

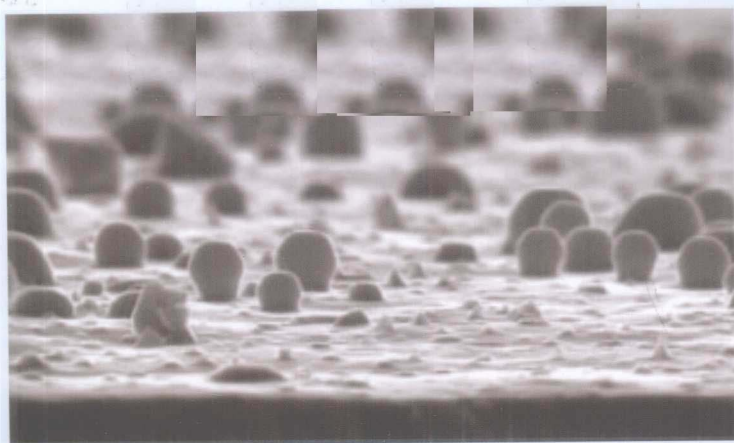
高等学校规划教材

GAODENG XUEXIAO GUIHUA JIAOCAI

材料现代测试技术

廖晓玲 主编

周安若 蔡 葶 副主编



冶金工业出版社
Metallurgical Industry Press

高等学校规划教材

要 参 考 文 献

材料现代测试技术

主 编 廖晓玲
副主编 周安若 蔡 菁

国家出版基金项目(CIP)

冶金工业出版社 北京 100070 电话: (010) 62180861

ISBN 978-7-302-2337-0

ISBN 7-302-2337-0

1. 1

冶金工业出版社

中国

出 版 人

地 址

电 话

责任编辑

北京 100070 电话: (010) 62180861

ISBN 978-7-302-2337-0

冶金工业出版社 北京 100070 电话: (010) 62180861

2010年8月第1版, 2010年8月第1次印刷

787mm x 1092mm 1/16, 21.52印张, 528页

北 京

冶金工业出版社

2010

内 容 提 要

本书介绍了材料现代测试技术理论基础以及现代材料常用的各种测试技术,包括衍射分析技术、电子显微分析技术、热分析技术、光谱分析技术、色谱分离技术等共 11 章。本书阐述了各种测试仪器组件工作原理、测试技术过程特点以及这些技术在材料研究中的应用情况。本书内容力求简明、实用,具有适用于多学科教学的特点,每章的内容提要、学习目标及思考题便于学生自主学习,符合应用型人才培养目标要求。

本书可作为冶金、石油、机械、化工工程、材料制备工程、材料加工工程等专业的本科生教材,也可供相关专业的工程技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

材料现代测试技术/廖晓玲主编. —北京:冶金工业出版社, 2010. 8

高等学校规划教材

ISBN 978-7-5024-5335-0

I. ①材… II. ①廖… III. ①材料—测试技术—高等学校—教材 IV. ①TB3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2010) 第 148709 号

出 版 人 曹胜利

地 址 北京北河沿大街嵩祝院北巷 39 号, 邮编 100009

电 话 (010)64027926 电子信箱 yjchs@cnmp.com.cn

责任编辑 张熙莹 美术编辑 李 新 版式设计 葛新霞

责任校对 刘 倩 责任印制 牛晓波

ISBN 978-7-5024-5335-0

北京兴华印刷厂印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销

2010 年 8 月第 1 版, 2010 年 8 月第 1 次印刷

787mm × 1092mm 1/16; 21.25 印张; 567 千字; 326 页

45.00 元

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64027893

冶金书店 地址:北京东四西大街 46 号(100010) 电话:(010)65289081(兼传真)

