac{\alpha - 1}{\alpha} \cdot \frac{k}{1 + k} \quad (15-14)$$

从式 (15-14) 可以看出:

(1) $R \propto \sqrt{n}$, 增加塔板数, 可以增加分离度。若通过增加柱长来增加塔板数, 就会延长分析时间。所以, 设法降低板高 H , 才是增大分离度的最好方法。

(2) 加大容量因子可以增加分离度, 但是会延长分析时间, 甚至造成谱带检测困难。一般来说, 当 $k > 10$ 时, 分离度的提高并不明显; 而当 $k < 2$ 时, 洗脱时间会出现极小值。因此, 在色谱分离中, 通常将 k 控制在 2~7 之间。

(3) 选择性参数 α 的微小增大, 都会使分离度得到较大的改善。当 $\alpha > 2$ 时, 即使在很短的时间内, 组分也会完全分离。当 α 接近 1 时, 要完成分离, 必须增加柱长, 延长分析时间。例如, 为了达到同样的分离度, 当 $\alpha = 1.01$ 时, 所需的时间是 $\alpha = 1.1$ 时的 84 倍。显然, $\alpha = 1$ 时, 无论怎样提高柱效能, 加大容量因子, R 均为零。在这种情况下, 两组分的分离是不可能的。

在选择操作条件时, 首先应确定欲达到的分离度, 然后用以下公式进行计算, 求得所需的塔板数和分析时间:

$$n_{\text{需要}} = 16R^2 \cdot \left(\frac{\alpha}{\alpha - 1}\right)^2 \cdot \left(\frac{1 + k}{k}\right)^2 \quad (15-15)$$

$$t_R = \frac{16R^2 \cdot H}{v} \cdot \left(\frac{\alpha}{\alpha - 1}\right)^2 \cdot \frac{(1 + k)^3}{k^2} \quad (15-16)$$

四、定性和定量分析方法

1. 定性分析方法

定性分析的任务是确定色谱图上每一个峰所代表的物质。在色谱条件一定时, 任何一种

物质都有确定的保留时间。因此，在相同色谱条件下，通过比较已知物和未知物的保留参数或在固定相的位置，就可确定未知物是何种物质。一般来说，色谱法是分离复杂混合物的有效工具，如果将色谱与质谱或其它光谱分析联用，则是目前解决复杂混合物中未知物定性的最有效的方法。

2. 定量分析依据

在一定色谱条件下，组分 i 的质量 (m_i) 或其在流动相中的质量分数，与检测器响应讯号 (峰面积 A_i 或峰高 h_i) 成正比，有

$$m_i = f_i^A A_i \quad (15-17)$$

或

$$m_i = f_i^h h_i \quad (15-18)$$

式中： f_i^A 和 f_i^h ——绝对校正因子。

以上两式是色谱定量分析的依据。

(1) 响应信号的测量 色谱峰的峰高是其峰顶与基线之间的距离，测量方法较简单。

测量峰面积的方法有手工测量和自动测量两类。现代色谱仪中一般都配有准确测量色谱峰面积的电学积分仪。如果没有积分装置，可用手工测量，再用有关公式计算峰面积。对于对称的色谱峰，近似计算公式为

$$A_i = 1.065 \cdot h_i \cdot Y_{1/2} \quad (15-19)$$

不对称的色谱峰的面积近似计算公式为

$$A_i = \frac{1}{2} h_i (Y_{0.15} + Y_{0.85}) \quad (15-20)$$

式中： $Y_{0.15}$ 和 $Y_{0.85}$ ——峰高 0.15 和 0.85 处的峰宽值。

峰面积的大小不易受操作条件如柱温、流动相的流速、进样速度等的影响，从这一点看，峰面积更适于作为定量分析的参数。

(2) 定量校正因子

① 绝对校正因子：从式 (15-17) 和式 (15-18) 可知，组分 i 的峰面积和峰高的绝对校正因子分别为

$$f_i^A = \frac{m_i}{A_i} \quad (15-21)$$

和

$$f_i^h = \frac{m_i}{h_i} \quad (15-22)$$

由此可见，绝对校正因子是指某组分 i 通过检测器的量与检测器对该组分的响应信号之比。 m_i 的单位用 g、mol 或体积表示时，相应的校正因子分别称为质量校正因子 (f_m')、摩尔校正因子 (f_m'') 或体积校正因子 (f_v)。

很明显，绝对校正因子受仪器及操作条件的影响很大，故其应用受到限制。在实际定量分析中，一般常用相对校正因子。

② 相对校正因子：相对校正因子指组分 i 与基准组分 S 的绝对校正因子之比，即

$$f_{iS}^A = f_i^A / f_S^A = \frac{A_S m_i}{A_i m_S} \quad (15-23)$$

$$f_{iS}^h = f_i^h / f_S^h = \frac{h_S m_i}{h_i m_S} \quad (15-24)$$

式中: f_{iS}^A 和 f_{iS}^h ——组分 i 的峰面积和峰高相对校正因子;

f_S^A 和 f_S^h ——基准组分 S 的峰面积和峰高绝对校正因子。

必须注意, 相对校正因子是一个无因次量, 但它的数值与采用的计量单位有关。

由于绝对校正因子很少使用, 因此, 一般文献上提到的校正因子, 就是相对校正因子。

③ 相对响应值: 相对响应值 (S_{iS}) 也称为相对应答值, 即相对灵敏度。当计量单位相同时, 它与相对校正因子互为倒数, 即

$$S_{iS} = \frac{1}{f_{iS}} \quad (15-25)$$

3. 定量分析方法

(1) 外标法 外标法是色谱定量分析中较简易的方法。该法是将欲测组分的纯物质配制成不同质量分数的标准溶液, 然后取固定量的上述溶液进行色谱分析, 得到标准样品的对应的色谱图。据此, 绘制标准溶液峰面积 (或峰高) —质量分数曲线, 即外标法标准曲线。在与标准溶液色谱分析相同的条件下, 进行样品分析, 测得该样品的峰面积 (或峰高) 后, 由标准曲线即可查出其质量分数。

此法的优点是操作简单, 因而适于工厂控制分析和自动分析; 但结果的准确度取决于进样量的重现性和操作条件的稳定性。

(2) 内标法 当只需测定样品中某几个组分, 或样品中所有组分不可能全部出峰时, 可采用内标法。具体做法是: 准确称取样品, 加入一定量某种纯物质作为内标物, 然后进行色谱分析。根据被测物和内标物在色谱图上相应的峰面积 (或峰高) 和相对校正因子, 求出某组分的含量。按式 (15-23) 有

$$\frac{m_i}{m_S} = \frac{A_i f_{iS}^A}{A_S f_{SS}^A}, \quad m_i = \frac{A_i f_{iS}^A m_S}{A_S f_{SS}^A}$$

$$\text{故} \quad w_i = \frac{m_i}{m} = \frac{A_i f_{iS}^A m_S}{A_S f_{SS}^A m} \quad (15-26)$$

式中: m_S 、 m ——内标物质量和样品质量 (注意: m 中不包括 m_S);

A_i 、 A_S ——被测组分和内标物的峰面积;

f_{iS}^A 、 f_{SS}^A ——被测组分和内标物的相对质量校正因子。

在实际工作中, 一般以内标物作为基准, 即 $f_{SS}^A = 1$, 此时式 (15-26) 可简化为

$$w_i = \frac{A_i}{m} \cdot \frac{m_S}{A_S} \cdot f_{iS}^A \quad (15-27)$$

由式 (15-26) 可知, 内标法是通过测量内标物及欲测组分的峰面积的相对值来进行计算的, 因而可以在一定程度上消除操作条件等的变化所引起的误差。

内标法的要求是: 内标物必须是待测样品中不存在的; 内标峰应能与样品中各组分的峰分开, 并尽量接近欲分析的组分。内标法的缺点是在样品中增加了一个内标物, 这常常给分离造成一定的困难。

(3) 归一化法 归一化法是把样品中所有组分的含量之和按 100% 计算, 以它们相应的色谱峰面积或峰高为定量参数, 通过下列公式计算各组分含量, 即

$$w_i = \frac{A_i f_{iS}^A}{\sum_{i=1}^n A_i f_{iS}^A} \quad (15-28)$$

或

$$w_i = \frac{h_i f_{iS}}{\sum_{i=1}^n h_i f_{iS}} \quad (15-29)$$

当各组分的 f_{iS} 相近时, 计算公式可简化为

$$w_i = \frac{A_i}{\sum_{i=1}^n A_i} \quad (15-30)$$

由上述公式可知, 使用这种方法的条件是: 经过色谱分离后, 样品中所有的组分都要能产生可测量的色谱峰。式 (15-26) ~ 式 (15-30) 中之 w_i 为组分 i 的质量分数。

该法的主要优点是: 简便、准确; 操作条件 (如进样量、流速等) 变化时, 对分析结果影响较小。这种方法常用于常量分析, 尤其适合于进样量很少而其体积不易准确测量的液体样品。

第二节 气相色谱法和高效液相色谱法

一、气相色谱法

1. 气相色谱仪与分析流程

气相色谱分析是在气相色谱仪上进行的。一般常用气相色谱仪的主要部件和分析流程如图 15-3 所示。

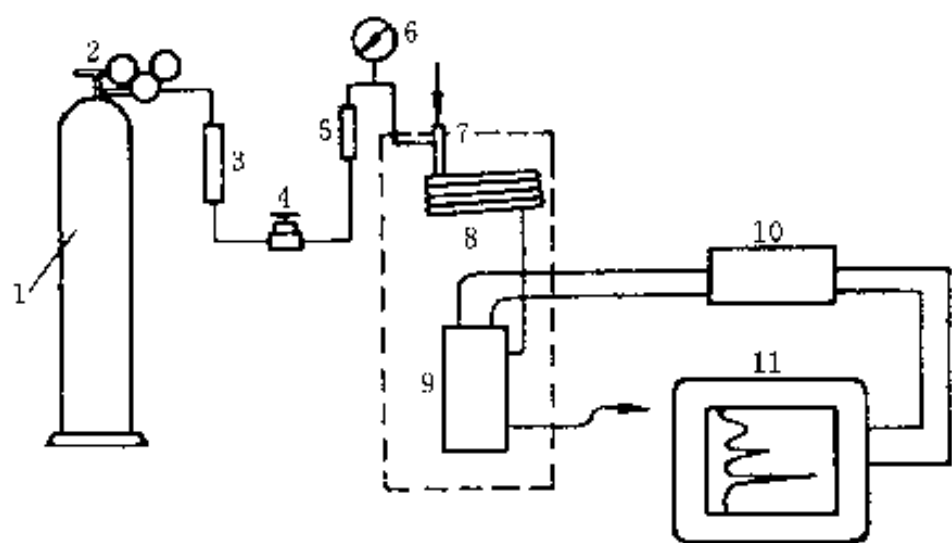


图 15-3 气相色谱分析流程示意图

1—载气钢瓶 2—减压阀 3—净化干燥管 4—针形阀
5—流量计 6—压力表 7—进样器和气化室 8—色谱柱
9—检测器 10—放大器 11—记录仪

气相色谱的流动相称为载气。它是一类不与样品和固定相作用而专用来载送样品的惰性气体。常用的载气有 H_2 、 N_2 , 有时也用 He 、 Ar 等。

载气由高压钢瓶供给, 经减压阀减压后, 通过净化干燥管干燥、净化, 用气流调节阀 (针形阀) 调节并控制载气流速至所需值 (由流量计及压力表显示柱前流量及压力), 而到达气化室。样品用注射器 (气体样品也可用六通阀) 由进样口注入, 在气化室经瞬间气化, 被载气带入色谱柱中进行分离。分离后的单组分随载气先后进入检测器。检测器

将组分及其质量分数随时间的变化量转变为易测量的电信号 (电压或电流)。必要时将信号放大, 再驱动自动记录仪记录信号随时间的变化量, 从而获得一组峰形曲线。一般情况下每个色谱峰代表样品中的一个组分, 峰面积代表该组分的含量。

色谱柱和检测器是色谱分析仪的关键部件。混合物能否分离决定于色谱柱, 分离后的组分能否灵敏准确检测出来, 取决于检测器。

2. 气相色谱分离条件的选择

在气相色谱分析中,除了要选择合适的固定液之外,还要选择分离时的最佳操作条件,以提高柱效能,增大分离度,满足分离的需要。

(1) 载气及其线速度的选择 据式 (15-11): $H = A + \frac{B}{\bar{v}} + C\bar{v}$, 可得到如图 15-4 所示的 $H-\bar{v}$ 关系曲线。图中曲线的最低点, 塔板高度最小 ($H_{\text{最小}}$), 柱效能最高, 所以该点对应的流速即为最佳流速 $\bar{v}_{\text{最佳}}$ 。和 $H_{\text{最小}}$ 可通过对式 (15-11) 进行微分后求得, 即

$$\frac{dH}{d\bar{v}} = -\frac{B}{\bar{v}^2} + C = 0$$

$$\bar{v}_{\text{最佳}} = \sqrt{\frac{B}{C}} \quad (15-31)$$

将上式代入式 (15-11) 后, 得到

$$H_{\text{最小}} = A + 2\sqrt{BC} \quad (15-32)$$

图 15-4 中的虚线是速率理论中各项因素对塔板高度的影响。比较各条虚线可知, 当 \bar{v} 值较小时, 分子扩散项 B/\bar{v} 将成为影响色谱峰扩张的主要因素。此时, 宜采用相对分子质量较大的载气 (如 N_2 、 Ar), 以使组分在载气中有较小的扩散系数。另一方面, 当 \bar{v} 较大时, 传质项 $C\bar{v}$ 将是主要控制因素。此时宜采用相对分子质量较小, 具有较大扩散系数的载气 (如 H_2 、 He), 以改善气相传质。当然, 选择载气时, 还必须考虑与所用的检测器相适应。

(2) 柱温的选择 柱温是一个重要的色谱操作参数, 它直接影响分离效能和分析速度。很明显, 柱温不能高于固定液的最高使用温度, 否则会造成固定液大量挥发流失。某些固定液有最低操作温度, 如 Carbowax 20M 和 FFAP, 一般说来, 操作温度至少必须高于固定液的熔点, 以使其有效地发挥作用。

降低柱温可使色谱柱的选择性增大, 但升高柱温可以缩短分析时间, 并且可以改善气相和液相的传质速率, 有利于提高柱效能。所以这两方面的情况均要考虑到。

在实际工作中, 一般根据样品的沸点来选择柱温、固定液用量及载体的种类等, 其配合情况大致如表 15-1 所示。

表 15-1 根据样品沸点选择柱温等条件

样品沸点范围	柱 温	固定液用量 (固定液:载体)	载体种类
低沸点 (< 100℃) (或气体、气态烃样品)	室温~100℃	20~30:100	红 色
100~200℃	150℃	10~20:100	红 色
200~300℃	150~180℃	5~10:100	白 色
300~450℃	200~250℃	1~5:100	白色、玻璃

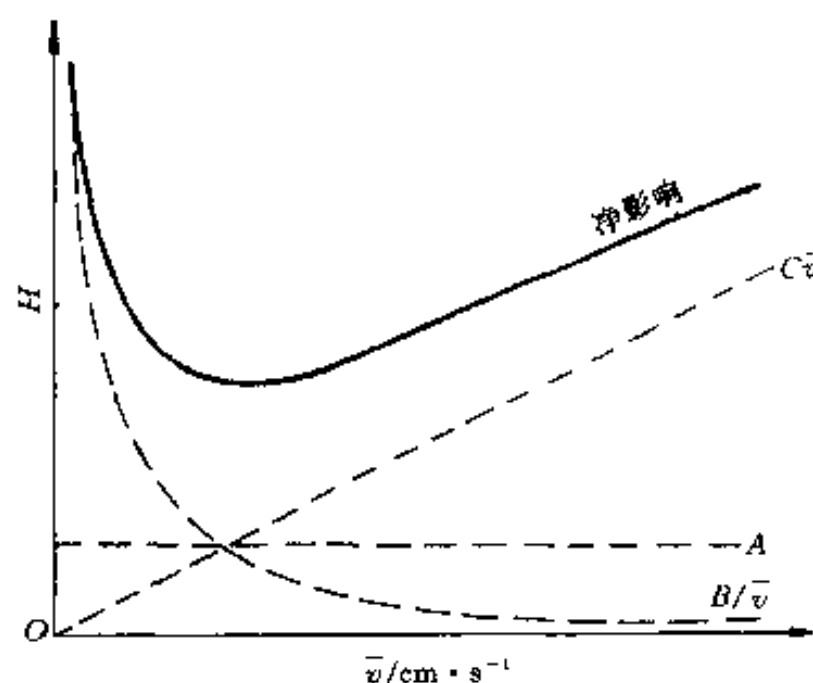


图 15-4 各项因素对板高 H 的影响

对于宽沸程混合物,一般采用程序升温法进行分析。

(3) 柱长和内径的选择 由于分离度正比于柱长的平方根,所以增加柱长对分离是有利的。但增加柱长会使各组分的保留时间增加,延长分析时间。因此,在满足一定分离度的条件下,应尽可能地使用短柱子,一般填充的柱长以 2~6 m 为宜。

增加色谱柱内径,可以增加分离的样品量,但由于径向扩散路径的增加,会使柱效能降低。在一般分析工作中,色谱柱内径常为 3~6 mm。

(4) 载体的选择 由范氏速率理论方程式可知,载体的粒度直接影响涡流扩散和气相传质阻力,间接地影响液相传质阻力。随着载体粒度的减小,柱效能将明显提高。但是粒度过细时,阻力将明显增加,使柱压降增大,给操作带来不便。因此,一般根据柱径来选择载体的粒度,保持载体的直径约为柱内径的 $1/20 \sim 1/25$ 为宜。对于应用广泛的 4 mm 内径柱,选用 60~80 目载体为好。

速率理论方程式中 A 项内的 λ 是反映载体填充不均匀性的参数。降低 λ ,即载体粒度均匀、形状规则,有利于提高柱效能。

(5) 进样时间和进样量 进样时速度必须很快,因为当进样时间太长时,样品原始宽度将变大,色谱峰半峰宽随之变宽,有时甚至使峰变形。一般进样时间在 1 s 以内。

色谱柱的有效分离样品量随柱内径、柱长及固定液用量的不同而异。柱内径大,固定液用量高,可适当增加进样量。但进样量过大,会造成色谱柱超负荷,柱效能急剧下降,峰形变宽,保留时间改变。一般,理论上允许的最大进样量是使下降的塔板数不超过 10%。总之,最大允许的进样量,应控制在使峰面积或峰高与进样量呈线性关系的范围内。

二、高效液相色谱法

1. 高效液相色谱法的特点

高效液相色谱法 (HPLC), 又称高压液相色谱法、高速液相色谱法或现代液体色谱法, 是 60 年代后期才发展起来的一种新颖、快速的分离分析技术。高效液相色谱法根据分离机理的不同可分为 4 类: 液固吸附色谱、液液分配色谱、离子交换色谱和空间排阻色谱, 它具有以下一些特点。

(1) 高压 高效液相色谱以液体为流动相, 这种液体称为载液。为了克服载液流过色谱柱时受到的阻力, 使载液能迅速通过色谱柱, 必须对载液施加高压, 同时进样压力也要很高。压力一般达 $1.52 \times 10^4 \sim 3.04 \times 10^4$ kPa, 最高可达 5.07×10^4 kPa。

(2) 高速 高效液相色谱由于采用了高压, 载液流速快, 因而所需的分析时间较之经典的柱色谱短得多, 一般都少于 1 h。

(3) 高效 高效液相色谱的柱效能可达每米 3 万塔板以上, 较气相色谱法高。

(4) 高灵敏度 由于采用了高灵敏度的检测器, 最小检测量可达 10^{-9} g, 甚至 10^{-11} g。而所需样品量很少, μL 数量级的样品就可进行全分析。

(5) 可用于高沸点的、不能气化的、热不稳定的及具有生理活性的物质的分析。一般沸点在 450°C 以下, 相对分子质量小于 450 的有机物可用气相色谱分析, 这些物质只占有机物总数的 15%~20%, 而其余的 80%~85% 的有机物, 原则上都可采用高效液相色谱分析。

由于高效液相色谱法具有上述各种特点, 70 年代以来它得到了迅速的发展。目前它主

要应用于生化分析、药物分析、多环芳烃分析、高分子材料分析、除莠剂和杀虫剂分析等方面。

2. 高效液相色谱仪

高效液相色谱仪一般分为4个部分：高压输液系统、进样系统、分离系统和检测系统。此外，还可以根据一些特殊的要求，配备一些附属装置，如梯度洗脱、自动进样及数据处理装置等。

图15-5是高效液相色谱仪的结构示意图，其工作过程如下：高压泵将贮液罐的溶剂经进样器送入色谱柱中，然后从检测器的出口流出。当欲分离样品从进样器进入时，流经进样器的流动相将其带入色谱柱中进行分离，然后依先后顺序进入检测器。记录仪将进入检测器的信号记录下来，得到液相色谱图。

(1) 高压输液系统 高压输液系统由贮液罐、高压输液泵、过滤器、压力脉动阻力器等组成。核心部件是高压输液泵。

液相色谱仪中的高压泵应具有如下性能：

① 有足够的输出压力，使流动相能顺利地通过颗粒很细的色谱柱，通常其压力范围为25~40 MPa。

② 输出流量恒定，其流量精度应在1%~2%之间。

③ 输出流动相的流量范围可调。在分析仪器中，一般为3 mL/min；在制备仪器中，一般为10~20 mL/min。

④ 压力平稳，脉动小。

高压泵按其操作原理可分为恒流泵和恒压泵。恒流泵的特点是在一定的操作条件下，输出的流量保持恒定，而与色谱柱等引起的阻力变化无关。常用的有往复泵和注射泵。恒压泵与恒流泵不同，它能保持输出压力恒定，而流量则随色谱系统阻力的变化而变化。气动放大器就是一种恒压泵，由于这类高压泵输出液流速随色谱系统的阻力而变化，导致保留时间的重现性差，所以目前在分析上已较少使用。

(2) 进样系统 液相色谱与气相色谱不同，柱外的谱带扩宽现象会造成柱效显著下降，尤其是使用微粒填料时，更为严重。柱外的谱带变宽通常发生在进样系统、连接管道及检测器中，故一个设计较好的液相色谱仪应尽量减少这3个区域的体积。

常用的进样方式有3种：直接注射进样、停流进样和高压六通阀进样。直接注射进样的优点是操作简便，并可获得较高的柱效，但这种方法不能承受高压。停流进样是在高压泵停止供液，体系压力下降的情况下，将样品直接加到柱头。这种进样方式操作不便，重现性差，仅在不得已时才采用。高压六通阀进样的优点是进样量的可变范围大，耐高压，易于自动化；缺点是容易造成谱峰柱前扩宽。

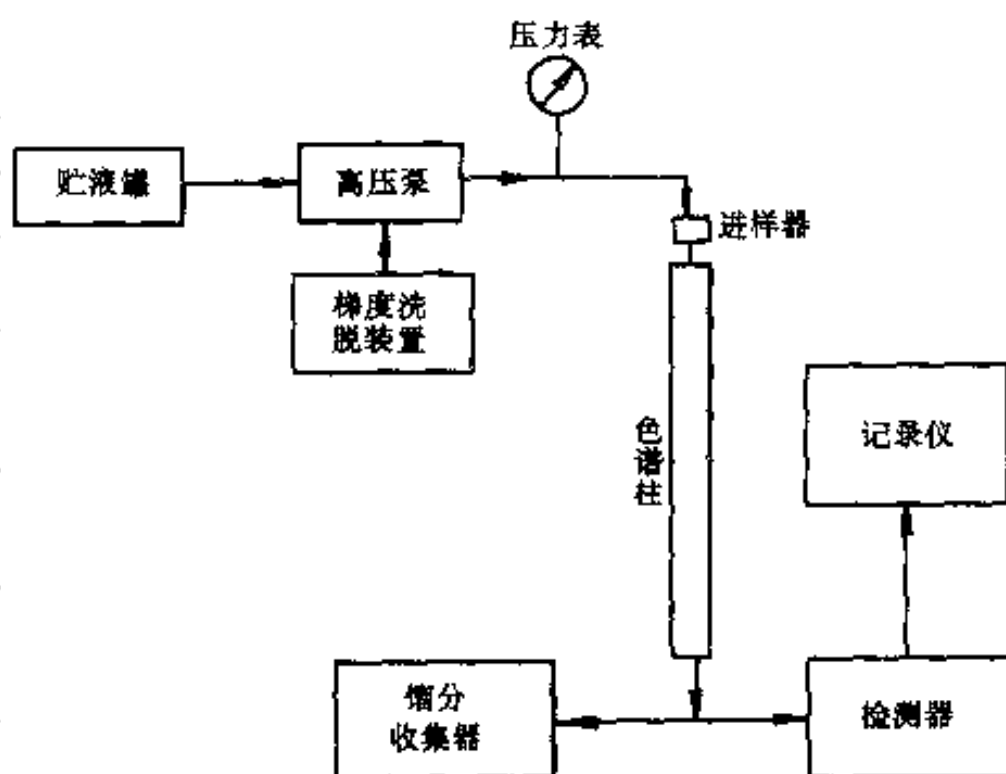


图 15-5 高效液相色谱仪结构示意图

(3) 色谱柱 在高效液相色谱中, 色谱柱一般采用优质不锈钢管制作。在早期, 填充剂粒度大 ($20 \sim 75 \mu\text{m}$), 柱管径一般为 2 mm , 柱长 $50 \sim 100 \text{ cm}$ 。近年来, 由于高效微型填料 ($3 \sim 10 \mu\text{m}$) 的普遍应用, 考虑管壁效应 (指当管柱内径不大时, 由于分子在柱内的径向扩散而达到管壁区, 管壁区移动的流速比管中心快, 从而造成谱峰扩宽) 对柱效的影响, 故一般采用管径粗 ($4 \sim 5 \text{ mm}$) 长度短 ($10 \sim 50 \text{ cm}$) 的色谱柱。

液相色谱柱的填充一般采用匀浆法。先将填料配成悬浮液, 在高压泵的作用下快速将其压入装有洗脱液的色谱柱内, 经冲洗后, 即可备用。目前采用这种装柱法, 可达到每米柱效能 8 万塔板数。

(4) 检测系统 用于液相色谱中的检测器, 除应该具有灵敏度高、噪音低、线性范围宽、响应快、死体积小等特点外, 还应对温度和流速的变化不敏感。

液相色谱中的检测器有两种基本类型。一类是选择性检测器, 它对被分离组分的物理或物理化学性质有响应, 属于这类检测器的有紫外、荧光、电化学检测器等。另一类是总体 (通用性) 检测器, 它对样品和洗脱液总的物理或物理化学性质有响应, 属于这类检测器的有示差折光、介电常数检测器等。

(5) 附属系统 液相色谱仪的附属装置根据使用者的要求而配置。通常附属装置包括脱气、梯度洗脱、再循环、恒温、自动进样、馏分收集以及数据处理等装置。这些装置一般均属选用部件, 但若使用得当, 会大大增加仪器的功能和提高工作效率。

梯度洗脱装置是一种极重要的附属装置。这种洗脱方式是将两种或两种以上不同性质但可以互溶的溶剂, 随着时间改变而按一定比例混合, 以连续改变色谱柱中冲洗的极性、离子强度或 pH 值等, 从而改变被测组分的相对保留值, 提高分离效率, 加快分离速度。显然, 液相色谱中的梯度洗脱和气相色谱中的程序升温相似。这种洗脱方式主要应用于分离分配比 k 相差很大的复杂混合物。

第三节 色谱分析法应用实例

一、酚醛树脂中游离酚的测定

准确称取样品 0.1 g ($\pm 0.0002 \text{ g}$), 用预先加入适量内标物的 0.5 mL 丁醇溶液溶解, 加入 1 mL 甲苯溶液混匀, 用石油醚萃取游离酚, 过滤, 收集滤液进行色谱分析, 以氯苯或间甲酚为内标物, 用内标法定量。图 15-6 为其色谱图。

若规定间甲酚的 S' 为 1.00, 由实验 $S'_{\text{苯酚}}$ 为 1.275, $A_{\text{苯酚}}$ 为 2.94 cm^2 , A_{S} 为 2.97 cm^2 。样品质量 $= 0.5 \times 5.63 / 100 = 0.0282 \text{ g}$ (5.63 g 内标物溶于 100 mL 丁醇中), 则

$$w(\text{苯酚}) = \frac{0.0282 \times (1/1.275)}{0.1686 \times (1/1)} \times \frac{2.94}{2.97} \times 100\% = 12.8\%$$

二、高聚物中添加剂的测定

用气相色谱分离高聚物中添加剂较化学法容易。图 15-7 是橡胶中各种增塑剂流出的色谱图。首先用丙酮、石油醚将增塑剂抽提出来。色谱柱中以 Chromosorb W 为担体, 与硅油膏组成固定相, 用程序升温技术, 增塑剂均能得到良好的分离和测定。

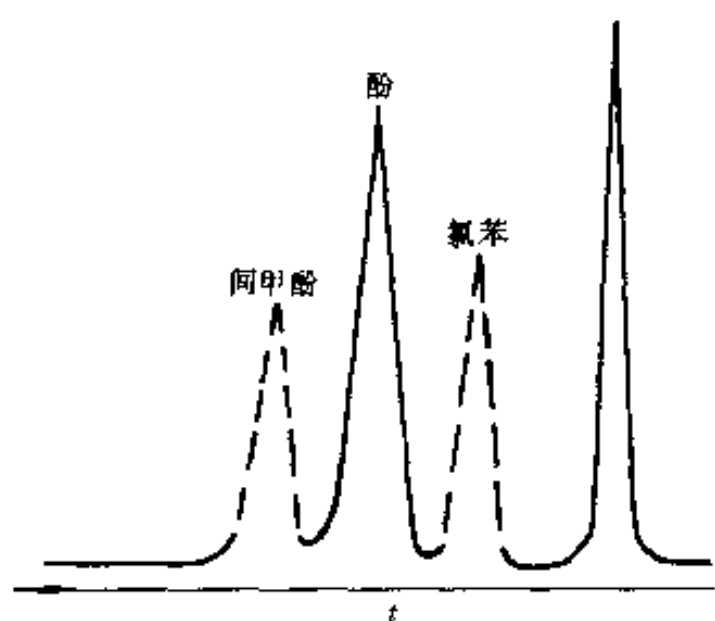


图 15-6 酚醛树脂中游离酚的测定

固定液：新戊二醇丁二酸聚酯（酸洗 101 白色物体，
配比 = 10:100） 色谱柱：200 cm × 0.4 cm 柱温：179 ℃
载气：H₂ (35 mL/min)，N₂ (30 mL/min)，
空气 (300 mL/min) 检测器：FID

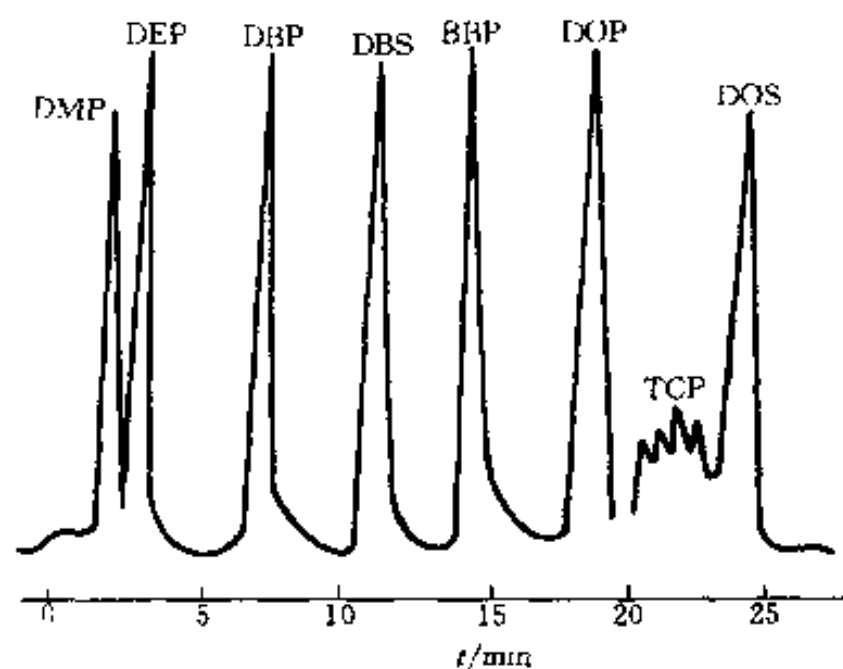


图 15-7 橡胶中各种增塑剂的分析

固定相：Chromosorb W + 硅油膏
柱温：210 ℃ 程序升温：4 ℃/min

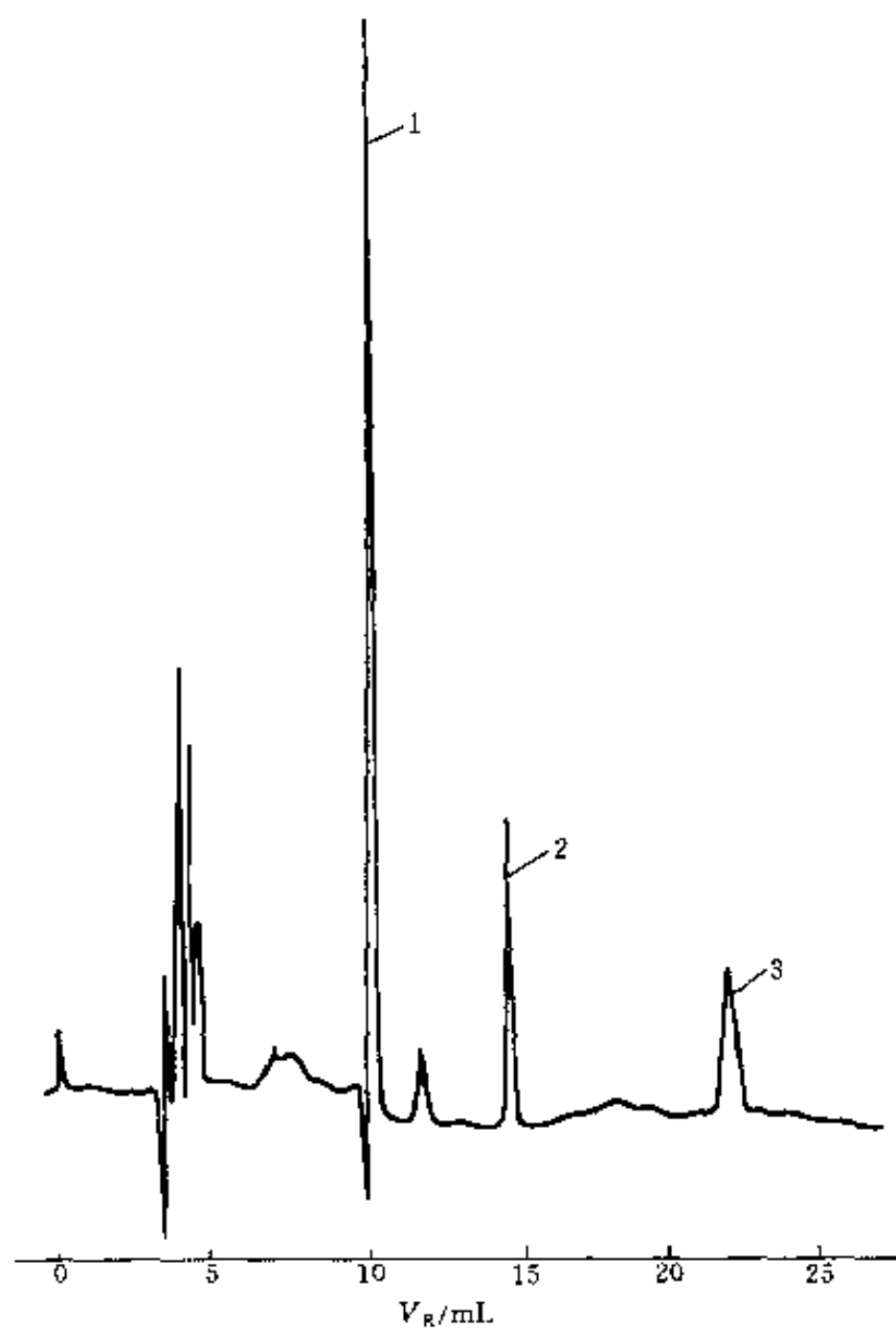


图 15-8 聚乙烯中抗氧剂的测定

色谱柱：μ-porasil 300 mm × 3.9 mm 流动相：线性
梯度正庚烷/二氯甲烷由 100/0 经 5 min 至 0/100 流量：2 mL/min 检测：UV280 nm

三、聚乙烯中抗氧剂的测定

采用液固色谱法 (LSC) 对聚乙烯中 3 种抗氧剂 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚 (BHT)、3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基) 丙酸十八醇酯 (1076) 及四 (3,5-二叔丁基-4-羟基苯丙酸) 季戊四醇酯 (1010) 进行定性、定量测定: 准确称取 2 g 左右的 PE 粒料, 加入 50 mL + 氢萘. 在加热和搅拌下溶解粒料. 冷却后, 用专用过滤器从容器中吸取样品溶液. 得到的色谱图如图 15-8 所示. 经与标准样品色谱峰的保留体积对照, 得到图中保留体积为 10.3 mL (峰 1)、14.8 mL (峰 2) 及 22.2 mL (峰 3) 的色谱峰分别是 BHT、1076 和 1010. 定量分析采用外标法.

参 考 文 献

- 1 孙传经. 气相色谱分析原理与技术. 北京: 化学工业出版社, 1985
- 2 李浩春, 卢佩章. 气相色谱法. 北京: 科学出版社, 1993
- 3 孙传经. 毛细管气相色谱法. 北京: 化学工业出版社, 1991
- 4 卢佩章, 戴朝政. 色谱理论基础. 北京: 科学出版社, 1989
- 5 谢光华. 现代液相色谱. 北京: 科学出版社, 1989
- 6 王俊德. 高效液相色谱法. 北京: 科学出版社, 1992

习 题

15-1 试述色谱流出曲线的概念及意义.

15-2 试述色谱流出曲线有关名词和色谱基本参数的代表符号及定义.

15-3 试述塔板理论的成功和不足之处.

15-4 简述范·第姆特方程式的意义及影响塔板高度的各项因素.

15-5 范·第姆特方程式图解曲线 ($H-v$ 关系曲线) 有何用途? 曲线的形状变化受哪些主要因素影响?

15-6 何为分离度? 分离度与选择性和容量因子之间的关系如何?

15-7 在一根 2 m 长的 OV-17 色谱柱上分析一混合物, 得如下数据: 苯、乙苯和二甲基苯的保留时间为 70 s、115 s 和 170 s; 其 $Y_{1/2}$ 为 0.180 cm、0.271 cm 及 0.368 cm; 已知记录纸速度为 1 200 mm/h, 求该色谱柱对每个组分的理论板数和板高.

15-8 分析一样品时得两组分的 $r_{i/s} = 1.05$, 柱有效板高为 0.90 mm, 求取多长的色谱柱才能使两组分达到完全分离 ($R = 1.5$)?

15-9 在一根已知有 8 100 块理论塔板的色谱柱上, 异辛烷和正辛烷的调整保留时间分别为 800 s 和 815 s, 设 $\frac{k+1}{k} = 1$, 试问:

- (1) 如果一个含有上述两组分的样品通过这根柱子, 所得到的分离度为多少?
- (2) 假定调整保留时间不变, 当使分离度达到 1.00 时, 所需的塔板数为多少?
- (3) 假定调整保留时间不变, 当使分离度为 1.5 时, 所需要的塔板数为多少?

15-10 当色谱柱温为 150 °C 时, 其范·第姆特方程中的常数 $A = 0.08$ cm, $B = 0.15$ cm² · s, $C = 0.03$ s, 这根柱子的最佳流速为多少? 所对应的最小塔板高度为多少?

-
- 15-11 色谱定性分析的依据是什么?
- 15-12 色谱定量分析的依据是什么? 常用的定量方法有几种?
- 15-13 试用方框图说明气相色谱仪的流程.
- 15-14 试用方框图说明液相色谱仪的结构组成及流程.