(本书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

前 言

材料、能源和信息已经成为现代科学技术的三大支柱，而材料则是其中的物质基础。进入 21 世纪以来，新材料、信息、生物技术被视为 21 世纪新技术的主要标志。材料科学发展水平已经成为衡量一个国家科学水平、国民经济水平及综合国力的重要标志，许多国家都把新材料的研究开发放在了优先发展的地位。随着科学技术的发展，人们对材料性能的要求日益广泛和苛刻，对材料性能及其组分和微观结构的关系越来越感兴趣，因而材料测试技术在材料研究中起着非常重要的作用。

编者根据多年的教学经验和体会，在参考国内外相关资料的基础上，结合目前培养应用型人才的需要编写了本书。书中内容包括材料现代测试技术基础、衍射技术、电子显微分析技术、热分析技术、光谱分析技术、色谱分析技术等，共 11 章。阐述了各种测试仪器组件工作原理、测试技术过程特点，并力求将这些测试基础理论以及测试技术应用于材料制备及加工工程实践中，从而优化材料设计。本书还结合材料学科发展及新技术，介绍了最新材料测试技术在现代材料制备及加工工程实践中的应用。本书内容系统而实用，书中每章的内容提要、学习目标、思考题也便于学生自主学习，符合应用型人才培养的目标要求。

本书根据现代社会对宽口径、厚基础的人才培养需要，为适应材料学和材料加工专业的教学而编写，也可作为冶金、石油、机械、化工工程等专业的教材，并可供相关专业的工程技术人员参考。

本书由廖晓玲编写 7~11 章，周安若编写 1~3 章，蔡苇编写 4~6 章。在本书的编写和出版过程中，得到了重庆科技学院及其冶金与材料工程学院的大力支持，在此表示衷心的感谢！

由于编者水平所限，不足之处敬请读者批评指正。

编 者
2010 年 3 月

目 录

1 绪论	1
1.1 材料结构基础	1
1.1.1 原子能态及其特征	1
1.1.2 分子运动与能态	4
1.1.3 原子的磁矩和原子核自旋	6
1.1.4 固体的能带结构	9
1.1.5 晶体结构	10
1.1.6 倒易点阵	14
1.1.7 晶带	17
1.2 电磁辐射与材料的相互作用	18
1.2.1 电磁辐射与波粒二象性	18
1.2.2 物质波	19
1.2.3 辐射的吸收与发射	19
1.2.4 辐射的散射	21
1.2.5 光电离	23
1.3 粒子束与材料的相互作用	23
1.3.1 散射	23
1.3.2 电子与固体的相互作用	25
1.4 材料现代分析技术分类及特点	28
1.4.1 X射线衍射分析	28
1.4.2 电子衍射分析	29
1.4.3 光谱分析过程与仪器简述	30
1.4.4 电子能谱分析方法概述	33
1.4.5 电子显微分析方法概述	34
1.4.6 色谱、质谱分析方法概述	36
思考题	37
2 X射线衍射分析及应用	39
2.1 概述	39
2.2 X射线物理学基础	40
2.2.1 X射线的产生与性质	40
2.2.2 X射线谱	41
2.2.3 X射线与物质的相互作用	45

2.2.4 X射线的吸收	47
2.3 X射线衍射方向	50
2.3.1 劳埃方程	50
2.3.2 布拉格方程	53
2.3.3 衍射矢量方程与厄瓦尔德图解	55
2.3.4 X射线衍射实验方法	57
2.4 X射线衍射强度	59
2.4.1 多晶衍射花样的形成	59
2.4.2 一个电子对X射线的散射	60
2.4.3 原子对X射线的散射	61
2.4.4 一个晶胞对X射线的散射	62
2.4.5 一个小晶体的衍射	65
2.4.6 影响多晶(粉末)积分强度的其他因素	67
2.4.7 多晶(粉末)衍射的积分强度	70
2.5 多晶衍射方法	71
2.5.1 德拜照相法	71
2.5.2 立方系多晶衍射花样的测量、计算和标定	75
2.5.3 X射线衍射仪	77
2.6 X射线衍射的应用	82
2.6.1 X射线物相分析	82
2.6.2 点阵常数的精确测定	90
2.6.3 宏观应力的测定	97
思考题	103
3 电子衍射分析及应用	105
3.1 高能电子衍射	105
3.1.1 电子衍射基本公式	106
3.1.2 多晶电子衍射成像原理与衍射花样特征	106
3.1.3 多晶电子衍射花样的标定	107
3.1.4 单晶电子衍射成像原理与衍射花样特征	108
3.1.5 单晶电子衍射花样的标定	108
3.2 低能电子衍射	112
3.2.1 单晶表面原子排列与二维点阵	112
3.2.2 二维点阵的倒易点阵	113
3.2.3 低能电子衍射原理	115
3.2.4 低能电子衍射仪	117
3.2.5 低能电子衍射分析与应用	117
思考题	118