第十六章 电 化 学 分 析 法

电化学分析是以测量某一化学体系的电响应为基础建立起来的一类分析方法。它把测定的对象构成一个化学电池的组成部分,通过测量电池的某些物理量,如电位、电流、电导或电量等,求得物质的含量或测定某些电化学性质。本章简要介绍电化学分析的部分内容,包括电位分析法、电解和库仑分析法、伏安和极谱分析法。

第一节 电 位 分 析 法

电位分析 (potentiometric analysis) 分为电位法 (potentiometry) 和电位滴定法 (potentiometric titration) 两种。

电位法是根据测量到的某一电极的电极电位,从能斯特公式的关系直接求得待测离子的浓(活)度。电位滴定法则是根据滴定过程中某电极电位的变化来确定滴定终点,从所消耗的滴定剂的体积及其浓度来计算待测物质的含量。

一、膜电位的产生

若在两相界面上含有带电粒子,例如离子、电子和双极分子等,它们在两相中的分布不均匀,就出现正负电荷的分离,那么界面上就有电位差产生。这一电位差称为膜电位,下面介绍扩散电位和道南 (Donnan) 电位两种模型。

1. 扩散电位

如图 16-1 所示,有两个互相接触但其浓度 (c) 不同的盐酸溶液 (也可以是两种同质量分数的不同的溶液),若 c_2 大于 c_1 ,则盐酸由 2 向 1 扩散,由于 H^+ 的迁移速度较 Cl^- 快,造成两溶液界面上的电荷分布不均匀,溶液 1 带正电荷多而溶液 2 则带负电荷多,存在电位梯度,产生电位差。带正电荷的溶液 1 对 H^+ 有静电排斥力,而使之扩散减慢,最后达到平衡,使两溶液界面有稳定的界面电位。这一电位就是液接电位。由于它不只局限于出现在两个液体界面,也可以出现在固体界面间,所以这类电位通称扩散电位。很明显,当正负离子的迁移数相等时,扩散电位等于零。

这类扩散属于自由扩散,正、负两种离子都可以扩散通过界面,没有强制性和选择性。

2. 道南电位

设有一个渗透膜,它至少能阻止一种离子从一个液相扩散至另一液相。如图 16-2 中的渗透膜,仅容许少量 K^+ 能扩散通过 (当 $c_2 > c_1$ 时),而 Cl^- 不能通过,于是造成两相界面电荷分布不均匀,产生双电层结构而有电位差,这一电位称为道南电位。

这类扩散具有强制性和选择性,道南电位 (φ_D) 的公式为

$$\varphi_D = \varphi_1 - \varphi_2 = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{+(2)}}{a_{+(1)}} \quad (16-1)$$

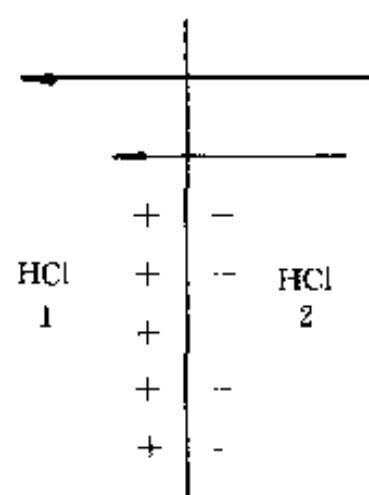


图 16-1 扩散电位示意图

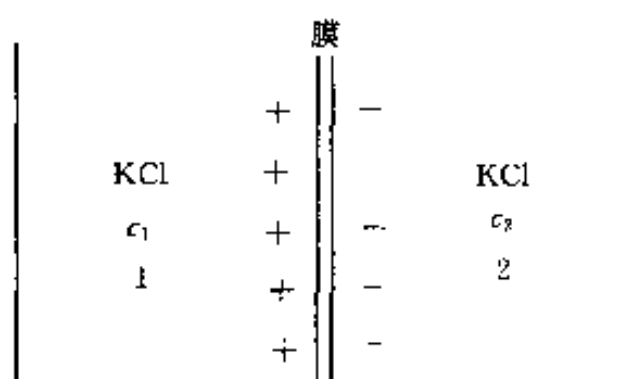


图 16-2 道南电位示意图

二、离子选择电极的作用原理

1. 电极构造

离子选择电极的基本构造如图 16-3 所示。电极腔体系用玻璃或高分子聚合物材料制成；内参比电极常用银-氯化银丝；内参比溶液一般为响应离子的强电解质和氯化物溶液；敏感膜用粘结剂或机械方法固定于电极腔体的端部，由于敏感膜的电阻很高，所以电极需要良好的绝缘，以免发生旁路漏电而影响测定。同时，电极用金属隔离线与测量仪器连接，以消除周围交流电场及静电感应的影响。

2. 作用原理

各种类型的离子选择电极的响应机理虽各有其特点，但其膜电位产生的基本原因是相似的，在敏感膜与溶液两相间的界面上，由于离子扩散的结果，破坏了界面附近电荷分布的均匀性而建立双电层结构，产生相间电位。另外，在膜相内部与内外两个膜表面的界面上尚有扩散电位产生，但其大小相同方向相反，互相抵消。因此，膜电位显示了膜外及膜内表面和溶液间的两个相间电位之差。

若敏感膜对阳离子 M^{Z+} 有选择性响应，当电极浸入含该离子的溶液中时，在膜内外的两个界面上，均产生道南型的相间电位（ $\varphi_{\text{内}}$ 与 $\varphi_{\text{外}}$ ），电位从敏感膜到溶液的方向是正的。



图 16-3 离子选择电极的基本构造

1—敏感膜 2—电极腔体 3—内参比电极
4—内参比溶液

$$\varphi_{\text{外}} = \kappa_1 + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{a_{M(\text{外})}}{a_{M'}(\text{外})} \quad (16-2)$$

$$\varphi_{\text{内}} = \kappa_2 + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{a_{M(\text{内})}}{a_{M'}(\text{内})} \quad (16-3)$$

式中： a_M ——液相中 M^{Z+} 离子活度；

$a_{M'}$ ——膜相中 M^{Z+} 离子活度；

Z ——离子的电荷数。

溶液中能响应的阳离子活度愈大，则相间电位愈正。通常，敏感膜内外表面的性质可以看成是相同的，所以常数项 $\kappa_1 = \kappa_2$ ， $a_{M'}(\text{外}) = a_{M'}(\text{内})$ ，故膜电位为

$$\varphi_{\text{膜}} = \varphi_{\text{外}} - \varphi_{\text{内}} = \frac{RT}{ZF} \ln \frac{a_{M(\text{外})}}{a_{M(\text{内})}} \quad (16-4)$$

由于膜内溶液中 M^{Z+} 离子的活度为常数, 所以

$$\varphi_{\text{膜}} = \text{常数} + \frac{RT}{ZF} \ln a_{M(\text{外})} \quad (16-5)$$

膜电位与溶液中 M^{Z+} 离子活度之间的关系, 符合能斯特公式.

离子选择电极的电位 (φ_{ISE}) 为内参比电极的电位与膜电位之和, 即

$$\begin{aligned} \varphi_{\text{ISE}} &= \varphi_{\text{内参}} + \varphi_{\text{膜}} \\ &= \kappa + \frac{RT}{ZF} \ln a_M \end{aligned} \quad (16-6)$$

式中: κ ——常数项, 包括内参比电极的电位与膜内的相间电位.

与此相似, 对于阴离子 R^{Z-} 有响应的敏感膜来说, 由于双电层结构中电荷的符号与阳离子敏感膜的情况相反, 因此相间电位的方向也相反, 从敏感膜到溶液的方向是负的, 溶液中阴离子的活度 (a_R) 愈大, 相间电位愈负, 膜电位应为

$$\varphi_{\text{膜}} = \frac{RT}{ZF} \ln \frac{a_{R(\text{内})}}{a_{R(\text{外})}} \quad (16-7)$$

$$\varphi_{\text{膜}} = \text{常数} - \frac{RT}{ZF} \ln a_{R(\text{内})} \quad (16-8)$$

阴离子选择电极的电位则为

$$\varphi_{\text{ISE}} = \kappa - \frac{RT}{ZF} \ln a_R \quad (16-9)$$

使用时, 将离子选择电极与外参比电极 (通常用饱和甘汞电极) 组成电池, 在接近零电流条件下测量电池电动势. 若以饱和甘汞电极的电位当作零, 则测得的电动势即为离子选择电极的电位 (对参比电极 SCE). 如电动势显示正值, 即离子选择电极为正极, 反之则为负极. 由于在外参比电极与样液的两个液相界面上有液接电位存在, 所以在测得的电位值中还包括液接电位值在内. 因此, 在测量过程中, 应设法减小或保持液接电位为稳定值, 使之可并入常数项 κ 中, 而不影响结果.

三、定量分析方法

1. 测量仪器

电池测量体系如图 16-4 所示. 离子选择电极、参比电极与样液组成电池体系, 以磁力搅拌器搅拌样液, 用高输入阻抗测试仪表如 pH/mV 计、离子计测量电池电动势.

2. 活度与浓度

应用离子选择电极进行电位分析时, 能斯特公式表示的是电极电位与离子活度之间的关系, 在溶液中, 一种离子的活度等于该离子的浓度与活度系数的乘积, 而活度系数随着溶液的离子强度的变化而变化.

如果分析时能控制样液与标准溶液的总离子强度相一致, 那么样液和标液中被测离子的活度系数也就相同. 故

$$\varphi_{\text{ISE}} = \kappa \pm \frac{RT}{ZF} \ln a = \kappa \pm \frac{RT}{ZF} \ln c\gamma$$

由于活度系数 (γ) 可视为恒定值, 并入常数项, 则

$$\varphi_{\text{ISE}} = \kappa' \pm \frac{RT}{ZF} \ln c \quad (16-10)$$

说明电位与浓度的关系符合能斯特公式。

在实际工作中，常采用加入离子强度调节缓冲液的方法来控制溶液的总离子强度。

3. 直接比较法

直接比较法主要用于以活度的负对数来表示结果的测定，如溶液 pH 值的测量。对样品组分较稳定的样液，也可采用此法，如电厂水汽中钠离子浓度的监测。测量仪器通常以 pH 或 pA 值作为标度。测量时，先用 1、2 个标准活度溶液校正仪器，然后测量样液，即可直接读取样液的 pH 或 pA 值。仪器的一个 pH 值标度，相当于 59.1 mV (25 °C，对一价离子) 或 29.5 mV (对二价离子) 电位值。根据样液的温度和电极的响应斜率（能斯特公式中将自然对数改为常用对数后对数项的系数），可使用温度补偿和斜率校正装置来调整能斯特系数。

由于本法测得的是 pH 值，因此需要有相应的以活度表示的标准溶液。美国国家标准局 (NBS) 制订了一套标准缓冲溶液，可供测定 pH 使用。

4. 校准曲线法

校准曲线法适用于大批量样品的分析。标准系列的配制及样液的处理有两种情况。

当样品中除待测离子外，还含有较高量但组成基本固定的其它离子时，可配制一系列组成与样液相似的标准溶液，使两者具有相近的总离子强度及活度系数。

在多数情况下，样品组成的差异较大。此外在测定中，还须控制溶液的 pH 值及掩蔽一些干扰离子等。这就需要在标准系列和样液中加入总离子强度调节缓冲液 (TISAB) 或离子强度调节液 (ISA)，总离子强度调节缓冲液有 3 个方面的作用：首先，保持样液与标准溶液有相同的总离子强度及活度系数；其次，含有缓冲剂可控制溶液的 pH 值；第三，含有络合剂，可以掩蔽干扰离子。

四、电位滴定

1. 方法原理与特点

电位滴定与电位法一样，以指示电极、参比电极与样液组成电池，所不同者是加入滴定剂进行滴定，观察滴定过程中指示电极电位的变化。在化学计量点附近，由于被滴定物质的质量分数发生突变，所以指示电极的电位产生突跃，由此即可确定滴定终点。电位滴定的测量仪表与电位法相同，滴定时用磁力搅拌器搅拌样液以加速反应尽快达到平衡。

电位滴定的基本原理与普通容量分析相同，其区别在于确定终点的方法不同，因而具有下述特点：

- (1) 准确度较电位法高，与普通容量分析一样，测定的相对误差可低至 0.2%；
- (2) 能用于难以用指示剂判断终点的浑浊或有色溶液的滴定；
- (3) 用于非水溶液的滴定，某些有机物的滴定需在非水溶液中进行，一般缺乏合适的指示剂，可采用电位滴定；
- (4) 能用于连续滴定和自动滴定，并适用于微量分析。

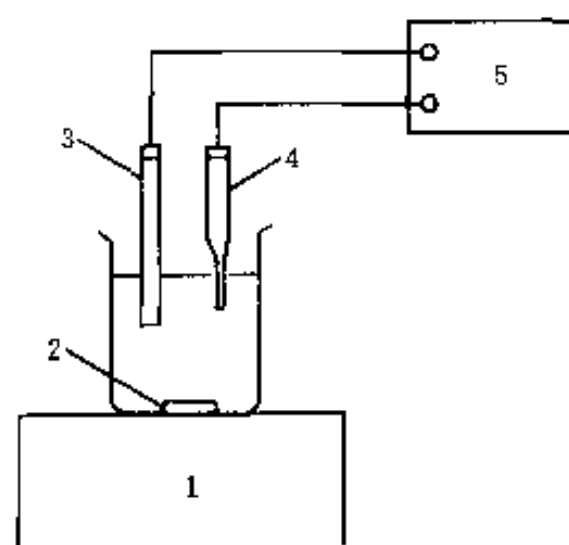


图 16-4 测量电池

1—磁力搅拌器 2—转子
3—离子电极 4—参比电极
5—测量仪表

2. 滴定终点的确定

以电池电动势 E (或指示电极的电位 φ) 对滴定剂体积 V 作图, 得图 16-5 (a) 的滴定曲线, 对反应物系数相等的反应来说, 曲线突跃的中点 (转折点) 即为化学计量点; 对反应物系数不相等的反应来说, 曲线突跃的中点与化学计量点稍有偏离, 但偏差很小, 可以忽略, 仍可用突跃中点作为滴定终点.

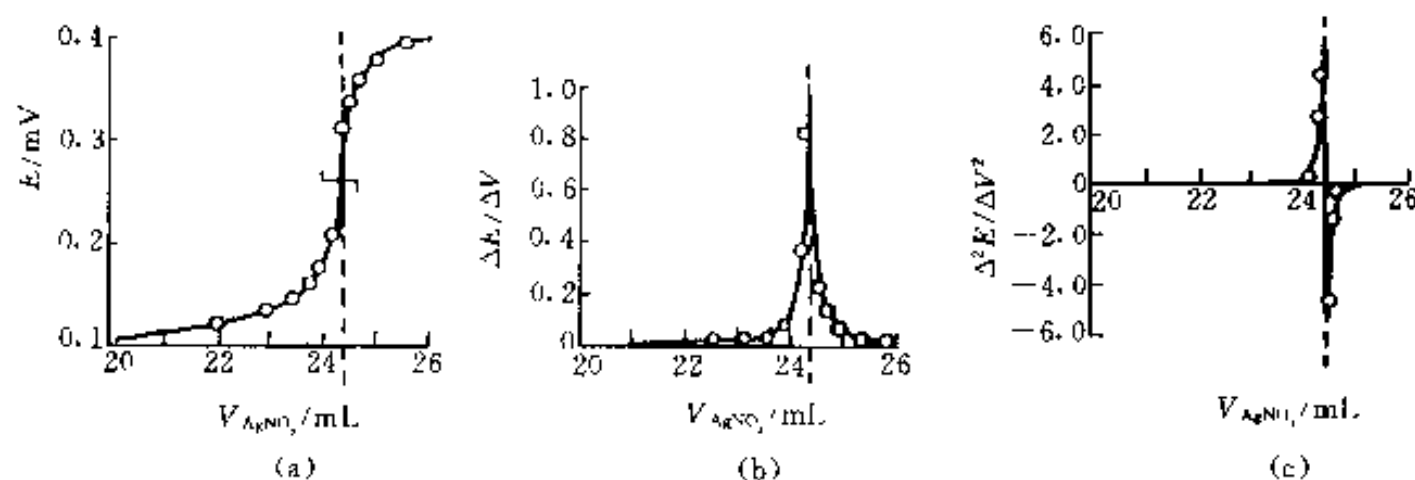


图 16-5 用 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{AgNO}_3$ 滴定 $2.433 \text{ mmol} \text{Cl}^-$ 的电位滴定曲线

(a) $E-V$ 曲线 (b) $\Delta E/\Delta V-V$ 曲线 (c) $\Delta^2 E/\Delta V^2-V$ 曲线

如果滴定曲线的突跃不明显, 则可绘制如图 16-5 (b) 所示的 $\Delta E/\Delta V$ 对 V 的一级微商滴定曲线, 曲线上将出现极大值, 极大值指示的就是滴定终点. 也可以绘制 $\Delta^2 E/\Delta V^2$ 对 V 的二级微商滴定曲线, 见图 16-5 (c), 图中 $\Delta^2 E/\Delta V^2$ 等于零的点即为滴定终点.

第二节 电解和库仑分析法

电解分析 (electrolytic analysis) 包括两个方面的内容:

- (1) 应用外加电源电解样液, 电解后直接称量在电极上析出的被测物质的质量来进行分析的方法, 称为电重量法 (electrolytic gravimetry);
- (2) 将电解方法用于物质的分离, 则称为电解分离法 (electrolytic separation).

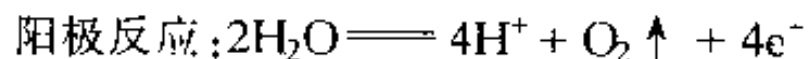
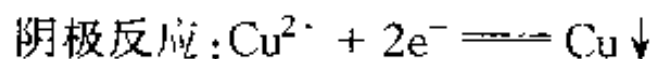
库仑分析 (coulometry) 的基本原理与电解分析是相似的, 不同之处在于它是根据电解过程中所消耗的电量来求得被测物质的含量.

电重量法只能用来测定高含量的物质, 而库仑分析法还可用于痕量物质的分析, 且仍具有很高的准确度. 与其它分析方法不同, 它们还有一个共同的特点, 就是在分析时不需要基准物质和标准溶液.

一、电解分析的基本原理

1. 电解现象

在电解池的两个电极上, 加上一直流电压, 使溶液中有电流通过, 在两电极上便发生电极反应而引起物质的分解. 这个过程称为电解. 例如, 在硫酸铜溶液中, 浸入两个铂电极, 电极通过导线分别与直流电源的正极和负极相连接. 如果在两电极间加有足够大的电压, 则可观察到有明显的电极反应产生:



于是阳极上有氧气放出, 阴极上有金属铜析出, 形成金属镀层。

电解池的负极为阴极, 它与外电源的负极相联, 电解时阴极上发生还原反应; 电解池的正极为阳极, 它与外电源的正极相联, 电解时阳极上发生氧化反应。

2. 分解电压与析出电位

电解时, 外加电压要多大, 才能使电解作用进行并有物质分解? 两电极的电极电位各应具有什么数值, 才能使电极上有电极反应发生并有物质析出? 为了能定量地说明这些问题, 必须引入分解电压与析出电位的概念。

如果按图 16-6 的装置, 以很小的电压加于电解池, 起初几乎没有电流通过。调节电阻 R 使外加电压增加, 则电流略有增加。当达到某一定电压值时, 如图 16-7 中的 D 点, 通过电解池的电流就有明显的增加, 同时在两电极上产生连续不断的电极反应, 以后电流随电压的增加而直线上升, 如图 16-7 所示。分解电压是指使被电解物质在两电极上产生迅速的、连续不断的电极反应时所需的最小的外加电压。图 16-7 中 D 点的电压就是分解电压, 一种电解质的分解电压对于可逆过程来说, 在数值上等于它本身所构成的自发电池的电动势。在电解池中, 此电动势称为反电动势。反电动势的方向与外加电压的方向相反, 它阻止电解作用的进行。

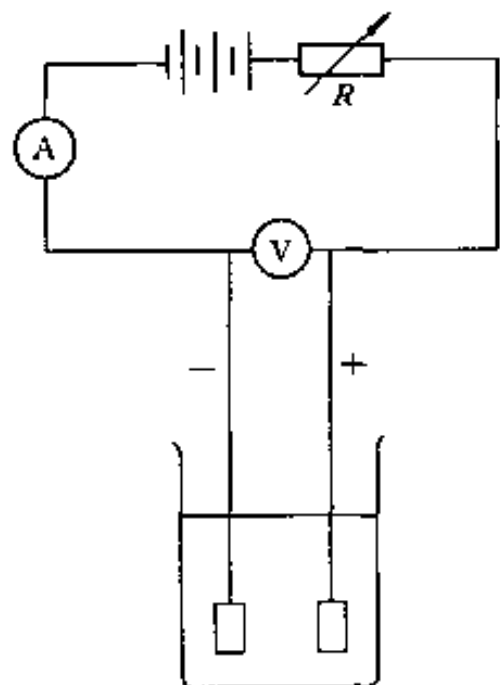


图 16-6 电解池

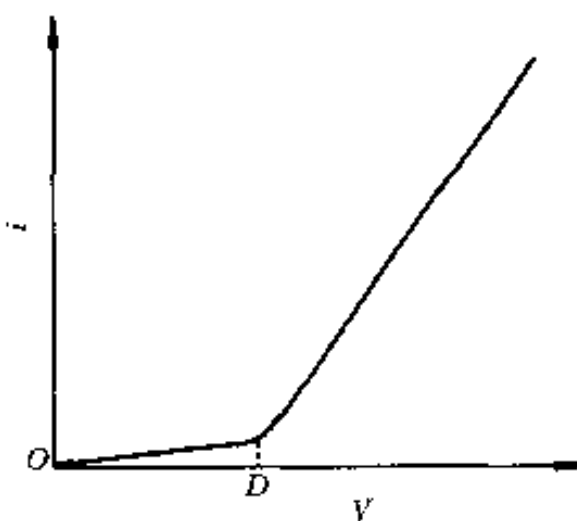


图 16-7 分解电压

析出电位是指物质在阴极上产生迅速不断的电极反应而被还原析出时所需的最正的阴极电位（如图 16-7 中 D 点的阴极电位）或在阳极上被氧化析出时所需的最负的阳极电位。某一物质的析出电位，对于可逆过程，等于其平衡时的电极电位。

二、电解分析方法

电解分析方法有恒电流电解法、控制电位电解法及汞阴极电解分离法等方法。本书只介绍控制电位电解法。

控制电位电解法是在控制阴极或阳极电位为一定值的条件下进行电解的方法。

如果溶液中有 A 、 B 两种金属离子存在, 则其电解时的电流与阴极电位的关系曲线如图 16-8 所示。图中 a 、 b 两点分别代表 A 、 B 离子的阴极析出电位。若控制电解时的阴极电位, 使其负于 a 而正于 b , 如图中 d 点的电位, 则 A 离子能在阴极上还原析出而 B 离子则不能, 从而达到分离 A 、 B 离子的目的。

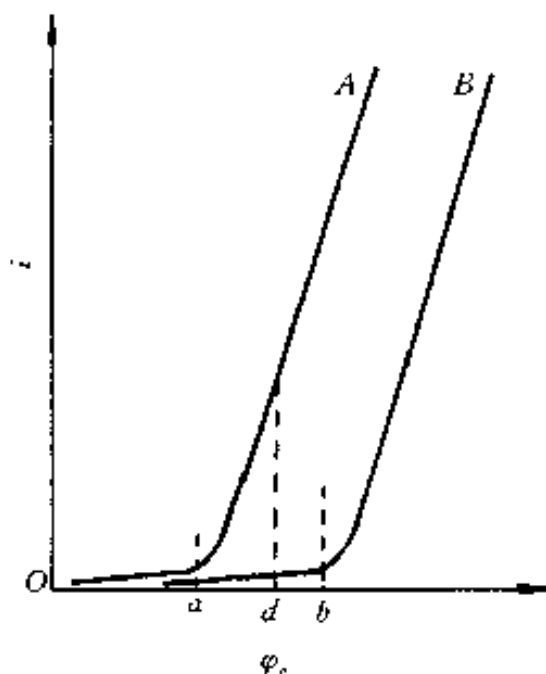


图 16-8 控制阴极电位与析出电位的关系

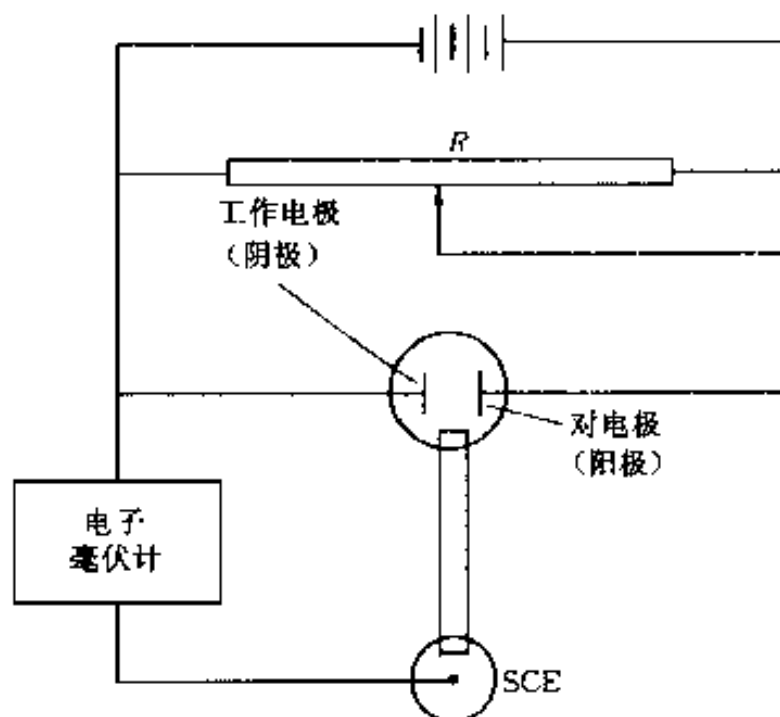


图 16-9 控制阴极电位电解装置示意图

控制阴极电位电解装置如图 16-9 所示。它与恒电流电解装置的不同之处，在于它具有测量及控制阴极电位的装置。在电解过程中，阴极电位可用电位计或电子毫伏计准确测量，并且通过变阻器 R 来调节加于电解池的电压，使阴极电位保持在特定数值或一定范围。

在控制电位电解过程中，被电解的只有一种物质。由于电解开始时该物质的浓度较高，所以电解电流较大，电解速度很快。随着电解的进行，该物质的浓度愈来愈小，因此电解电流也愈来愈小。当该物质被全部电解析出后，电流就趋近于零，说明电解完成。电流与时间的关系如图 16-10 所示。

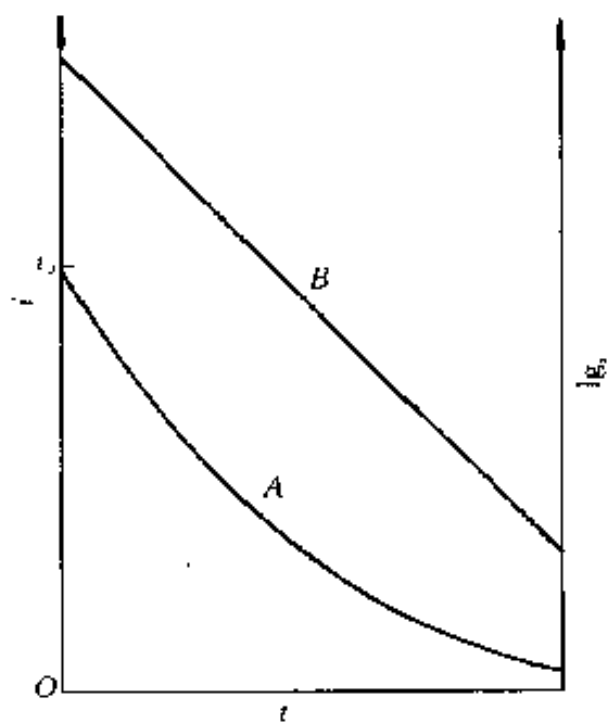


图 16-10 电流与时间的关系

A: $i-t$ B: $\lg i-t$

如电解时，仅有一种物质在电极上析出，且电流效率为 100%，则电流与时间的关系可由下式表示，即

$$i_t = i_0 10^{-\kappa t} \quad (16-11)$$

式中： i_0 与 i_t ——开始电解时与时间 t 时的电流；

κ ——常数 (min^{-1})，与电极和溶液性质等因素有关，并具有如下关系，即

$$\kappa = \frac{26.1DA}{V\delta} \quad (16-12)$$

式中： D ——扩散系数 (cm^2/s)；

A ——电极表面积 (cm^2)；

V ——溶液体积 (cm^3)；

δ ——扩散层的厚度 (cm)。

D 和 δ 的数值一般分别为 $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ 和 $2 \times 10^{-3} \text{ cm}$ 。

由式 (16-11) 与式 (16-12) 可知，如要缩短电解时间，则应增大 κ 值，这就要求电极表面积要大，溶液的体积要小，增高溶液的温度以及要有良好的搅拌来提高扩散系数和降低扩散层的厚度。

控制电位电解法的主要特点是选择性高。控制电位电重量法，可用于分离并测定银（与铜分离），铜（与铋、铅、银、镍等分离），铋（与铅、锡、锑等分离），镉（与锌分离）等。

三、库仑分析法

根据电解过程中所消耗的电量来求得被测物质含量的方法，称为库仑分析法。库仑分析法分为控制电位库仑分析法与库仑滴定法（控制电流库仑分析法）两种。

1. 法拉第定律

法拉第定律是指在电解过程中电极上所析出的物质的量 [质量 m (g)，摩尔质量 M] 与通过电解池的电量 [通过溶液电流 i (A)，通过电流时间 t (s)] 的关系，可用数学式表示为

$$m = \frac{M}{nF} it \quad (16-13)$$

式中： n ——电极反应中的电子数；

F ——法拉第常数 (96 487 C)。

法拉第定律是自然科学中最严格的定律之一，它不受温度、压力、电解质浓度、电极材料和形状、溶剂性质等因素的影响。

2. 控制电位库仑分析法

控制电位库仑法是直接根据被测物质在电解过程中所消耗的电量来求其含量的方法，其基本装置与控制电位电解法相似，如图 16-11 所示。电解池中除工作电极和对电极外，尚有参比电极 (SCE)，它们共同组成电位测量与控制系统。在电解过程中，控制工作电极的电位保持恒定值，使被测物质以 100% 的电流效率进行电解，当电解电流趋近于零时，指示该物质已被电解完全。如果用与之串联的库仑计，精确测量使该物质被全部电解所需的电量，即可由法拉第定律计算其含量。常用的工作电极有铂、银、汞、碳电极等。

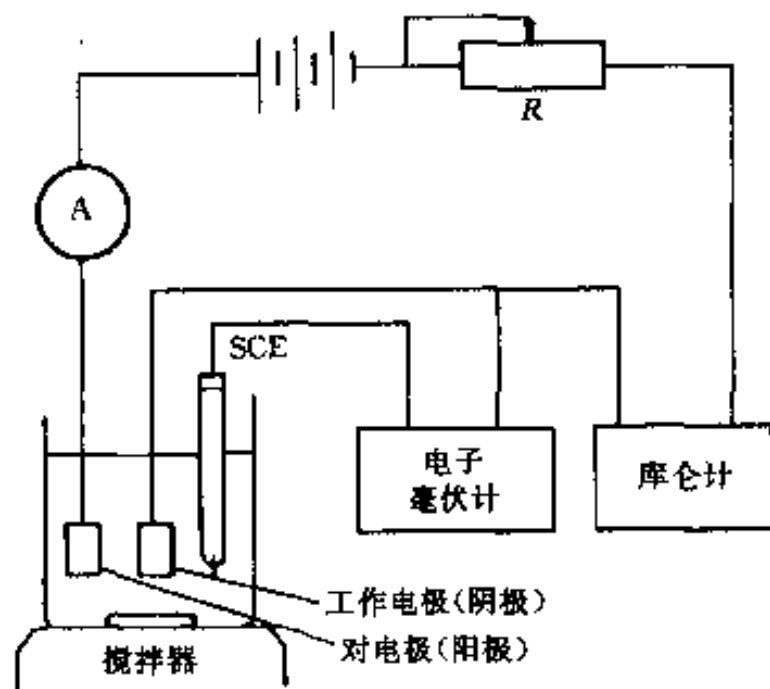


图 16-11 控制电位库仑法的基本装置

例如，用控制电位库仑法测定铜时，是将 Cu^{2+} 溶液与 $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 酒石酸钠、 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 酒石酸氢钠及 $0.1 \sim 0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氯化钠溶液，置于汞阴极电解池中进行电解。由于铜在此底液中的极谱波的半波电位为 -0.09 V ，故控制电解时的阴极电位为 $(-0.24 \pm 0.02) \text{ V}$ （均对 SCE），即可保证其电解完全。电解前，通入氮气来驱除溶液中的氧，防止氧在电极上还原，以保证电解铜时有 100% 的电流效率。电解 40~60 min 后，当电解电流降低至 1 mA 以下时，即可认为电解已经完全。根据库仑计所测得的电量值，即可计算出铜的含量。

由于库仑分析的电流效率要求达到 100%，以使电解时所消耗的电量能全部用于被测物质的电极反应，因此必须避免在工作电极上有副反应发生。一般说来，电极上可能发生的副反应有下列几种：

(1) 溶剂的电解 由于电解一般都是在水溶液中进行的，所以要控制适当的电极电位及溶液 pH 范围，以防止水的分解。当工作电极为阴极时，应避免有氢气析出；为阳极时，则要防止有氧气产生。采用汞阴极，能提高氢的过电位，使用范围比铂电极广。

(2) 电极本身参与反应 铂电极在较正的电位时，尚不致被氧化， $\varphi_{\text{Pt}^{2+}, \text{Pt}} = +1.2 \text{ V}$ ，

所以常用作工作阳极。但当溶液中有能与铂络合的试剂存在时,则会降低其电极电位,而铂电极有可能被氧化。

(3) 氧的还原 溶液中溶解有氧气,会在阴极上还原为过氧化氢或水,故电解前必须将其除去。

(4) 电解产物的副反应 如在汞阴极上还原 Cr^{3+} 为 Cr^{2+} 时,电解产物 Cr^{2+} 会被溶液中的 H^+ 氧化又生成 Cr^{3+} 。

(5) 析出电位相近的物质或较被测物质易于还原(对阴极反应)、易于氧化(对阳极反应)的物质 这实际上属于干扰情况,一般可采用络合、分离等方法消除。

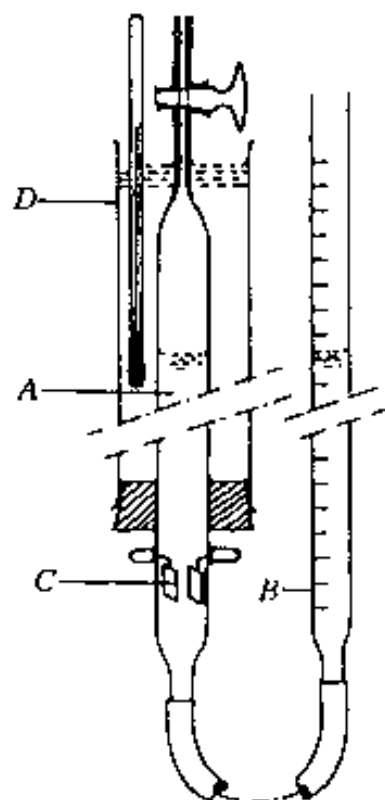


图 16-12 气体库仑计

A—电解管 B—刻度管

C—铂电极 D—恒温水套

在控制电位电解时,由式(16-11)可知,电流随时间而变化,并为时间的复杂函数,所以电解过程中消耗的电量不能简单地根据电流与时间的乘积来计算,而要采用库仑计或电流-时间积分仪进行测量。

常用的库仑计是氢氧气体库仑计,使用时与控制电位电解装置相串联,通过测量水被电解后产生的氢氧混合气体的体积,可求得电解过程中所消耗的电量。根据水的电极反应及法拉第定律:96 487 C 的电量可以产生 11 200 mL 的氢气、5 600 mL 的氧气,共 16 800 mL 的氢氧混合气体,即每库仑电量析出 0.174 1 mL 的混合气体。

气体库仑计的构造见图 16-12。A 是电解管,内有两片铂电极 C,其中充以 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸钠溶液,通过厚壁皮管与刻度管 B 相连。电解后,由于电解管中产生氢氧混合气体,而使刻度中的液面上升并量得气体体积。为了避免温度的影响,电解管外有恒温水套 D。气体库仑计能准确测量 10 C 以上的电量,测量误差约 0.1%。

第三节 伏安和极谱分析法

伏安和极谱分析法是一种特殊形式的电解方法。它以小面积工作电极与参比电极组成电解池,电解被分析物质的稀溶液,根据所得到的电流—电压曲线来进行分析。这种根据电流—电压曲线进行分析的方法可以分成两类:一类是用液态电极作工作电极如滴汞电极,其电极表面作周期性的连续更新,称为极谱法(polarography);另一类是用固定或固态电极作工作电极,如悬汞滴、石墨、铂电极等,称为伏安法(voltammetry)。

极谱分析法创建于 1922 年,至今除经典的普通极谱法外,已形成了一系列的现代极谱方法和技术。本节只介绍几种常用的伏安和极谱分析法。

一、单扫描极谱法

单扫描极谱法(single sweep polarography)用阴极射线示波器作为电讯号的检测工具,过去曾称之为示波极谱法,根据 IUPAC(国际纯粹与应用化学协会)的建议改用上述名称。

1. 单扫描极谱仪的基本电路和装置

图 16-13 为单扫描极谱仪的基本电路, V 为极化电压(锯齿波电压)发生器,极化电

压也就是扫描电压。由极化电压发生器产生的扫描电压，通过 R 加在电解池的两极上（滴汞电极 DME 和对电极铂电极 Pt）。电解过程中产生的电流变化，通过电阻 R 后引起电压降的变化，经放大后将其输入至示波器的垂直偏向板上，因此垂直偏向板代表电流坐标。另外，将工作电极与参比电极（SCE）之间的电位差经放大后输入示波器的水平偏向板上，因此水平偏向板代表工作电极的极化电压。于是，示波器的荧光屏上将出现完整的极化曲线。这种三电极系统可使工作电极的电位变化速度恒定而不受电路中 iR 电压降的影响。

在单扫描极谱法中，滴下时间一般约为 7 s，考虑到汞滴的表面在汞滴成长的初期变化较大，故在滴下时间的最后约 2 s 区间，才加上一次扫描电压，一般为 0.5 V（扫描时的起始电压可任意控制）。为了使滴下时间与电压扫描取得同步，在滴汞电极上设有敲击装置，在每次扫描结束时，启动敲击器，把汞滴敲落。以后汞滴又开始生长，到最后 2 s 期间，又进行扫描一次。单扫描极谱图如图 16-14 所示。

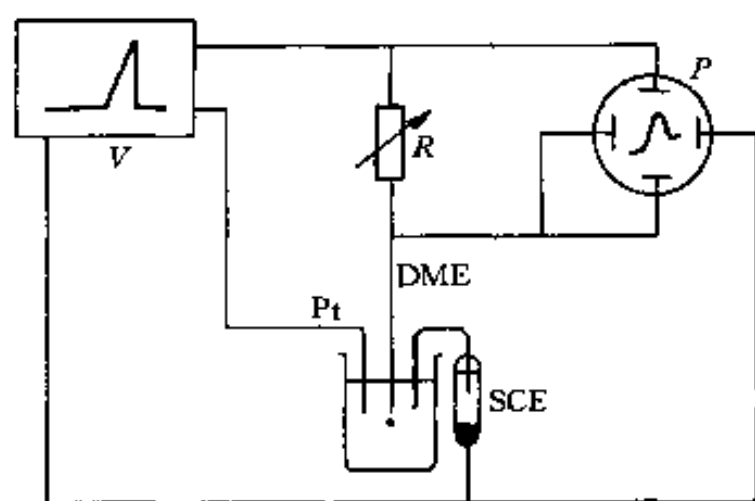


图 16-13 单扫描极谱仪基本装置

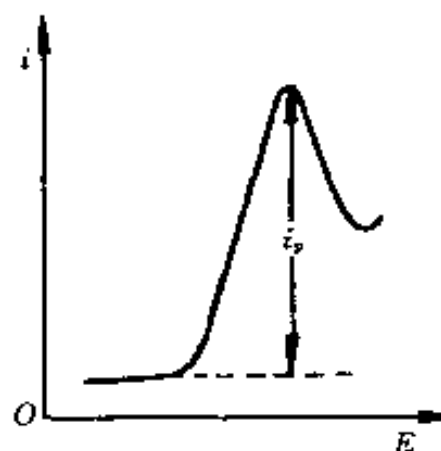


图 16-14 单扫描极谱图

2. 峰电流的性质

单扫描极谱图呈峰状，其原因是由于极化电压变化的速度很快，当达到可还原物质的分解电压时，该物质在电极上急速地还原，产生很大的电流。然而，由于可还原物质急速地在电极上还原，它在电极表面附近的浓度剧烈地降低，这时溶液中的可还原物质又来不及扩散至电极表面，当继续增加电压时，电流反而减小，所以形成尖峰状。

对可逆极谱波，室温（25℃）下的峰电流方程式即峰电流 $[i_p (A)]$ 、电子转移数 (n) 、扩散系数 $[D (cm^2 \cdot s^{-1})]$ 、极化速度 $[v (s^{-1})]$ 、电极面积 $[A (cm^2)]$ 和被测物质浓度 $[c (mol \cdot L^{-1})]$ 的关系为

$$i_p = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} D^{1/2} v^{1/2} A c \quad (16-14)$$

所以，在一定的底液及实验条件下峰电流与被测物质的浓度成正比。

25℃时，峰电位（ φ_p ）与普通极谱波的半波电位（ $\varphi_{1/2}$ ）的关系为

$$\varphi_p = \varphi_{1/2} - 1.1 \frac{RT}{nF} = \varphi_{1/2} - \frac{0.028}{n} (V) \quad (16-15)$$

可见峰电位是与半波电位有关的常数。对于可逆波来说，还原波的峰电位要比氧化波负 $56/n$ mV，这也是与普通极谱不同之处。

3. 单扫描极谱法的特点及应用

(1) 方法快速。由于极化速度快，数秒钟可完成一次测量，并可直接在荧光屏上读取峰

高值。

(2) 灵敏度较高。对于逆波来说，一般可达 $10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

(3) 分辨率高。两物质的峰电位相差 0.1 V 以上，就可以分开，采用导数单扫描极谱，分辨率更高。

(4) 前放电物质的干扰小。在数百甚至近千倍前放电物质存在时，不影响后还原物质的测定，这是由于在扫描前有 5 s 的静止期，相当于在电极表面附近进行了电解分离。

(5) 由于氧波为不可逆波，其干扰作用也就大为降低，往往可以不除去溶液中的氧。

(6) 特别适合于络合物吸附波和具有吸附性的催化波的测定，从而使得单扫描极谱法成为测定许多物质的有力工具。

二、脉冲极谱法

在普通极谱法中影响灵敏度的主要因素是充电电流，脉冲极谱法就是在研究消除充电电流方法的基础上发展起来的一种极谱技术，它具有灵敏度高、分辨率强等特点。

1. 基本原理

脉冲极谱法 (pulse polarography) 是在汞滴生成后期即将滴下之前的很短时间间隔中，施加一个矩形的脉冲电压，然后记录脉冲电解电流与电位的关系曲线。按施加脉冲电压的型式和电流取样的方式不同，分为常规脉冲极谱法和微分脉冲极谱法。滴汞电极电位与时间的关系以及有关原理示意均见图 16-15。

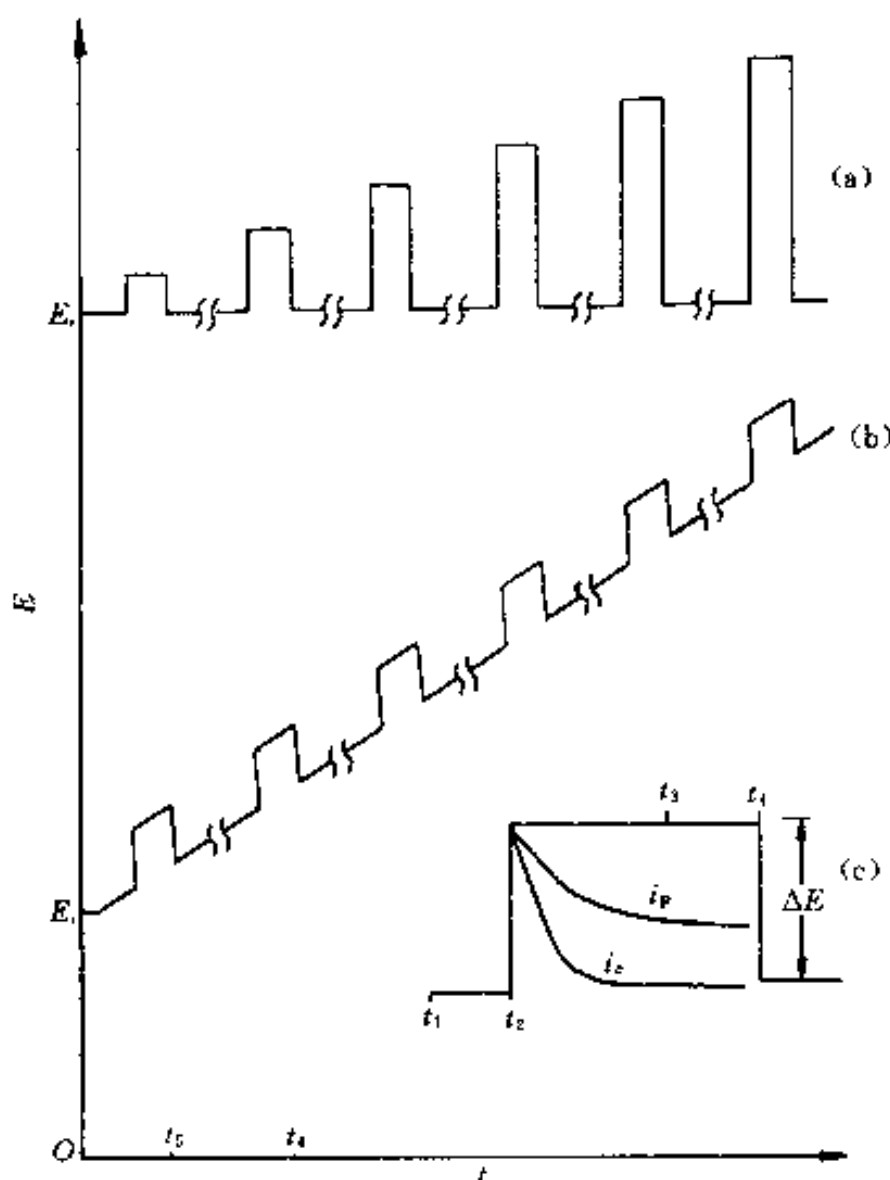


图 16-15 脉冲极谱中电位与时间的关系

(a) 常规脉冲极谱 (b) 微分脉冲极谱

(c) 一个脉冲周期内，法拉第电流

(i_F) 和充电电流 (i_c) 随时间的衰减

$t_2 - t_1$ 为脉冲持续时间 (60 ms)

$t_5 - t_4$ 为滴下时间 (2 s)

给电极施加的脉冲电压，其振幅 ΔE 为 2 ~ 100 mV。脉冲持续时间一般为 60 ms。容易理解，加入脉冲电压后，将对汞滴充电，产生相应的充电电流 i_c ，这像对电容器充电一样，充电电流会很快地衰减至零。另一方面，如果加入的脉冲电压足以引起电极电位达到能使被测物质发生电极反应时，便同时地产生法拉第电流（即电解电流） i_F ，法拉第电流是受被还原物质的扩散速度控制的，它将随着被还原物质在电极上的反应而慢慢地衰减，但速度比充电电流要慢得多。经过仔细的理论研究和反复的实验证明，在加入脉冲约 20 ms 后， i_c 已衰减到几乎等于零，而 i_F 仍有相当大的数值，见图 16-15 (c)。很明显，于此时测定法拉第电流，即可巧妙地消除充电电流的影响。

常规脉冲极谱是在不发生电极反应的某一起始电位上，用时间控制器控制同步，每当汞滴生长的后期，依次叠加一个振幅逐渐递增的脉冲电压。脉冲持续时间为 60 ms，见图 16-15 (a)。在每一脉冲消失前 20 ms 时，进行一次电流取样，得到与普通极谱法相似的极谱图

形, 如图 16-16 所示。

微分脉冲极谱是将一个缓慢变化的直流电压加到滴汞电极上, 然后用时间控制器控制, 同步地在每一汞滴生存的后期, 叠加上一个等振幅的脉冲电压, 脉冲电压的持续时间为 60 ms。微分脉冲极谱的工作方式如图 16-15 (b) 所示。它是测量脉冲加入前 20 ms (t_1) 和消失前 20 ms (t_3) 时电流之差 [见图 16-15 (c)]。由于采用了两次电流取样的方法, 故能很好地扣除因直流电压引起的背景电流。微分脉冲极谱曲线呈对称峰状, 如图 16-17 所示。峰状曲线的产生, 是由于当脉冲叠加在普通极谱曲线的残余电流或极限电流部位时, 脉冲电压的加入所引起的滴汞电极电位改变, 都不会使电解电流发生显著变化, 故两次电流取样值的差值很小。但是, 当脉冲电压叠加在半波电位附近时, 因脉冲电压的加入而引起的电位改变, 将使电解电流发生很大的变化, 故两次电流取样值的差值就比较大, 而在靠近半波电位处达到最大值, 故得到峰状的脉冲电流与电位的关系曲线。

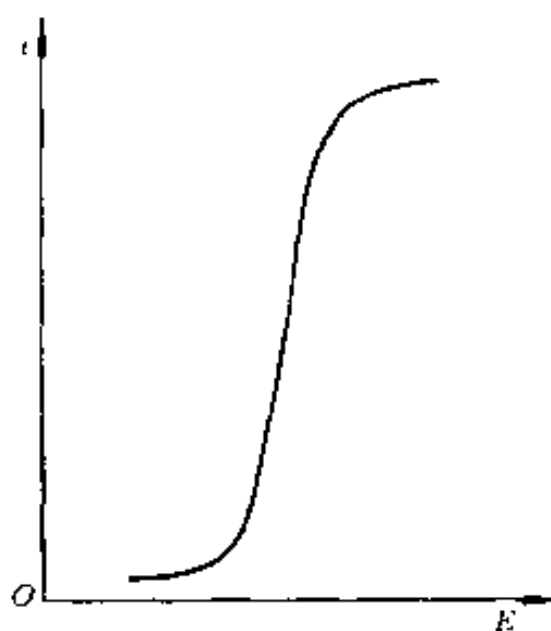


图 16-16 常规脉冲极谱图

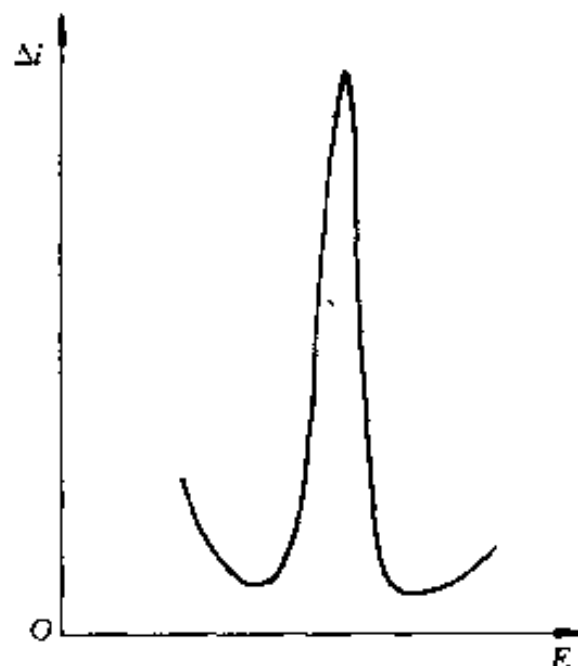


图 16-17 微分脉冲极谱图

2. 脉冲电流的性质

常规脉冲极谱的极限电流 i_l 的方程式为

$$i_l = nFAD^{1/2}(\pi t_m)^{-1/2}c \quad (16-16)$$

式中: t_m ——加脉冲到测量电流时的时间 (其它各项的意义正如前述)。

微分脉冲极谱的峰电流最大值 Δi_{\max} 的方程式为

$$\Delta i_{\max} = \frac{n^2 F^2}{4RT} A (\Delta E) D^{1/2} (\pi t_m)^{-1/2} c \quad (16-17)$$

式中: ΔE ——脉冲振幅。

微分脉冲极谱的峰电位与普通极谱的半波电位的关系为

$$\varphi_p = \varphi_{1/2} \pm \Delta E/2 \quad (16-18)$$

上式中, 还原过程为 “+”, 氧化过程为 “-”。

从式 (16-16) 和式 (16-17) 可知, 在一定的实验条件下, i_l 和 Δi_{\max} 均与被测物质的浓度成正比。

3. 特点和应用

(1) 灵敏度高。对电极反应为可逆的物质, 灵敏度约为 $10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; 对不可逆的物质,

亦可达 $10^{-7} \sim 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. 若与溶出技术相结合, 灵敏度可提高至 $10^{-11} \sim 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

- (2) 分辨力强. 两个峰电位相差 $25 \sim 30 \text{ mV}$, 即可分开.
- (3) 允许前放电物质的量大. 前放电物质浓度比被测物质高 50 000 倍, 亦不造成干扰.
- (4) 如果采用单滴汞微分脉冲极谱法, 则分析速度可和单扫描极谱法一样快.
- (5) 由于它对不可逆波的灵敏度很高, 分辨率又好, 所以很适用于有机物的分析.
- (6) 脉冲极谱法也是研究电极过程动力学的有力工具.

第四节 溶出伏安法

一、溶出伏安法的基本原理

溶出伏安法 (stripping voltammetry) 包含电解富集和电解溶出两个过程. 首先是电解富集过程. 它是将工作电极固定在产生极限电流电位 (图 16-18 中 D 点) 处进行电解, 使被测物质富集在电极上. 为了提高富集效果, 可同时使电极旋转或搅拌溶液, 以加快被测物质输送到电极表面. 富集物质的量则与电极电位、电极面积、电解时间和搅拌速度等因素有关.

其次是溶出过程. 经过一定时间的富集后, 停止搅拌, 再逐渐改变工作电极电位, 电位变化的方向应使电极反应与上述富集过程电极反应相反. 记录所得的电流—电位曲线, 称为溶出曲线, 呈峰状, 如图 16-18 所示. 峰电流的大小与被测物质的浓度有关.

例如在盐酸介质中测定痕量铜、铅、镉时, 首先将悬汞电极的电位固定在 -0.8 V , 电解一定的时间, 此时溶液中的一部分 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 在电极上还原, 并生成汞齐, 富集在悬汞滴上. 电解完毕后, 使悬汞电极的电位均匀地由负向正变化, 首先达到可以使镉汞齐氧化的电位, 这时, 由于镉的氧化, 产生氧化电流. 当电位继续变正时, 由于电极表面层中的镉已被氧化得差不多了, 而电极内部的镉又还来不及扩散出来, 所以电流就迅速减小, 这样就形成了峰状的溶出伏安曲线. 同样, 当悬汞电极的电位继续变正, 达到铅汞齐和铜汞齐的氧化电位时, 也得到相应的溶出峰, 如图 16-19 所示.

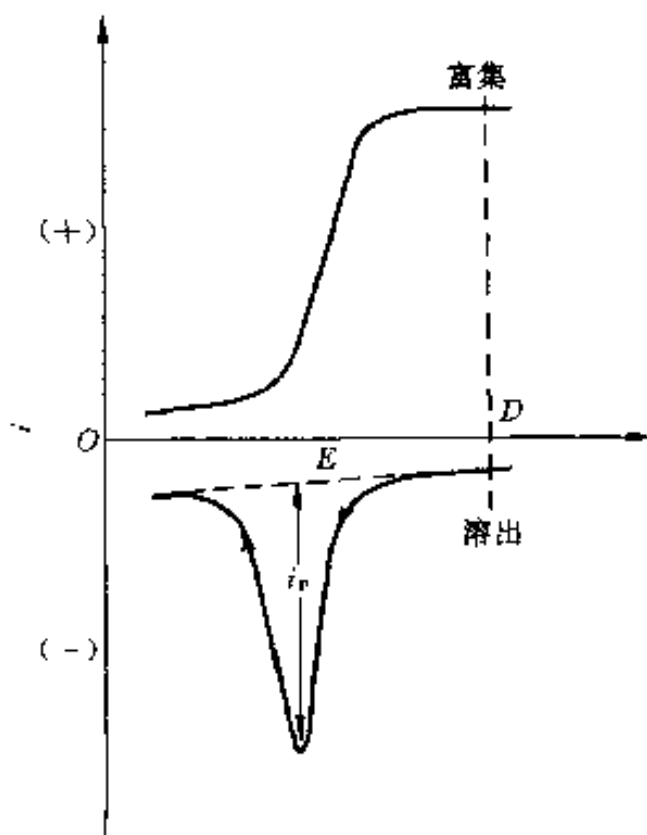


图 16-18 阳极溶出伏安法极化曲线

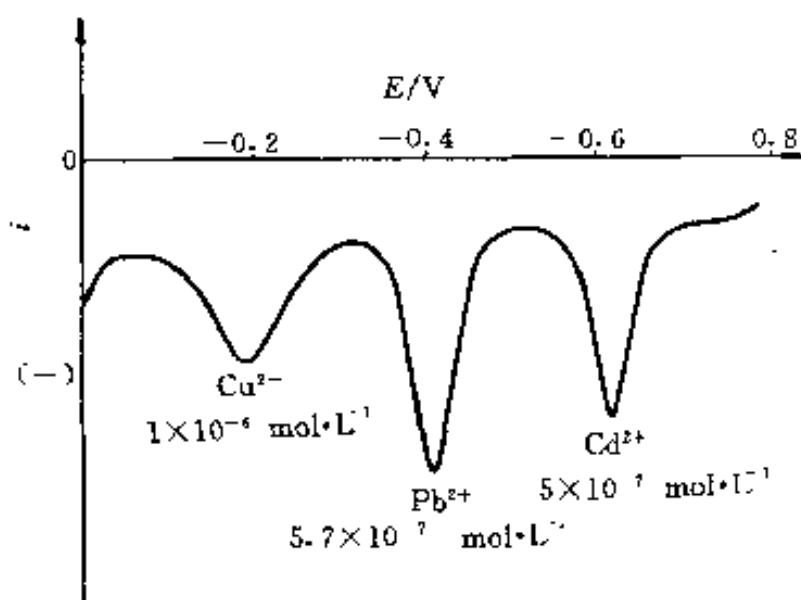


图 16-19 盐酸底液中镉、铅、铜的溶出伏安曲线

在这里, 电解富集时, 悬汞电极作为阴极, 溶出时则作为阳极, 称之为阳极溶出法。相反, 悬汞电极也可作为阳极来电解富集, 而作为阴极进行溶出, 这样就叫做阴极溶出法。

溶出伏安法的全部过程都可以在普通极谱仪上进行, 也可与单扫描极谱法和脉冲极谱法结合使用。其方法灵敏度很高, 可达到 $10^{-11} \sim 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 主要原因是由于工作电极的表面积很小, 通过电解富集, 使得电极表面汞齐中金属的浓度相当大, 起了浓缩的作用, 所以溶出时产生的电流也就很大。

二、溶出伏安法中的工作电极

1. 机械挤压式悬汞电极

电极构造如图 16-20 (a) 所示。玻璃毛细管的上端连接于密封的金属储汞器中, 旋转顶端的螺旋将汞挤出, 使之悬挂于毛细管口, 汞滴的体积可从螺旋所旋转的圈数来调节。这类悬汞电极使用方便, 能准确控制汞滴大小, 所得汞滴纯净。其缺点是当电解富集的时间较长时, 汞齐中的金属原子会向毛细管深处扩散, 影响灵敏度和准确度。

2. 挂吊式悬汞电极

如图 16-20 (b) 所示, 在玻璃管的一端封入直径为 0.1 mm 的铂丝 (也有用金丝或银丝的), 露出部分的长度约 0.1 mm, 另一端联结导线引出, 将这一铂微电极浸入硝酸亚汞溶液, 作为阴极进行电解, 汞沉积在铂丝上, 可制得直径为 1.0~1.5 mm 的悬汞滴。汞滴的大小可由电流及电解时间来控制。此外, 也可在滴汞电极下用小匙接受一滴汞, 直接粘挂在铂微电极上制成, 但汞滴大小的再出性较差。这类电极易于制造, 但有时处理不好, 铂、金会溶入汞生成汞齐而影响被测物质的阳极溶出; 或汞滴未非常严密地盖住铂丝, 这样会降低氢的过电位, 出现氢波。

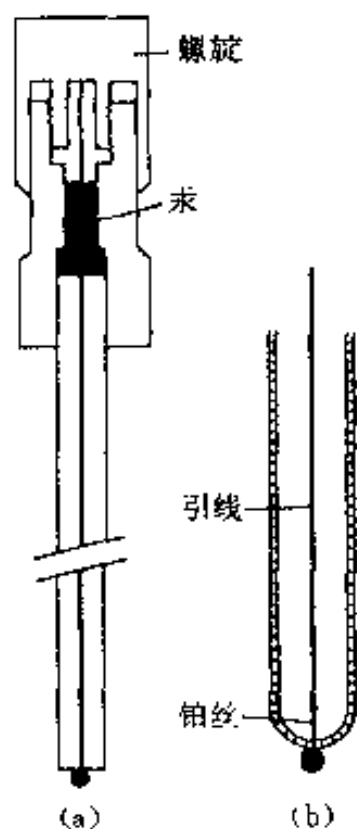


图 16-20 悬汞电极
(a) 机械挤压式 (b) 挂吊式

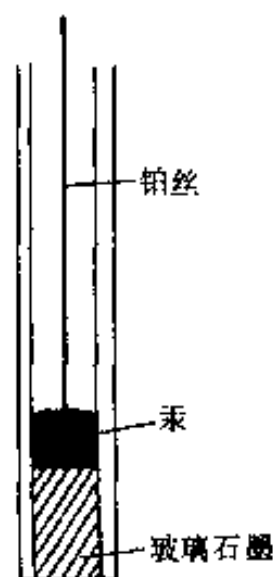


图 16-21 玻碳电极

3. 汞膜电极

汞膜电极是以玻璃石墨 (玻碳) 电极作为基质, 在其表面镀上很薄的一层汞, 可代替悬汞电极使用, 见图 16-21。由于汞膜很薄, 被富集的能生成汞齐的金属原子, 就不向内部扩

散, 因此能经较长时间的电解富集, 而不会影响结果. 玻碳电极还由于有较高的氢过电位, 导电性能良好, 耐化学侵蚀性强以及表面光滑不易沾附气体及污物等优点, 常用作伏安法的工作电极.

4. 其它固体电极

当溶出伏安法在较正电位范围内进行时, 采用汞电极就不合适了, 此时, 除可采用玻碳电极外, 尚可采用铂电极或金电极等.

三、溶出峰电流的性质

溶出峰电流与被测物质浓度的关系, 对悬汞电极为

$$i_p = -\kappa_1 m n^{3/2} D_R^{1/2} r v^{1/2} c_0 t \quad (16-19)$$

对汞膜电极为

$$i_p = -\kappa_2 m n^2 A v c_0 t \quad (16-20)$$

两式中: κ_1 、 κ_2 ——以数字表示的常数;

m ——传质系数, 有

$$m = D_0^{2/3} \omega^{1/2} \rho^{-1/6} \quad (16-21)$$

其它各项的物理意义如下: n 为溶出时电极反应的电子转移数, D_0 、 D_R 分别为金属离子在溶液中和金属在汞齐中的扩散系数, r 为悬汞滴的半径, A 为汞膜电极的表面积, v 为溶出时的电位扫描速度, t 为电解富集时间, ω 为富集时搅拌的角频率, ρ 为溶液的粘度, c_0 为溶液中被测离子的原始浓度. 当实验条件不变时, 则有

$$i_p = -K c_0 \quad (16-22)$$

这就是溶出伏安法的定量基础.

由式 (16-19) 及式 (16-20) 可知, 峰电流与电位扫描速度 $v^{1/2}$ 或 v 成正比, 所以加快扫描速度可以提高分析灵敏度, 但扫描速度太快, 充电电流亦随之而大为增加.

汞滴表面积 (A) 及体积 (V) 与峰电流尚有如下关系:

$$i_p = K \frac{A}{V} Q \quad (16-23)$$

式中: Q ——样液中被测物质总量;

K ——常数.

从上式可知, 当汞滴的面积与体积的比值较大时, 也就是汞滴的半径较小时, 灵敏度较高. 在实验中, 每个汞滴只使用一次, 所以每次测量时能否获得同样大小的汞滴, 是保证结果重现性的关键问题. 对于汞膜电极来说, 其 A/V 比值较悬汞电极大得多, 所以灵敏度高, 可达 $10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 电解富集时间也可大为缩短.

溶出伏安法除用于测定金属离子外, 还可测定一些阴离子如氯、溴、碘、硫等, 它们能与汞生成难溶化合物, 可用阴极溶出法进行测定.

溶出伏安法的主要特点是灵敏度高, 但电解富集较为费时, 一般需 3~15 min, 富集后只能记录一次溶出曲线, 方法的重现性也往往不够理想.

参 考 文 献

- 1 Durst R A. 离子选择性电极. 殷晋尧等译. 北京: 科学出版社, 1976

- 2 黄德培, 沈子琛, 吴国梁等. 离子选择性电极的原理及应用. 北京: 新时代出版社, 1982
- 3 高小霞等. 电分析化学导论, 北京: 科学出版社, 1986
- 4 严辉宇. 库仑分析. 北京: 新时代出版社, 1986
- 5 李启隆. 电分析化学. 北京: 北京师范大学出版社, 1995
- 6 赵藻藩, 周性尧, 张悟铭等. 仪器分析. 北京: 高等教育出版社, 1990

习 题

16-1 用 pH 玻璃电极测定 $\text{pH}=5.00$ 的溶液, 其电极电位为 $+0.0435\text{ V}$; 测定另一未知样液时, 电极电位则为 $+0.0145\text{ V}$. 电极的响应斜率为 $58.0\text{ mV}\cdot\text{pH}^{-1}$. 计算未知液的 pH 值.

16-2 用氟离子选择电极测定水样中的氟, 取水样 25.00 mL , 加离子强度调节缓冲液 25 mL , 测得其电位为 $+0.1372\text{ V}$; 再加入 $1.00\times 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 标准氟溶液 1.00 mL , 测得其电位为 $+0.1170\text{ V}$. 氟电极的响应斜率为 $58.0\text{ mV}\cdot\text{pF}^{-1}$. 考虑稀释效应的影响, 精确计算水样中氟离子的浓度. 提示: 测定过程中, 可认为能斯特公式的截距即 κ' 保持不变.

16-3 在电解中, 如果阴极析出电位为 $+0.281\text{ V}$, 阳极析出电位为 $+1.513\text{ V}$, 电解池的电阻为 $1.5\ \Omega$. 欲使 500 mA 的电流通过电解池, 应施加多大的外加电压?

16-4 在 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硝酸介质中, 电解 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Pb}^{2+}$ 以 PbO_2 析出时, 如以电解至尚留下 0.01% 视为已电解完全, 此时工作电极电位的变化值为多大?

16-5 在酸性介质中, Cu^{2+} 的半波电位约为 0 V , Pb^{2+} 的半波电位约为 -0.4 V , Al^{3+} 的半波电位在氢波之后, 试问: 用极谱法测定铜中微量的铅和铝中微量的铝时, 何者较易? 为什么?

16-6 采用加入标准法测定某样品中的微量锌, 取样品 1.000 g 溶解后, 加入 $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ 底液, 稀释至 50 mL , 取样液 10.00 mL , 测得极谱波高为 10 格, 加入锌标准溶液 (含锌 $1\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$) 0.50 mL 后, 波高则为 20 格, 计算样品中锌的质量分数.

第十七章 热 分 析 法

热分析 (thermal analysis) 是指在程序控制温度条件下, 测量物质的物理性质随温度变化的函数关系的技术。热分析法的技术基础在于物质在加热或冷却的过程中, 随着其物理状态或化学状态的变化, 通常伴有相应的热力学性质 (如热焓、比热、导热系数等) 或其它性质 (如质量、力学性质、电阻等) 的变化, 因而通过对某些性质 (参数) 的测定可以分析研究物质的物理变化或化学变化过程。表 17-1 所列为几种主要的热分析法及其测量的物理参数。本章介绍其中常用和具有代表性的 3 种方法: 差热分析法 (DTA)、差示扫描量热法 (DSC) 和热重法 (TG)。

表 17-1 几种主要的热分析法及其测定的物理化学参数

热分析法	定 义	测量 参数	温度范 围/℃	应用范围
差热分析法 (DTA)	程序控温条件下, 测量在升温、降温或恒温过程中样品和参比物之间的温度差	温度	20~1 600	熔化及结晶转变、二级转变、氧化还原反应、裂解反应等的分析研究, 主要用于定性分析
差示扫描量热法 (DSC)	程序控温条件下, 直接测量样品在升温、降温或恒温过程中所吸收或释放出的能量	热量	-170~725	分析研究范围与 DTA 大致相同, 但能定量测定多种热力学和动力学参数, 如比热、反应热、转变热、反应速度和高聚物结晶度等
热重法 (TG)	程序控温条件下, 测量在升温、降温或恒温过程中样品质量发生的变化	质量	20~1 000	熔点、沸点测定, 热分解反应过程分析与脱水量测定等; 生成挥发性物质的固相反应分析, 固体与气体反应分析等
动态热机械法 (DMA)	程序控温条件下, 测量材料的力学性质随温度、时间、频率或应力等改变而发生的变化量	力学性质	-170~600	阻尼特性、固化、胶化、玻璃化等转变分析, 模量、粘度测定等
热机械分析法 (TMA)	程序控温条件下, 测量在升温、降温或恒温过程中样品尺寸发生的变化	尺寸、 体积	-150~600	膨胀系数、体积变化、相转变温度、应力应变关系测定, 重结晶效应分析等

第一节 差热分析法

一、基本原理与差热分析仪

差热分析 (DTA) 是在程序控制温度条件下, 测量样品与参比物 (基准物, 是在测量温度范围内不发生任何热效应的物质, 如 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 MgO 等) 之间的温度差与温度关系的一种热分析方法。在实验过程中, 将样品与参比物的温差作为温度或时间的函数连续记录下来。

差热分析装置称为差热分析仪。图 17-1 所示为差热分析仪结构示意图。

在差热分析仪中, 样品和参比物分别装在两个坩埚内, 两个热电偶是反向串联的 (同极相连, 产生的热电势正好相反)。样品和参比物同时进行升温, 当样品未发生物理或化学状态变化时, 样品温度 (T_s) 和参比物温度 (T_r) 相同, $\Delta T = T_s - T_r = 0$, 相应的温差电势为 0。当样品发生物理或化学变化而发生放热或吸热时, 样品温度 (T_s) 高于或低于参比物温度 (T_r), 产生温差。相应的温差热电势讯号经放大后送入记录仪, 从而可以得到以 ΔT 为纵坐标, 温度 (或时间) 为横坐标的差热分析曲线 (DTA 曲线), 如图 17-2 所示。其中基线相当于 $\Delta T = 0$, 样品无热效应发生, 向上和向下的峰反映了样品的放热、吸热过程。

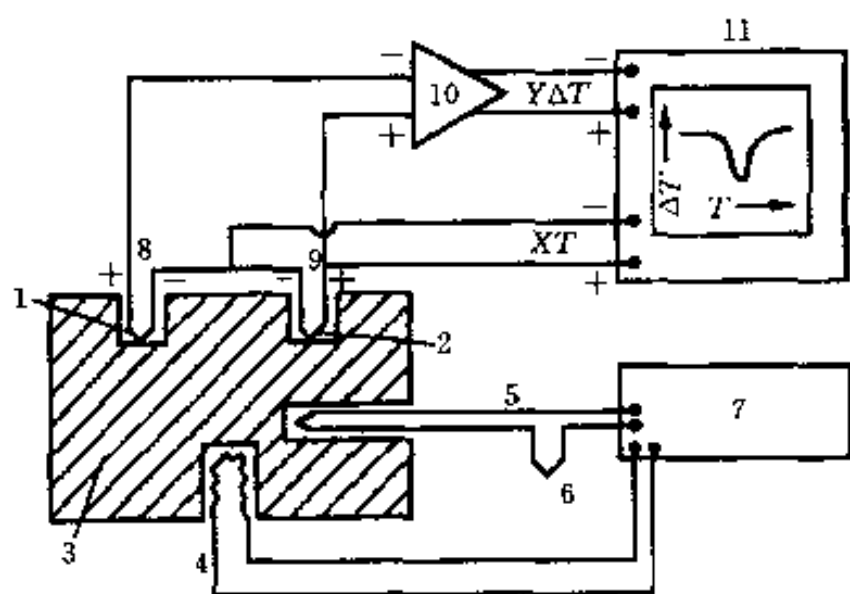


图 17-1 差热分析仪结构示意图

- 1—参比物 2—样品 3—加热块 4—加热器
5—加热块热电偶 6—冰冷联结 7—温度程控
8—参比热电偶 9—样品热电偶 10—放大器
11—x-y 记录仪

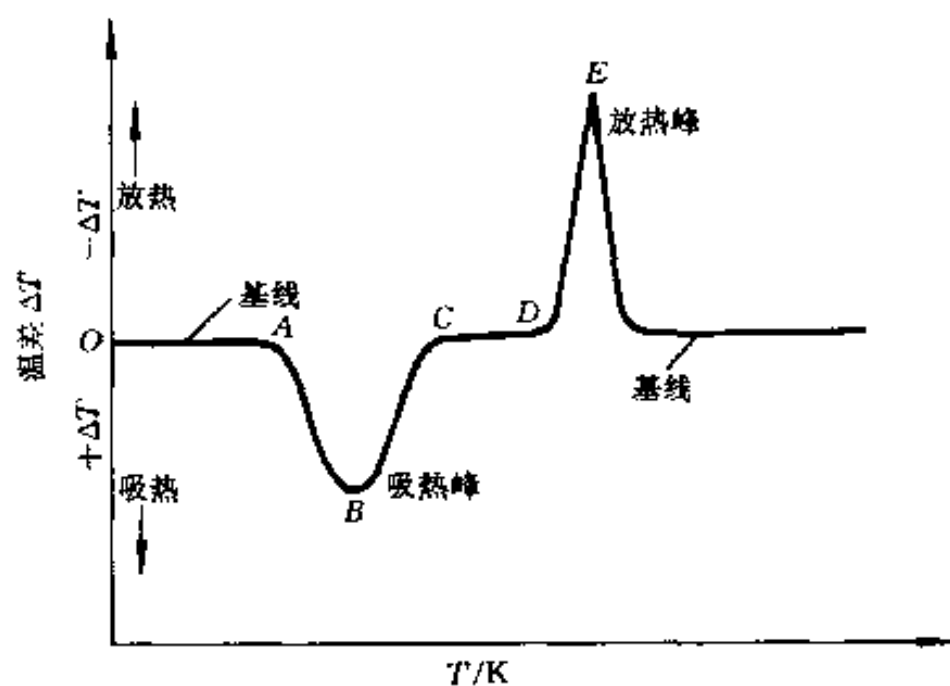


图 17-2 典型的 DTA 曲线

目前的热分析仪器通常均配备计算机及相应软件, 可进行自动控制、实时数据显示、曲线校正、优化及程序化计算和储存等, 因而大大提高了分析精度和效率。

二、差热曲线分析与应用

依据差热分析曲线特征, 如各种吸热与放热峰的个数、形状及相应的温度等, 可定性分析物质的物理或化学变化过程 (参见表 17-1), 还可依据峰面积半定量地测定反应热。

表 17-2 所列为物质差热分析中吸热和放热的原因（相应的物理或化学变化），可供分析差热曲线时参考。

表 17-2 差热分析中产生放热峰和吸热峰的大致原因

现 象		吸 热	放 热	现 象		吸 热	放 热
物理的原因	结晶转变	○	○	化学的原因	化学吸附		○
	熔融	○			析出	○	
	气化	○			脱水	○	
	升华	○			分解	○	○
	吸附		○		氧化度降低		○
	脱附	○			氧化（气体中）		○
	吸收	○			还原（气体中）	○	
					氧化还原反应	○	○

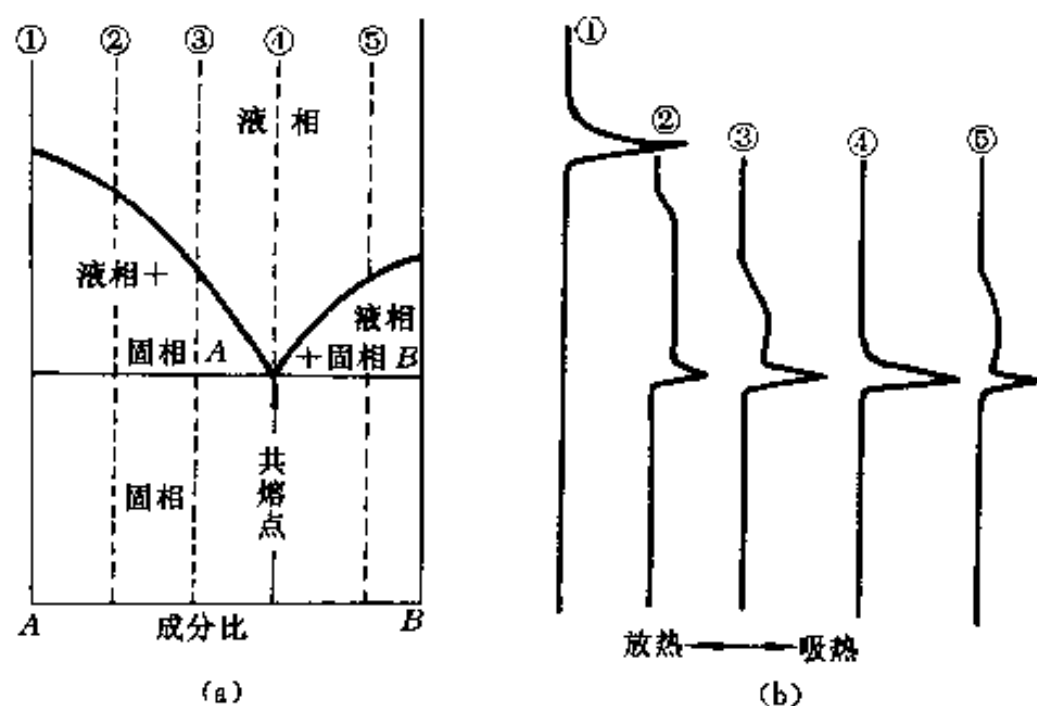


图 17-3 差热分析法测定相图
(a) 测定的相图 (b) DTA 曲线

图 17-3 所示为差热分析法用于测定相图的实例。样品①为纯组元 A，样品②~⑤为不同成分比的 A、B 混合物。图 17-3 (b) 为升温过程中测定的各样品的 DTA 曲线。样品①之 DTA 曲线只有一个尖锐吸热峰，相应于 A 的熔化（熔点）；样品②~⑤之 DTA 曲线均在同一温度出现尖锐吸热峰，相应于各样品共同开始熔化（共熔点）；样品②③⑤之 DTA 曲线随共熔峰后出现很宽的吸热峰，相应于各样品之整个熔化过程。图 17-3 (a) 即为由各样品之 DTA 曲线分析获得的相图。

图 17-4 为用差热分析法测定聚苯乙烯玻璃化转变温度 (T_g)。由于聚苯乙烯玻璃态与高弹态的比热不同，因而与玻璃化转变相对应，差热分析曲线上出现转折。由图可知， $T_g = 82^\circ\text{C}$ 。

差热分析法可用于部分化合物的鉴定。简便的方法是事先将各种化合物的 DTA 曲线制成卡片，然后通过样品实测 DTA 曲线与卡片对照，实现化合物鉴定。已有萨特勒 (Sadtler) 研究室出版的卡片约 2 000 张和麦肯齐 (Mackenzie) 制作的卡片 1 662 张（分为矿物、无机物与有机物三部分）。

图 17-5 为差热分析法用于共混聚合物鉴定示例。依据共混物 DTA 曲线上的特征峰（熔融吸热峰）确定共混物由高压聚乙烯 (HPPE)、低压聚乙

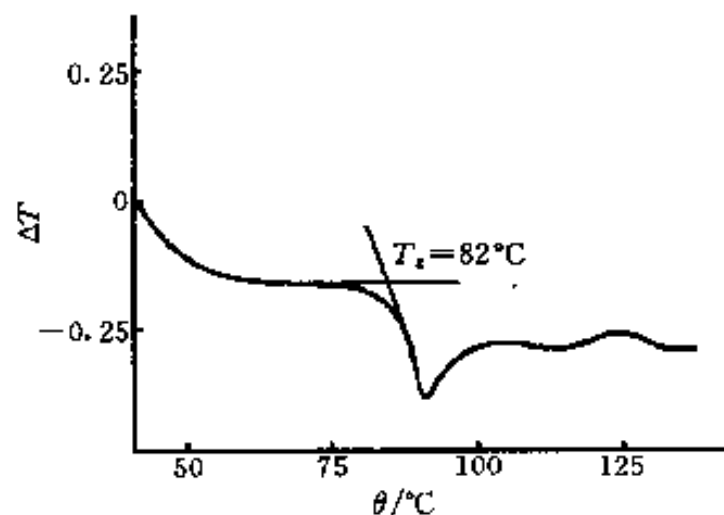


图 17-4 聚苯乙烯的 DTA 曲线

烯 (LPPE)、聚丙烯 (PP)、聚次甲氧基 (POM)、尼龙 6 (Nylon6)、尼龙 66 (Nylon66) 和聚四氟乙烯 (PTFE) 7 种聚合物组成。

三、影响差热分析曲线测定结果的因素

差热分析曲线的峰形、出峰位置和峰面积等受多种因素影响, 大体可分为仪器因素和操作因素。

仪器因素是指与差热分析仪有关的影响因素, 主要包括: 炉子的结构与尺寸、坩埚材料与形状、热电偶性能等。

操作因素是指操作者对样品与仪器操作条件选取不同而对分析结果的影响, 主要有以下几个方面: 样品粒度 (影响峰形和峰位, 尤其是有气相参与的反应); 参比物与样品的对称性 (包括用量、密度、粒度、比热容及热传导等, 两者都应尽可能一致, 否则可能出现基线偏移、弯曲, 甚至造成缓慢变化的假峰); 气氛的使用; 记录纸速 (不同的纸速使 DTA 峰形不同); 升温速率 (影响峰形与峰位); 样品用量 (过多则会影响热效应温度的准确测量, 妨碍两相邻热效应峰的分离) 等。

总之, DTA 的影响因素是多方面的、复杂的, 有的因素也是较难控制的。因此, 要用 DTA 进行定量分析比较困难, 一般误差很大。如果只作定性分析 (主要依据是峰形和要求不很严格的温差 ΔT), 则很多影响因素可以忽略, 只有样品量和升温速率是主要因素。

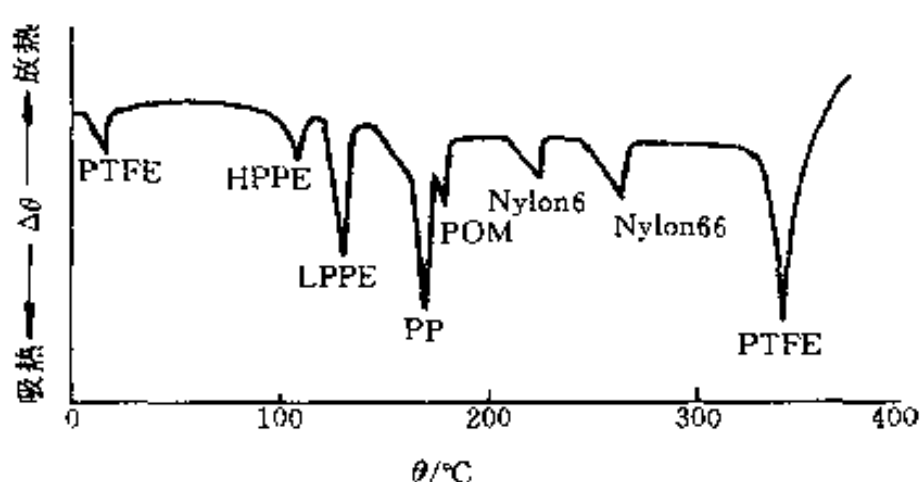


图 17-5 差热分析法用于共混聚合物鉴定示例
——共混聚合物的 DTA 曲线

第二节 差示扫描量热法

一、基本原理与差示扫描量热仪

差示扫描量热法 (DSC) 是在程序控制温度条件下, 测量输入给样品与参比物的功率差与温度关系的一种热分析方法。针对差热分析法是间接以温差 (ΔT) 变化表达物质物理或化学变化过程中热量的变化 (吸热和放热), 且差热分析曲线影响因素很多, 难于定量分析的问题, 发展了差示扫描量热法。

目前有两种差示扫描量热法, 即功率补偿式差示扫描量热法和热流式差示扫描量热法。本节介绍功率补偿式差示扫描量热法。

图 17-6 所示为 (功率补偿式) 差示扫描量热仪示意图。与差热分析仪比较, 差示扫描仪有功率补偿放大器; 而样品池 (坩埚) 与参比物池 (坩埚) 下装有各自的热敏元件和补偿加热器 (丝)。热分析过程中, 当样品发生吸热 (或放热) 时, 通过对样品 (或参比物) 的热量补偿作用 (供给电能), 维持样品与参比物温度相等 ($\Delta T=0$), 补偿的能量 (大小) 即相当于样品吸收或放出的能量 (大小)。

对于功率补偿式差示扫描量热法, 有

$$\Delta H = K' \cdot \Delta W \quad (17-1)$$

式中： ΔH ——热焓变化量；
 ΔW ——（补偿电）功率的变化量；
 K' ——校正常数。

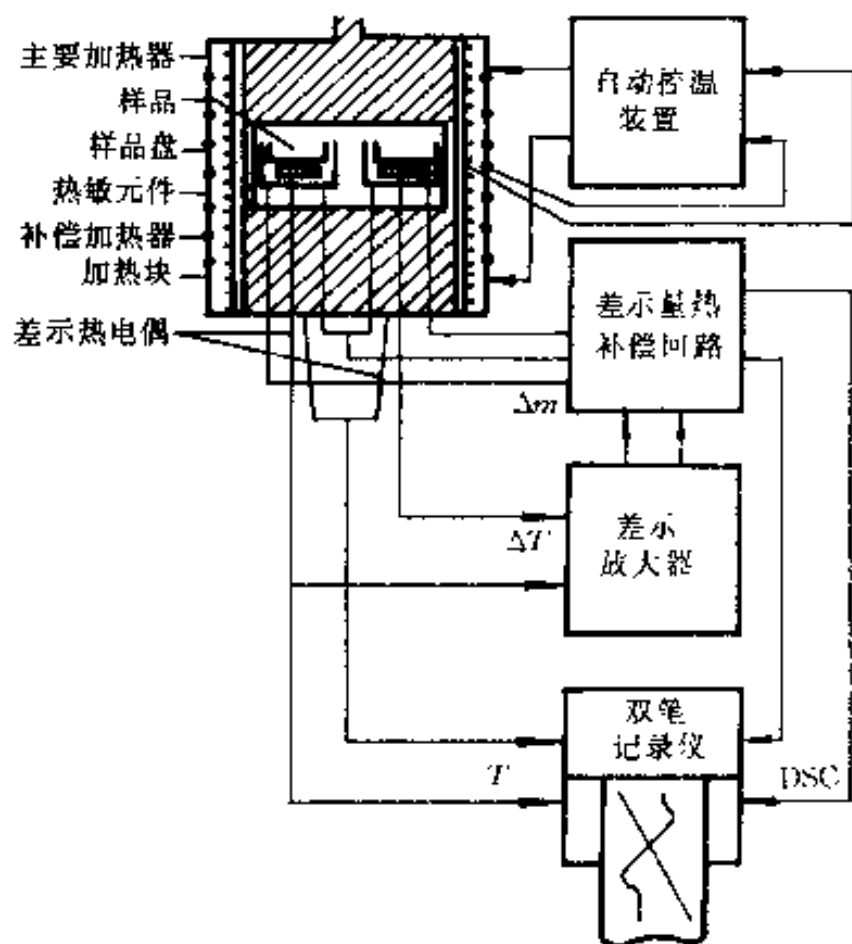


图 17-6 功率补偿式差示扫描量热仪示意图

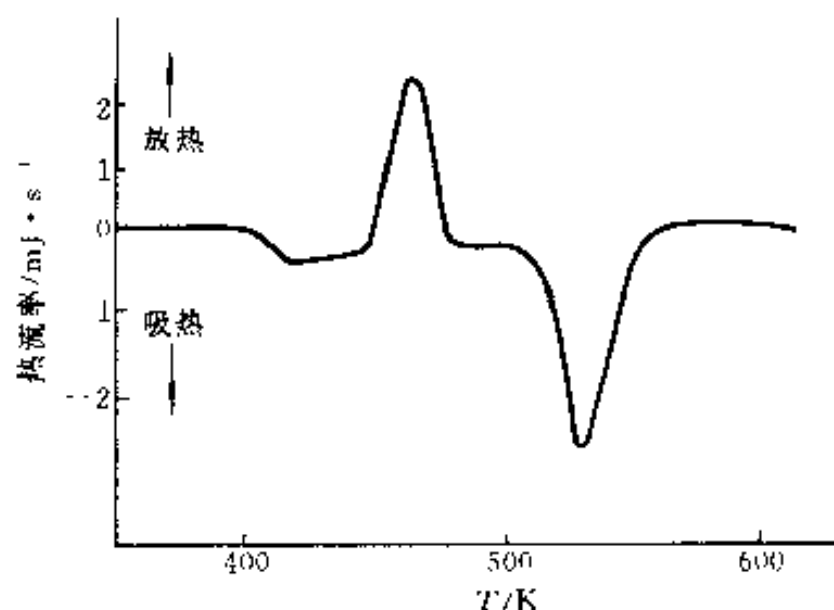


图 17-7 典型的 DSC 曲线

典型的差示扫描量热（DSC）曲线以热流率（ dH/dt ）为纵坐标、以时间（ t ）或温度（ T ）为横坐标，即 $dH/dt-t$ （或 T ）曲线，如图 17-7 所示。图中，曲线离开基线的位移即代表样品吸热或放热的速率（ $mJ \cdot s^{-1}$ ），而曲线中峰或谷包围的面积即代表热量的变化。因而差示扫描量热法可以直接测量样品在发生物理或化学变化时的热效应。