4 透射电子显微分析技术及应用	119
4.1 光学显微镜的分辨率	119
4.2 透射电子显微镜简介及特点	121
4.2.1 透射电子显微镜简介	121
4.2.2 透射电子显微镜的特点	121
4.3 透射电子显微镜的工作原理与结构	123
4.3.1 透射电子显微镜的工作原理	123
4.3.2 透射电子显微镜的结构	123
4.4 试样制备	134
4.4.1 块体材料上制备透射电子显微镜薄膜样品	134
4.4.2 粉末试样	137
4.4.3 复型样品	138
4.5 透射电子显微镜的发展	140
4.5.1 透射电子显微镜功能的扩展	140
4.5.2 分辨率的不断提高	141
4.5.3 现代计算机技术和微电子技术的应用	141
4.6 透射电子显微镜的应用	142
4.6.1 用于气溶胶单颗粒的研究	142
4.6.2 用于C/C复合材料的研究	143
4.6.3 用于纳米粉体的研究	143
4.6.4 用于铁电材料电畴观察	144
思考题	144
5 扫描电子及电子探针显微分析技术及应用	146
5.1 扫描电镜的特点	146
5.2 扫描电镜的工作原理	147
5.3 扫描电镜的结构	147
5.3.1 电子光学系统	148
5.3.2 扫描系统	149
5.3.3 信号检测和放大系统	150
5.3.4 图像显示与记录系统	151
5.3.5 真空系统和电源系统	151
5.4 扫描电镜的主要性能指标	151
5.4.1 分辨率	151
5.4.2 放大倍数	153
5.4.3 景深	153
5.5 样品的制备	154
5.6 扫描电镜图像及其衬度	155

5.6.1	扫描电镜图像的衬度	155
5.6.2	二次电子像	156
5.6.3	背散射电子像	162
5.7	电子探针显微分析的原理及应用	165
5.7.1	电子探针的结构与工作原理	166
5.7.2	电子探针的分析方法及应用	173
5.8	扫描电镜的发展	176
5.8.1	概述	176
5.8.2	场发射扫描电镜	176
5.8.3	低真空扫描电镜	177
5.8.4	低电压扫描电镜	178
5.8.5	背散射衍射技术	179
5.8.6	微纳米显微操纵	182
	思考题	182
6	热分析技术及应用	183
6.1	热分析技术简介	183
6.1.1	热分析技术的发展历史	183
6.1.2	热分析技术的分类	184
6.2	差热分析	185
6.2.1	差热分析的基本原理	185
6.2.2	差热分析仪	186
6.2.3	差热分析曲线及解析	188
6.2.4	影响差热曲线的因素	190
6.3	差示扫描量热分析法	193
6.3.1	差示扫描量热分析的基本原理	193
6.3.2	差示扫描量热仪	195
6.3.3	影响差示扫描量热曲线的因素	197
6.3.4	差示扫描量热的应用	197
6.4	热重分析	200
6.4.1	热重分析的基本原理及热重分析仪	200
6.4.2	影响热重分析的因素	202
6.4.3	热重分析的应用	203
6.5	热膨胀分析	205
6.5.1	热膨胀分析的基本原理和热膨胀曲线	205
6.5.2	热膨胀仪及其应用	206
6.6	热机械分析	207
6.6.1	静态热机械分析	207
6.6.2	动态热机械分析	207