考虑到样品发生热量变化（吸热或放热）时，此种变化除传导到温度传感装置（热电偶、热敏电阻等）以实现样品（或参比物）的热量补偿外，尚有一部分传导到温度传感装置以外的地方，因而差示扫描量热曲线上吸热峰或放热峰面积实际上仅代表样品传导到温度传感器装置的那部分热量变化。样品真实的热量变化与曲线峰面积的关系为

$$m \cdot \Delta H = K \cdot A \quad (17-2)$$

式中： m ——样品质量；
 ΔH ——单位质量样品的焓变；
 A ——与 ΔH 相应的曲线峰面积；
 K ——修正系数，称仪器常数。

由此可知，对于已知 ΔH 的样品测量与 ΔH 相应的 A ，则可按此式求得仪器常数 K 。

二、差示扫描量热法的应用

差示扫描量热法与差热分析法的应用功能有许多相同之处，但由于差示扫描量热法克服了差热分析法以 ΔT 间接表达物质热效应的缺陷，具有分辨率高、灵敏度高等优点，因而能定量测定多种热力学和动力学参数（参见表 7-1），且可进行晶体微细结构分析等工作。

1. 样品焓变 (ΔH) 的测定

若已测定仪器常数 K ，按测定 K 时相同的条件测定样品差示扫描曲线上峰面积，则按式 (17-2) 可求得其焓变。

2. 样品比热容的测定

差示扫描量热法采用线性程序控温，升（降）温过程中，升（降）温速率 (dT/dt) 为定值。样品的热流率 (dH/dt) 是连续测定的，所测定的热流率与样品瞬间比热成正比，有

$$\frac{dH}{dt} = mc_p \frac{dT}{dt} \quad (17-3)$$

式中： m ——样品的质量；

c_p ——定压比热容。

此式即为差示扫描量热法测定样品 c_p 之依据。实际工作中常以蓝宝石作为标准物质，精确测定 c_p 。即在相同条件下分别测定蓝宝石和样品的差示扫描曲线，由于 dT/dt 相同，按式 (17-3)，在任一温度 (T) 时，都有

$$\left(\frac{dH}{dt}\right)_1 / \left(\frac{dH}{dt}\right)_2 = \frac{m_1 c_{p1}}{m_2 c_{p2}} \quad (17-4)$$

式中：脚标 1 与 2——样品与蓝宝石。

蓝宝石在各个温度下的比热容 (c_{p2}) 已精确测定，可在有关手册中查到，因此，按式 (17-4)，测定温度 T 时的 $(dH/dt)_1$ 与 $(dH/dt)_2$ 即可得到样品在温度 T 时的比热容 (c_{p1})。

依据结晶性高聚物差示扫描曲线上熔融吸热峰测定其热焓（熔融热），可按下式求得其结晶度：

$$x = \Delta H_f / \Delta H_\infty \quad (17-5)$$

式中： ΔH_f ——测定的样品熔融热；

ΔH_∞ ——高聚物完全结晶时的熔融热。

对于每一种高聚物， ΔH_∞ 为定值，可从手册中查到，也可通过外推法求得。

差示扫描量热法研究双酚 A 型聚砜-聚氧化丙烯多嵌段共聚物的热转变，各样品的差示扫描量热曲线如图 17-8 所示。由图可知，各样品软段相转变温度均高于软段预聚的转变温度 (206 °C)。

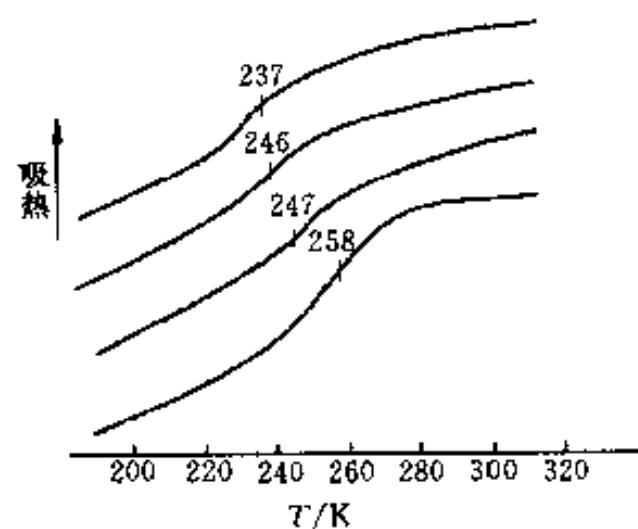


图 17-8 BPS-1 系列样品的 DSC 曲线

第三节 热重法

热重法 (TG) 是在程序控制温度条件下，测量物质的质量与温度关系的热分析方法。热重法记录的热重曲线以质量 (m) 为纵坐标 (从上到下质量减少)，以温度 (T 或 θ) 或时间 (t) 为横坐标 (从左到右温度增加)，即 $m-T$ (或 t) 曲线。

用于热重法的仪器是热天平（热重分析仪）。热天平由天平、加热炉、程序控温系统与记录仪等几部分组成。热天平测定样品质量变化的方法有变位法（利用质量变化与天平梁的倾斜成正比的关系，用直接差动变压器控制检测）和零位法。零位法是靠电磁作用力使因质量变化而倾斜的天平梁恢复到原来的平衡位置（即零位），施加的电磁力与质量变化成正比，而电磁力的大小与方向是通过调节转换机构中线圈中的电流实现的，因此检测此电流值即可知质量变化。通过热天平连续记录质量与温度的关系，即可获得热重曲线。图 17-9 为带光敏元件的自动记录热天平示意图。天平梁倾斜（平衡状态被破坏）由光电元件检出，经电子放大后反馈到安装在天平梁上的感应线圈，使天平梁又返回到原点。

凡物质受热时发生质量变化的物理或化学变化过程，均可用热重法分析、研究（参见表 7-1）。

图 17-10 所示为聚酰亚胺在不同气氛中的热重曲线（图中所注之百分数为样品损失质量占总质量的百分数）。此图不仅提供了聚酰亚胺热分解温度的信息，而且表达了气氛对聚酰亚胺热分解的影响。

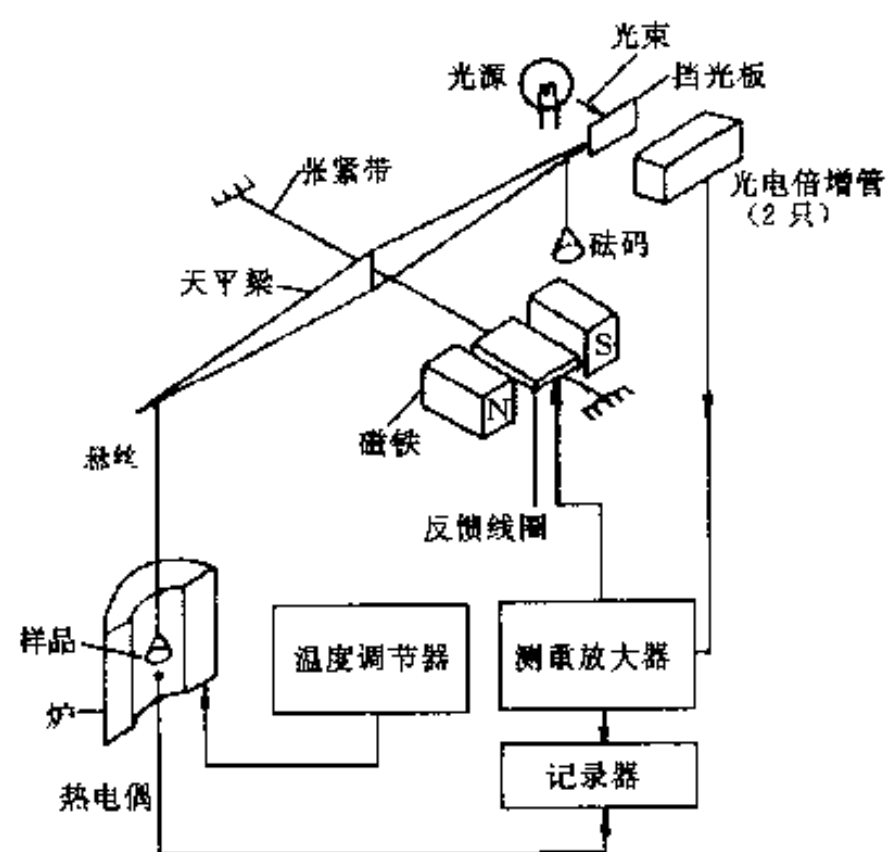


图 17-9 带光敏元件的热重法
装置——热天平示意图

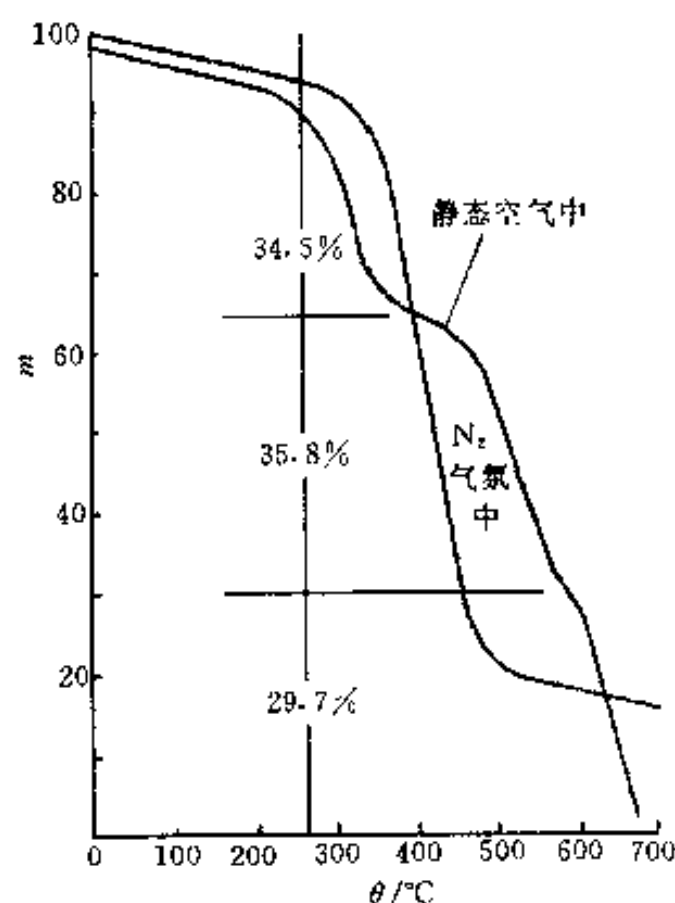


图 17-10 聚酰亚胺在不同气氛中的 TG 曲线

热重曲线中质量（ m ）对时间（ t ）进行一次微商从而得到 $dm/dt-T$ （或 t ）曲线，称为微商热重（DTG）曲线，它表示质量随时间的变化率（失重速率）与温度（或时间）的关系；相应地称以微商热重曲线表示结果的热重法为微商热重法。目前新型的热天平都有质量微商单元（电路），可直接记录和显示微商热重曲线。

微商热重曲线与热重曲线的对应关系是：微商曲线上的峰顶点（ $d^2m/dt^2=0$ ，失重速率最大值点）与热重曲线的拐点相对应。微商热重曲线上的峰数与热重曲线的台阶数相等，微商热重曲线峰面积则与失重量成正比。

图 17-11 所示为钙、锶、钡 3 种元素水合草酸盐的微商热重曲线与热重曲线。热重曲线上由上到下的 5 个失重过程（ m 随 ΔT 增加而减少的过程）分别为 3 种草酸盐的一水合物失水、3 种无水草酸盐分解、碳酸钙分解、碳酸锶分解和碳酸钡分解，而曲线平台则分别

对应于3种水合草酸盐、3种无水草酸盐、3种碳酸盐等的稳定状态。与之相对应的微商热重曲线具有以下特点：能更清楚地区分相继发生的热重变化反应，精确提供起始反应温度、最大反应速率温度和反应终止温度（如在140℃、180℃和205℃出现3个峰表明了钡、锶、钙—水草酸盐是在不同温度下失水的，而在热重曲线上则难于区分这3个失水反应及检测相应温度）；能方便地为反应动力学计算提供反应速率数据；能更精确地进行定量分析。而热重曲线表达失重过程则具有形象、直观的特点。

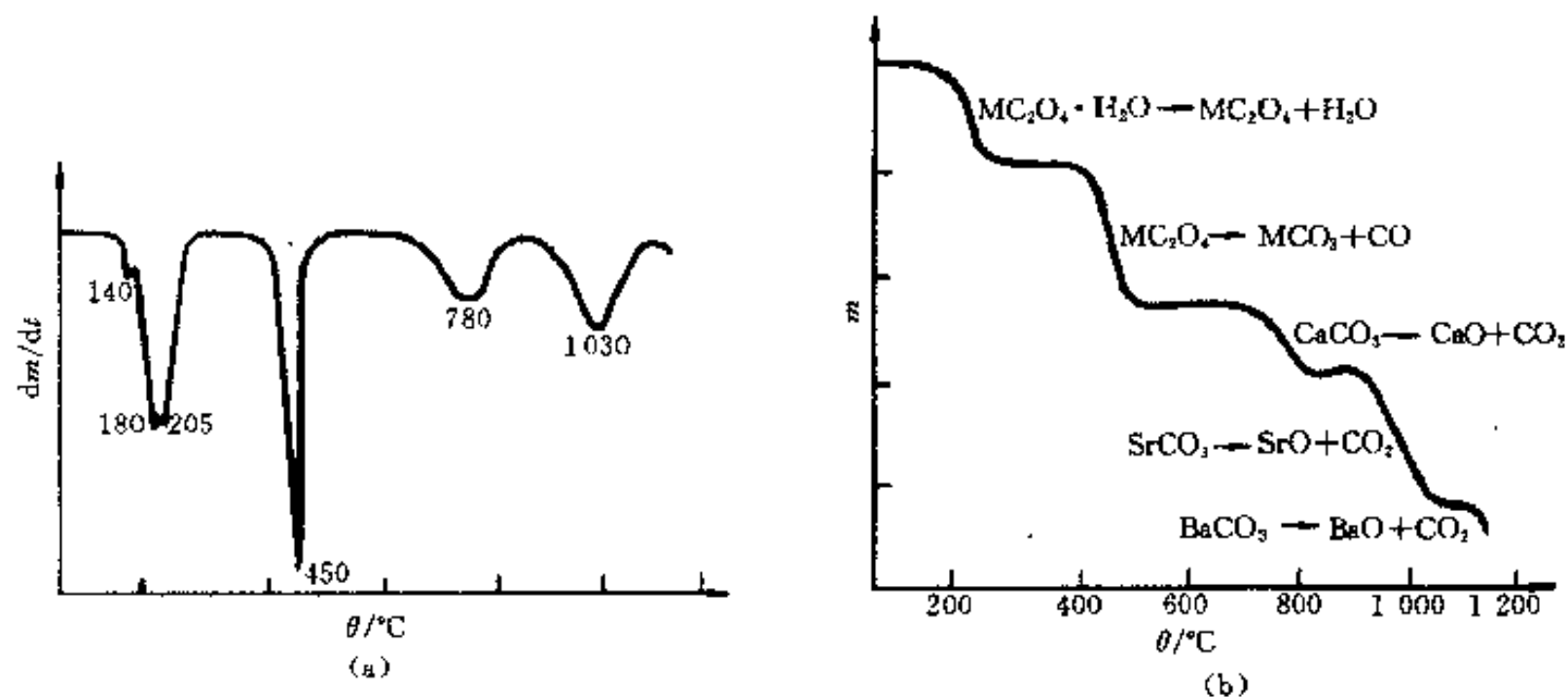


图 17-11 钙、锶、钡水合草酸盐的 TG 曲线与 DTG 曲线
(a) DTG 曲线 (b) TG 曲线

参 考 文 献

- 1 杜廷发. 现代仪器分析. 北京: 国防科技大学出版社, 1994
- 2 赵藻藩, 周性尧, 张悟铭等. 仪器分析. 北京: 高等教育出版社, 1990
- 3 陈镜泓, 李传儒. 热分析及其应用. 北京: 科学出版社, 1985
- 4 常铁军, 祁欣. 材料近代分析测试方法. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 1999
- 5 尤因 G W. 化学分析的仪器方法. 华东化工学院分析化学教研组译. 北京: 高等教育出版社, 1986

习 题

17-1 简述差热分析法的原理及应用范围。

17-2 试述差热分析中放热峰和吸热峰产生的原因有哪些？

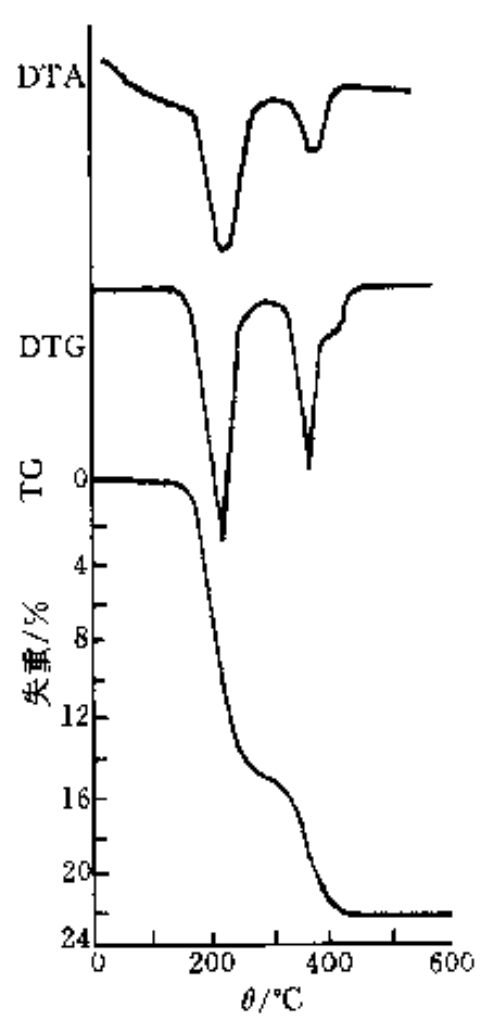
17-3 差示扫描量热法与差热分析方法比较有何优越性？

17-4 热重法与微商热重法相比各具有何特点？

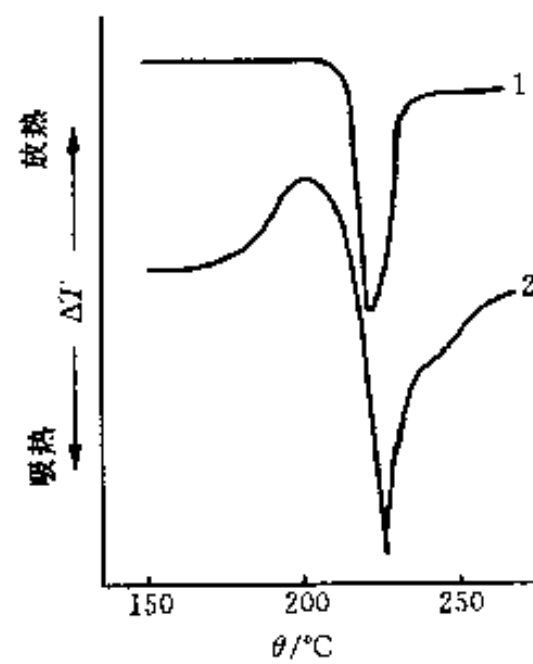
17-5 由碳酸氢钠的热重分析可知，它在 100~225℃ 之间分解放出水和二氧化碳，所失质量占样品质量的 36.6%，而其中 $w(\text{CO}_2) = 25.4\%$ 。试据此写出碳酸氢钠加热时的固体反应式。

17-6 根据题图 17-1 所示的 TG、DTG 和 DTA 曲线，推论 NH_4VO_3 的分解过程。

17-7 题图 17-2 为尼龙-6 在氮气和空气中的 DTA 曲线，二者之差异说明了什么？



题图 17-1



题图 17-2

1—在氮气中 2—在空气中

第十八章 部分分析方法简介

第一节 核磁共振谱法

核磁共振谱 (NMR) 属吸收光谱。原子吸收光谱法等许多光谱分析方法都立足于物质原子核外电子性质的差异进行分析, 但核磁共振谱法则是利用物质原子核本身性质的差异进行分析。目前, 核磁共振谱法除在材料分析和研究中得到应用 (参见表 4-4) 外, 在生物学、医学和药物学等领域中的应用也得到迅速发展, 分析、研究对象从液体扩展到固体, 已涉及生物以至人体的组织器官, 几乎对具有磁矩的核都可以进行检测、分析。

一、核磁共振谱法基础

本部分简述有关原子核自旋、核磁矩与核磁能级等内容的要点 (详细内容参见第一、二章)。

原子核由带正电荷的质子和中子组成, 与核外电子一样, 核也有自旋运动, 因而具有一定的角动量。核自旋角动量 P_I 的大小 (绝对值) P_I 由式 (1-31) 表达, 即

$$P_I = \sqrt{I(I+1)} \hbar$$

描述核自旋运动的量子数 I 与原子核的质子数和中子数有关, 有下列 3 种情况 (参见表 1-4):

(1) 偶-偶核 (质子数和中子数均为偶数), 自旋量子数 $I=0$ 。

例如: ^{12}C 、 ^{16}O 、 ^{32}S 等。

(2) 奇-偶核 (质子数和中子数一为奇数, 一为偶数), 自旋量子数 I 为半整数。

例如: ^1H 、 ^{13}C 、 ^{15}N 、 ^{17}O 、 ^{19}F 、 ^{35}Cl 等, 其自旋量子数 I 分别为 $1/2$ 、 $1/2$ 、 $1/2$ 、 $5/2$ 、 $1/2$ 、 $3/2$ 等。

(3) 奇-奇核 (质子数和中子数都为奇数), 自旋量子数 I 为整数。

例如: ^2H 、 ^{14}N 、 ^{10}B 等, 其自旋量子数 I 分别为 1、1、3 等。

原子核的自旋运动产生磁场, 其磁性可用核磁矩 μ_I 描述, μ_I 和 P_I 的关系由式 (1-33) 表达, 即

$$\mu_I = \gamma_I P_I$$

在外磁场中, 自旋角动量在 z 轴上的分量大小 (即投影) P_{Iz} 只能取一些不连续的数值, P_{Iz} 与核自旋磁量子数 m_I 的关系由式 (1-31) 表达, 即

$$P_{Iz} = m_I \hbar$$

$m_I = I, I-1, \dots, -I$, 有 $2I+1$ 个数值。因此, P_{Iz} 也有 $2I+1$ 个数值。同样, 核磁矩在外磁场方向上的投影 μ_{Iz} 也只有 $2I+1$ 个取值, 即

$$\mu_{Iz} = \gamma_I P_{Iz} = \gamma_I m_I \hbar \quad (18-1)$$

例如：质子 (^1H)， $I=1/2$ ， $m_I = +1/2, -1/2$ 。其核磁矩 μ_I 在外磁场方向上的投影 μ_{Iz} 为

$$\mu_{Iz} = \pm 1/2 \gamma_I \hbar$$

一个具有核磁矩的核置于均匀的外磁场 (B) 中，则 μ_I 与 B 相互作用能 (E) 由式 (2-18) 表达，即

$$E = -\mu_{Iz} B = -g_I \beta_I B$$

式中： B ——磁感应强度 (T)。

两相邻核磁能级能量差 (ΔE) 由式 (2-19) 或式 (2-21) 表达，即

$$\Delta E = g_I \beta_I B = \mu_I \beta_I B / I$$

共振吸收频率 (ν) 由式 (2-22) 表达，即

$$\nu = \frac{g_I \beta_I}{h} B = \frac{\mu_I \beta_I}{h I} B$$

按 $\gamma_I = g_I \beta_I / \hbar$ ，则 ΔE 与 ν 又可分别用以下两式表达：

$$\Delta E = \gamma_I \hbar B = \frac{\gamma_I \hbar}{2\pi} B \quad (18-2)$$

$$\nu = \frac{\gamma_I \hbar}{h} B = \frac{\gamma_I}{2\pi} B \quad (18-3)$$

核磁共振波谱仪结构见图 4-3。由共振吸收频率表达式 (即核磁共振条件) 可知，可以通过改变射频 (源) 信号频率 (当外磁场 B 固定时) 的方式或改变外磁场 B 的大小 (当射频源信号频率不变时) 的方式使样品产生核磁共振，这两种方式分别称为扫频式和扫场式。

二、化学位移与磁屏蔽

1. 化学位移

据式 (18-3) 可知，同种类原子核的核磁共振频率只与这种原子核的磁旋比 γ_I 及外加磁场 B 有关，在一定的外加磁场 B 下，其共振频率是一样的 (例如，氢核在外磁场磁感应强度 1.409 2 T 下，其共振频率为 60 MHz)。但进一步发现：虽是同一种类原子核，但处在不同的化合物中 (如 $^{63}\text{CuCl}$ 和 ^{63}Cu)，或是虽在同一种化合物中，但所处的化学环境不同 (如乙醇 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 中的质子)，其共振频率也稍有不同，这就是所谓的化学位移现象。图 18-1 是乙醇低分辨率的质子 NMR 谱 (^1H NMR)，它分裂为 3 组峰，各个峰的积分面积比为 3:2:1，这恰与乙醇中各基团的质子数比 ($\text{CH}_3:\text{CH}_2:\text{OH}$) 一致。这种现象及随后的自旋偶合现象的发现，使得 NMR 与化学结构联系起来，成为解决材料与化学及其它学科相关问题的有力工具之一。

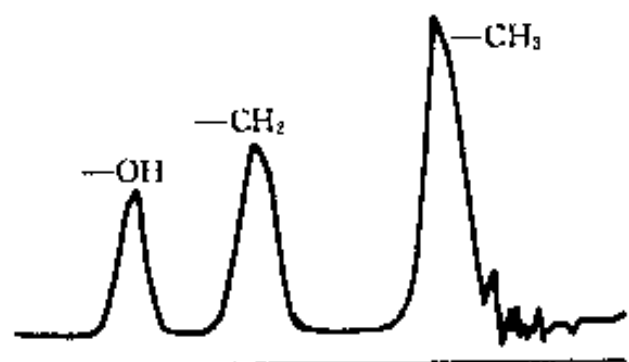


图 18-1 乙醇低分辨率 ^1H NMR 谱

化学位移来源于核外电子云对外加磁场的屏蔽作用。假定有一孤立的原子，核外电子云分布是球形对称的 (如氢原子的 S 电子)，在外磁场 B 的作用下，核外电子便倾向在垂直于磁场的平面上作环电流运动，其结果产生了一个感应磁场 B' 。根据楞次定律，磁场 B' 的方向和外加磁场 B 的方向相反，即

$$B' = -\sigma B \quad (18-4)$$

σ 称为原子核的屏蔽系数, 其值很小 (为 10^{-5} 数量级), 它随核外电子云密度增大而增大. 原子核实际感受到的磁感应强度 (B_{eff}) 为

$$B_{\text{eff}} = B + B' = B - \sigma B = (1 - \sigma)B \quad (18-5)$$

因此, 对式 (18-3) 进行修正得到核的共振条件为

$$\nu = \frac{\gamma_I B_{\text{eff}}}{2\pi} = \frac{\gamma_I}{2\pi} (1 - \sigma)B \quad (18-6)$$

化学位移的大小与所考察的核所处的化学环境密切相关, 在不同的化学环境中, 其 σ 值不同, 共振频率 ν 也不同.

为了统一标定化学位移的数据, 便于比较和提高化学位移数值的准确度, 化学位移采用以某些化合物作标准, 用其相对值 δ 表示. δ 是个无量纲的量, 定义为

$$\begin{aligned} \delta &= [(B_S - B_R)/B_S] \times 10^6 \quad (10^{-6}) \quad (\text{扫场式}) \\ &= [(\nu_R - \nu_S)/\nu_S] \times 10^6 \quad (10^{-6}) \quad (\text{扫频式}) \\ &= (\sigma_S - \sigma_R) \times 10^6 \quad (10^{-6}) \end{aligned} \quad (18-7)$$

式中, ν_R 、 B_R 和 ν_S 、 B_S 分别为样品和参考物质的共振频率及共振磁场值. δ 值很小, 故乘以 10^6 , 以 10^{-6} 为单位. 在 ^1H NMR 中, 常采用的标准物是四甲基硅 (TMS). 由于 ν_S 和所用仪器的频率 ν_0 相差仅约十万分之一, 所以扫频式的分母项用 ν_0 代替比较简便.

除了用 δ 表示化学位移外, 早期文献亦有用 τ 表示的, 它们的关系是

$$\tau = 10.00 - \delta \quad (18-8)$$

核磁共振图谱横坐标的标度可用 δ 或 ν (Hz) 表示. 当仪器为 60 MHz 时, δ 值为 10^{-6} , 相当于 60 Hz; 如用 100 MHz 时, δ 值为 10^{-6} , 相当于 100 Hz.

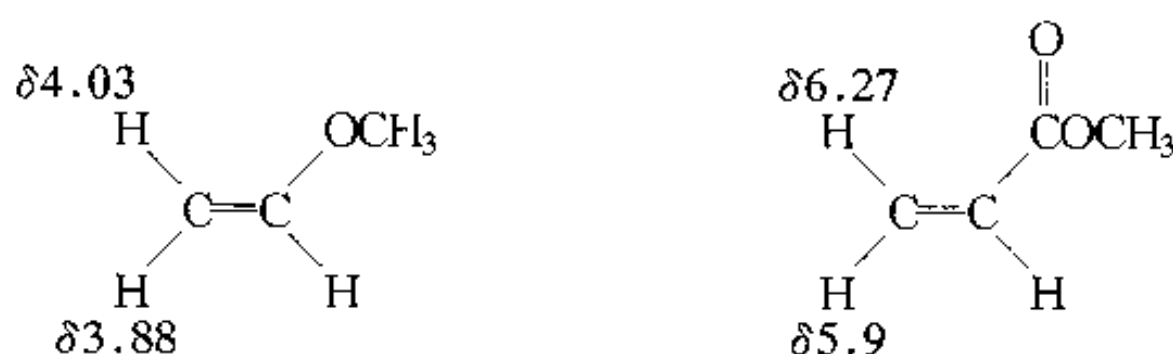
2. 影响化学位移的因素

影响化学位移的因素归结为影响磁屏蔽的问题. 磁屏蔽受到电负性、杂化态、磁各向异性效应、氢键、旋转受阻、交换反应、溶剂、对称性等因素的影响. 下面仅列出一些主要的影响因素.

(1) 诱导效应 某核 (基团) 如果与电负性较大的原子 (或基团) 联接, 由于电负性较大的原子 (或基团) 的吸电子作用, 使该核 (基团) 周围的电子云密度降低. 核的磁屏蔽降低, σ 减小, 谱线向低场方向移动, 化学位移 δ 增大. 例如: CH_3X 化合物中, X 的电负性增大, 拉电子能力增强, 因而 C 原子周围的电子密度下降, 使得与 C 邻接的 H 原子周围的电子密度下降, 导致磁屏蔽减少, δ 值增加, 如 $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ 、 CH_4 、 CH_3I 、 CH_3Br 、 CH_3Cl 、 CH_3F 的 X 分别为 Si、H、I、Br、Cl 和 F, X 的电负性分别为 1.8、2.1、2.5、2.8、3.1、4.0, δ 分别为 0、 0.23×10^{-6} 、 2.16×10^{-6} 、 2.68×10^{-6} 、 3.05×10^{-6} 和 4.26×10^{-6} .

(2) 共轭效应 在具有多重键或共轭多重键的分子体系中, 由于 π 电子的转移导致某核 (或基团) 的电子云密度和磁屏蔽的改变, 此种效应称为共轭效应. 共轭效应主要有 $\pi-\pi$ 共轭和 $P-\pi$ 共轭两种类型, 这两种效应的电子转移方向是相反的, 对化学位移的影响也不相同.

例



$P-\pi$ 共轭 (推电子给 β 位)

$\pi-\pi$ 共轭 (从 β 位拉电子)

在前一例子中, O 原子具有孤对 P 电子, 与乙烯构成 $P-\pi$ 共轭, 电子转移的结果使 β 位的 C 原子和 H 原子电子云密度增加, 磁屏蔽增加 (正屏蔽), δ 减小 (乙烯的 $\delta = 5.25 \times 10^{-6}$). 在后一例子中, 恰好相反, δ 增大.

(3) 磁各向异性效应 碳原子的杂化轨道的电负性大小有如下的顺序: $SP > SP^2 > SP^3$, 按此观点可以解释烷烃质子 ($\delta = 0.9 \times 10^{-6}$) 和烯烃质子 ($\delta = 5.25 \times 10^{-6}$) 的化学位移的差异, 但不能解释炔烃质子 ($\delta = 1.8 \times 10^{-6}$) 和烯烃质子的化学位移顺序. 苯环的碳原子也以 SP^2 杂化, 但其质子的化学位移 ($\delta = 7.27 \times 10^{-6}$) 却与烯烃的质子的化学位移相差很大. 产生这种异常现象的原因是 π 电子沿着分子的某一方向流动, 形成具有方向性的次级磁场, 从而对分子各部分的磁屏蔽亦不相同, 具有所谓的“磁各向异性效应”. 以苯为例 (见图 18-2), 由于苯环 π 电子的离域性, 在外加磁场 B 的作用下, 将在苯环平面上产生所谓感生“环电流”, 其结果产生感应磁场, 它在苯环平面的上下方与外加磁场方向相反, 属增屏蔽区. 在苯环的侧面, 感应磁场方向和外磁场方向相同, 为去屏蔽区. 与苯环相连的质子处在去屏蔽区, 共振信号在较低场出现. 乙烯的情况与苯相似, 烯质子位于去屏蔽区,

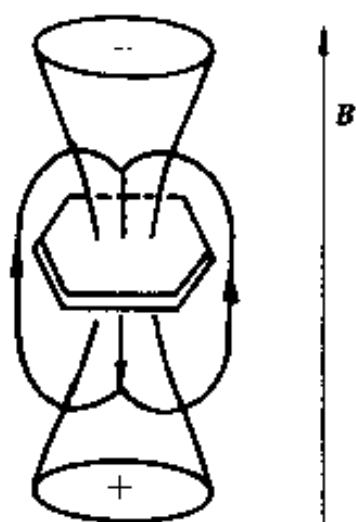


图 18-2 苯环的磁屏蔽

其 δ 值比饱和烃的 CH_2 的 δ 约大 $4/10^6$, 但由于“环电流效应”的差异, 其去屏蔽作用不及芳烃. 醛基质子处于羰基的去屏蔽区, 但同时还受到电负性较强的氧原子的诱导作用, 致使醛基质子共振峰出现在低场 ($\delta = 9.2 \sim 10.5 \times 10^{-6}$). 炔烃的屏蔽与烯烃不一样, 在外磁场 B 的作用下, π 电子绕 $\text{C}\equiv\text{C}$ 轴转动, 结果在叁重键两端出现增屏蔽区, 两侧则为去屏蔽区, 由于质子位于增屏蔽区, 共振峰出现在高场区.

(4) 氢键效应和溶剂效应 氢键常导致化学位移 δ 移向低场, 这是由于分子形成氢键后, 受静电场的作用, 质子周围的电子云密度降低, 产生了去屏蔽作用的缘故, 形成氢键的趋势愈大, 质子向低场移动愈显著. 例如乙醇的 ^1H NMR 谱, $w = 98\%$ 的乙醇和 $w = 7\%$ 的乙醇相比, 前者分子间的氢键强, 其羟基的 ^1H NMR 位于低场 ($\delta \approx 5.3 \times 10^{-6}$), 而后者位于高场 ($\delta \approx 2.6 \times 10^{-6}$). 在 NMR 测定中常常离不开溶剂, 对于大部分固体样品, 常用溶剂溶解配成溶液, 对于液体样品, 有时也需要用溶剂稀释, 以减少溶质分子间的相互作用. 由于溶剂的磁化率、溶剂-溶质分子间的氢键缔合作用、溶剂分子的磁各向异性等因素对化学位移的影响大小不一, 情况较复杂. 对于溶剂效应, 必须采取有效措施尽量克服. 一般是:

① 尽可能使用同一种溶剂. 作为 NMR 的溶剂, 本身最好不含氢, 以避免干扰. 氘代氯仿 (CDCl_3) 是 NMR 测量中普遍使用的溶剂, 如果标准谱图没有标明, 一般均用此溶剂.

② 尽量使用浓度相同或相近的溶液. 因为浓度不同, 溶剂效应一般也不相同. 在测定灵

敏度许可的前提下, 尽量使用稀溶液, 以减少溶质间的相互作用。

③除非必要, 尽量不使用具有多重键的溶剂, 如苯、吡啶、丙酮和二甲亚砜等。

虽然溶剂效应给 NMR 测试带来一些不利的影响, 但有时也可利用溶剂效应把谱图中重叠的或相距太近的谱线分开。另外, 固体样品的 NMR 谱所得的峰比较宽, 使用还不普遍, 但无溶剂效应, 随着仪器磁场的增强, 测试手段的不断改进, 用途正不断地扩大。

四、自旋偶合和自旋裂分

从图 18-1 的乙醇低分辨率的 ^1H NMR 看到, 一个分子中的氢由于所处化学环境不同, 其 ^1H NMR 谱于相应的 δ 值处出现不同的峰, 各峰的面积与氢原子数成正比, 藉此可鉴别各峰的归属。但图 18-3 是乙醛的 ^1H NMR 谱图, 对应于 $-\text{CH}_3$ 的谱线位置分裂为二重峰, 而对应于 $-\text{CH}$ 谱线位置分裂为四重峰, 这种 NMR 谱峰的裂分是由分子内部邻近氢核 (或其它自旋核) 自旋的相互作用引起的, 这种相互作用称为自旋偶合。由自旋偶合引起的谱线增多的现象叫做自旋裂分。

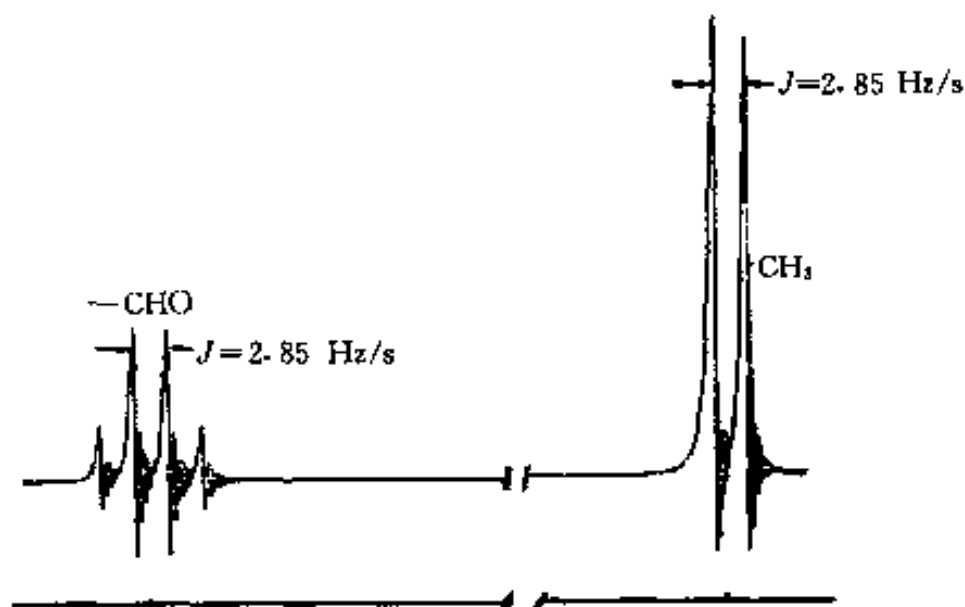


图 18-3 乙醛的 NMR 谱图 (60 MHz)

1. 偶合常数

由乙醛的 ^1H NMR 谱图可见, $-\text{CH}_3$ 的谱线由于 $-\text{CH}$ 质子的偶合作用, 分裂为二重峰, 而 $-\text{CH}$ 谱线由于 $-\text{CH}_3$ 质子的作用, 分裂为四重峰, 分裂峰的间距都是 2.85 Hz。这种由于邻近的核自旋偶合而产生的谱线裂分的大小 (核自旋偶合的程度) 称为偶合常数, 用 J 表示。偶合常数 J 的大小反映了二类核之间相互作用的大小, 是分子结构的一种属性, 偶合常数和化学位移一样, 对化合物的结构鉴定非常有用。有时在 J 的左上角标上数字以表示偶合核之间键的数目, 右下角则表示其它, 如 $^2J_{\text{H-C-H}}$ 表示同碳偶合, $^3J_{\text{H-C-H}}$ 表示邻碳偶合。

2. 一级偶合 ($n+1$ 规律)

先讨论一个氢核 H_B 对邻近氢核 H_A 自旋偶合的情况。如果 H_A 邻近没有其它质子 (H_B), 则 H_A 只有一个共振峰。现在 H_A 邻近有 H_B 存在, H_B 在外磁场 B_0 作用下有两种自旋取向 (分别用 α 及 β 表示), 产生了两种方向的磁场, 对 H_A 核有干扰。 H_B 产生的一种磁场和 B_0 同向, 作用于 H_A 的磁场为 $B_{A_1} = (B_0 + \Delta B_B)(1 - \sigma_A)$, 另一种磁场与 B_0 反方向, 作用于 H_A 的磁场为 $B_{A_2} = (B_0 - \Delta B_B)(1 - \sigma_A)$, 这样, H_A 核的 NMR 频率由原来的 ν 变为:

$$\nu_{A_1} = (\gamma_I/2\pi)[(B_0 + \Delta B_B)(1 - \sigma_A)] \quad \text{在低场出峰}$$

$$\nu_{A_2} = (\gamma_I/2\pi)[(B_0 - \Delta B_B)(1 - \sigma_A)] \quad \text{在高场出峰}$$

所以 H_A 核受到 H_B 核自旋偶合作用后, 其共振吸收被分裂为二重峰。分裂峰的间距为: $\Delta\nu = \nu_{A_1} - \nu_{A_2} = \frac{\gamma}{\pi}(1 - \sigma_A)\Delta B_B = J_{AB}$ 。同样, H_B 核也受到邻近的 H_A 核自旋偶合作用, 分裂

峰的间距也为 J_{AB} .

图 18-4 为 1, 1, 2-三氯乙烷的 ^1H NMR 谱图, 由于 $-\text{CH}_2-$ 质子受到 $-\text{CH}$ 质子的偶合作用, NMR 谱线分裂成二重峰, 峰面积比 1:1. 同样, 因 $-\text{CH}_2-$ 有两个质子, 两个质子自旋取向有 4 种排列, 其中有两种属于二重简并, 这样, 共有 3 种方式; 故 $-\text{CH}$ 实质上受到 3 种不同的磁场的作用, NMR 谱线分裂为三重峰, 峰面积比为 1:2:1.

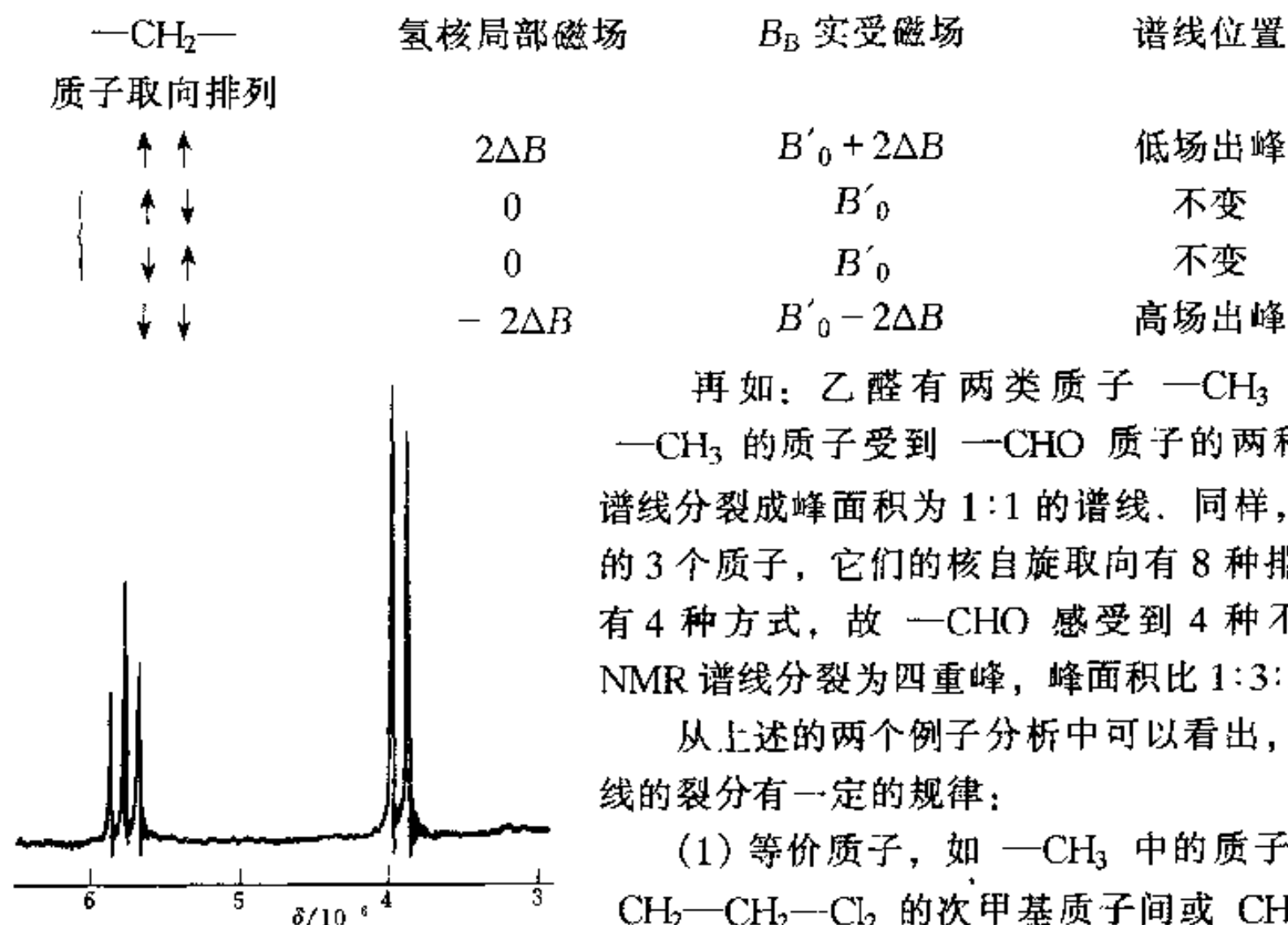


图 18-4 1, 1, 2-三氯乙烷的 ^1H NMR 谱图

再如: 乙醛有两类质子 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CHO}$, $-\text{CH}_3$ 的质子受到 $-\text{CHO}$ 质子的两种取向的作用, 谱线分裂成峰面积为 1:1 的谱线. 同样, 对于 $-\text{CH}_3$ 的 3 个质子, 它们的核自旋取向有 8 种排列, 归结起来有 4 种方式, 故 $-\text{CHO}$ 感受到 4 种不同磁场作用, NMR 谱线分裂为四重峰, 峰面积比 1:3:3:1.

从上述的两个例子分析中可以看出, 自旋偶合使谱线的裂分有一定的规律:

(1) 等价质子, 如 $-\text{CH}_3$ 中的质子间, 或 $\text{Cl}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Cl}_2$ 的次甲基质子间或 $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_3$ 的甲基质子间等尽管有偶合, 但没有分裂的现象, 讯号仍为单峰.

(2) 质子 NMR 裂分峰的数目取决于邻近与之不等价氢的数目. 若考虑与之不等价邻近自旋核的作用, 裂分的数目普遍的公式是 $2nI + 1$, 式中 I 是核自旋量子数. 对于氢核, $I = 1/2$, 故公式简化为 $n + 1$, 这是解释氢谱的重要规则.

(3) 裂分峰的强度之比遵循二项式 $(a + b)^n$ 的展开式系数之比.

(4) 自旋核的化学位移 δ 位于各组分裂峰的中心点.

(5) 多于一种类型氢核的偶合作用.

①如果一种核同时受到不同的邻近基团核的偶合作用, 如在 $A_n\text{MX}_n$ 中, $J_{AM} \neq J_{XM}$, M 核谱线的分裂数目等于 A 核与 X 核的偶合引起的谱线数目的乘积, 即

$$N = (n + 1)(n' + 1) \quad (18-9)$$

式中: n, n' ——邻近基团的质子数.

②如果一种核受到不同的邻近基团的核的偶合作用, 而且 $J_{AM} = J_{XM}$ 时, 谱线的分裂数目不再是 $(n + 1)(n' + 1)$, 而是 $(n + n' + 1)$, 峰的强度比服从二项式系数比规则.

(6) $n + 1$ 规律适用条件 $n + 1$ 规律仅是近似规律, 因为我们讨论某基团上氢核的 NMR 峰裂分时, 把它当作一个孤立体系, 然后再加上与其相邻基团上氢核的偶合作用. 这种情况只适用于化学位移差 $\Delta\nu$ 与偶合常数 J 的比值 $\Delta\nu/J \geq 6$ 时的情况. 若 $\Delta\nu/J < 6$ 时, 图

谱变得复杂化, $n+1$ 规律不再适用。

五、 ^{13}C NMR

由于每种有机物都含有碳, 因此 ^{13}C 谱在测定有机分子中的C骨架以及判断对称性方面, 具有很大的优点。而且其化学位移分布在一个很宽的范围, 最大可达 6×10^4 , 并且几乎每一种化学环境稍有不同的 ^{13}C 核都有不同的 δ 值。但 ^{13}C 的天然丰度低, 仅约占碳原子的1.1%, 且核磁矩也小(只有 ^1H 的约1/4)。因此 ^{13}C 核的共振信号的灵敏度大约只有 ^1H 的六千分之一。另一个不利的因素是 ^{13}C 核和周围的 ^1H 核偶合分裂($^1J_{\text{CH}}$ 、 $^2J_{\text{CH}}$ 、 $^3J_{\text{CH}}$ 等), 在观察 ^1H NMR谱时, 由于 ^{13}C 含量太少, 可不必考虑 ^1H 与 ^{13}C 的自旋偶合, 但反过来, ^{13}C 核却会被相连的 ^1H 核以及邻碳的, 以至更远碳原子上的 ^1H 核的偶合使谱图复杂化。不过现在由于采用脉冲傅里叶变换和双照射或双共振去偶以及偏共振去偶、选择性去偶、门控去偶、2D NMR等方法, 增强测定的灵敏度, 使 ^{13}C 和许多其它的自旋核(含金属核)的核磁共振谱的测定与分析变为可能。

第二节 穆斯堡尔谱法

穆斯堡尔谱是利用原子核无反冲的 γ 射线共振吸收现象, 获得原子核周围的物理和化学环境的微观结构信息, 从而进行材料分析、研究的方法。

一、穆斯堡尔效应

如所周知, 在适当频率的光辐射下, 原子中的电子可由基态跃迁到激发态, 产生原子吸收光谱; 电子也可由激发态跃迁到基态, 产生原子发射光谱。同样, 原子核也有能级结构, 它从激发态(E_e)跃迁到基态(E_g), 发射出具有 $E = E_e - E_g$ 能量的 γ 射线, 这 γ 射线在通过同种类的原子核时, 也应能为同种类的原子核所吸收, 使之产生共振吸收, 由基态(E_g)跃迁到激发态(E_e)。但问题并非如此简单, 实际上 γ 射线的共振吸收很难观察到, 因为原子核在发射或吸收光子时, 受到反冲作用, 其反冲能量大大超过了谱线的自然宽度。图18-5是发射谱线和吸收谱线的能量分布示意图。图中 E 是光子能量, E_R 是反冲能量。根据能量守恒和动量守恒原理, 粒子(原子、原子核)发射的光子的动量为

$$p = \frac{h}{\lambda} = \frac{h\nu}{c} = \frac{E}{c} \quad (18-10)$$

粒子本身也受到数值相等方向相反的反冲动量, 反冲动量使粒子产生反冲运动, 其反冲动能 E_R 为

$$E_R = \frac{p^2}{2M} = \frac{E^2}{2Mc^2} \quad (18-11)$$

式中: M ——粒子的质量;

c ——光速。

根据能量守恒原理, 发射射线的能量为 $E - E_R$, 吸收射线的能量为 $E + E_R$, 而共振吸收效应的大小取决于这两谱线重叠的多少(图18-5的重叠部分)。谱线的宽度

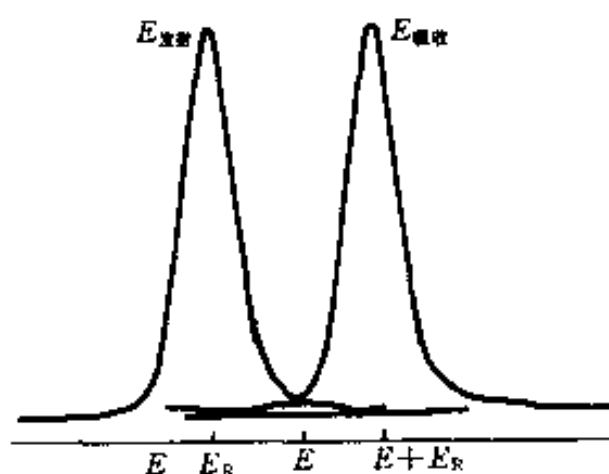


图 18-5 原子核发射谱线和吸收谱线能量分布

(Γ) 遵循测不准关系, 即

$$\Gamma \sim \frac{h}{\tau}$$

τ 为粒子在激发态的平均寿命时间. 对原子或原子核, τ 一般为 $10^{-10} \sim 10^{-6}$ s, 钠原子的 D 线的线宽度为 4.4×10^{-8} eV, 而 ^{57}Fe 原子核的 $I=3/2$ 激发态, 发射能量 E 为 14.4 keV 的 γ 射线, 线宽度为 4.7×10^{-9} eV. 对原子光谱, 其光子能量小, 按式 (18-11), 反冲能量也很小, 钠原子的 D 线的反冲能量 $E_R = 10^{-10}$ eV, 比自然线宽 4.4×10^{-8} eV 小很多, 所以反冲能量对谱线位置的影响可以忽略不计, 故在原子发射中很容易观察到共振吸收. 而 γ 射线却不同, γ 射线的反冲能量很大, 如 ^{57}Fe 原子核, 反冲能量 $E_R = 1.9 \times 10^{-3}$ eV, 比谱线自然线宽 4.7×10^{-9} eV 大 10^6 倍, 所以图 18-5 中的谱线间不能有效地重叠, 发生原子核的 γ 射线共振吸收的几率很小, 所以 γ 射线的共振吸收很难观察到. 如果增加原子核的热运动, 将 γ 射线源或吸收体加热到高温, 此时原子核的热运动的平均动能增大, 热运动的速度 (绝对值) 大大增加, 致谱线线宽加宽, 其结果会造成发射谱线和吸收谱线的部分重叠, 故在高温下有可能观察到弱的 γ 射线共振吸收.

1957 年, 穆斯堡尔在研究 ^{191}Ir 核的 γ 射线共振吸收时, 将发射体和吸收体都冷却到液态空气温度 (约 88K), 本想 γ 射线共振吸收会减少, 但却发现了 γ 射线共振吸收大大增强的“反常现象”, 这种现象可用无反冲的 γ 射线共振吸收来解释. 发射和吸收 γ 射线的原子核处于晶格中, 它们受到晶格的束缚, 在冷却的条件下, 这种束缚作用增强, 原子核发射和吸收 γ 射线时, 其反冲牵动了整个晶格, 反冲动量应由整个晶格承担, 晶格中受牵连的原子数目相当多, 其质量应不是单个原子核的质量, 而是提高了 10^6 倍以上, 由式 (18-11) 可知, 原子核的反冲动能 E_R 降低了 10^6 倍以上, 使得 $E_R \ll \Gamma$, 因此可将 E_R 忽略不计, 看成无反冲能量损失, 从而实现无反冲的 γ 射线共振吸收. 这种现象称之为穆斯堡尔效应.

显然, 原子核所处的晶格不同, 无反冲 γ 射线的发射和吸收受影响的程度也是不同. 理论计算得到的无反冲跃迁的几率为

$$f = \exp\left[-4\pi^2 \frac{\langle \chi^2 \rangle}{\lambda^2}\right] \quad (18-12)$$

式中: f ——无反冲分数;

$\langle \chi^2 \rangle$ ——原子核在 γ 射线发射 (或吸收) 方向上的振动振幅平方的平均值, 也称为均方位移.

γ 射线能量越低, λ 越大, f 也越大; 而 $\langle \chi^2 \rangle$ 增大时, f 就减小. 在温度越低的情况下, 晶格振动越小, $\langle \chi^2 \rangle$ 值越小, f 增大, 共振效应增强. 除了 ^{57}Fe 、 ^{119}Sn 、 ^{151}Eu 和 ^{83}Kr 等核在室温下可以观察到穆斯堡尔效应外, 大多数核只有在低温下才能有明显的穆斯堡尔效应. 此外, f 还和核所处的环境有关, 它反映了共振原子核受到周围环境间的束缚力的强弱.

二、化学位移

由于原子核在基态和激发态的核半径 R_g 和 R_e 往往不一样, 发射源和吸收体在核处的电子的电荷密度分布不完全相同, 它们和核电荷间的相互作用所引起的激发态和基态的能级

有不同的位移,引起了 γ 跃迁能的变化,反映在穆斯堡尔谱线的中心位置相对于零速度(或相对于某个参照速度)发生谱线位置的移动,这称为化学位移,也称为同质异能移,通常以 δ 表示

$$\delta = \frac{2\pi}{5} Z e^2 [|\psi_{\text{吸}}(0)|^2 - |\psi_{\text{源}}(0)|^2] [R_e^2 - R_g^2] \quad (18-13)$$

式中, $|\psi(0)|^2$ 代表电子云在核内区域的密度,下标“吸”和“源”分别表示吸收体和发射源, p 、 d 、 f 轨道的电子在核位置的 $\psi(0)=0$,只有 s 电子在核位置的 $\psi(0)\neq 0$; Z 表示核电荷数.实际上,外层电子通过屏蔽效应也能影响 $|\psi(0)|^2$,从而影响了化学位移值 δ . δ 值直接反映了核外电子的配置状况,反映了价态和成键情况的变化,常用于确定原子的价态、自旋态和成键情况.例如: ^{57}Fe 核的 $R_e^2 - R_g^2$ 为负值,核上的 s 电子密度越大, δ 值将变得越小,如 FeX_n ($n=1, 2$)系列中的 FeF_2 、 FeO 、 FeCl_2 、 FeS 和 FeSe 化合物,由于 X 的电负性依次减小,引起 ^{57}Fe 核上的 s 电子密度增大, δ 值依次变小,分别为 $1.32 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 、 $1.22 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 、 $1.13 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 、 $0.88 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 $0.64 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$. Fe^{2+} 的 δ 值($0.9\sim 1.0 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$)大于 Fe^{3+} 的 δ 值(约 $0.1\sim 0.2 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$),也是因为 Fe^{3+} 的 d 电子比 Fe^{2+} 少一个, $1s$ 、 $2s$ 和 $3s$ 电子受 d 电子的屏蔽减少,有效核电荷增大, Fe^{3+} 的 s 电子在核上的电子密度增大, δ 值较小.纯铁的 δ 值($0.27 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$)小,这是由于 Fe^0 多了两个 $4s$ 电子,使 δ 变小. Fe 的配合物的 δ 值随配位键电子授受情况不同在一个较宽的范围变化.对于 ^{119}Sn ,其 $R_{\text{激}}^2 - R_{\text{基}}^2$ 是正值,变化情况和 ^{57}Fe 相反.

三、核的四极矩分裂

对于核自旋量子数 $I>1/2$ 的核,核电荷的分布不是球形对称的(此中电荷的分布可用称为核四极矩 Q 的物理量来衡量),它的核四极矩 $Q\neq 0$.核四极矩与核位置的电场梯度相互作用,产生了核能级的分裂.如 ^{57}Fe 和 ^{119}Sn ,基态 $I=1/2$, $Q=0$,无四极矩分裂,而第一激发态 $I=3/2$,在不均匀电场中,原来的一条谱线分裂为两条谱线,谱线的分裂和不均匀电场有关,这种不均匀电场是由核外电子云和配体所造成,谱线的分裂能给出核外电子云对称性分布方面的信息,从而了解核周围的成键情况和对称性.图18-6中, $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Sn}$ 具有立方对称性,在 Sn 核处无电场梯度,不产生四极矩分裂,只有一个峰,当一个苯被 Cl 取代变为 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{ClSn}$ 时, Sn 的配位对称性降低,在核处产生了电场梯度,因此,在穆斯堡尔谱中出现四极矩分裂,可观察到两个峰.

四、磁超精细分裂

核磁矩在核所感受到的磁场(外加磁场及原子分子所产生的磁场)作用,将产生塞曼效应,分裂为 $2I+1$ 个磁能级.图

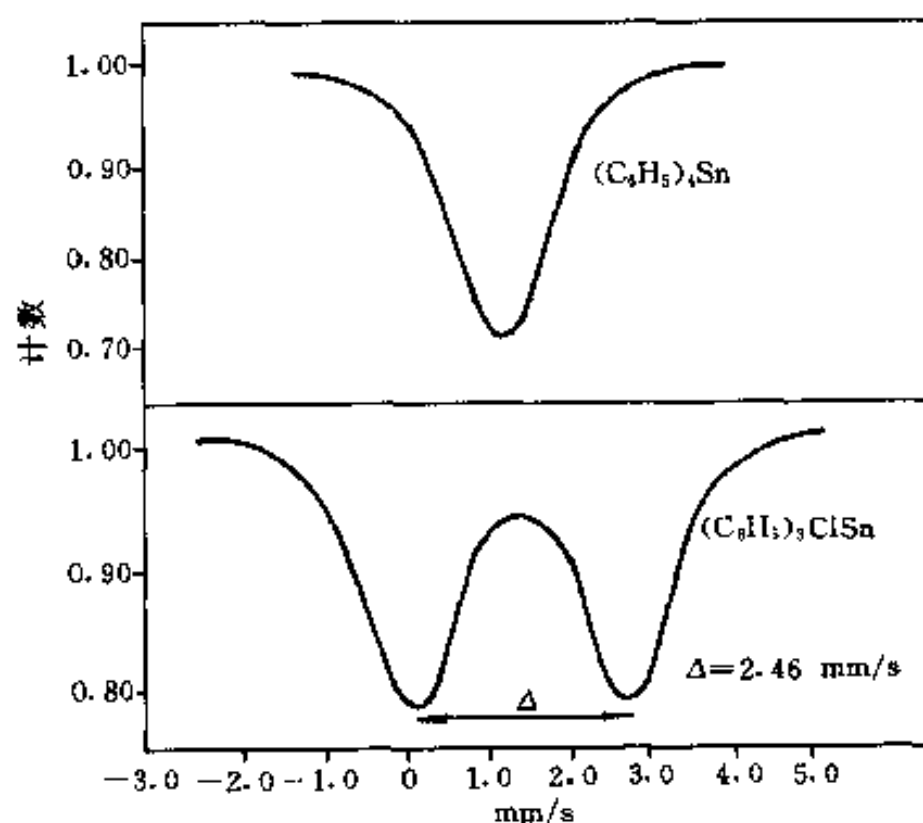


图18-6 Sn 配合物的穆斯堡尔谱

18-7 是 ^{57}Fe 的磁分裂能级图, 激发态分裂为 4 个亚能级, 基态分裂成两个亚能级, 磁能级跃迁选律为 $\Delta m_I = 0, \pm 1$, 所以出现 6 条谱线, 如果四极矩分裂同时存在, 情况更为复杂. 如图 18-8 是一些 ^{57}Fe 的化合物的穆斯堡尔谱, (a) 中 Fe^{3+} 由 6 个 Cl 配位, 对称性高, 没有四极矩分裂; (b) 中化合物在核周围电子云分布低于立方对称性, 产生电场梯度, 故出现四极矩分裂; 而 (c) 中吸附于 Al_2O_3 上的 Fe 核出现了磁分裂; (d) 出现了四极矩分裂和磁分裂. 根据磁分裂的大小, 可以得到有关核外电子的自旋态和在核位置有效磁场大小的信息.

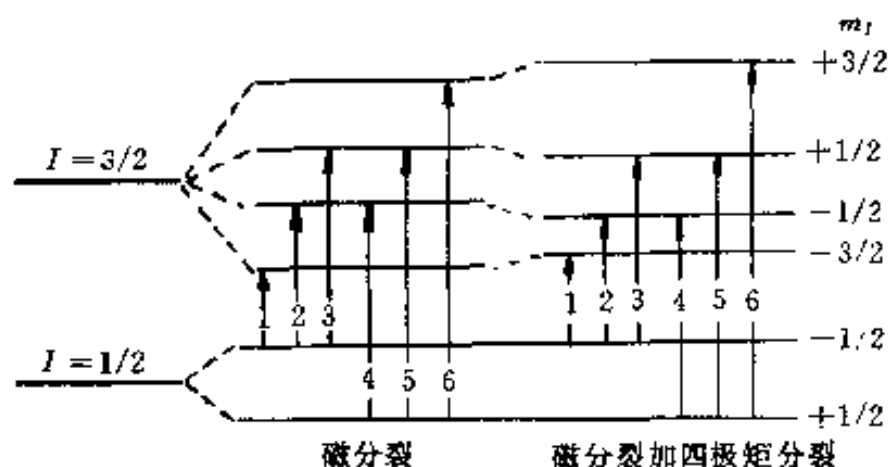


图 18-7 ^{57}Fe 的磁分裂跃迁

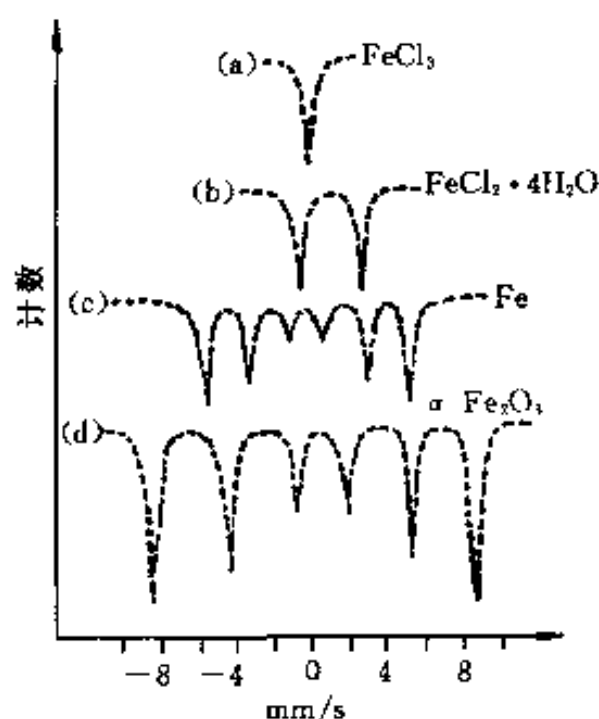


图 18-8 一些 ^{57}Fe 的化合物的穆斯堡尔谱

第三节 激光拉曼光谱法

在分子的振动中, 有些振动由于偶极矩的变化表现了红外活性, 能吸收红外光, 从而出现了红外吸收谱带 (见第二章第二节), 但有些振动却表现了拉曼活性, 产生了拉曼光谱谱带. 这两种方法都能提供分子振动的信息, 起到相互补充的作用, 采用这两种方法, 可获得振动光谱的全貌.

一、拉曼效应

拉曼效应是光在与物质分子作用下产生的联合散射现象. 当高频率 ν_0 (10^{15} s^{-1} 数量级) 的单色激光束打到物质分子上时, 它和电子发生较强烈的作用, 使电子云相对原子核位置产生波动变化, 如果在物质分子中诱导了振动偶极矩, 那么分子就被极化了. 如果这种振动偶极矩集合体以入射激光的频率 ν_0 向所有方向散射光, 在这过程中, 光子没有得失能量, 其能量仍然是 $h\nu_0$, 这一过程称之为瑞利散射, 瑞利散射被看作分子和光子间的弹性碰撞, 它是分子体系中最强的光散射现象. 碰撞的第二种类型是非弹性碰撞, 少部分的散射光的频率和入射光的频率不一样, 光子从分子中得到或失去能量, 这种散射光的能量为 $h(\nu_0 - \nu_1)$ 或 $h(\nu_0 + \nu_1)$, 失去或得到的能量 $h\nu_1$ 相当于振动能量. 这种效应称做拉曼 (Raman) 效应, 所

得的光谱称为拉曼光谱,也称为“联合散射光谱”。由此可见,散射光的能量与入射光的频率 ν_0 有关,但与瑞利线的能量 ($h\nu_0$) 的差 ($h\nu_1$) 具有确定值,称之为拉曼位移,相当于振动能级。 $\nu_0 - \nu_1$ 称为斯托克斯 (Stokes) 线, $\nu_0 + \nu_1$ 称为反斯托克斯 (anti-Stokes) 线。位于瑞利线低频一侧的斯托克斯线通常只有瑞利线的 10^{-5} 数量级的强度,这主要是因为光子与核的相互作用很弱,此外,由波尔茨曼能量分布定律知道,处于振动基态 ν_0 的分子数目比处于激发态 ν_1 的分子数目多,所以斯托克斯线的强度又较高于反斯托克斯线的强度。通常拉曼光谱记录的是斯托克斯线。研究拉曼光谱只需用到紫外、可见光或近红外光(为激发源),早期是用 435.8 nm 汞的激发线,但单线功率低、连续背景强(主要是荧光和磷光效应)以及发射的非相干等三大弱点,使得经典拉曼光谱的强度低和背景高,并且难于准确地确定退偏度,从而限制了经典光谱的应用和发展,40 年代至 60 年代,拉曼光谱技术发展较慢。但到 60 年代中期,当激光光源用于取代汞的光源后,情况发生了变化,特别是 90 年代以来,近红外固体激光器(如 Nd: YAG, 1 064 nm)或波长可调的掺钛宝石固体激光光源[如 Ti: Sa (Sapphire), 1 300~647 nm]及傅立叶变换技术的使用,使得拉曼光谱得到许多应用和发展,成为研究分子结构等的有力手段之一。

二、退偏比 (ρ)

当一束平面偏振光照射介质时,由于光子与介质分子相互作用,散射光的偏振方向可能会发生变化。偏振光的改变和分子振动时电子云形状的变化有关,即与分子构型及分子振动的对称性有关。为此,引入用于研究分子结构的参数——退偏比 ρ ,退偏比(亦称退偏度)是拉曼光谱的一个重要参数,它可以提供有关分子振动的对称性及分子构型的信息。退偏比是在入射光为偏振光的情况下,应用偏振器来观察不同方向上的拉曼散射光的偏振情况。退偏比 ρ 的定义为:与入射偏振方向垂直的拉曼散射光强度 (I_{\perp}) 和平行的拉曼散射光的强度 (I_{\parallel}) 之比,即 $\rho = I_{\perp} / I_{\parallel}$,它表示了入射偏振光作用于分子后,拉曼散射光对于原来入射光退偏振的程度,也称极化系数。可以证明, $6/7 \geq \rho \geq 0$ 。习惯上,把 $\rho = 6/7$ 的拉曼线称为退偏振的(用 $d\rho$ 表示), $6/7 > \rho > 0$ 的谱线称为偏振的(用 ρ 表示),而 $\rho = 0$ 的拉曼线称为全偏振的(用 $c\rho$ 表示)。在拉曼光谱实验中,确定拉曼线的退偏比 ρ 是很重要的,一般地说,用 ρ 值可以区分全对称和非对称振动方式,如对于极化率各向同性(如四面体和八面体)的全对称振动, $\rho = 0$;而对于极化率呈椭球分布(线性分子)的全对称振动, ρ 一般在 0.1~0.3;所有非对称的振动方式的拉曼线都是退偏振的, ρ 值等于或接近于 6/7。但是,单有 ρ 接近于 6/7 还不能完全确定一个振动是非对称的,因为全对称振动方式的 ρ 也有接近于 6/7 的情况。简并振动方式的拉曼线都是退偏振的。对于大的非对称分子,大多数振动方式的拉曼线在某种程度上是偏振的。

例如:图 18-9 列出 CCl_4 在两个偏振方向的拉曼光谱。 CCl_4 属 T_d 对称性,

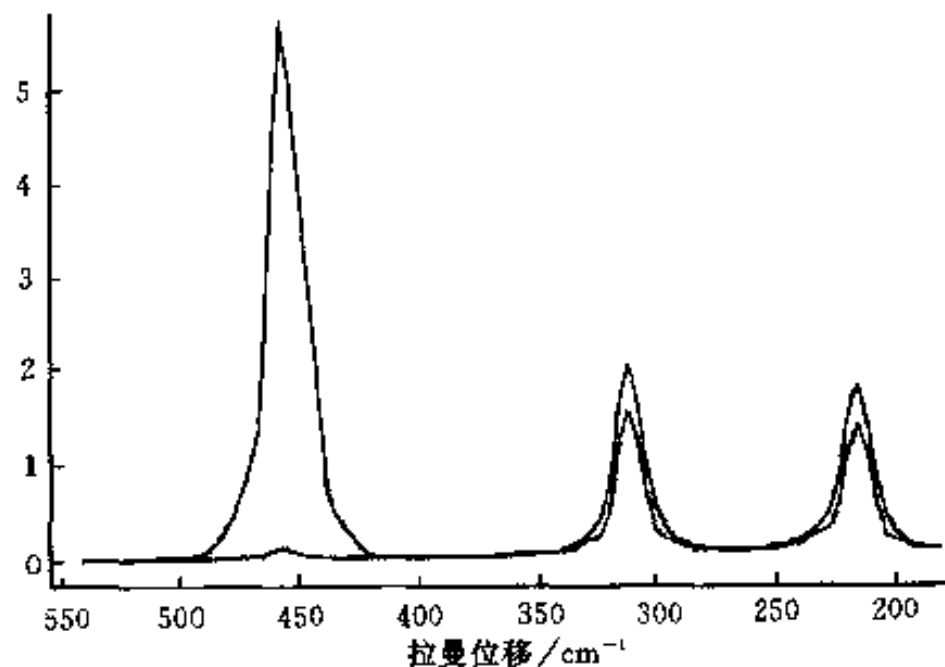


图 18-9 CCl_4 在两个偏振方向的拉曼光谱

有 A_1 、E 和 2 个 T_2 的振动方式, 这几个振动方式都有拉曼活性, 而只有 T_2 属于红外活性. 由图 18-9 很容易看出, 在 459 cm^{-1} 处的退偏比 $\rho=0$, 所以是全对称的伸缩振动方式 A_1 ; 而 314 cm^{-1} 和 218 cm^{-1} 处的退偏比 $\rho\approx 6/7$, 是非对称振动方式 E 和 T_2 , 测定红外光谱, 就可进一步认定 T_2 的振动方式.

三、拉曼光谱的应用

拉曼光谱的应用大致和红外光谱一样, 但也有其鲜明的特点. 这些特点是:

(1) 扫描范围宽, $4\,000\sim 5\text{ cm}^{-1}$ 区域可一次完成, 特别适宜红外光谱不易获得的低频区域的光谱.

(2) 水的拉曼散射较弱, 适宜于测试水溶液体系, 这对于开展电化学、催化体系和生物大分子体系中含水环境的研究十分重要. 例如生化物质大部分只溶于水而不溶于有机溶剂. 目前已对部分蛋白质、核酸及多肽、内脂和糖类等物质分子进行激光拉曼光谱测定和结构表征. 而在红外光谱中, 水的信号很强, 不易办到.

(3) 可用玻璃作光学材料, 样品可直接封装于玻璃纤维管中, 制样简便. 而玻璃器具在较宽广的红外区却是不透明的.

(4) 选择性高. 分析复杂体系有时不必分离, 因为其特征谱带十分明显.

(5) 由于拉曼光谱是一种光的散射现象, 所以待测样品可以是不透明的粉末或薄片, 这对于固体表面的研究及固体催化剂性能的测试都有独到的便利之处.

(6) 从拉曼光谱的退偏比, 能够给出分子振动对称性的明显信息.

(7) 拉曼光谱和红外光谱的选律不一样, 在分子振动光谱的研究中可以互为补充. 在基团特征振动频率的分析中, 它们有如下几方面的特点:

① 不饱和 $C=C$ 、 $C\equiv C$ 、 $C\equiv N$ 等的拉曼谱线强度高, 而相应的红外谱带却比较弱.

② 极性基团 $-NH$ 、 $-OH$ 和 $C=O$ 等的拉曼伸缩及弯曲振动谱线强度较弱, 而相应的红外谱带却很强, 这就使拉曼光谱便于研究水溶液和醇溶液等体系.

③ $-CH_3$ 和 $-CH_2$ 的弯曲振动谱带在红外光谱是强的, 而在拉曼光谱中却较弱.

④ $S-S$ 、 $S-H$ 伸缩振动谱带在拉曼光谱中很强, 而在红外光谱中较弱.

⑤ $-C-C-$ 伸缩振动谱带拉曼信号强, 而红外信号弱. 这使得拉曼光谱在分子化合物的研究中很有成效. 由于碳链骨架结构往往产生很强的拉曼线, 而碳链结构的变化又会影
响拉曼频率, 所以可以用于研究高分子的构象或结构.

⑥ 化学键对称伸缩振动一般有强的拉曼信号, 而反对称伸缩振动则有强的红外信号.

四、拉曼光谱新技术

1. 共振拉曼光谱 (RRS)

激发频率落在样品的电子吸收谱带时产生了共振效应, 拉曼谱线强度明显提高. 一般需用到波长可调激光器. 例如: 邻硝基甲基取代苯胺的电子吸收光谱的最大吸收带在 441.6 nm , 若使用 441.6 nm 或附近频率的激光器作为拉曼光谱的激发光源, 则散射强度明显增强, 因此可获得该物质浓度为 $10^{-5}\sim 10^{-4}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 水溶液的拉曼光谱. 共振拉曼光谱在测定蛋白质、核酸和磷脂等浓度较低的拉曼光谱方面有许多应用.

2. 拉曼微探针 (MOLE) 及光导纤维拉曼探针

这是一种显微镜与拉曼光谱相结合的新技术。1993 年, 其分辨率已可达 $18\ \mu\text{m}$, 它可用于研究电极表面吸附物质的分布状况、表征半导体器件及微量分析等。可见光和近红外光在光导纤维中有良好的传导性, 能用于原位测定, 如在人体内部诊断和监控病理变化、放射性废物的遥测等方面有许多应用。

3. 时间分辨 (TRS) 及瞬态拉曼光谱

目前, FTIR-TRS 和反斯托克斯拉曼光谱的时间分辨可分别达到 $10^{-7}\ \text{s}$ 和 $10^{-15}\ \text{s}$, 可在瞬态过程研究等方面得到应用。

4. 相干反斯托克斯拉曼光谱 (CARS)

其特点是: ①效率高, 可达 1%, 比自发拉曼散射约高 10^5 倍; ②方向性好; ③抗荧光性能好。

5. 表面增强拉曼散射 (SERS)

若将散射分子吸附在银电极及银化合物溶胶表面, 分子的拉曼散射出现明显的增强。关于表面增强的原理, 认为是由于表面活化后, 分子及离子与表面相互作用, 分子与离子的对称性及有序程度受到破坏, 以致对称性下降, 引起拉曼光谱活性提高。目前, 表面增强的基底材除了应用最普遍的银及其化合物外, 还可使用 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 溶胶、 TiO_2 和 n-CdS 。

第四节 扫描隧道显微镜与原子力显微镜

80 年代初, G.Binnig 和 H.Rohrer 等人发明了一种新型的表面分析仪器——扫描隧道显微镜 (STM), 使原位观察固体表面单个原子的排列状况成为可能。该发明于 1986 年获诺贝尔奖。

以扫描隧道电子显微镜为基础, G.Binnig 又发明了可用于绝缘体检测、分析的原子力显微镜 (AFM)。

一、扫描隧道显微镜的工作原理

电子隧道效应是扫描隧道显微镜的技术基础。

一般认为, 金属中处于费米能级 (E_F) 上的自由电子, 若想逸出金属表面, 则必须获得足以克服金属表面逸出功 (ϕ) 的能量。但量子力学理论认为, 由于金属中的自由电子具有波动性, 电子波 (ψ) 向表面传播, 在遇到边界时, 一部分被反射 (反射波 ψ_R), 而另一部分则可透过边界 (透射波 ψ_T), 从而形成金属表面上的电子云。当金属 1 与金属 2 靠得很近 (通常小于 $1\ \text{nm}$) 时, 两金属表面的电子云将相互渗透 (两金属透射波 ψ_{T_1} 与 ψ_{T_2} 相互重叠), 如图 18-10 (a) 所示, 此即称之为电子隧道效应。基于此, 若在两金属中加上小的电压 (可称为偏压), 则将在两金属间形成电流, 称为隧道电流。隧道电流方向由偏压极性决定, 如图 18-10 (b) 所示。

扫描隧道显微镜以原子尺度的极细探针 (针尖) 及样品 (表面) 作为电极, 当针尖与样品表面非常接近 (约 $1\ \text{nm}$) 时, 在偏压作用下产生隧道电流。隧道电流 (强度) 随针尖与样品间距 (s) 成指数规律变化; s 减小 $0.1\ \text{nm}$, 则隧道电流 (根据材料不同) 增大 $10\sim 1\ 000$ 倍。

图 18-11 所示为扫描隧道显微镜工作原理图。固定在压电陶瓷传感器 (三维扫描控制

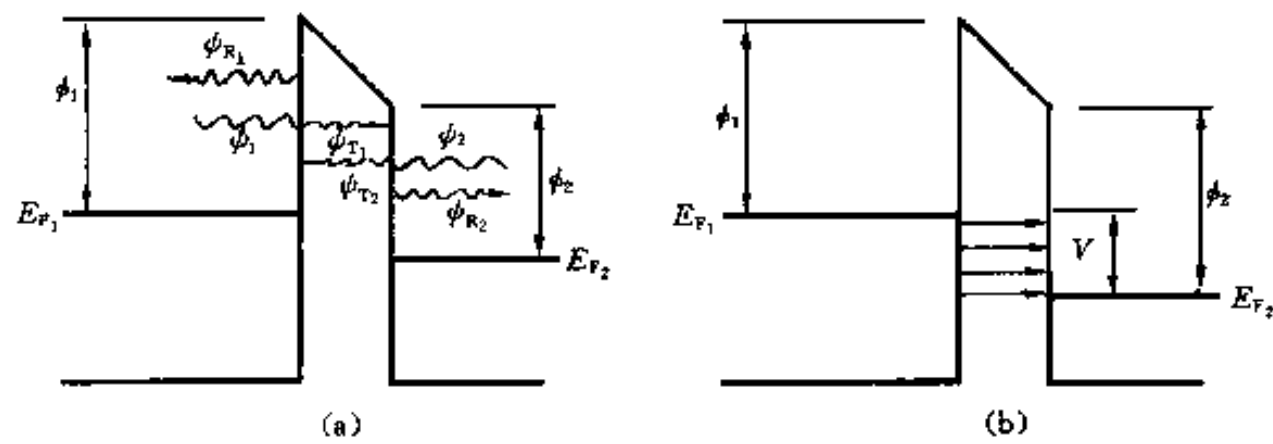


图 18-10 电子隧道效应与隧道电流

(a) 隧道效应 (两金属靠得很近, ψ_{T1} 与 ψ_{T2} 是贯穿隧道的电子波)(b) 隧道电流的形成 (加适当电位 V , 贯穿隧道的电子定向流动)

器)上的探针可沿样品表面在 x 、 y 两个方向扫描;而依据探针在扫描过程中沿 z 方向(垂直于样品表面方向)是否产生位移,扫描隧道显微镜可分为恒电流和恒高度两种工作模式。

恒电流工作模式:沿表面扫描过程中,探针沿 z 方向的位移由反馈电路控制。反馈电路接受由于样品表面原子排列变化(样品表面起伏变化)引起的电压信号变化并驱动压电陶瓷使探针沿 z 方向上下移动,以保持隧道电流在扫描过程中恒定不变(即探针针尖与样品间距恒定不变)。通过记录扫描过程中针尖位移的变化[即 $z(x, y)$],即可得到样品表面三维显微形貌图。

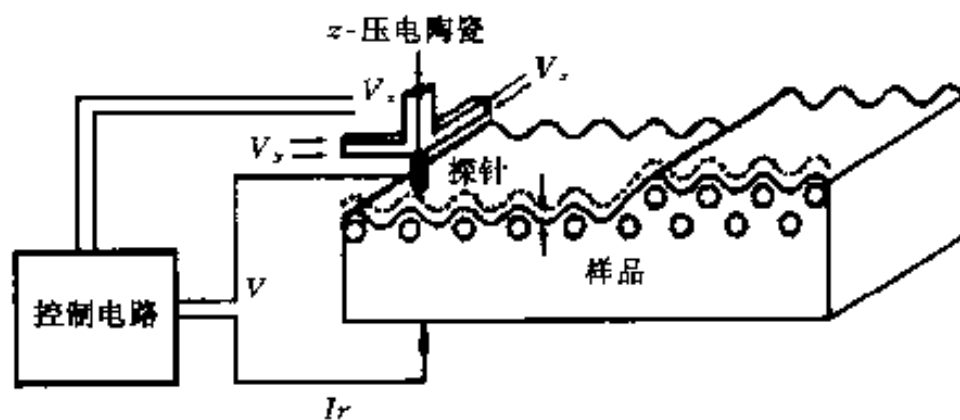


图 18-11 扫描隧道显微镜工作原理示意图(恒电流模式)

恒高度工作模式:沿表面扫描过程中,探针保持在同一高度(不产生 z 方向上下位移)。如此,则在扫描过程中,随样品表面起伏的变化(针尖与样品表面间距变化),隧道电流不断变化。通过记录扫描过程中隧道电流的变化,也可得到样品表面的三维显微形貌图。

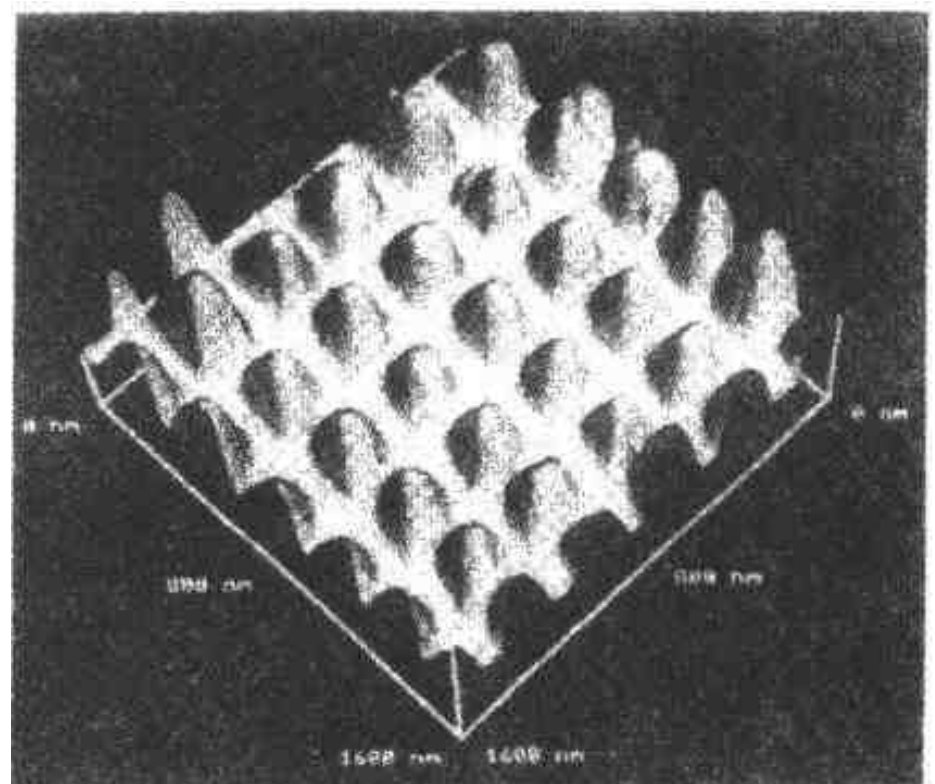
恒高度工作模式获取显微图像快(1 s),能有效地减少噪音和热漂移对隧道电流信号的干扰,提高分辨率;但恒高度工作模式只适于观察表面起伏较小(一般不大于 1 nm)的样品,即观察的表面必须原子尺度光滑(否则会损坏探针)。恒电流工作模式可用于观察表面起伏较大的样品,是扫描隧道显微镜通常使用的工作模式。

在表面给定点和固定的探针样品间距下,使样品的偏压(V)从负几 V~正几 V 连续扫描,同时测量隧道电流,从而获得

图 18-12 为用扫描隧道显微镜获得的典型三维形貌图。

恒高度工作模式获取显微图像快(1 s),能有效地减少噪音和热漂移对隧道电流信号的干扰,提高分辨率;但恒高度工作模式只适于观察表面起伏较小(一般不大于 1 nm)的样品,即观察的表面必须原子尺度光滑(否则会损坏探针)。恒电流工作模式可用于观察表面起伏较大的样品,是扫描隧道显微镜通常使用的工作模式。

在表面给定点和固定的探针样品间距下,使样品的偏压(V)从负几 V~正几 V 连续扫描,同时测量隧道电流,从而获得

图 18-12 典型的 STM 显微形貌图
GaAs 表面原子阵列的像

(记录)隧道电流随偏压的变化 ($I-V$ 或 $dI/dV-V$ 曲线), 称为扫描隧道谱 (STS). 利用扫描隧道谱对样品表面显微图像进行逐点分析研究, 可获得表面原子的电子结构 (电子态) 信息.