6.6.3 热机械分析的应用	208
6.7 热分析技术的发展	208
6.7.1 热分析仪的发展	208
6.7.2 综合热分析	209
思考题	210
7 原子光谱分析技术	212
7.1 原子发射光谱分析法	212
7.1.1 基本原理	213
7.1.2 原子发射光谱分析仪器	215
7.1.3 定性和定量分析方法	219
7.2 原子吸收光谱分析法	222
7.2.1 基本原理	222
7.2.2 原子吸收光谱仪及主要部件	226
7.2.3 干扰及抑制	229
7.2.4 分析条件的选择与定量分析方法	230
7.3 原子荧光光谱分析法	231
7.3.1 基本原理	232
7.3.2 原子荧光光度计	233
7.4 原子光谱技术的应用	235
7.4.1 在航空发动机磨损失效分析中的应用	235
7.4.2 在大气等离子体抛光工艺研究中的应用	235
7.4.3 在环境监测方面的应用	235
7.4.4 在医学卫生方面的应用	235
7.4.5 在食品分析方面的应用	236
思考题	236
8 分子光谱分析技术	237
8.1 紫外-可见吸收光谱技术	238
8.1.1 概述	238
8.1.2 紫外-可见吸收光谱的产生	238
8.1.3 紫外-可见分光光度计	241
8.1.4 紫外-可见吸收光谱应用	243
8.2 红外吸收光谱技术	245
8.2.1 概述	245
8.2.2 产生的条件	246
8.2.3 分子振动方程式	247
8.2.4 分子振动的形式	248
8.2.5 峰位、峰数与峰强	249

8.2.6	红外光谱的基团频率	250
8.2.7	影响峰位变化的因素	251
8.2.8	红外光谱仪器的类型与结构	252
8.2.9	样品制备	252
8.2.10	定性和定量分析基础	253
8.2.11	在材料研究中的应用	255
	思考题	256
9	核磁共振分析技术	257
9.1	核磁共振基本原理	257
9.1.1	原子的自旋	258
9.1.2	核磁共振现象	259
9.1.3	弛豫	260
9.2	屏蔽作用与化学位移	261
9.3	自旋耦合与自旋分裂	262
9.4	核磁共振波谱仪	263
9.4.1	磁铁	263
9.4.2	射频振荡器	264
9.4.3	射频接收器	264
9.4.4	样品管	264
9.5	核磁共振的应用	264
9.5.1	定性分析	264
9.5.2	化合物数均相对分子质量的测定	265
9.5.3	共聚物组成的测定	266
9.5.4	几何异构体的测定	266
9.5.5	在有机合成反应中的应用	267
9.5.6	在医学和生命科学中的应用	267
	思考题	268
10	质谱分析技术	269
10.1	质谱仪与质谱分析	269
10.2	离子峰的主要类型及质谱图解析	273
10.2.1	离子峰的主要类型	273
10.2.2	质谱图的表示和解释方法	274
10.3	色谱—质谱联用技术	275
10.3.1	气相色谱—质谱联用技术	275
10.3.2	液相色谱—质谱联用技术	276
10.4	质谱的定性和定量分析	277
10.4.1	定性分析	277