探针针尖的尺寸、形状及化学同一性不仅影响显微图像的分辨率, 而且影响原子的电子态的测定、分析. 若针尖最尖端只有一个稳定的原子 (单原子峰), 则能够获得原子级分辨率的图像. 探针通常用 $0.1\sim 0.3\text{ nm}$ 的铂铱合金丝或钨丝经电化学腐蚀制作, 通过适当处理, 可获得具有单原子峰的针尖. 样品的清洁处理也是获得原子分辨图像的关键. 金属样品通常采用如下方法进行处理: 精密精加工—金相砂纸打磨—(机械、电解) 抛光—Ar 离子轰击 (获得原子尺度的光洁度)—高温退火 (使样品清洁). 若及时对样品进行化学侵蚀, 即可获得适于观察的最佳表面状态. 一般而言, 多在超高真空环境下进行金属样品表面的分析、研究. 半导体样品制备过程原则上与金属样品制备过程相同, 应特别注意防止样品的氧化与污染. 扫描隧道显微镜不能直接分析陶瓷等绝缘体样品, 为此采用以下方法: 将样品制成薄膜, 均匀地覆盖在导电性较好的衬底上; 或在样品表面均匀覆盖一层导电膜.

由压电陶瓷制成的三维扫描控制器精密控制针尖相对于样品的运动. 目前, 在 z 方向的 (上下) 运动范围达 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上, 在 x 、 y 方向的扫描范围可达 $125\text{ }\mu\text{m}\times 125\text{ }\mu\text{m}$.

二、扫描隧道显微分析的特点与应用

与其它表面分析技术相比, 扫描隧道显微 (镜) 分析具有其自身的特点:

- (1) 具有原子级高分辨率. 扫描隧道显微镜在平行和垂直于样品表面方向 (横向和纵向) 的分辨率分别为 $\leq 0.1\text{ nm}$ 和 $\leq 0.01\text{ nm}$, 可以分辨出单个原子.
- (2) 可实时得到样品表面三维 (结构) 图像.
- (3) 可在真空、大气, 常温、高温等不同环境下工作, 甚至可将样品浸在水或其它溶液中. 相对于透射电子显微镜, 扫描隧道显微镜结构简单、成本低廉.

扫描隧道显微镜与透射电子显微镜 (TEM)、扫描电子显微镜 (SEM) 及场离子显微镜 (FIM) 分辨率及适用环境等的比较列于表 18-1.

表 18-1 STM 与 TEM、SEM、FIM 某些方面的比较

项 目	分 辨 率	工 作 环 境	样品环境温度	对样品破坏程度
STM	原子级 (垂直 0.01 nm) (横向 0.1 nm)	实环境、大气、溶液、真空、 超高真空	室温、高温或低温	无
TEM	点分辨率 ($0.3\sim 0.5\text{ nm}$) 晶格分辨率 ($0.1\sim 0.2\text{ nm}$)	高真空	室温	小
SEM	$6\sim 10\text{ nm}$	高真空	室温	小
FIM	原子级	超高真空	$30\sim 80\text{ K}$	有

扫描隧道显微镜最初主要用于观测半导体表面的结构缺陷与杂质, 目前, 已在材料科学、物理、化学、生命科学及微电子等领域得到了广泛的应用.

扫描隧道显微镜主要用于金属、半导体和超导体等的表面几何结构与电子结构及表面形貌分析. 扫描隧道显微镜可直接观测样品具有周期性和不具有周期性特征的表面结构、表面

重构和结构缺陷等。

与大气扫描隧道显微镜相比，超高真空扫描隧道显微镜具有更广的应用范围和更高的使用价值，因为它可以原位观察、分析表面吸附和催化，研究表面外延生长和界面状态等。超高真空高温扫描隧道显微镜还可以观察分析相变及上述各种现象的动力学过程。

此外，由于扫描隧道显微镜的问世使人们观察和移植固体表面原子成为可能，在此基础上导致了新的交叉学科——原子技术（或称原子工艺）的出现。原子技术指用扫描隧道显微技术或其它方法在原子尺度（纳米尺度）对材料的加工和制备（可见本章参考文献[11]）。

扫描隧道显微镜的局限性：不能探测样品的深层信息，无法直接观测绝缘体，探针扫描范围小，探针质量依赖于操作者的经验等。

三、原子力显微镜

原子力显微镜（AFM）也称扫描力显微镜，是针对扫描隧道显微镜不能直接观测绝缘体表面形貌的问题，在其基础上发展起来的又一种新型表面分析仪器。

原子力显微镜的结构原理如图 18-13 所示。图中 A 是 AFM 待测样品，B 是 AFM 针尖，C 是 STM 的针尖，D 是微杠杆（悬臂梁），又是 STM 的样品。图中 E 为使微杠杆发生周期振动的调制压电晶体，用于调节隧道间隙。样品 A 固定在三维压电晶体驱动器（图中用 AFM SF 表示）上，由驱动器进行 x 、 y 扫描和 z 方向控制。两者都装在绝缘体（氟橡胶）F 上，并固定在金属框架上。针尖 B 上原子与样品 A 表面上原子间相互作用力（静电力、范氏力等）与 B、A 间的距离具有某种比例关系。当针尖 B 沿 A 表面扫描（实际采用样品相对针尖作 x 、 y 方向运动的方式）时，通过反馈电路将这个力维持在一个恒定值，因而微杠杆将随着样品表面的起伏产生变形，即 z 方向的运动，从而保持针尖与样品表面距离不变。作为 STM 的样品，微杠杆的变形（ z 向运动）导致其与针尖 C 的间距变化，从而使隧道电流随之改变。如此，通过检测隧道电流即可测定微杠杆对应于样品各点的位置变化，从而获得样品（A）表面原子尺度三维结构图像。原子力显微镜还有其它的工作模式，可见本章参考文献 6 等。

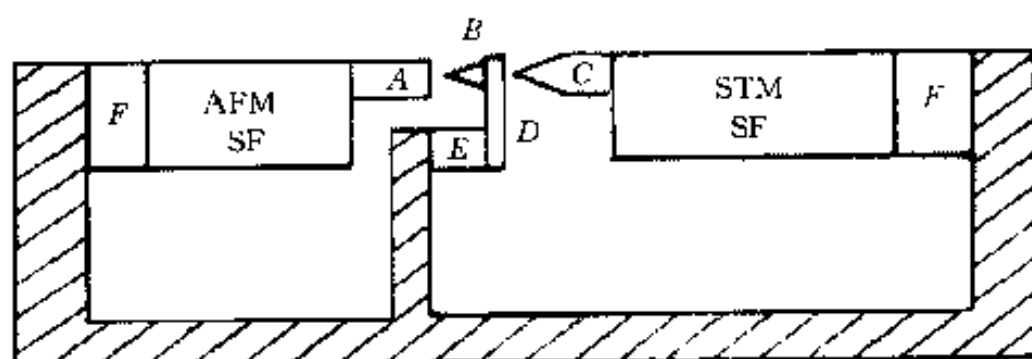


图 18-13 AFM 工作原理图

用原子力显微镜不仅可以获得绝缘体表面（以及半导体和导体表面）的原子级分辨率图像，还可以测量、分析样品表面纳米级力学性质，如表面原子间力，表面的弹性、塑性、硬度、粘着力、摩擦力等。

第五节 场发射、场离子显微镜与原子探针

E.W.Muller 于 1937 年发明场发射显微镜（FEM），1955 年发明场离子显微镜（FIM），1968 年发明原子探针-场离子显微镜（AP-FIM）。场离子显微镜具有原子级分辨率。

一、场发射显微镜

场发射显微镜的技术基础是场（致）电子发射。场（致）电子发射是指在强电场作用下，固体（非绝缘体）发射电子的现象。

场致电子发射与需要激发的光电子发射、次级电子发射和热阴极电子发射不同，基于电子隧道效应，无需能量激发，即固体中总能量低于表面势垒（逸出功 ϕ ）的电子不需要增加任何能量也有可能透过固体表面而进入真空中。外电场起到降低势垒高度和减薄势垒宽度（ $\phi - E_F$ ）的作用。

由静电学知识可知，在同心球导体系统上加一电压（ V ）时，小球表面的电场强度（ ϵ ）与 V 成正比，且与小球曲率半径（ r ）成反比。故极小曲率半径的金属针尖表面容易形成极强的电场，因而场发射电极作成针尖状。

图 18-14 为场发射显微镜结构示意图。荧光屏 S 由玻壳窗口内壁蒸涂一层透明导电膜，然后涂敷荧光粉制成。导电层与电极 A 相连作为阳极。 A 与阴极 K 间加正电压，从阴极（样品）尖端表面不同位置场致发射的电子沿电力线方向运动（阴极尖端表面为球形，则电子沿同心球半径方向运动），在荧光屏上形成显示阴极（样品）尖端场发射能力的像。

由物理知识可知，场发射电子流密度是固体（阴极）逸出功（ ϕ ）的敏感函数，而固体中不同晶面之 ϕ 不同，故阴极（样品）不同位置（与晶面方位相对应）场致发射的电子强度不同，因而场发射显微镜可用于研究样品晶面结构。

场发射显微镜针尖一般由多晶线材经腐蚀加工制成，其尖端（场离子发射部分）一般为单晶。图 18-15 所示为钨丝（样品）尖端（单晶）的场发射电子像（示意图）。由于钨丝轴线方向为 $[110]$ 方向，因而此图是以 (110) 面为中心的场发射电子像。图中不同位置斑点对应着不同的晶面，其亮度（显示发射电流密度的大小）则与相应表面逸出功的大小有关。

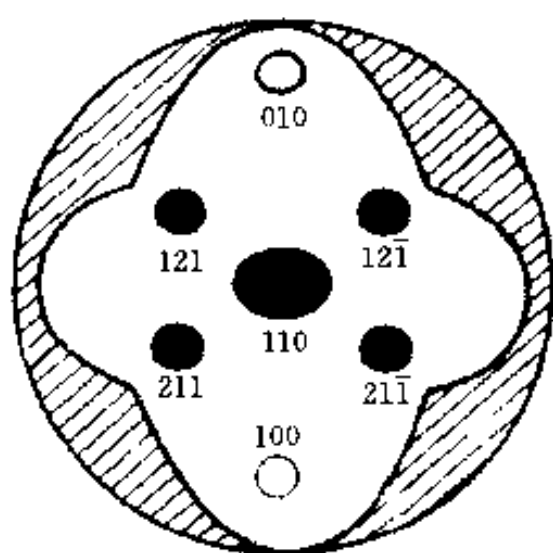


图 18-15 W 尖端(单晶)的 FEM 像(示意图)

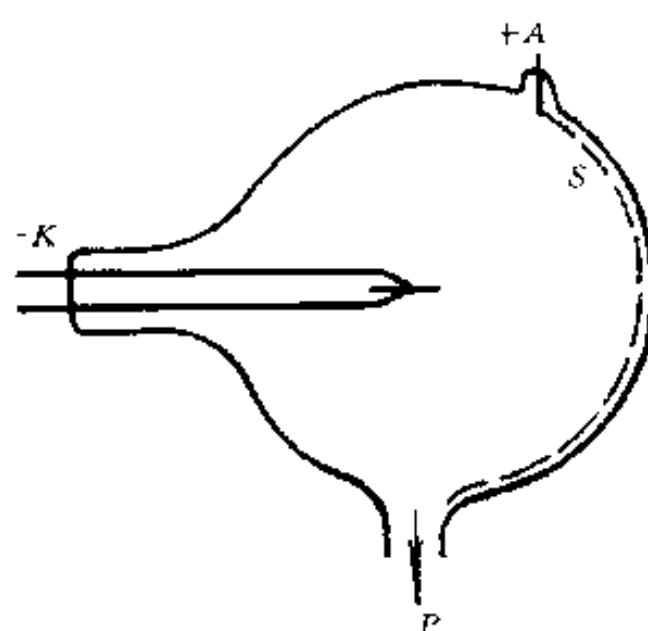


图 18-14 场发射显微镜结构示意图

K —场发射阴极 A —阳极

P —真空排气系统

由于固体表面吸附外来原子或存在缺陷等可以改变表面局部的逸出功，针尖表面的粗糙度也将引起局部电场强度的改变，因而应用场发射显微镜也可研究不同晶面上外来原子吸附、扩散和脱附以及研究微观表面粗糙情况等。

二、场离子显微镜

当在针尖（样品）加较高正电压时，可能产生场离子发射现象，包括场解吸、场蒸发和场电离几种情况。此时称探针（样品）为发射极。

若发射极表面吸附有外来原子，在强负电场作用下，吸附原子以离子状态离开表面的现象称为场解吸；而离开发射

极表面的是组成发射极本身的原子的离子时，则称为场蒸发。

若发射极周围充有气体，气体分子或原子接近发射极时产生的电离现象称为场电离。场电离即为场离子显微镜的技术基础。场电离现象可用隧道效应说明：当气体分子或原子充分接近发射极（样品）时，其中的电子可以通过隧道贯通进入发射极，而分子或原子则变为正离子。电离的正离子在负电场作用下，加速打到荧光屏上成像。

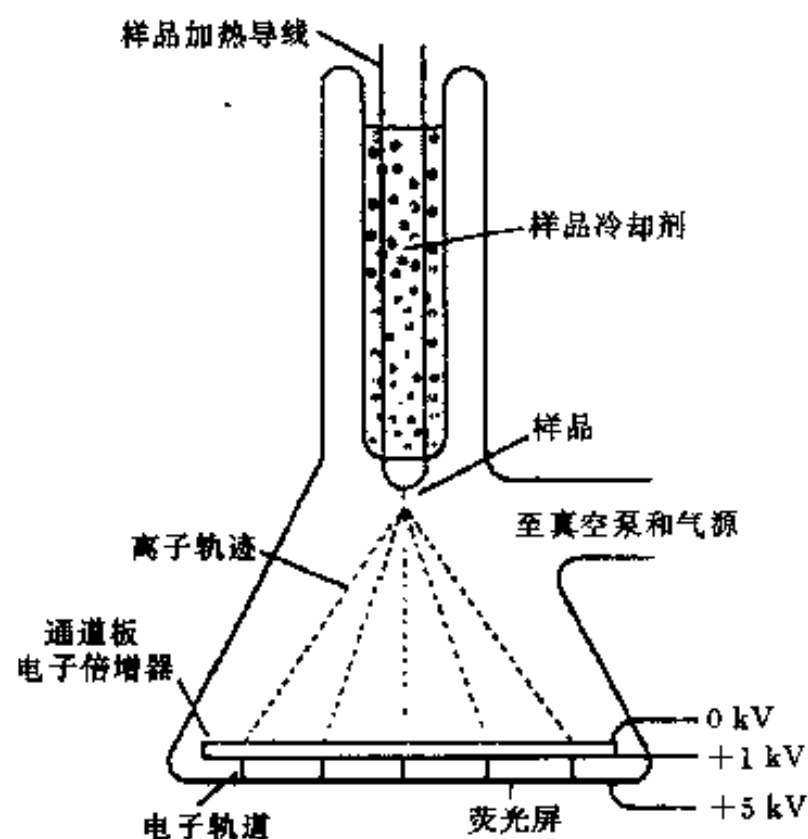


图 18-16 场离子显微镜的结构示意图

场离子显微镜结构如图 18-16 所示，其主体为一玻璃真空室，样品为阳极，电子通道（倍增）板（通过将离子束转换为二次电子束）增强信号强度（增益为 $10^3 \sim 10^4$ ）。样品针尖曲率半径约为 $20 \sim 200 \text{ nm}$ 。为了减小样品表面原子热振动，通常用液氮或液氦降低样品温度。

场离子显微镜工作过程：真空室抽至超高真空（约 10^{-6} Pa ）后，对样品进行真空出气和场蒸发表面清除；充入工作气体（常用 He、Ar、Ne、 H_2 等）；样品上加足够高压（一般为 $10 \sim 40 \text{ kV}$ ），工作气体在样品表面电场最强位置电离，成为正离子；在电场作用下正离子沿电力线方向加速运动，经电子通道板增益后，在荧光屏上成像。

场离子显微镜像实际是显示样品尖端表面原子结构的像。其成像原理如图 18-17 所示。虽然单晶样品尖端表面成半球形，但由于原子的不可分性使得这一表面实际上是由许多晶面（原子平面）所组成的台阶，处于台阶边缘的原子总是突出于平均的半球形表面（轮廓）而具有更小的曲率半径，因而其附近的场强也更高，故气体分子或原子将在此处发生场电离。图 18-17 中设针状样品为立方晶系单晶，针尖轴向方向为 $[011]$ ，故 (011) 晶面组各原子面与半球形表面（轮廓）交线为一系列同心圆环，相当于各原子面台阶边缘线。在同一台阶边缘各原子（位置）处场电离的气体离子沿电力线（图中之虚线）方向运动，在荧光屏上形成处于同一圆环上的亮点（极点），即为该台阶边缘位置上各原子的像。同心的各圆环上亮点均为同一晶面组各原子面台阶边缘上的像，由于其中心（圆心）即为该晶面组之极点（晶面

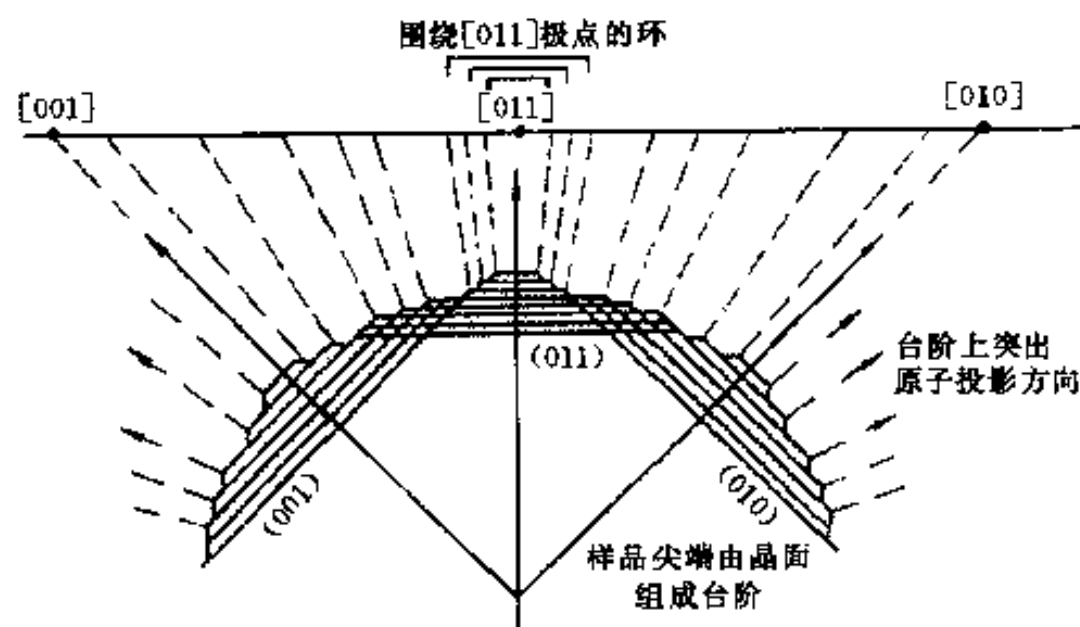


图 18-17 场离子显微镜成像原理

法线在荧光屏上的投影点), 故可用晶面指数 (011) 或法线指数 [011] 标识. 图 18-17 中也给出了 [010] 极点及 [001] 极点. 图像中极点位置显示了单晶 (样品) 的对称性质, 据此, 可确定样品的晶体学位向关系和标识极点指数.

虽然实际上的场离子显微图像, 只有部分 (约 10% 左右) 台阶边缘原子参与成像从而给出 (像) 亮点, 并且存在着其它一些影响图像质量的因素 (如样品材料的熔点与结合键强度, 多元合金的浓度起伏等), 但由于场离子显微镜分辨率可达 0.25 nm, 可给出样品表面原子 (排列) 的直观图像, 因而可用于研究界面的点阵结构、结构缺陷 (空位、间隙原子、位错、界面等)、表面扩散和表面重构及合金的沉淀及有序化转变过程等. 由于其图像可以清晰地显示界面两侧原子的排列和位向关系, 因而场离子显微镜是界面研究的重要手段. 现有晶界结构理论在很大程度上立足于场离子显微镜的观察结果. 图 18-18 为带晶界的场离子显微像示例.

三、原子探针-场离子显微镜

场蒸发是原子探针-场离子显微镜的技术基础. 在场离子显微镜中, 当电场强度超过某一临界值 (称临界场致蒸发场强), 将发生场 (致) 蒸发, 即样品 (针尖) 表面原子将以离子状态离开表面. 将场离子显微镜与高灵敏度的质谱仪结合起来, 分析从针尖上场蒸发离子的成分, 这就是原子探针-场离子显微镜 (AP-FIM, 以下简称原子探针). 场离子显微镜可与各种质谱仪相结合组成原子探针装置, 但目前常用的是飞行时间质谱仪 (有关质谱仪的内容见第十四章).

原子探针可实现单原子识别 (分辨单个离子种类), 因而使得原子级水平上的表面结构与成分相结合的研究成为可能 (如识别界面元素偏析等), 故其应用日趋广泛.

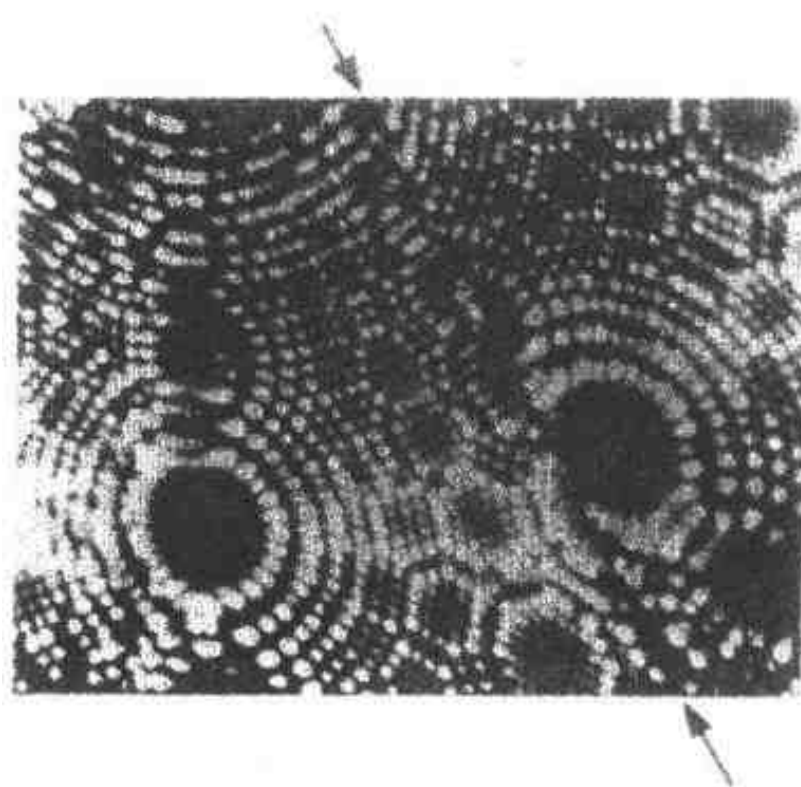


图 18-18 钨样品带晶界的场离子显微像
箭头所示为晶界

参 考 文 献

- 1 赵天增. 核磁共振氢谱. 北京: 北京大学出版社, 1983
- 2 尹元根. 多相催化剂的研究方法. 北京: 化学工业出版社, 1998
- 3 Hendra P, Jones C, Warnes G. Fourier transform Raman spectroscopy. Instrumentation and Chemical Applications. Ellis Horwood, 1991
- 4 张光寅, 蓝国祥. 晶格振动光谱学. 北京: 高等教育出版社, 1991
- 5 白春礼. 扫描隧道显微技术及其应用. 上海: 上海科学技术出版社, 1992
- 6 陆家和, 陈长彦. 现代分析技术. 北京: 清华大学出版社, 1995
- 7 薛增泉, 吴全德. 电子发射与电子能谱. 北京: 北京大学出版社, 1993
- 8 周玉, 武高辉. 材料分析测试技术. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 1998
- 9 常铁军, 祁欣. 材料近代分析测试方法. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 1999

- 10 利弗森 E. 材料的特征检测 (第 II 部分). 北京: 科学出版社, 1998
- 11 郭汉生. 扫描隧道显微镜和与其相关的原子技术. 北京工业大学学报, 1998, 24 (3)

习 题

- 18-1 核磁共振谱法与原子光谱法相比, 分析原理有何异同点?
- 18-2 核磁共振化学位移的概念如何? 简述其影响因素.
- 18-3 何谓穆斯堡尔效应? 试指出应用穆斯堡尔谱法能解决哪些问题.
- 18-4 什么是拉曼散射的退偏比? 退偏比在拉曼光谱分析中有何意义?
- 18-5 简述拉曼光谱法应用特点 (与红外光谱法进行比较).
- 18-6 何谓隧道效应? 简述扫描隧道显微镜恒电流模式与恒高度模式工作原理.
- 18-7 简述场发射显微镜工作原理及其应用特点与范围.
- 18-8 简述场离子显微镜工作原理及其应用特点与范围.
- 18-9 什么是原子探针-场离子显微镜? 其应用特点如何?
- 18-10 列举你所知道的可用于固体表面分析的方法, 列表比较各种方法的技术基础与应用特点并列举其典型应用实例.

附录

附录 1 分析方法符号与所缩略语

AAS	atomic absorption spectrometry	原子吸收光谱
AES	atomic emission spectrometry	原子发射光谱
AES	Auger electron spectroscopy	俄歇电子谱
AFM	atomic force microscope	原子力显微镜
AFS	atomic fluorescence spectrometry	原子荧光光谱
AP-FIM	atomprobe-field emission microscope	原子探针-场离子显微镜
CL	cathodoluminescence	阴极荧光
DMA	dynamic mechanical analysis	动态热机械法
DSC	differential scanning calorimetry	差示扫描量热法
DTA	differential thermal analysis	差热分析
EAES	electron AES	电子引发俄歇能谱
EDS	energy dispersive spectroscopy	能量色散谱(能谱)
ED-XFS	energy dispersive XFS	X射线荧光能谱
EELS	electron energy loss spectroscopy	电子能量损失谱
EPMA	electron probe microanalysis	电子探针显微分析
ESCA	electron spectroscopy for chemical analysis	化学分析电子谱(X射线光电子能谱)
ESD	electron stimulated desorption	电子受激解吸/脱附
FEM	field emission microscope	场发射显微镜
FIM	field ion microscope	场离子显微镜
FS	fluorescence spectrometry	(分子)荧光光谱
GC	gas chromatography	气相色谱法
HEED	high energy electron diffraction	高能电子衍射
INS	ion neutralisation spectroscopy	离子中和谱
IR	infrared absorption spectrum	红外分子吸收光谱
ISS	ion scattering spectroscopy	离子散射谱
LC	liquid chromatography	液相色谱法
LEED	low energy electron diffraction	低能电子衍射
MS	mass spectroscopy	质谱
NMR	nuclear magnetic resonance spectroscopy	核磁共振波谱
PS	photo-electron spectroscopy	光电子谱
RHEED	reflection high energy electron diffraction	反射式高能电子衍射
SAM	scanning Auger microprobe	扫描俄歇探针
SEAM	scanning acoustic microscope	扫描电子声学显微镜
SEM	scanning electron microscope	扫描电子显微镜
SIMS	secondary ion mass spectroscopy	二次离子质谱

SNMS	secondary neutral mass spectroscopy	二次中性粒子谱
STM	scanning tunneling microscope	扫描隧道显微镜
STS	scanning tunneling spectrograph	扫描隧道谱
TA	thermal analysis	热分析
TEM	transmission electron microscope	透射电子显微镜
TG	thermogravimetry	热重法
TMA	thermomechanical analysis	热机械分析法
TOF-SIMS	time-of-flight SIMS	飞行时间二次离子质谱
UPS	ultraviolet-photoelectron spectroscopy	紫外光电子能谱
UV-VIS	ultraviolet & visible absorption spectrum	紫外、可见(分子)吸收光谱
WDS	wave dispersive spectroscopy	波长色散谱(波谱)
WD-XFS	wave dispersive XFS	X射线荧光波谱
XAES	X-ray AES	X射线引发俄歇能谱
XD	X-ray diffraction	X射线衍射
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy	X射线光电子能谱
XFS	X-ray fluorescence spectrometry	X射线荧光谱
XRF	X-ray fluorescence	X射线荧光

附录2 常用物理常数

电子电荷 e	$= 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$ ($4.80 \times 10^{-10} \text{ esu}$)
电子静止质量 m (m_e)	$= 9.109\,04 \times 10^{-28} \text{ g}$ $= 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}$
中子静止质量 m_n	$= 1.675 \times 10^{-27} \text{ kg}$
质子静止质量 m_p	$= 1.673 \times 10^{-27} \text{ kg}$
原子质量单位(amu)(单位相对原子质量的原子质量 $1/N_A$)	$= 1.660\,42 \times 10^{-24} \text{ g}$ $= 1.660 \times 10^{-27} \text{ kg}$
真空中光速 c	$= 2.997\,925 \times 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ $= 2.998 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$
普朗克常数 h	$= 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
玻尔兹曼常数 K	$= 1.380 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$
阿伏加德罗数 N_A	$= 6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
通用气体常数 R ($= kN_A$)	$= 8.314 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$
真空介电常数 ϵ_0	$= 8.854 \times 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$
真空磁导率 μ_0	$= 1.257 \times 10^{-6} \text{ H} \cdot \text{m}^{-1}$

附录3 元素的物理性质

化学符号	元素	原子序数	相对原子质量	熔点/℃	沸点/℃	点阵类型	空间群	结构类型**	点阵参数				原子间最紧密距离/Å	常数所适用的温度/℃
									$a/\text{Å}$	$b/\text{Å}$	$c/\text{Å}$	晶轴间夹角(α)		
Ag	银	47	107.868	960.80	2 210	面心立方	O_h^5	A1	4.085 6	—	—	—	2.888	20
Al	铝	13	26.98	660	2 450	面心立方	O_h^4	A1	4.049 1	—	—	—	2.862	20

续表

化学符号	元素	原子序数	相对原子质量	熔点/℃	沸点/℃	点阵类型	空间群	结构类型**	点阵参数				原子间最紧密距离/Å	常数所适用的温度/℃
									a/Å	b/Å	c/Å	晶轴间夹角(α)		
As	砷	33	74.92	817	613(升华)	菱形	D_{3d}^5	A7	4.159	—	—	53°49'	2.51	20
Au	金	79	196.97	1 063.0±0.0	2 970	面心立方	O_h^5	A1	4.078 3	—	—	—	2.884	20
B	硼	5	10.81	2 030(约)	—	正交	—	—	17.89	8.95	10.15	—	—	—
Ba	钡	56	137.34	714	1 640	体心立方	O_h^9	A2	5.025	—	—	—	4.35	20
Be	铍(α)	4	9.012	1 277	2 770	六角*	D_{6h}^4	A3	2.285 8	—	3.584 2	—	2.225	20
Bi	铋	83	208.98	271.3	1 560	菱形	D_{3d}^5	A7	4.745 7	—	—	57°14.2'	3.111	20
C	碳 (石墨)	6	12.011	3 727	4 830	六角*	D_{6h}^4	A9	2.461 4	—	6.701 4	—	1.42	20
Ca	钙(α)	20	40.08	838	1 440	面心立方*	O_h^5	A1	5.582	—	—	—	3.94	20
Cd	镉	48	112.40	320.9	765	六角*	D_{6h}^4	A3	2.978 7	—	5.617	—	2.979	20
Ce	铈	58	140.12	804	3 470	面心立方*	O_h^5	A1	5.16	—	—	—	3.64	室温
Co	钴(α)	27	58.93	1 495±1	2 900	六角*	D_{6h}^4	A3	2.507 1	—	4.068 6	—	2.496 7	20
Cr	铬	24	51.996	1 875	2 665	体心立方	O_h^9	A2	2.884 5	—	—	—	2.498	-173
Cs	铯	55	132.91	28.7	690	体心立方	O_h^9	A2	6.06	—	—	—	5.25	20
Cu	铜	29	63.54	1 083.0±0.1	2 595	面心立方*	O_h^5	A1	3.615 3	—	—	—	2.556	20
Fe	铁(α)	26	55.85	1 536.5±1	3 000±150	体心立方	O_h^9	A2	2.866 4	—	—	—	2.482 4	—
Ga	镓	31	69.72	29.78	2 237	正交	V_h^{18}	A11	3.526	4.520	7.660	—	2.442	20
Ge	锗	32	72.59	937.4±1.5	2 830	面心立方	O_h^7	A4	5.658	—	—	—	2.450	20
H	氢	1	1.008 0	-259.19	-252.7	六角	—	—	3.76	—	6.13	—	—	-271
Hf	铪	72	178.49	2 222±30	5 400	六角	D_{6h}^4	A3	3.188 3	—	5.042 2	—	3.15	20
Hg	汞	80	200.59	-38.36	357	菱形	D_{3d}^5	A11	3.005	—	—	70°31.7'	3.005	-46
I	碘	53	126.90	113.7	183	正交	V_h^{18}	A14	4.787	7.266	9.793	—	2.71	20
In	铟	49	114.82	156.2	2 000	面心四方	D_{4h}^{17}	A6	4.594	—	4.951	—	3.25	20
Ir	铱	77	192.2	2 454±3	5 300	面心立方	O_h^9	A1	3.838 9	—	—	—	2.714	20
K	钾	19	39.102	63.7	760	体心立方*	O_h^9	A2	5.334	—	—	—	4.624	20
La	镧(α)	57	138.90	920	3 470	六角*	D_{6h}^4	A3	3.762	—	6.075	—	3.74	20
Li	锂	3	6.941	180.54	1 330	体心立方	O_h^9	A2	3.508 9	—	—	—	3.039	20
Mg	镁	12	24.305	650±2	1 107±10	六角*	D_{6h}^4	A3	3.208 8	—	5.209 5	—	3.196	25
Mn	锰(α)	25	54.938	1 245	2 150	立方	T_d^3	A12	8.912	—	—	—	2.24	20
Mo	钼	42	95.94	2 610	5 560	体心立方*	O_h^9	A2	3.146 6	—	—	—	2.725	20
N	氮(α)	7	14.007	-209.97	-195.8	立方	T^4	—	5.67	—	—	—	1.06	-252
Na	钠	11	22.990	97.82	892	体心立方	O_h^9	A2	4.290 6	—	—	—	3.715	20
Nb	铌	41	92.91	2 468±10	4 927	体心立方*	O_h^9	A2	3.300 7	—	—	—	2.859	20
Nd	钕(α)	60	144.24	1 019	3 180	六角*	D_{6h}^4	A3	3.657	—	5.880	—	5.902	20
Ni	镍	28	58.71	1 453	2 730	面心立方*	O_h^5	A1	3.523 8	—	—	—	2.491	20

续表

化学符号	元素	原子序数	相对原子质量	熔点/℃	沸点/℃	点阵类型	空间群	结构类型**	点阵参数				原子间最紧密距离/Å	常数所用的温度/℃
									a/Å	b/Å	c/Å	晶轴间夹角(α)		
O	氧(α)	8	15.999 4	-218.83	-183.0	正交	—	—	5.51	3.83	3.45	—	—	-252
Os	锇	76	190.2	2 700±200	5 500	六角*	D_{6h}^4	A3	2.734 1	—	4.319 7	—	2.675	26
P	磷(黑)	15	30.974	44.25	111.65	正交	V_{A}^{18}	A16	3.32	4.39	10.52	—	2.17	室温
Pb	铅	82	207.2	327.425 8	1 725	面心立方	O_h^5	A1	4.949 5	—	—	—	3.499	20
Pd	钯	46	106.4	1 552	3 980	面心立方*	O_h^5	A1	3.890 2	—	—	—	2.750	20
Pr	镨(α)	59	140.91	919	3 020	六角	D_{6h}^4	A3	3.669	—	5.920	—	3.640	20
Pt	铂	78	195.09	1 769	4 530	面心立方	O_h^5	A1	3.923 7	—	—	—	2.775	20
Rb	铷	37	85.468	38.9	688	体心立方	O_h^9	A2	5.63	—	—	—	4.88	-173
Re	铼	75	186.2	3 180±20	5 900	六角*	D_{6h}^4	A3	2.760 9	—	4.458 3	—	2.740	20
Rh	铑(β)	45	102.91	1 966±3	4 500	面心立方*	O_h^5	A1	3.803 4	—	—	—	2.689	20
Ru	钌(α)	44	101.07	2 500±100	4 900	六角*	D_{6h}^4	A3	2.703 8	—	4.281 6	—	2.649	20
S	硫(α,黄)	16	32.06	119.0±0.5	444.6	正交	V_{A}^{24}	A17	10.50	12.95	24.60	—	2.12	20
Sb	锑	51	121.75	630.5±0.1	1 380	菱形*	D_{8d}^5	A7	4.506 4	—	—	57°6.5'	2.903	20
Se	硒(灰)	34	78.96	217	685±1	六角	D_{8d}^4	A8	4.364 0	—	4.959 4	—	2.32	20
Si	硅	14	28.09	1 410	2 680	面心立方*	O_h^7	A4	5.428 2	—	—	—	2.351	20
Sn	锡(β,白)	50	118.69	231.912±0.000	2 270	四方	D_{4h}^{10}	A5	5.831 1	—	3.181 7	—	3.022	20
Sr	锶	38	87.62	768	1 380	面心立方	O_h^5	A1	6.087	—	—	—	4.31	20
Ta	钽	73	180.95	2 996±50	5 425±100	体心立方	O_h^9	A2	3.302 6	—	—	—	2.860	20
Te	碲	52	127.60	449.5±0.3	989.8±3.8	六角	D_{3d}^4	A8	4.457 0	—	5.929 0	—	2.571	20
Th	钍	90	232.04	1 750	3 850±350	面心立方*	O_h^5	A1	5.088	—	—	—	3.60	20
Ti	钛(α)	22	47.90	1 668±10	3 260	六角*	D_{6h}^4	A3	2.950 3	—	4.683 1	—	2.89	25
Tl	铊(α)	81	204.37	303	1 457	六角*	D_{6h}^4	A3	3.456 4	—	5.531	—	3.407	室温
U	铀(α)	92	238.03	1 132.3±0.8	3 818	正交	V_{A}^{17}	A20	2.858	5.877	4.955	—	2.77	20
V	钒	23	50.94	1 900±25	3 400	体心立方*	O_h^9	A2	3.039	—	—	—	2.632	20
W	钨(α)	74	183.85	3 410	5 930	体心立方	O_h^9	A2	3.164 8	—	—	—	2.739	20
Zn	锌	30	65.37	419.505 0	906	六角*	D_{6h}^4	A3	2.664 9	—	4.947 0	—	2.664 8	20
Zr	锆(α)	40	91.22	1 852	3 580	六角	D_{6h}^4	A3	3.231 2	—	5.147 7	—	317	25