10.4.2 定量分析	278
10.5 质谱分析的应用	279
10.5.1 蛋白质和多肽的分析	279
10.5.2 多糖结构的测定	280
10.5.3 寡核苷酸和核酸的分析	280
10.5.4 药物代谢产物的鉴定	280
10.5.5 微生物的鉴定	280
10.5.6 医用材料的检测	280
10.5.7 食品安全检测	281
10.5.8 环境检测	281
10.5.9 色谱—质谱分析在有机地球化学研究中的应用	281
思考题	281
11 色谱分析技术	282
11.1 色谱分析技术概论	282
11.1.1 色谱法的特点、分类和作用	282
11.1.2 色谱分离过程	283
11.1.3 色谱流出曲线与术语	285
11.2 色谱理论基础	286
11.2.1 塔板理论	287
11.2.2 速率理论	287
11.2.3 分离度	290
11.3 色谱定性和定量分析	291
11.3.1 色谱定性鉴定方法	291
11.3.2 色谱定量分析方法	292
11.4 气相色谱	294
11.4.1 气相色谱仪	295
11.4.2 气相色谱固定相	296
11.4.3 分离操作条件的选择	299
11.4.4 毛细管色谱法	300
11.5 高效液相色谱	301
11.5.1 高效液相色谱仪	301
11.5.2 基本原理与主要分离类型	302
11.5.3 液相色谱的固定相与流动相	303
11.5.4 影响分离的因素与操作条件选择	305
11.5.5 超临界流体色谱法	306
11.6 色谱分析技术的应用	307
11.6.1 色谱分析技术在大型电力变压器故障诊断中的应用	307
11.6.2 色谱分析技术在油田开发中的应用	307

11.6.3 气相色谱分析技术在提高产品质量中的应用	307
思考题	308
参考文献	309
附 录	312
附表 1 分析方法符号与缩略语	312
附表 2 常用物理常数	313
附表 3 元素的物理性质	314
附表 4 K 系标识谱线的波长、吸收限和激发电压	317
附表 5 元素的质量吸收系数	319
附表 6 轻原子及离子的散射因子 f	321
附表 7 重原子的散射因子 f	323
附表 8 原子散射因子校正值 Δf	325
附表 9 各种点阵的结构因子 F_{HKL}^2	325
附表 10 多晶体衍射的多重性因子 P_{HKL}	326
附表 11 某些物质的特征温度 Θ	326
附表 12 德拜函数 $\frac{\phi(\chi)}{\chi} + \frac{1}{4}$ 的值	326

1 绪 论

内容提要

材料的性能是由材料的结构决定的。材料结构包括组成材料的原子的内部结构、材料中原子的排列方式（晶体结构）以及材料的组织形貌。通过对材料结构的分析，可以了解材料性能与结构的关系，目前，材料结构的研究方法非常多。在本章将主要阐述下列内容：

1. 介绍材料的原子结构及晶体结构；
2. 介绍电磁辐射与材料的相互作用；
3. 介绍粒子（束）与材料的相互作用；
4. 介绍常用的材料分析方法。

学习目标

1. 了解材料的结构；
2. 掌握电磁辐射与材料的相互作用；
3. 了解粒子与材料的相互作用；
4. 了解常用的材料分析测试方法。

1.1 材料结构基础

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，从而形成了分子态、晶态和非晶态等不同的存在形式。

1.1.1 原子能态及其特征

1.1.1.1 原子结构与电子量子数

原子是由原子核和绕原子核运动的电子组成的。一般认为核外电子在各自的轨道上运动并用“电子（壳）层”来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）来表示。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）等量子数进行表征。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，即主能级能量 E 有：

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

式中 Z ——原子序数；

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

由式 (1-1) 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 $m=0$ 和 ± 1 , 表明 p 亚层有 3 个不同伸展方向的 p 轨道 (常用 p_x, p_y, p_z 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 1-1。

表 1-1 n, l, m 的物理意义

量子数	原子轨道		电子 (壳) 层	电子能级
	性能指标	影响因素		
n	电子离核的平均距离	n 值越大, 距离越远	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: 同一电子层对应于 l 的 n 个取值为 n 个亚层	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	原子轨道在空间伸展方向	电子亚层含有不同伸展方向的轨道数	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。

1.1.1.2 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可视为核外各电子运动状态的叠加, 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 (称为耦合) 获得表征原子整体运动状态与能态的原子量子数。