* 指最普通的类型,此处还有(或可能有)其它异型存在。

** 采用“结构报告”(“Strukturbericht”, Akademische Verlag, Leipzig)所规定的结构类型符号。

附录4 K系标识谱线的波长、吸收限和激发电压

元素	原子序数	K_{α} (平均)/Å	K_{α_2} /Å	K_{α_1} /Å	K_{β_1} /Å	K 吸收限/Å	K 激发电压/kV
Na	11		11.909	11.909	11.617		1.07
Mg	12		9.888 9	9.888 9	9.558	9.511 7	1.30
Al	13		8.339 16	8.336 69	7.981	7.951 1	1.55
Si	14		7.127 73	7.125 28	6.768 1	6.744 6	1.83
P	15		6.154 9	6.154 9	5.803 8	5.786 6	2.14
S	16		5.374 71	5.371 96	5.031 69	5.018 2	2.46
Cl	17		4.730 56	4.727 60	4.403 1	4.396 9	2.82
Ar	18		4.194 56	4.191 62	—	3.870 7	—
K	19		3.744 62	3.741 22	3.453 8	3.436 45	3.59
Ca	20		3.361 59	3.358 25	3.089 6	3.070 16	4.00
Sc	21		3.034 52	3.031 14	2.779 5	2.757 3	4.49
Ti	22		2.752 07	2.748 41	2.513 81	2.497 30	4.95
V	23		2.507 29	2.503 48	2.284 34	2.269 02	5.45
Cr	24	2.290 92	2.293 51	2.289 62	2.084 80	2.070 12	5.98
Mn	25		2.105 68	2.101 75	1.910 15	1.896 36	6.54
Fe	26	1.937 28	1.939 91	1.935 97	1.756 53	1.743 34	7.10
Co	27	1.790 21	1.792 78	1.788 92	1.620 75	1.608 11	7.71
Ni	28		1.661 69	1.657 84	1.500 10	1.488 02	8.29
Cu	29	1.541 78	1.544 33	1.540 51	1.392 17	1.380 43	8.86
Zn	30		1.438 94	1.435 11	1.295 22	1.283 29	9.65
Ga	31		1.343 94	1.340 03	1.207 84	1.195 67	10.4
Ge	32		1.257 97	1.254 01	1.128 89	1.116 52	11.1
As	33		1.179 81	1.175 81	1.057 26	1.044 97	11.9
Se	34		1.108 75	1.104 71	0.992 12	0.979 77	12.7
Br	35		1.043 76	1.039 69	0.932 73	0.919 94	13.5
Kr	36		0.984 1	0.980 1	0.878 45	0.865 46	—
Rb	37		0.929 63	0.925 51	0.828 63	0.815 49	15.2
Sr	38		0.879 38	0.875 214	0.782 88	0.769 69	16.1
Y	39		0.833 00	0.828 79	0.740 68	0.727 62	17.0
Zr	40		0.790 10	0.785 88	0.701 695	0.688 77	18.0
Nb	41		0.750 40	0.746 15	0.665 72	0.652 91	19.0
Mo	42	0.710 69	0.713 543	0.709 26	0.632 253	0.619 77	20.0
Tc	43		0.676	0.673	0.602	—	—
Ru	44		0.647 36	0.643 04	0.572 46	0.560 47	22.1
Rh	45		0.617 610	0.613 245	0.545 59	0.533 78	23.2
Pb	46		0.589 801	0.585 415	0.520 52	0.509 15	24.4
Ag	47		0.563 775	0.559 363	0.497 01	0.485 82	25.5
Cd	48		0.539 41	0.534 98	0.475 078	0.464 09	26.7
In	49		0.516 52	0.512 09	0.454 514	0.443 87	27.9
Sn	50		0.495 02	0.490 56	0.435 216	0.424 68	29.1
Sb	51		0.474 79	0.470 322	0.417 060	0.406 63	30.4
Te	52		0.455 751	0.451 263	0.399 972	0.389 72	31.8
I	53		0.437 805	0.433 293	0.383 884	0.373 79	33.2
Xe	54		0.420 43	0.415 96	0.368 46	0.358 49	—
Cs	55		0.404 812	0.400 268	0.354 347	0.344 73	35.9
Ba	56		0.389 646	0.385 089	0.340 789	0.331 37	37.4

续表

元素	原子序数	K_{α} (平均) / Å	K_{α_2} / Å	K_{α_1} / Å	K_{β_1} / Å	K 吸收限 / Å	K 激发电压 / kV
La	57		0.375 279	0.370 709	0.327 959	0.318 42	38.7
Ce	58		0.361 665	0.357 075	0.315 792	0.306 47	40.3
Pr	59		0.348 728	0.344 122	0.304 238	0.295 16	41.9
Nd	60		0.356 487	0.331 822	0.293 274	0.284 51	43.6
Pm	61		0.324 9	0.320 709	0.282 09	—	—
Sm	62		0.313 65	0.308 95	0.273 05	0.264 62	46.8
Eu	63		0.303 26	0.298 50	0.263 60	0.255 51	48.6
Gd	64		0.293 20	0.288 40	0.254 45	0.246 80	50.3
Tb	65		0.283 43	0.278 76	0.246 01	0.238 40	52.0
Dy	66		0.274 30	0.269 57	0.237 58	0.230 46	53.8
Ho	67		0.265 52	0.260 83	—	0.222 90	55.8
Er	68		0.257 16	0.252 48	0.222 60	0.215 65	57.5
Tu	69		0.249 11	0.244 36	0.215 30	0.208 9	59.5
Yb	70		0.241 47	0.236 76	0.208 76	0.202 23	61.4
Lu	71		0.234 05	0.229 28	0.202 12	0.195 83	63.4
Hf	72		0.226 99	0.222 18	0.195 54	0.189 81	65.4
Ta	73		0.220 290	0.215 484	0.190 076	0.183 93	67.4
W	74		0.213 813	0.208 992	0.184 363	0.178 37	69.3
Re	75		0.207 598	0.202 778	0.178 870	0.173 11	—
Os	76		0.201 626	0.196 783	0.173 607	0.167 80	73.8
Ir	77		0.195 889	0.191 033	0.168 533	0.162 86	76.0
Pt	78		0.190 372	0.185 504	0.163 664	0.158 16	78.1
Au	79		0.185 064	0.180 185	0.158 971	0.153 44	80.5
Hg	80		—	—	—	0.149 23	82.9
Tl	81		0.175 028	0.170 131	0.150 133	0.144 70	85.2
Pb	82		0.170 285	0.165 364	0.145 980	0.140 77	87.6
Bi	83		0.165 704	0.160 777	0.141 941	0.137 06	90.1
Th	90		0.137 820	0.132 806	0.117 389	0.112 93	109.0
U	92		0.130 962	0.125 940	0.111 386	0.106 8	115.0

附录 5 元素的质量吸收系数(μ_m)

元素	原子序数	Ag K_{α} $\lambda = 0.5608 \text{ Å}$	Mo K_{α} $\lambda = 0.7107 \text{ Å}$	Cu K_{α} $\lambda = 1.542 \text{ Å}$	Ni K_{α} $\lambda = 1.659 \text{ Å}$	Co K_{α} $\lambda = 1.790 \text{ Å}$	Fe K_{α} $\lambda = 1.937 \text{ Å}$	Cr K_{α} $\lambda = 2.291 \text{ Å}$
H	1	0.370	0.38	0.46	0.47	0.48	0.49	0.55
He	2	0.16	0.18	0.37	0.43	0.52	0.64	0.86
Li	3	0.187	0.22	0.68	0.87	1.13	1.48	2.11
Be	4	0.22	0.30	1.35	1.80	2.42	3.24	4.74
B	5	0.30	0.45	3.06	3.79	4.67	5.80	9.37
C	6	0.42	0.70	5.50	6.76	8.50	10.7	17.9
N	7	0.60	1.10	8.51	10.7	13.6	17.3	27.7
O	8	0.80	1.50	12.7	16.2	20.2	25.2	40.1
F	9	1.0	1.93	17.5	21.5	36.6	33.0	51.6
Ne	10	1.41	2.67	24.6	30.2	37.2	46.0	72.7
Na	11	1.75	3.36	30.9	37.9	46.2	56.9	92.5
Mg	12	2.27	4.38	40.6	47.9	60.0	75.7	120
Al	13	2.74	5.30	48.7	58.4	73.4	92.8	149

续表

元素	原子序数	Ag K_{α} $\lambda = 0.5608 \text{ \AA}$	Mo K_{α} $\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$	Cu K_{α} $\lambda = 1.542 \text{ \AA}$	Ni K_{α} $\lambda = 1.659 \text{ \AA}$	Co K_{α} $\lambda = 1.790 \text{ \AA}$	Fe K_{α} $\lambda = 1.937 \text{ \AA}$	Cr K_{α} $\lambda = 2.291 \text{ \AA}$
Si	14	3.44	6.70	60.3	75.8	94.1	116	192
P	15	4.20	7.98	73.0	90.5	113	141	223
S	16	5.15	10.3	91.3	112	139	175	273
Cl	17	5.86	11.62	103	126	158	199	308
Ar	18	6.40	12.55	113	141	174	217	341
K	19	8.05	16.7	143	179	218	269	425
Ca	20	9.66	19.8	172	210	257	317	508
Sc	21	10.5	21.1	185	222	273	338	545
Ti	22	11.8	23.7	204	247	304	377	603
V	23	13.3	26.5	227	275	339	422	77.3
Cr	24	15.7	30.4	259	316	392	490	89.9
Mn	25	17.4	33.5	284	348	431	63.6	99.4
Fe	26	19.9	38.3	324	397	59.5	72.8	115
Co	27	21.8	41.6	354	54.4	65.9	80.6	126
Ni	28	25.0	47.4	49.3	61.0	75.1	93.1	145
Cu	29	26.4	49.7	52.7	65.0	79.8	98.8	154
Zn	30	28.2	54.8	59.0	72.1	88.5	109	169
Ga	31	30.8	57.3	63.3	76.9	94.3	116	179
Ge	32	33.5	63.4	69.4	84.2	104	128	196
As	33	36.5	69.5	76.5	93.8	115	142	218
Se	34	38.5	74.0	82.8	101	125	152	235
Br	35	42.3	82.2	92.6	112	137	169	264
Kr	36	45.0	88.1	100	122	148	182	285
Pb	37	48.2	94.4	109	133	161	197	309
Sr	38	52.1	101.1	119	145	176	214	334
Y	39	55.5	109.9	129	158	192	235	360
Zr	40	61.1	117.2	143	173	211	260	391
Nb	41	65.8	118.7	153	183	225	279	415
Mo	42	70.7	120.2	164	197	242	299	439
Ru	44	79.9	123.4	185	221	272	337	488
Rh	45	13.1	25.3	198	240	293	361	522
Pd	46	13.8	26.7	207	254	308	376	545
Ag	47	14.8	28.6	223	276	332	402	585
Cd	48	15.5	29.9	234	289	352	417	608
In	49	16.5	31.8	252	307	366	440	648
Sn	50	17.4	33.3	265	322	382	457	681
Sb	51	18.6	35.3	284	342	404	482	727
Te	52	19.1	36.1	289	347	410	488	742
I	53	20.9	39.2	314	375	442	527	808
Xe	54	22.1	41.3	330	392	463	552	852
Cs	55	23.6	43.3	347	410	486	579	844
Ba	56	24.5	45.2	359	423	501	599	819
La	57	26.0	47.9	378	444	—	632	218
Ce	58	28.4	52.0	407	476	549	636	235
Pr	59	29.4	54.5	422	493	—	624	251
Nd	60	30.5	57.0	437	510	—	651	263
Sm	62	33.1	62.3	467	519	—	183	289

续表

元素	原子序数	Ag K_{α} $\lambda = 0.5608 \text{ \AA}$	Mo K_{α} $\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$	Cu K_{α} $\lambda = 1.542 \text{ \AA}$	Ni K_{α} $\lambda = 1.659 \text{ \AA}$	Co K_{α} $\lambda = 1.790 \text{ \AA}$	Fe K_{α} $\lambda = 1.937 \text{ \AA}$	Cr K_{α} $\lambda = 2.291 \text{ \AA}$
Eu	63	35.0	65.9	461	498	—	193	306
Gd	64	35.8	68.0	470	509	—	199	316
Tb	65	37.5	71.7	435	140	—	211	333
Dy	66	39.1	95.0	462	146	—	220	345
Ho	67	41.3	79.3	128	153	—	232	361
Er	68	42.6	82.0	133	159	—	242	370
Tu	69	44.8	86.3	139	168	—	257	387
Yb	70	46.1	88.7	144	174	—	265	396
Lu	71	48.4	93.2	151	184	—	281	414
Hf	72	50.6	96.9	157	191	—	291	426
Ta	73	52.2	100.7	164	200	246	305	440
W	74	54.6	105.4	171	209	258	320	456
Os	76	58.6	112.9	186	226	278	346	480
Ir	77	61.2	117.9	194	237	292	362	498
Pt	78	64.2	123	205	248	304	376	518
Au	79	66.7	128	214	260	317	390	537
Hg	80	69.3	132	223	272	330	404	552
Tl	81	71.7	136	231	282	341	416	568
Pb	82	74.4	141	241	294	354	429	585
Bi	83	78.1	145	253	310	372	448	612
Rn	86	84.7	159	278	341	—	476	657
Ra	88	91.1	172	304	371	433	509	708
Th	90	97.0	143	327	399	460	536	755
U	92	104.2	153	352	423	488	566	805

附录6 原子散射因子(f)

1. 轻原子及离子的散射因子

原子或离子	$\frac{\sin \theta}{\lambda} \times 10^{-3}$ ($\lambda/\text{\AA}$)	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	方法*
H	1.0	0.81	0.48	0.25	0.13	0.07	0.04	0.03	0.02	0.01	0.00	0.00	0.00	
He	2.0	1.88	1.46	1.05	0.75	0.52	0.35	0.24	0.18	0.14	0.11	0.09	0.09	H
Li ⁺	2.0	1.96	1.8	1.5	1.3	1.0	0.8	0.6	0.5	0.4	0.3	0.3	0.3	H
Li	3.0	2.2	1.8	1.5	1.3	1.0	0.8	0.6	0.5	0.4	0.3	0.3	0.3	H
Be ²⁺	2.0	2.0	1.9	1.7	1.6	1.4	1.2	1.0	0.9	0.7	0.6	0.5	0.5	I
Be	4.0	2.9	1.9	1.7	1.6	1.4	1.2	1.0	0.9	0.7	0.6	0.5	0.5	I
B ³⁺	2.0	1.99	1.9	1.8	1.7	1.6	1.4	1.3	1.2	1.0	0.9	0.7	0.7	I
B	5.0	3.5	2.4	1.9	1.7	1.5	1.4	1.2	1.2	1.0	0.9	0.7	0.7	I
C	6.0	4.6	3.0	2.2	1.9	1.7	1.6	1.4	1.3	1.16	1.0	0.9	0.9	I
N ⁵⁺	2.0	2.0	2.0	1.9	1.9	1.8	1.7	1.6	1.5	1.4	1.3	1.16	1.16	I
N ³⁺	4.0	3.7	3.0	2.4	2.0	1.8	1.66	1.56	1.49	1.39	1.28	1.17	1.17	I
N	7.0	5.8	4.2	3.0	2.3	1.9	1.65	1.54	1.49	1.39	1.29	1.17	1.17	I
O	8.0	7.1	5.3	3.9	2.9	2.2	1.8	1.6	1.5	1.4	1.35	1.26	1.26	H
O ²⁺	10.0	8.0	5.5	3.8	2.7	2.1	1.8	1.5	1.5	1.4	1.35	1.26	1.26	H和I

续表

$\frac{\sin\theta}{\lambda} \times 10^{-8}$ ($\lambda/\text{\AA}$)	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	方法*
原子或离子													
F	9.0	7.8	6.2	4.45	3.35	2.65	2.15	1.9	1.7	1.6	1.5	1.35	H
F ⁻	10.0	8.7	6.7	4.8	3.5	2.8	2.2	1.9	1.7	1.55	1.5	1.35	H
Ne	10.0	9.3	7.5	5.8	4.4	3.4	2.65	2.2	1.9	1.65	1.55	1.5	I
Na ⁺	10.0	9.5	8.2	6.7	5.25	4.05	3.2	2.65	2.25	1.95	1.75	1.6	H
Na	11.0	9.65	8.2	6.7	5.25	4.05	3.2	2.65	2.25	1.95	1.75	1.6	H
Mg ²⁺	10.0	9.75	8.6	7.25	5.95	4.8	3.85	3.15	2.55	2.2	2.0	1.8	I
Mg	12.0	10.5	8.6	7.25	5.95	4.8	3.85	3.15	2.55	2.2	2.0	1.8	I
Al ³⁺	10.0	9.7	8.9	7.8	6.65	5.5	4.45	3.65	3.1	2.65	2.3	2.0	H
Al	13.0	11.0	8.95	7.75	6.6	5.5	4.5	3.7	3.1	2.65	2.3	2.0	H和I
Si ⁴⁺	10.0	9.75	9.15	8.25	7.15	6.05	5.05	4.2	3.4	2.95	2.6	2.3	H
Si	14.0	11.35	9.4	8.2	7.15	6.1	5.1	4.2	3.4	2.95	2.6	2.3	H和I
P ⁵⁺	10.0	9.8	9.25	8.45	7.5	6.55	5.65	4.8	4.05	3.4	3.0	2.6	I
P	15.0	12.4	10.0	8.45	7.45	6.5	5.65	4.8	4.05	3.4	3.0	2.6	I
P ³⁻	18.0	12.7	9.8	8.4	7.45	6.5	5.65	4.85	4.05	3.4	3.0	2.6	I
S ⁶⁺	10.0	9.85	9.4	8.7	7.85	6.85	6.05	5.25	4.5	3.9	3.35	2.9	I
S	16.0	13.6	10.7	8.95	7.85	6.85	6.0	5.25	4.5	3.9	3.35	2.9	I
S ²⁻	18.0	14.3	10.7	8.9	7.85	6.85	6.0	5.25	4.5	3.9	3.35	2.9	I
Cl	17.0	14.6	11.3	9.25	8.05	7.25	6.5	5.75	5.05	4.4	3.85	3.35	H和I
Cl ⁻	18.0	15.2	11.5	9.3	8.05	7.25	6.5	5.75	5.05	4.4	3.85	3.35	H
Ar	18.0	15.9	12.6	10.4	8.7	7.8	7.0	6.2	5.4	4.7	4.1	3.6	I
K ⁺	18.0	16.5	13.3	10.8	8.85	7.75	7.05	6.44	5.9	5.3	4.8	4.2	H
Ca ²⁺	18.0	16.8	14.0	11.5	9.3	8.1	7.35	6.7	6.2	5.7	5.1	4.6	H
Sc ³⁺	18.0	16.7	14.0	11.4	9.4	8.3	7.6	6.9	6.4	5.8	5.35	4.85	I
Ti ⁴⁺	18.0	17.0	14.4	11.9	9.9	8.5	7.85	7.3	6.7	6.15	5.65	5.05	I
Rb ⁺	36.0	33.6	28.7	24.6	21.4	18.9	16.7	14.6	12.8	11.2	9.9	8.9	H

* 字母 H 表示用哈特利(Hartree)方法所获得的数值; I 表示根据较轻及较重原子哈特利数值用内插法所得的数值。

2. 重原子的散射因子*

$\frac{\sin\theta}{\lambda} \times 10^{-8}$ ($\lambda/\text{\AA}$)	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2
原子													
K	19	16.5	13.3	10.8	9.2	7.9	6.7	5.9	5.2	4.6	4.2	3.7	3.3
Ca	20	17.5	14.1	11.4	9.7	8.4	7.3	6.3	5.6	4.9	4.5	4.0	3.6
Sc	21	18.4	14.9	12.1	10.3	8.9	7.7	6.7	5.9	5.3	4.7	4.3	3.9
Ti	22	19.3	15.7	12.8	10.9	9.5	8.2	7.2	6.3	5.6	5.0	4.6	4.2
V	23	20.2	16.6	13.5	11.5	10.1	8.7	7.6	6.7	5.9	5.3	4.9	4.4
Cr	24	21.1	17.4	14.2	12.1	10.6	9.2	8.0	7.1	6.3	5.7	5.1	4.6
Mn	25	22.1	18.2	14.9	12.7	11.1	9.7	8.4	7.5	6.6	6.0	5.4	4.9
Fe	26	23.1	18.9	15.6	13.3	11.6	10.2	8.9	7.9	7.0	6.3	5.7	5.2
Co	27	24.1	19.8	16.4	14.0	12.1	10.7	9.3	8.3	7.3	6.7	6.0	5.5
Ni	28	25.0	20.7	17.2	14.6	12.7	11.2	9.8	8.7	7.7	7.0	6.3	5.8
Cu	29	25.9	21.6	17.9	15.2	13.3	11.7	10.2	9.1	8.1	7.3	6.6	6.0
Zn	30	26.8	22.4	18.6	15.8	13.9	12.2	10.7	9.6	8.5	7.6	6.9	6.3

续表

$\frac{\sin\theta}{\lambda} \times 10^{-3}$ (\AA^{-1}) 原子	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2
Ga	31	27.8	23.3	19.3	16.5	14.5	12.7	11.2	10.0	8.9	7.9	7.3	6.7
Ge	32	28.8	24.1	20.0	17.1	15.0	13.2	11.6	10.4	9.3	8.3	7.6	7.0
As	33	29.7	25.0	20.8	17.7	15.6	13.8	12.1	10.8	9.7	8.7	7.9	7.3
Se	34	30.6	25.8	21.5	18.3	16.1	14.3	12.6	11.2	10.0	9.0	8.2	7.5
Br	35	31.6	26.6	22.3	18.9	16.7	14.8	13.1	11.7	10.4	9.4	8.6	7.8
Kr	36	32.5	27.4	23.0	19.5	17.3	15.3	13.6	12.1	10.8	9.8	8.9	8.1
Rb	37	33.5	28.2	23.8	20.2	17.9	15.9	14.1	12.5	11.2	10.2	9.2	8.4
Sr	38	34.4	29.0	24.5	20.8	18.4	16.4	14.6	12.9	11.6	10.5	9.5	8.7
Y	39	35.4	29.9	25.3	21.5	19.0	17.0	15.1	13.4	12.0	10.9	9.9	9.0
Zr	40	36.3	30.8	26.0	22.1	19.7	17.5	15.6	13.8	12.4	11.2	10.2	9.3
Nb	41	37.3	31.7	26.8	22.8	20.2	18.1	16.0	14.3	12.8	11.6	10.6	9.7
Mo	42	38.2	32.6	27.6	23.5	20.8	18.6	16.5	14.8	13.2	12.0	10.9	10.0
Tc	43	39.1	33.4	28.3	24.1	21.3	19.1	17.0	15.2	13.6	12.3	11.3	10.3
Ru	44	40.0	34.3	29.1	24.7	21.9	19.6	17.5	15.6	14.1	12.7	11.6	10.6
Rh	45	41.0	35.1	29.9	25.4	22.5	20.2	18.0	16.1	14.5	13.1	12.0	11.0
Pd	46	41.9	36.0	30.7	26.2	23.1	20.8	18.5	16.6	14.9	13.6	12.3	11.3
Ag	47	42.8	36.9	31.5	26.9	23.8	21.3	19.0	17.1	15.3	14.0	12.7	11.7
Cd	48	43.7	37.7	32.2	27.5	24.4	21.8	19.6	17.6	15.7	14.3	13.0	12.0
In	49	44.7	38.6	33.0	28.1	25.0	22.4	20.1	18.0	16.2	14.7	13.4	12.3
Sn	50	45.7	39.5	33.8	28.7	25.6	22.9	20.6	18.5	16.6	15.1	13.7	12.7
Sb	51	46.7	40.4	34.6	29.5	26.3	23.5	21.1	19.0	17.0	15.5	14.1	13.0
Te	52	47.7	41.3	35.4	30.3	26.9	24.0	21.7	19.5	17.5	16.0	14.5	13.3
I	53	48.6	42.1	36.1	31.0	27.5	24.6	22.2	20.0	17.9	16.4	14.8	13.6
Xe	54	49.6	43.0	36.8	31.6	28.0	25.2	22.7	20.4	18.4	16.7	15.2	13.9
Cs	55	50.7	43.8	37.6	32.4	28.7	25.8	23.2	20.8	18.8	17.0	15.6	14.5
Ba	56	51.7	44.7	38.4	33.1	29.3	26.4	23.7	21.3	19.2	17.4	16.0	14.7
La	57	52.6	45.6	39.3	33.8	29.8	26.9	24.3	21.9	19.7	17.9	16.4	15.0
Ce	58	53.6	46.5	40.1	34.5	30.4	27.4	24.8	22.4	20.2	18.4	16.6	15.3
Pr	59	54.5	47.4	40.9	35.2	31.1	28.0	25.4	22.9	20.6	18.8	17.1	15.7
Nd	60	55.4	48.3	41.6	35.9	31.8	28.6	25.9	23.4	21.1	19.2	17.5	16.1
Pm	61	56.4	49.1	42.4	36.6	32.4	29.2	26.4	23.9	21.5	19.6	17.9	16.4
Sm	62	57.3	50.0	43.2	37.3	32.9	29.8	26.9	24.4	22.0	20.0	18.3	16.8
Eu	63	58.3	50.9	44.0	38.1	33.5	30.4	27.5	24.9	22.4	20.4	18.7	17.1
Gd	64	59.3	51.7	44.8	38.8	34.1	31.0	28.1	25.4	22.9	20.8	19.1	17.5
Tb	65	60.2	52.6	45.7	39.6	34.7	31.6	28.6	25.9	23.4	21.2	19.5	17.9
Dy	66	61.1	53.6	46.5	40.4	35.4	32.2	29.2	26.3	23.9	21.6	19.9	18.3
Ho	67	62.1	54.5	47.3	41.1	36.1	32.7	29.7	26.8	24.3	22.0	20.3	18.6
Er	68	63.0	55.3	48.1	41.7	36.7	33.3	30.2	27.3	24.7	22.4	20.7	18.9
Tm	69	64.0	56.2	48.9	42.4	37.4	33.9	30.8	27.9	25.2	22.9	21.0	19.3
Yb	70	64.9	57.0	49.7	43.2	38.0	34.4	31.3	28.4	25.7	23.3	21.4	19.7
Lu	71	65.9	57.8	50.4	43.9	38.7	35.0	31.8	28.9	26.2	23.8	21.8	20.0
Hf	72	66.8	58.6	51.2	44.5	39.3	35.6	32.3	29.3	26.7	24.2	22.3	20.4
Ta	73	67.8	59.5	52.0	45.3	39.9	36.2	32.9	29.8	27.1	24.7	22.6	20.9
W	74	68.8	60.4	52.8	46.1	40.5	36.8	33.5	30.4	27.6	25.2	23.0	21.3
Re	75	69.8	61.3	53.6	46.8	41.1	37.4	34.0	30.9	28.1	25.6	23.4	21.6

续表

$\frac{\sin \theta}{\lambda} \times 10^{-8}$ ($\lambda/\text{\AA}$)	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2
原子													
Cs	76	70.8	62.2	54.4	47.5	41.7	38.0	34.6	31.4	28.6	26.0	23.9	22.0
Ir	77	71.7	63.1	55.3	48.2	42.4	38.6	35.1	32.0	29.0	26.5	24.3	22.3
Pt	78	72.6	64.0	56.2	48.9	43.1	39.2	35.6	32.5	29.5	27.0	24.7	22.7
Au	79	73.6	65.0	57.0	49.7	43.8	39.8	36.2	33.1	30.0	27.4	25.1	23.1
Hg	80	74.6	65.9	57.9	50.5	44.4	40.5	36.8	33.6	30.6	27.8	25.6	23.6
Tl	81	75.5	66.7	58.7	51.2	45.0	41.1	37.4	34.1	31.1	28.3	26.0	24.1
Pb	82	76.5	67.5	59.5	51.9	45.7	41.6	37.9	34.6	31.5	28.8	26.4	24.5
Bi	83	77.5	68.4	60.4	52.7	46.4	42.2	38.5	35.1	32.0	29.2	26.8	24.8
Po	84	78.4	69.4	61.3	53.5	47.1	42.8	39.1	35.6	32.6	29.7	27.2	25.2
At	85	79.5	70.3	62.1	54.2	47.7	43.4	39.6	36.2	33.1	30.1	27.6	25.6
Rn	86	80.3	71.3	63.0	55.1	48.4	44.0	40.2	36.8	33.5	30.5	28.0	26.0
Fr	87	81.3	72.2	63.8	55.8	49.1	44.5	40.7	37.3	34.0	31.0	28.4	26.4
Ra	88	82.2	73.2	64.6	56.5	49.8	45.1	41.3	37.8	34.6	31.5	28.8	26.7
Ac	89	83.2	74.1	65.5	57.3	50.4	45.8	41.8	38.3	35.1	32.0	29.2	27.1
Th	90	84.1	75.1	66.3	58.1	51.1	46.5	42.4	38.8	35.5	32.4	29.6	27.5
Pa	91	85.1	76.0	67.1	58.8	51.7	47.1	43.0	39.3	36.0	32.8	30.1	27.9
U	92	86.0	76.9	67.9	59.6	52.4	47.7	43.5	39.8	36.5	33.3	30.6	28.3

* 根据托马斯-费密(Thomas-Fermi)方法计算得出。

附录7 原子散射因子校正值得(Δf)

元 素	λ/λ_K										
	0.7	0.8	0.9	0.95	1.005	1.05	1.1	1.2	1.4	1.8	∞
Ti	0.18	0.67	1.75	2.78	5.83	3.38	2.77	2.26	1.88	1.62	1.37
V	0.18	0.67	1.73	2.76	5.78	3.35	2.75	2.24	1.86	1.60	1.36
Cr	0.18	0.66	1.71	2.73	5.73	3.32	2.72	2.22	1.84	1.58	1.34
Mn	0.18	0.66	1.71	2.72	5.71	3.31	2.71	2.21	1.83	1.58	1.34
Fe	0.17	0.65	1.70	2.71	5.69	3.30	2.70	2.21	1.83	1.58	1.33
Co	0.17	0.65	1.69	2.69	5.66	3.28	2.69	2.19	1.82	1.57	1.33
Ni	0.17	0.64	1.68	2.68	5.63	3.26	2.67	2.18	1.81	1.56	1.32
Cu	0.17	0.64	1.67	2.66	5.60	3.24	2.66	2.17	1.80	1.55	1.31
Zn	0.16	0.64	1.67	2.65	5.58	3.23	2.65	2.16	1.79	1.54	1.30
Ge	0.16	0.63	1.65	2.63	5.53	3.20	2.62	2.14	1.77	1.53	1.29
Sr	0.15	0.62	1.62	2.56	5.41	3.13	2.56	2.10	1.73	1.49	1.26
Zr	0.15	0.61	1.60	2.55	5.37	3.11	2.55	2.08	1.72	1.48	1.25
Nb	0.15	0.61	1.59	2.53	5.34	3.10	2.53	2.07	1.71	1.47	1.24
Mo	0.15	0.60	1.58	2.52	5.32	3.08	2.52	2.06	1.70	1.47	1.24
W	0.13	0.54	1.45	2.42	4.94	2.85	2.33	1.90	1.57	1.36	1.15

附录 8 各种点阵的结构因子(F_{HKL}^2)

点阵类型	简单点阵	底心点阵	体心立方点阵	面心立方点阵	密积六方点阵
结构因数 (F_{HKL}^2)	f^2	$H+K=$ 偶数时, $4f^2$	$H+K+L=$ 偶数时, $4f^2$	$H、K、L$ 为同性数时, $16f^2$	$H+2K=3n$ (n 为整数), $L=$ 奇数时, 0
					$H+2K=3n$, $L=$ 偶数时, $4f^2$
		$H+K=$ 奇数时, 0	$H+K+L=$ 奇数时, 0	$H、K、L$ 为异性数时, 0	$H+2K=3n+1$, $L=$ 奇数时, $3f^2$
					$H+2K=3n+1$, $L=$ 偶数时, f^2

附录 9 多晶体衍射的多重性因子(P_{HKL})

指 数	H00	0K0	00L	HHH	HH0	HK0	0KL	H0L	HHL	HKL
立方晶系	6			8	12	24*			24	48*
六方和菱方晶系	6		2		6	12*	12*		12*	24*
正方晶系	4		2		4	8*	8		8	16*
斜方晶系	2	2	2			4	4	4		8
单斜晶系	2	2	2			4	4	2		4
三斜晶系	2	2	2			2	2	2		2

* 系指通常的多重性因数。在某些晶体中具有此种指数的两族晶面,其晶面间距相同,但结构因数不同,因而每族晶面的多重性因数应为上列数值的一半。

附录 10 某些物质的特征温度 (Θ)

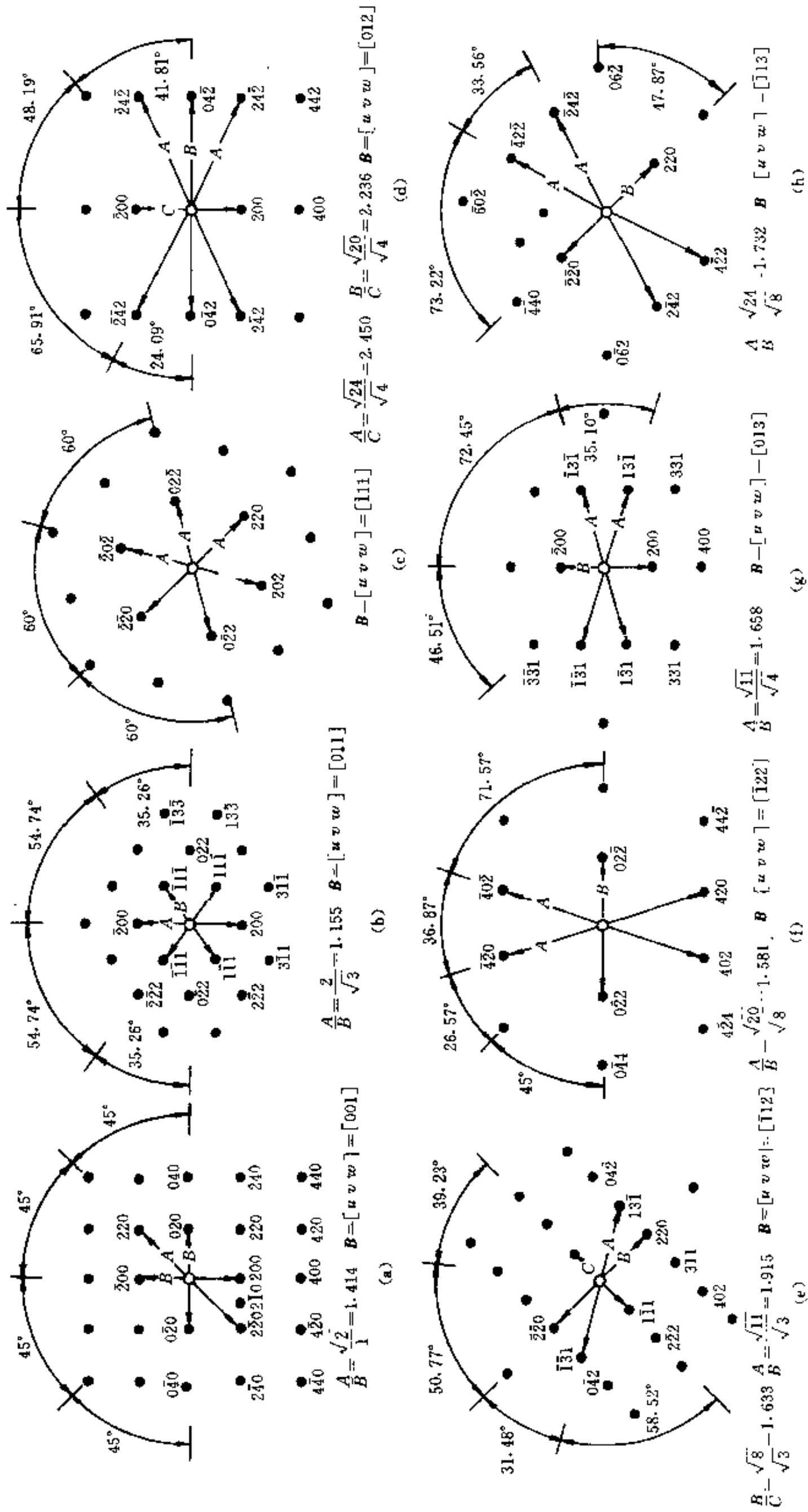
物 质	Θ/K	物 质	Θ/K	物 质	Θ/K	物 质	Θ/K
Ag	210	Cr	485	Mo	380	Sn (白)	130
Al	400	Cu	320	Na	202	Ta	245
Au	175	Fe	453	Ni	375	Tl	96
Bi	100	Ir	285	Pb	88	W	310
Ca	230	K	126	Pd	275	Zn	235
Cd	168	Mg	320	Pi	230	金刚石	-2 000
Co	410						

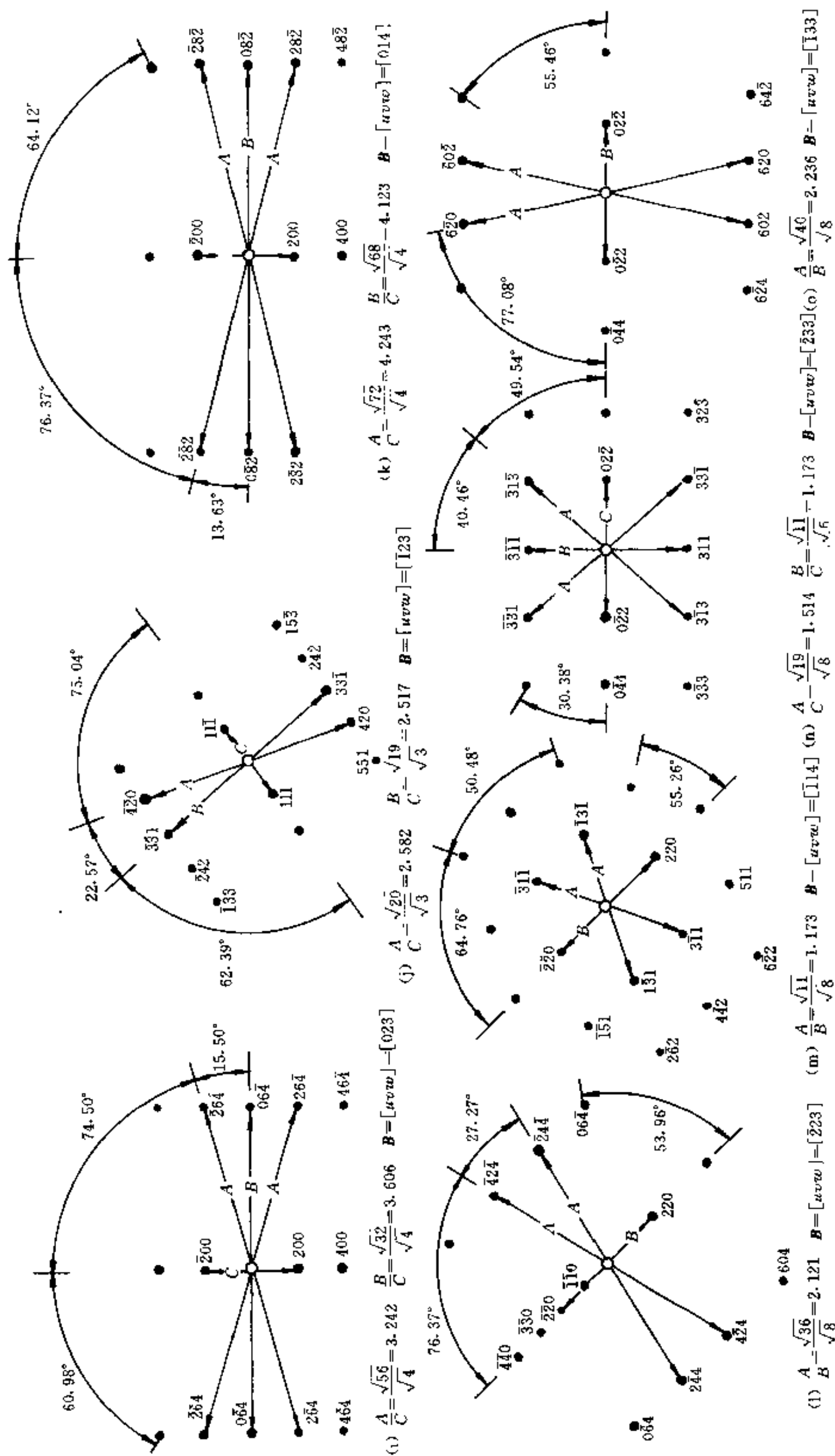
附录 11 德拜函数 $\frac{\phi(x)}{x} + \frac{1}{4}$ 之值

x	$\frac{\phi(x)}{x} + \frac{1}{4}$	x	$\frac{\phi(x)}{x} + \frac{1}{4}$	x	$\frac{\phi(x)}{x} + \frac{1}{4}$	x	$\frac{\phi(x)}{x} + \frac{1}{4}$
0.0	∞	1.2	0.867	3.0	0.411	9.0	0.270 3
0.2	5.005	1.4	0.753	4.0	0.347	10.0	0.266 4
0.4	2.510	1.6	0.668	5.0	0.314 2	12.0	0.261 4
0.6	1.683	1.8	0.604	6.0	0.295 2	14.0	0.258 14
0.8	1.273	2.0	0.554	7.0	0.283 4	16.0	0.256 44
1.0	1.028	2.5	0.466	8.0	0.275 6	20.0	0.254 11

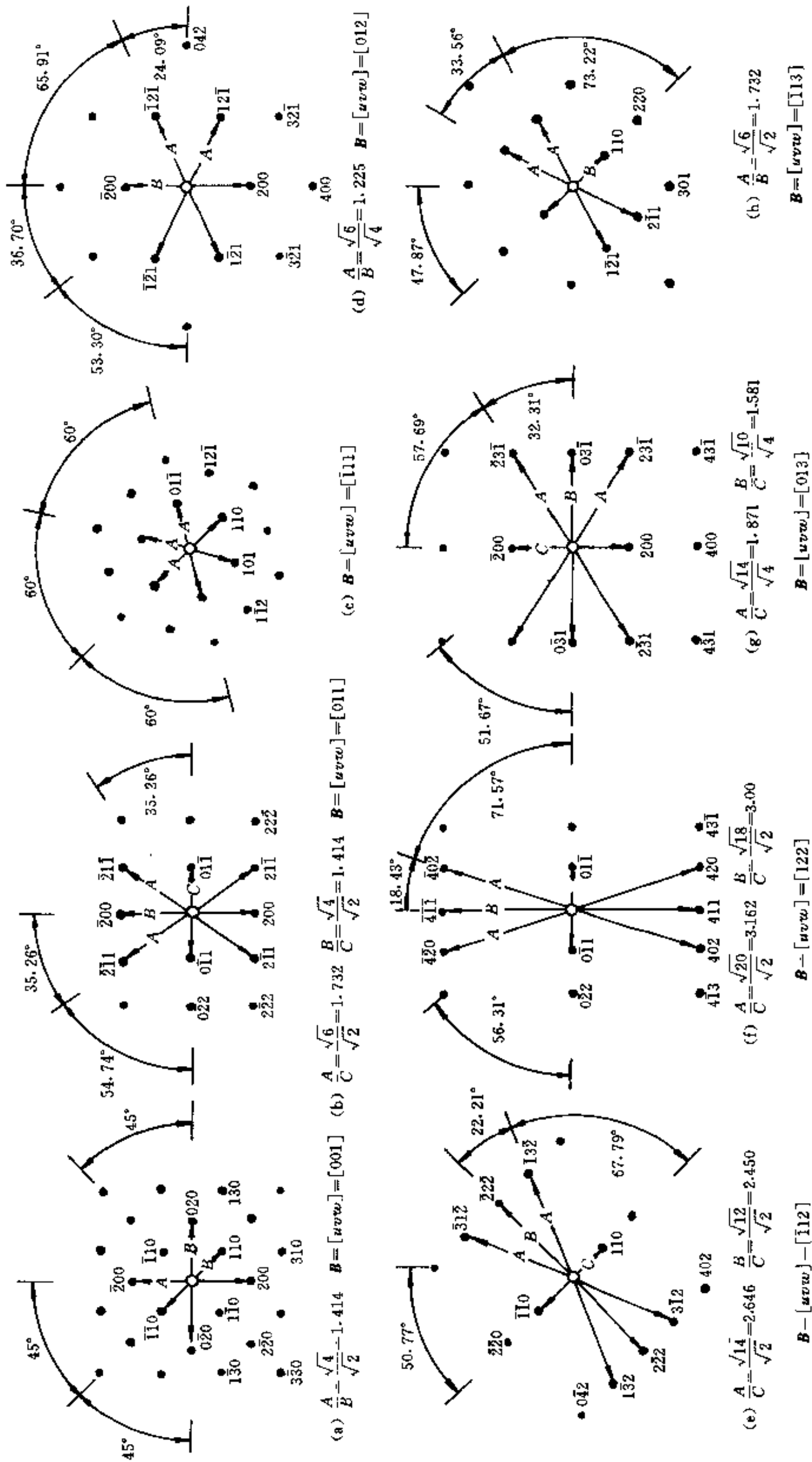
附录 12 常见晶体标准电子衍射花样

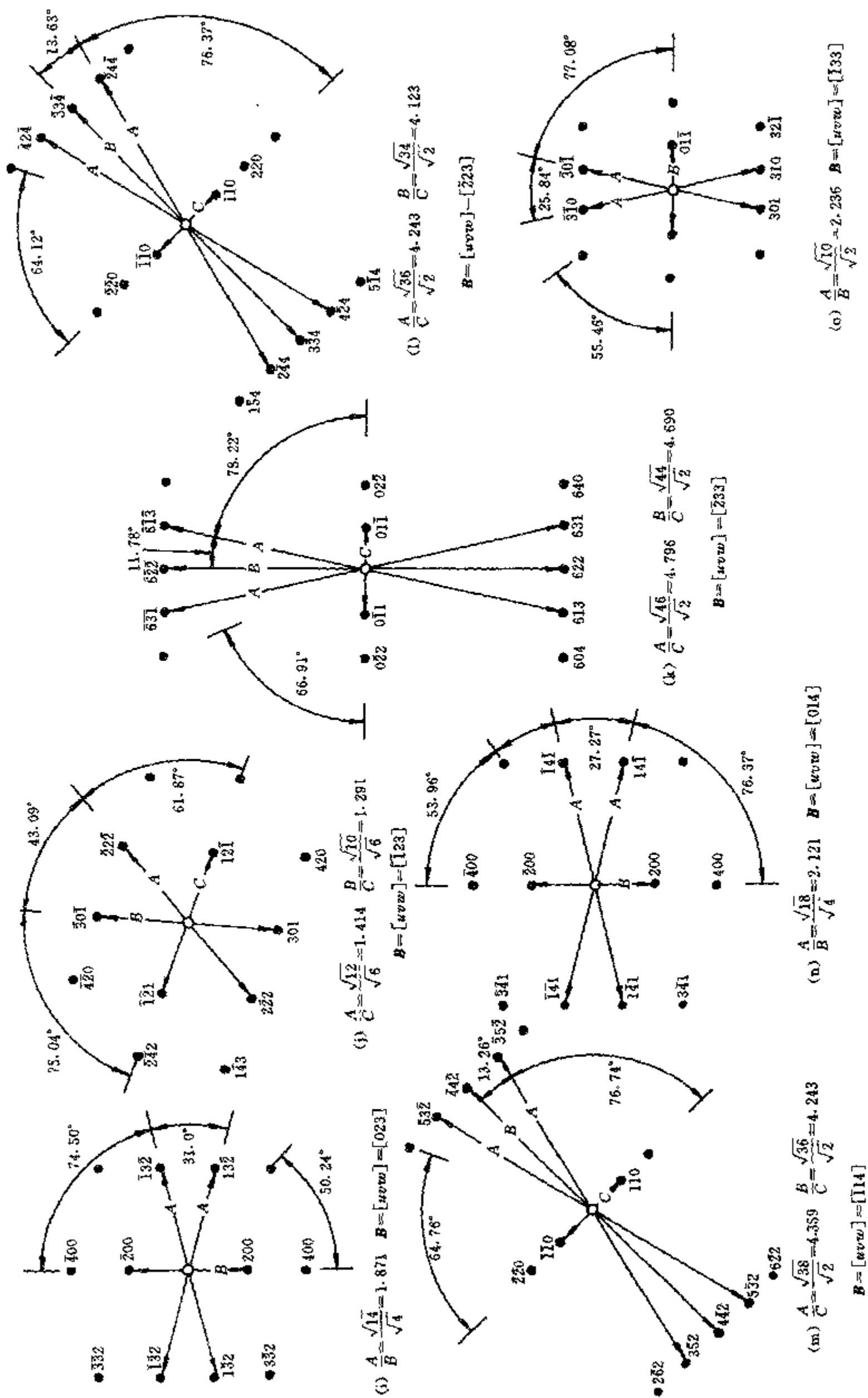
1. 面心立方



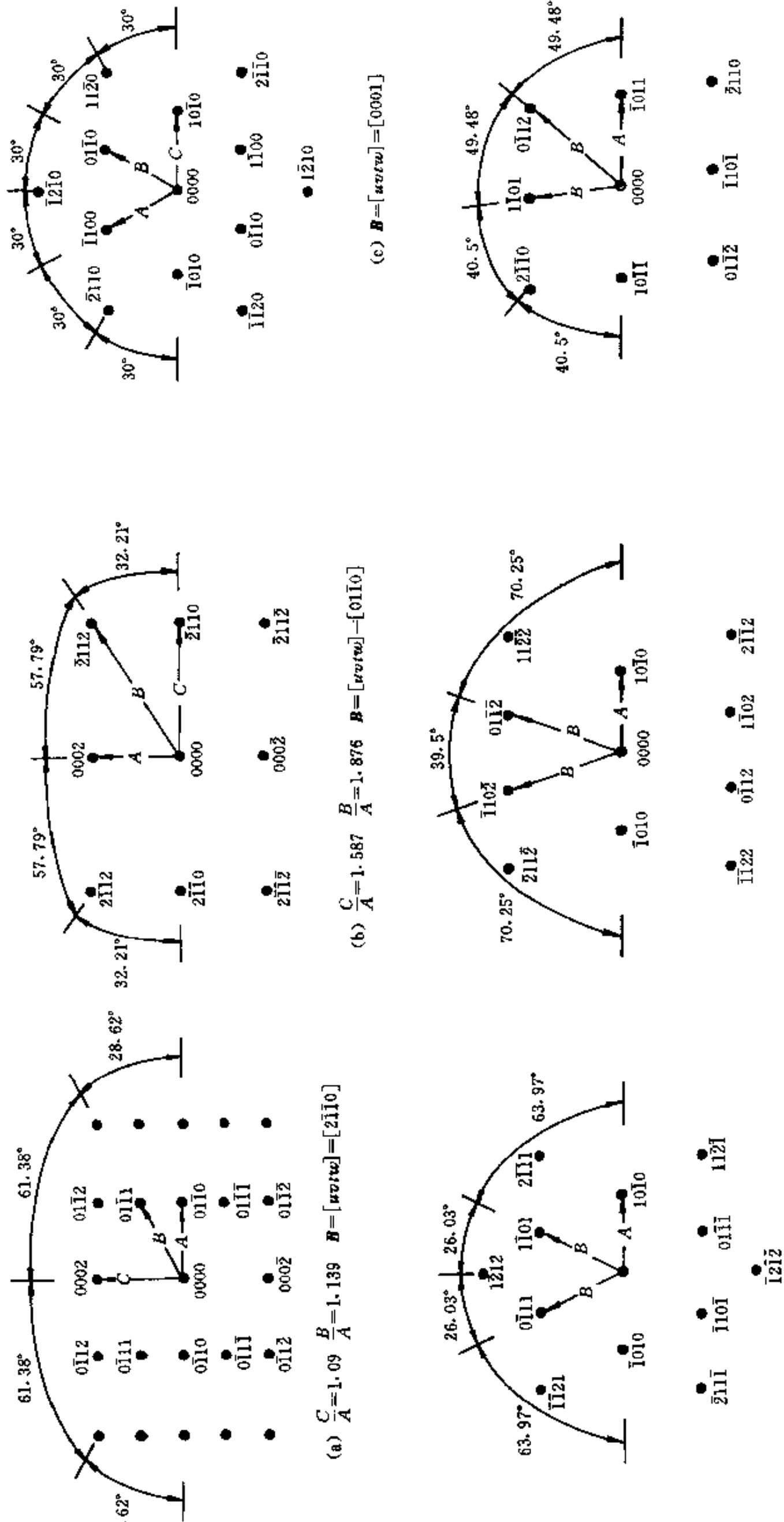


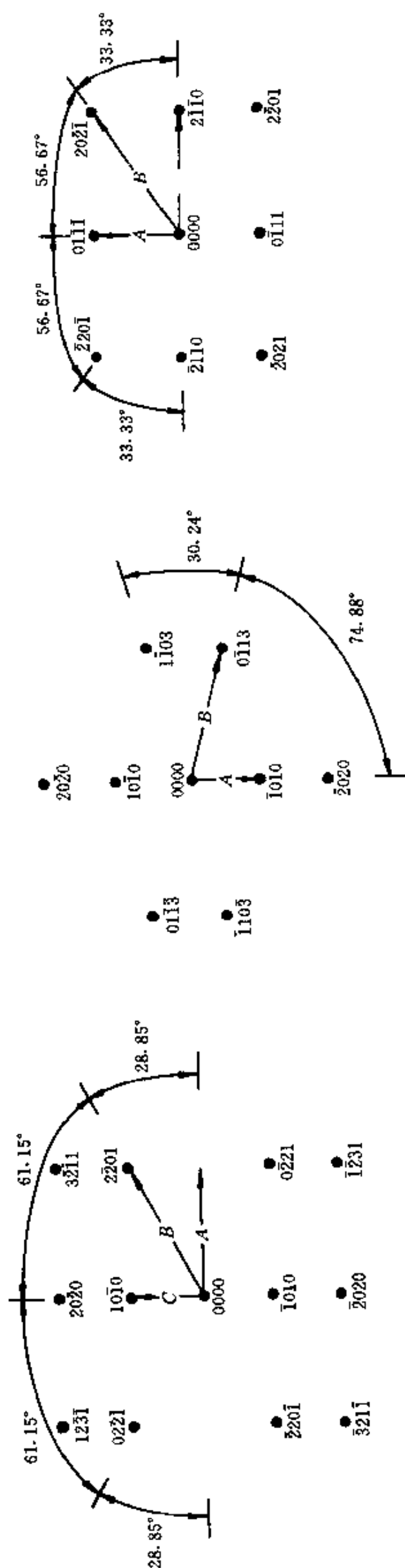
2. 体心立方



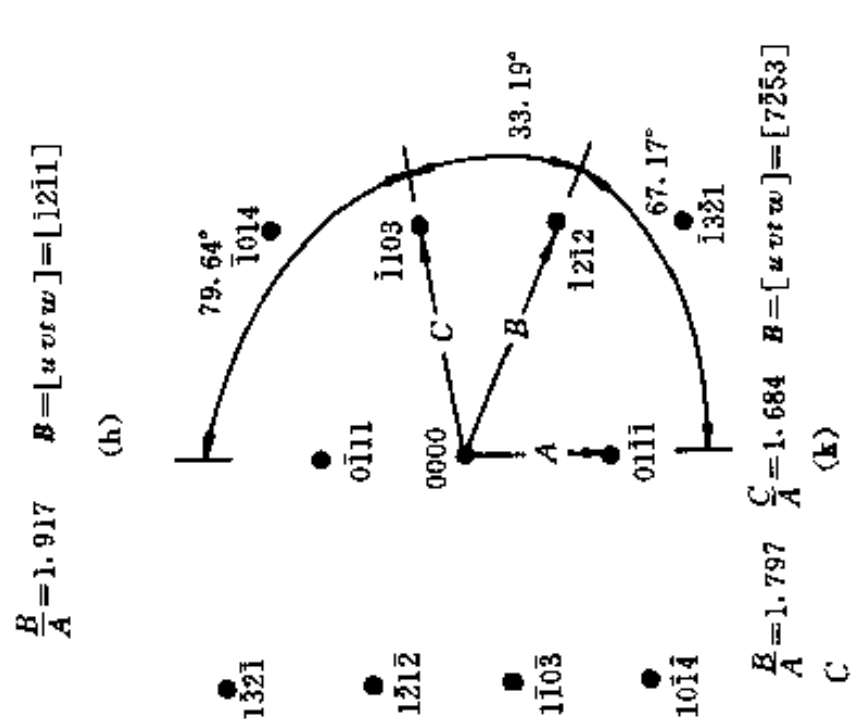


3. 密排六方

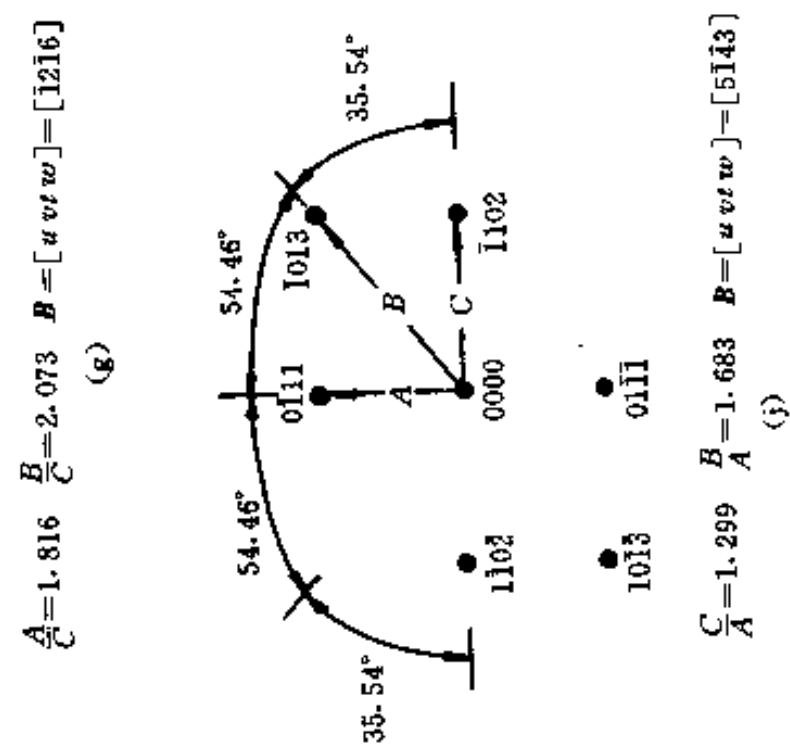




$$\frac{C}{A}=1.520 \quad \frac{B}{A}=1.920 \quad B=[u \ v \ w]_j=[01\bar{1}2] \quad (1)$$



$$\frac{B}{A} = 1.917 \quad B = [uvvw] = [\bar{2}\bar{1}1] \quad (\text{h})$$



$$\frac{A}{C}=1.816 \quad \frac{B}{C}=2.073 \quad B=[uvtw]=[12\bar{1}6] \quad (g)$$

$$\frac{C}{A}=1.299 \quad \frac{B}{A}=1.683 \quad B=[u \, v \, w]=[5143] \quad (j)$$

附录 13 若干元素原子和离子的基态光谱项和电离能

元 素	相对原子质量	中 性 原 子		一 级 离 子	
		基态光谱项	电离能/eV	基态光谱项	电离能*/eV
Ag	107.87	$^2S_{1/2}$	7.574	1S_0	21.48
Al	26.982	$^2P_{1/2}$	5.984	1S_0	18.823
As	74.922	$^4S_{3/2}$	9.81	3P_0	18.63
Au	196.97	$^2S_{1/2}$	9.23	1S_0	20.5
B	10.811	$^2P_{1/2}$	8.296	1S_0	25.149
Ba	137.33	1S_0	5.21	$^2S_{1/2}$	10.001
Be	9.012	1S_0	9.32	$^2S_{1/2}$	18.206
Bi	208.98	$^4S_{3/2}$	7.287	3P_0	16.68
C	12.011	3P_0	11.256	$^2P_{1/2}$	24.376
Ca	40.078	1S_0	6.111	$^2S_{1/2}$	11.868
Cd	112.41	1S_0	8.991	$^2S_{1/2}$	16.904
Co	58.933	$a^4F_{9/2}$	7.86	3F_4	17.05
Cr	51.996	a^7S_3	6.764	$^6S_{5/2}$	16.49
Cs	132.91	$^2S_{1/2}$	3.893	1S_0	25.1
Cu	63.546	$^2S_{1/2}$	7.724	1S_0	20.29
Fe	55.847	a^5D_4	7.90	$^6D_{5/2}$	16.18
Ga	69.723	$^2P_{1/2}$	6.00	1S_0	20.51
Ge	72.59	3P_0	7.88	$^2P_{1/2}$	15.93
Hf	178.49	a^3F_2	6.64	$^4F_{3/2}$	14.9
Hg	200.59	1S_0	10.434	$^2S_{1/2}$	18.751
In	114.82	$^2P_{1/2}$	5.785	1S_0	18.86
Ir	192.22	$a^2F_{9/2}$	9.2		
K	39.098	$^2S_{1/2}$	4.339	1S_0	31.81
La	138.91	$a^2D_{3/2}$	5.61	3F_2	11.06
Li	6.941	$^2S_{1/2}$	5.390	1S_0	75.619
Mg	24.305	1S_0	7.644	$^2S_{1/2}$	15.031
Mn	54.938	$a^6S_{5/2}$	7.432	7S_3	15.636
Mo	95.94	a^7S_3	7.131	$^6S_{5/2}$	16.15
Na	22.990	$^2S_{1/2}$	5.138	1S_0	47.29
Nb	92.906	$a^6D_{1/2}$	6.88	5D_0	14.0
Ni	58.69	a^3F_4	7.633	$^2D_{5/2}$	18.15
Os	190.2	a^5D_4	8.73	$^6D_{9/2}$	17
P	30.974	$^4S_{3/2}$	10.484	3P_0	19.72
Pb	207.2	3P_0	7.415	$^2P_{1/2}$	15.028

续表


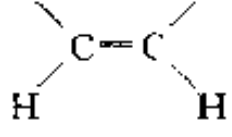
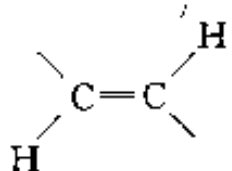
元 素	相对原子质量	中 性 原 子		一 级 离 子	
		基态光谱项	电离能/eV	基态光谱项	电离能*/eV
Pd	106.42	1S_0	8.33	$^2D_{5/2}$	19.42
Pt	195.08	3D_3	8.96	$^2D_{5/2}$	18.56
Rb	85.468	$^2S_{1/2}$	4.176	1S_0	27.5
Rc	186.21	$a^6S_{5/2}$	7.87	7S_2	16.6
Rh	102.91	$a^4F_{9/2}$	7.46	3F_4	18.07
Ru	101.07	a^5F_5	7.36	$^4F_{9/2}$	16.76
Sb	121.75	$^4S_{3/2}$	8.64	3P_0	16.5
Sc	44.956	$a^2D_{3/2}$	6.56	3D_1	12.80
Se	78.96	3P_2	9.75	$^4S_{3/2}$	21.5
Si	28.086	3P_0	8.149	$^2P_{1/2}$	16.34
Sn	118.71	3P_0	7.332	$^2P_{1/2}$	14.628
Sr	87.62	1S_0	5.692	$^2S_{1/2}$	11.027
Ta	180.95	$a^4F_{3/2}$	7.88	4F_1	16.2
Te	127.60	3P_2	9.01	$^4S_{3/2}$	18.6
Th	232.04	a^3F_2	6.07	$^4F_{3/2}$	
Ti	47.88	a^3F_2	6.83	$^4F_{3/2}$	13.57
Tl	204.38	$^2P_{1/2}$	6.106	1S_0	20.42
U	238.03	$^5L_6^0$	6.05	$^4I_{9/2}^0$	
V	50.942	$a^4F_{3/2}$	6.74	5D_0	14.65
W	183.85	a^5D_0	7.98	$^6D_{1/2}$	17.7
Y	88.906	$a^2D_{3/2}$	6.38	1S_0	12.23
Zn	65.39	1S_0	6.391	$^2S_{1/2}$	17.96
Zr	91.224	a^3F_2	6.835	$^4F_{3/2}$	13.12

* 为第二电离能, 即中性原子失去 2 个电子所需的能量。

附录 14 主要基团的红外特征吸收峰

基 团	振动类型	波数/cm ⁻¹	波长/μm	强度	备 注
-、烷烃类	CH 伸	3 000~2 800	3.33~3.57	中、强	分为反称与对称伸缩
	CH 弯(面内)	1 490~1 350	6.70~7.41	中、弱	
	C—C 伸(骨架振动)	1 250~1 140	8.00~8.77	中	不特征 (CH ₃) ₂ —C 及 (CH ₃) ₂ C 有
1. —CH ₃	CH 伸(反称)	2 962±10	3.38±0.01	强	分裂为 3 个峰, 此峰最有用
	CH 伸(对称)	2 872±10	3.48±0.01	强	共振时, 分裂为 2 个峰, 此为 平均值
	CH 弯(反称, 面内)	1 450±20	6.90±0.1	中	
	CH 弯(对称, 面内)	1 380~1 370	7.25~7.30	强	

续表

基 团	振动类型	波数/cm ⁻¹	波长/μm	强度	备 注
2. —CH ₂ —	CH 伸(反称)	2 926 ± 10	3.42 ± 0.01	强	
	CH 伸(对称)	2 853 ± 10	3.51 ± 0.01	强	
	CH 弯(面内)	1 465 ± 10	6.83 ± 0.1	中	
3. 	CH 伸	2 890 ± 10	3.46 ± 0.01	弱	
	CH 弯(面内)	约 1 340	7.46	弱	
4. —C(CH ₃) ₃	CH 弯(面内)	1 395 ~ 1 385	7.17 ~ 7.22	中	
	CH 弯	1 370 ~ 1 365	7.30 ~ 7.33	强	
	C—C 伸	1 250 ± 5	8.00 ± 0.03	中	骨架振动
	C—C 伸	1 250 ~ 1 200	8.00 ~ 8.33	中	骨架振动
	可能为 CH 弯(面外)	约 415	24.1	中	
二、烯烃类	CH 伸	3 095 ~ 3 000	3.23 ~ 3.33	中、弱	ν _{C-H}
	C=C 伸	1 695 ~ 1 540	5.90 ~ 6.50	变	C=C=C 则为 2 000 ~ 1 925 cm ⁻¹
	CH 弯(面内)	1 430 ~ 1 290	7.00 ~ 7.75	中	
	CH 弯(面外)	1 010 ~ 667	9.90 ~ 15.0	强	中间有数段间隔
1.  顺式	CH 伸	3 040 ~ 3 010	3.29 ~ 3.32	中	
	CH 弯(面内)	1 310 ~ 1 295	7.63 ~ 7.72	中	
	CH 弯(面外)	770 ~ 665	12.99 ~ 15.04	强	
2.  反式	CH 伸	3 040 ~ 3 010	3.29 ~ 3.32	中	
	CH 弯(面外)	970 ~ 960	10.31 ~ 10.42	强	
三、炔烃类	CH 伸	约 3 300	约 3.03	中	
	C≡C 伸	2 270 ~ 2 100	4.41 ~ 4.76	中	
	CH 弯(面内)	约 1 250	约 8.00		由于此位置峰多,故无应用价值
	CH 弯(面外)	645 ~ 615	15.50 ~ 16.25	强	
1. R—R≡CH	CH 伸	3 310 ~ 3 300	3.02 ~ 3.03	中	有用
	C≡C 伸	2 140 ~ 2 100	4.67 ~ 4.76	特弱	可能看不到
2. R—C≡C—R	C≡C 伸	2 260 ~ 2 190	4.43 ~ 4.57	弱	
	①与 C=C 共轭	2 270 ~ 2 220	4.41 ~ 4.51	中	
	②与 C=O 共轭	约 2 250	约 4.44	强	
四、芳烃类					
1. 苯环	CH 伸	3 125 ~ 3 030	3.20 ~ 3.30	变	一般三四个峰
	泛频峰	2 000 ~ 1 667	5.00 ~ 6.00	弱	苯环高度特征峰

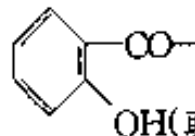
续表

基 团	振动类型	波数/ cm^{-1}	波长/ μm	强度	备 注
	骨架振动($\nu_{\text{C}-\text{C}}$)	1 650~1 430	6.06~6.99	中、强	确定苯环存在最重要峰之一
	CH 弯(面内)	1 250~1 000	8.00~10.0	弱	
	CH 弯(面外)	910~665	10.99~15.03	强	确定取代位置最重要吸收峰
	苯环的骨架振动 ($\nu_{\text{C}-\text{C}}$)	1 600 \pm 20	6.25 \pm 0.08		
		1 500 \pm 25 1 580 \pm 10 1 450 \pm 20	6.67 \pm 0.10 6.33 \pm 0.04 6.90 \pm 0.10		共轭环
(1)单取代	CH 弯(面外)	770~730 710~690	12.99~13.70 14.08~14.49	极强 强	5 个相邻氢
(2)邻双取代	CH 弯(面外)	770~735	12.99~13.61	极强	4 个相邻氢
(3)间双取代	CH 弯(面外)	810~750 725~680 900~860	12.35~13.33 13.79~14.71 11.12~11.63	极强 中、强 中	3 个相邻氢 3 个相邻氢 1 个氢(次要)
(4)对双取代	CH 弯(面外)	860~790	11.63~12.66	极强	2 个相邻氢
(5)1,2,3 三取代	CH 弯(面外)	780~760 745~705	12.82~13.16 13.42~14.18	强 强	3 个相邻氢与间双易混,参考 δ_{CH} 及泛频峰
(6)1,3,5 三取代	CH 弯(面外)	865~810 730~675	11.56~12.35 13.70~14.81	强 强	
(7)1,2,4 三取代	CH 弯(面外)	900~860 860~800	11.11~11.63 11.63~12.50	中 强	1 个氢 2 个相邻氢
(8)1,2,3,4 四取代	CH 弯(面外)	860~800	11.63~12.50	强	2 个相邻氢
(9)1,2,4,5 四取代	CH 弯(面外)	870~855	11.49~11.70	强	1 个氢
(10)1,2,3,5 四取代	CH 弯(面外)	850~840	11.76~11.90	强	1 个氢
(11)五取代	CH 弯(面外)	900~860	11.11~11.63	强	1 个氢
2. 萘环	骨架振动($\nu_{\text{C}-\text{C}}$)	1 650~1 600 1 630~1 575 1 525~1 450	6.06~6.25 6.14~6.35 6.56~6.90		相当于苯环的 1 580 cm^{-1} 峰
五、醇类	OH 伸 OH 弯(面内) C—O 伸 C—H 弯(面外)	3 700~3 200 1 410~1 260 1 250~1 000 750~650	2.70~3.13 7.09~7.93 8.00~10.00 13.33~15.38	变 弱 强 强	液态有此峰
(1)OH 伸缩振动					

续表

基 团	振动类型	波数/ cm^{-1}	波长/ μm	强度	备 注
游离 OH	OH 伸	3 650~3 590	2.74~2.79	变	尖峰
分子间氢键	OH 伸(单桥)	3 550~3 450	2.82~2.90	变	尖峰
分子间氢键	OH 伸(多聚缔合)	3 400~3 200	2.94~3.12	强	宽峰 } 稀释移动
分子内氢键	OH 伸(单桥)	3 570~3 450	2.80~2.90	变	尖峰 } 稀释无影响
分子内氢键	OH 伸(螯形化物)	3 200~2 500	3.12~4.00	弱	很宽
(2)OH弯或 C—O伸					
伯醇	OH 弯(面内)	1 350~1 260	7.41~7.93	强	
—CH ₂ OH	C—O 伸	约 1 050	约 9.52	强	
仲醇	OH 弯(面内)	1 350~1 260	7.41~7.93	强	
$\left(\begin{array}{c} \diagup \\ \text{CHOH} \\ \diagdown \end{array} \right)$	C—O 伸	约 1 110	约 9.00	强	
叔醇	OH 弯(面内)	1 410~1 310	7.09~7.63	强	
$\left(\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C—OH} \\ \diagdown \end{array} \right)$	C—O 伸	约 1 150	约 8.70	强	
六、酚类	OH 伸	3 705~3 125	2.70~3.20	强	
	OH 弯(面内)	1 390~1 315	7.20~7.60	中	
	ϕ —O 伸	1 335~1 165	7.50~8.60	强	ϕ —O 伸即芳环上 $\nu_{\text{C—O}}$
七、醚类					
1. 脂肪醚	C—O 伸	1 210~1 015	8.25~9.85	强	
(1)RCH ₂ —O—CH ₂ R	C—O 伸	约 1 110	约 9.00	强	
(2)不饱和醚 (H ₂ C=CH—O) ₂	C=C 伸	1 640~1 560	6.10~6.40	强	
2. 脂环醚	C—O 伸	1 250~909	8.00~11.0	中	
(1)四元环	C—O 伸	980~970	10.20~10.31	中	
(2)五元环	C—O 伸	1 100~1 075	9.09~9.30	中	
(3)环氧化物	C—O	约 1 250	约 8.00	强	
		约 890	约 11.24		反式
		约 830	约 12.05		顺式
3. 芳醚	ArC—C 伸	1 270~1 230	7.87~8.13	强	
	R—C—O— ϕ 伸	1 055~1 000	9.50~10.00	中	
	CH 伸	约 2 825	约 3.53	弱	含—CH ₃ 的芳醚(O—CH ₃)
	ϕ —O 伸	1 175~1 110	8.50~9.00	中、强	在苯环上 3 或 3 以上取代时特别强
八、醛类 (—CHO)	CH 伸	2 900~2 700	3.45~3.70	弱	一般为 2 个谱带,约 2 855 cm^{-1} 及约 2 740 cm^{-1}
	C=O 伸	1 755~1 665	5.70~6.00	很强	
	CH 弯(面外)	975~780	10.26~12.80	中	

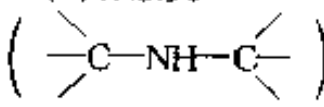
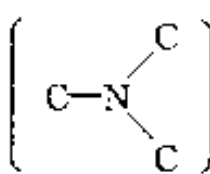

续表

基 团	振动类型	波数/ cm^{-1}	波长/ μm	强度	备 注
1. 饱和脂肪醛	$\text{C}=\text{O}$ 伸	1 755~1 695	5.70~5.90	强	CH 伸、CH 弯同上
	其它振动	1 440~1 325	6.95~7.55	中	
2. α, β -不饱和醛	$\text{C}=\text{O}$ 伸	1 705~1 680	5.86~5.95	强	CH 伸、CH 弯同上
3. 芳醛	$\text{C}=\text{O}$ 伸	1 725~1 665	5.80~6.00	强	CH 伸、CH 弯同上
	其它振动	1 415~1 350	7.07~7.41	中	} 与芳环上的取代基有关
	其它振动	1 320~1 260	7.58~7.94	中	
	其它振动	1 230~1 160	8.13~8.62	中	
九、酮类 $\left(\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \end{array} \right)$	$\text{C}=\text{O}$ 伸	1 730~1 540	5.78~6.49	极强	
	其它振动	1 250~1 030	8.00~9.70	弱	
1. 脂酮	泛频	3 510~3 390	2.85~2.95	很弱	
(1) 饱和链状酮 ($-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_2-$)	$\text{C}=\text{O}$ 伸	1 725~1 705	5.80~5.86	强	
(2) α, β -不饱和酮 ($-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-$)	$\text{C}=\text{O}$ 伸	1 685~1 665	5.94~6.01	强	由于 $\text{C}=\text{O}$ 与 $\text{C}=\text{C}$ 共轭而降低 40 cm^{-1}
(3) α -二酮 ($-\text{CO}-\text{CO}-$)	$\text{C}=\text{O}$ 伸	1 730~1 710	5.78~5.85	强	
(4) β -二酮(烯醇式) ($-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}-$)	$\text{C}=\text{O}$ 伸	1 640~1 540	6.10~6.49	强	宽、共轭整合作用, 非正常 $\text{C}=\text{O}$ 峰
2. 芳酮类	$\text{C}=\text{O}$ 伸	1 700~1 300	5.88~7.69	强	很宽的谱带可能是 $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 与其它部分振动的偶合
	其它振动	1 320~1 200	7.57~8.33		
(1) $\text{Ar}-\text{CO}$	$\text{C}=\text{O}$ 伸	1 700~1 680	5.88~5.95	强	
(2) 二芳基酮 ($\text{Ar}-\text{CO}-\text{Ar}$)	$\text{C}=\text{O}$ 伸	1 670~1 660	5.99~6.02	强	
(3) 1-酮基-2-羟基 或氨基芳酮	$\text{C}=\text{O}$ 伸	1 665~1 635	6.01~6.12	强	
3. 脂环酮					
(1) 六元、七元环酮	$\text{C}=\text{O}$ 伸	1 725~1 705	5.80~5.86	强	
(2) 五元环酮	$\text{C}=\text{O}$ 伸	1 750~1 740	5.71~5.75	强	
十、羧酸类 ($-\text{COOH}$)					
1. 脂肪酸	OH 伸	3 335~2 500	3.00~4.00	中	二聚体, 宽
	$\text{C}=\text{O}$ 伸	1 740~1 650	5.75~6.05	强	二聚体
	OH 弯(面内)	1 450~1 410	6.90~7.10	弱	二聚体或 $1 440\sim 1 395 \text{ cm}^{-1}$


续表

基 团	振动类型	波数/cm ⁻¹	波长/μm	强度	备 注
	C—O 伸	1 266~1 205	7.90~8.30	中	二聚体
	OH 弯(面外)	960~900	10.4~11.1	弱	
(1)R—COOH (饱和)	C=O 伸	1 725~1 700	5.80~5.88	强	
(2)α-卤代脂肪酸	C=O 伸	1 740~1 720	5.75~5.81	强	
(3)α,β-不饱和酸	C=O 伸	1 715~1 690	5.83~5.91	强	
2. 芳酸	OH 伸	3 335~2 500	3.00~4.00	弱、中	二聚体
	C=O 伸	1 750~1 680	5.70~5.95	强	二聚体
	OH 弯(面内)	1 450~1 410	6.90~7.10	弱	
	C—O 伸	1 290~1 205	7.75~8.30	中	
	OH 弯(面外)	950~870	10.5~11.5	弱	
十一、酸酐					
1. 链酸酐	C=O 伸(反称)	1 850~1 800	5.41~5.56	强	共轭时每个谱带降 20 cm ⁻¹
	C=O 伸(对称)	1 780~1 740	5.62~5.75	强	
	C—O 伸	1 170~1 050	8.55~9.52	强	
2. 环酸酐 (五元环)	C=伸(反称)	1 870~1 820	5.35~5.49	强	共轭时每个谱带降 20 cm ⁻¹
	C=O 伸(对称)	1 800~1 750	5.56~5.71	强	
	C—O 伸	1 300~1 200	7.69~8.33	强	
十二、酯类	C=O 伸(泛频)	约 3 450	约 2.90	弱	
$\left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{O}-\text{R} \end{array} \right)$	C=O 伸	1 820~1 650	5.50~6.06	强	
	C—O—C 伸	1 300~1 150	7.69~8.70	强	
1. C=O 伸缩振动					
(1)正常饱和酯类	C=O 伸	1 750~1 735	5.71~5.76	强	
(2)芳香酯及 α,β-不饱和酯类	C=O 伸	1 730~1 717	5.78~5.82	强	
(3)β-酮类的酯类 (烯醇型)	C=O 伸	约 1 650	约 6.06	强	
(4)δ-内酯	C=O 伸	1 750~1 735	5.71~5.76	强	
(5)γ-内酯(饱和)	C=O 伸	1 780~1 760	5.62~5.68	强	
(6)β-内酯	C=O 伸	约 1 820	约 5.50	强	
2. C—O 伸缩振动					
(1)甲酸脂类	C—O 伸	1 200~1 180	8.33~8.48	强	
(2)乙酸酯类	C—O 伸	1 250~1 230	8.00~8.13	强	
(3)酚类乙酸酯	C—O 伸	约 1 250	约 8.00	强	
十三、胺	NH 伸	3 500~3 300	2.86~3.03	中	

续表

基 团	振动类型	波数/cm ⁻¹	波长/μm	强度	备 注
	NH 弯(面内)	1 650~1 550	6.06~6.45		伯胺强、中;仲胺极弱
	C—N 伸芳香	1 360~1 250	7.35~8.00	强	
	C—N 伸脂肪	1 235~1 065	8.10~9.40	中、弱	
	NH 弯(面外)	900~650	11.1~15.4		
(1)伯胺类 (C—NH ₂)	NH 伸	3 500~3 300	2.86~3.03	中	两个峰
	NH 弯(面内)	1 650~1 590	6.06~6.29	强、中	
	C—N 伸芳香	1 340~1 250	7.46~8.00	强	
	C—N 伸脂肪	1 220~1 020	8.20~9.80	中、弱	
(2)仲胺类 ()	NH 伸	3 500~3 300	2.86~3.03	中	一个峰
	NH 弯(面内)	1 650~1 550	6.06~6.45	极弱	
	C—N 伸芳香	1 350~1 280	7.41~7.81	强	
	C—N 伸脂肪	1 220~1 020	8.20~9.80	中、弱	
(3)叔胺 ()	C—N 芳香	1 360~1 310	7.35~7.63	强	
	C—N 脂肪	1 220~1 020	8.20~9.80	中、弱	
<hr/>					
十四、不饱和含氮化合物					
C≡N 伸缩振动					
1. RCN	C≡N 伸	2 260~2 240	4.43~4.46	强	饱和,脂肪族
2. α,β-芳香腈	C≡N 伸	2 240~2 220	4.46~4.51	强	
3. α,β-不饱和脂肪族腈	C≡N 伸	2 235~2 215	4.47~4.52	强	
<hr/>					
十五、杂环芳香族化合物					
1. 	CH 伸	约 3 030		弱	吡啶与苯环类似 2 个峰约1 615~1 500 cm ⁻¹ , 季铵移至1 625 cm ⁻¹
吡啶类 (喹啉同吡啶)	环的骨架振动 (ν _{C=C} 及 ν _{C=N})	1 667~1 430	6.00~7.00	中	
	CH 弯(面内)	1 175~1 000	8.50~10.0	弱	
	CH 弯(面外)	910~665	11.0~15.0	强	
	环上的 CH 面外弯				
	(1)普通取代基				
	α 取代	780~740	12.82~13.51	强	
	β 取代	805~780	12.42~12.82	强	
	γ 取代	830~790	12.05~12.66	强	

续表

基 团	振动类型	波数/cm ⁻¹	波长/μm	强度	备 注
	(2)吸电子基				
	α 取代	810~770	12.35~13.00	强	
	β 取代	820~800	12.20~12.50	强	
		730~690	13.70~14.49	强	
	γ 取代	860~830	11.63~12.05	强	
2. 嘧啶类	CH 伸	3 060~3 010	3.27~3.32	弱	
	环的骨架振动 (ν _{C=C} 及 ν _{C=N})	1 580~1 520	6.33~6.58	中	
	环上的 CH 弯	1 000~960	10.00~10.42	中	
	环上的 CH 弯	825~775	12.12~12.90	中	
十六、硝基化合物					
1. R—NO ₂	NO ₂ 伸(反称)	1 565~1543	6.39~6.47	强	
	NO ₂ 伸(对称)	1 385~1 360	7.22~7.35	强	
	C—N 伸	920~800	10.87~12.50	中	用途不大
2. Ar—NO ₂	NO ₂ 伸(反称)	1 550~1 510	6.45~6.62	强	
	NO ₂ 伸(对称)	1 365~1 335	7.33~7.49	强	
	CN 伸	860~840	11.63~11.90	强	
	不明	约 750	约 13.33	强	

* “.....”线以上为主要相关峰出现区间,线以下为具体基团主要振动出现的具体区间。

* * 本附录只列出主要基团红外特征吸收峰的一小部分数据。详细内容参见:Charles J. Pouchert; The Aldrich Library Infrared Spectra(1970)等。

[G e n e r a l I n f o r m a t i o n]

书名 = 材料现代分析方法

作者 =

页数 = 3 4 5

S S 号 = 1 0 4 4 3 5 6 6

出版日期 =

封面
书名
版权
前言
目录
正文