耦合有 $L-S$ 耦合和 $J-J$ 耦合两种方式。 $J-J$ 耦合是指当剩余相互作用小于自旋-轨道相互作用

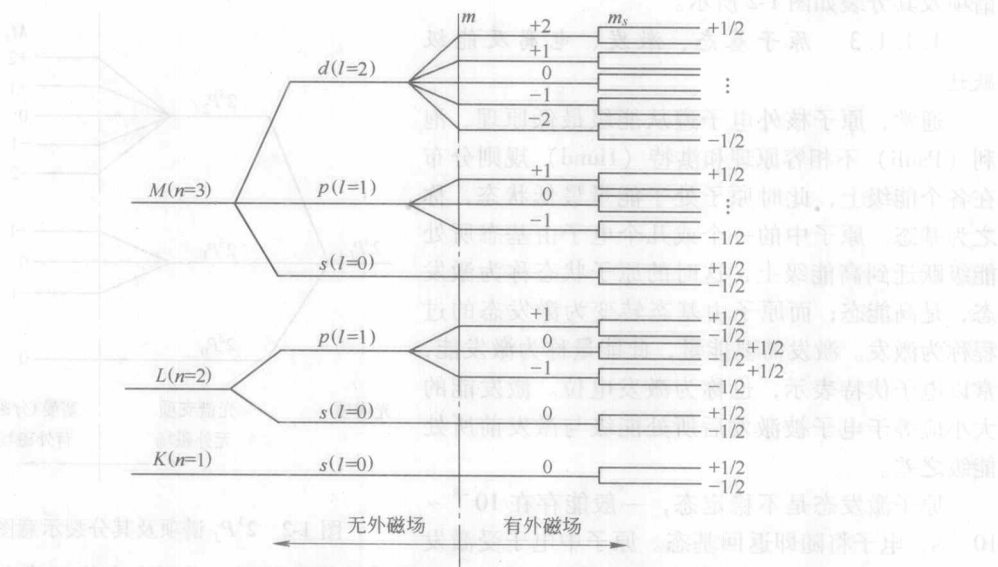


图 1-1 原子的电子能级示意图

用时,先考虑后者的耦合。 L - S 耦合是指当剩余作用大于自旋轨道作用时,先考虑前者的耦合;这种耦合方式适用于轻元素和中等元素 ($Z < 40$)。

L - S 耦合可记为:

$$(s_1, s_2, \dots)(l_1, l_2, \dots) = (S, L) = J \quad (1-2)$$

式 (1-2) 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 (向量和), 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 耦合, 得到 S 、 L 、 J 、 M_J 表征原子运动状态的原子量子数。 S 称为总自旋量子数, 表征 P_S 的大小; L 称为总 (轨道) 角量子数, 表征 P_L 的大小; J 称为内量子数 (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; M_J 称为总磁量子数, 表征 P_J 沿外磁场方向分量的大小, M_J 取值为: $1, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm J$ (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 个能量略有不同的分裂能级 (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, $M = 2S + 1$)。

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 (称为塞曼分裂)。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, 能级分裂的个数则为 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 $n=2, L=1$, 若已知 $S=1$ (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, $M_J=2^3 P_J$ 光

谱项及其分裂如图 1-2 所示。

1.1.1.3 原子基态、激发、电离及能级跃迁

通常，原子核外电子遵从能级最低原理、泡利 (Pauli) 不相容原理和洪特 (Hund) 规则分布在各个能级上，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，这时的原子状态称为激发态，是高能态；而原子由基态转变为激发态的过程称为激发。激发需要能量，此能量称为激发能，常以电子伏特表示，也称为激发电位。激发能的大小应等于电子被激发后所处能级与激发前所处能级之差。

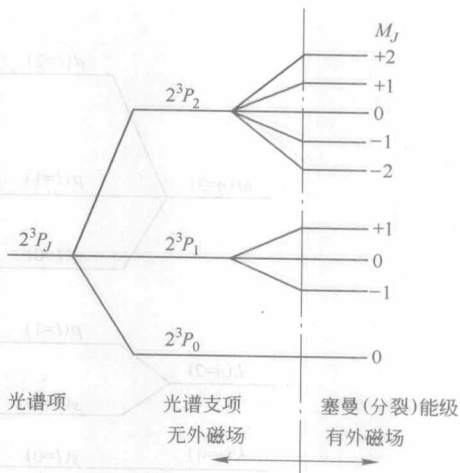


图 1-2 2^3P_J 谱项及其分裂示意图

原子激发态是不稳定态，一般能存在 $10^{-8} \sim 10^{-10}$ s，电子将随即返回基态。原子中电子受激发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。电子向高能级或向低能级的跃迁可分为两种方式：跃迁过程中多余的能量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，也称为电离电位。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；三次电离等以此类推。

1.1.2 分子运动与能态

分子由原子组成。原子可以共价键或离子键结合成分子，但以离子键形成的分子只存在于高温蒸气中，故此处仅讨论共价键的情况。

1.1.2.1 分子总能量与能级结构

分子的运动及相应能态远比原子更加复杂。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 及整个分子绕其质子转动的能量 E_r 组成，即

$$E = E_e + E_v + E_r \quad (1-3)$$

由于 E_e （简称分子运动能）、 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，故分子能级由运动能级、振动能级和转动能级构成，如图 1-3 所示。由图可知，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。

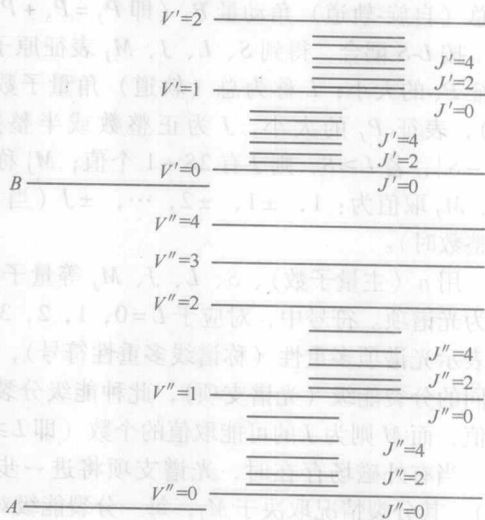


图 1-3 (双原子) 分子能级示意图

1.1.2.2 分子轨道与电子能级

根据分子轨道理论，原子形成分子后，电

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

子不再固定在个别原子内，而是在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，成键分子轨道能量比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。

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）。如对键轴呈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同样遵循能量最低原理及泡利不相容原理。

1.1.2.3 分子的振动与振动能级

A 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，做无阻尼同周期振动）仿真。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 ν 则分别以化学键力常数 k 与原子折合质量 μ 表示，有：

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{k/\mu} \quad (1-4)$$

原子折合质量：

$$\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2) \quad (1-5)$$

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。按量子化理论的推导，有：

$$E_v = \left(V + \frac{1}{2} \right) h\nu \quad (1-6)$$

式中 E_v ——分子振动能；

V ——振动量子数， V 值可取0, 1, 2, ...;

h ——普朗克常数， $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$ 。

B 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的不同，多原子分子振动比双原子分

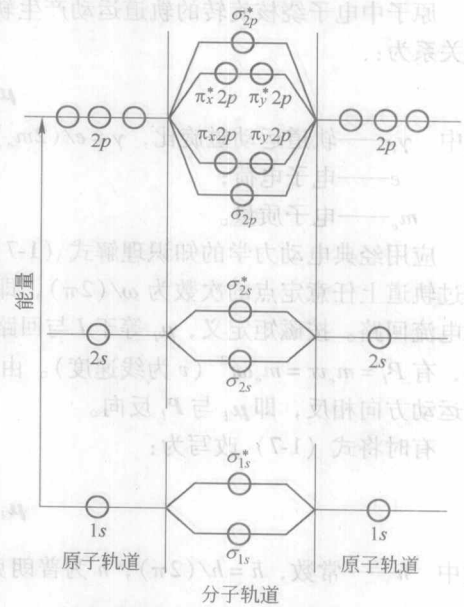


图1-4 O_2 分子电子能级示意图