

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

*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程体系教材之一。

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课“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
<b>第一篇 总论 (材料现代分析方法基础与概述)</b>	<b>1</b>
<b>第一章 电磁辐射与材料结构</b>	<b>1</b>
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
<b>第二章 电磁辐射与材料的相互作用</b>	<b>23</b>
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
<b>第三章 粒子 (束) 与材料的相互作用</b>	<b>42</b>
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
<b>第四章 材料现代分析方法概述</b>	<b>51</b>
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
<b>第二篇 衍射分析</b>	<b>68</b>
<b>第五章 X射线衍射原理</b>	<b>68</b>
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
<b>第三篇 电子显微分析</b>	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
<b>第四篇 光谱、电子能谱分析</b>	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射线光电子能谱法 .....	228
第三节 紫外光电子能谱法 .....	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
<b>附录</b> .....	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 ( $\mu_m$ ) .....	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 ( $\Delta f$ ) .....	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 ( $\Theta$ ) .....	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( $\lambda$ )或波数( $\sigma$ 或 $K$ )、频率( $\nu$ )及相位( $\phi$ )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 $\lambda$ 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

$\lambda$  ( $\nu$  或  $\sigma$ ) 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  $\gamma$  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  $\gamma$  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 <sup>-1</sup>	频率范围/MHz	光子能量*** /eV	产生机理
γ 射线		10 <sup>-5</sup> ~10 <sup>-1</sup> nm	10 <sup>12</sup> ~10 <sup>8</sup>	3×10 <sup>16</sup> ~3×10 <sup>12</sup>	1.2×10 <sup>8</sup> ~1.2×10 <sup>4</sup>	核反应
X 射线		10 <sup>-3</sup> ~10 nm	10 <sup>10</sup> ~10 <sup>6</sup>	3×10 <sup>14</sup> ~3×10 <sup>10</sup>	1.2×10 <sup>6</sup> ~1.2×10 <sup>2</sup>	内层电子跃迁
紫外线	远	10~200 nm	10 <sup>6</sup> ~5×10 <sup>4</sup>	3×10 <sup>10</sup> ~1.5×10 <sup>9</sup>	125~6	外层电子跃迁
	近	200~400 nm	5×10 <sup>4</sup> ~2.5×10 <sup>4</sup>	1.5×10 <sup>9</sup> ~7.5×10 <sup>8</sup>	6~3.1	
可见光		400~750(800) nm	2.5×10 <sup>4</sup> ~1.3×10 <sup>4</sup>	7.5×10 <sup>8</sup> ~4.0×10 <sup>8</sup>	3.1~1.7	
红外线	近	0.75~2.5 μm	1.3×10 <sup>4</sup> ~4×10 <sup>3</sup>	4.0×10 <sup>8</sup> ~1.2×10 <sup>8</sup>	1.7~0.5	分子振动
	中	2.5~50 μm	4 000~200	1.2×10 <sup>8</sup> ~6.0×10 <sup>6</sup>	0.5~0.02	能级跃迁
	远	50~1 000 μm	200~10	6.0×10 <sup>6</sup> ~10 <sup>5</sup>	2×10 <sup>-2</sup> ~4×10 <sup>-4</sup>	分子转动
微波		0.1~100 cm	10~0.01	10 <sup>5</sup> ~10 <sup>2</sup>	4×10 <sup>-4</sup> ~4×10 <sup>-7</sup>	能级跃迁
射频		1~1 000 m	10 <sup>-2</sup> ~10 <sup>-5</sup>	10 <sup>2</sup> ~0.1	4×10 <sup>-7</sup> ~4×10 <sup>-10</sup>	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  $\gamma$  射线与 X 射线)。本表数据仅供参考。

\*\* 1 pm (皮米) = 10<sup>-12</sup> m (米), 1 nm (纳米) = 10<sup>-9</sup> m, 1 μm (微米) = 10<sup>-6</sup> m; 波长单位也常用 Å (埃), 1 Å = 10<sup>-10</sup> m, 红外区常用波数表示“波长”范围。

\*\*\* 1 eV (电子伏特) = 1.602×10<sup>-19</sup> J (焦), 或 96.55 kJ·mol<sup>-1</sup>, 相当于频率  $\nu = 2.4186 \times 10^{14}$  Hz,  $\lambda = 1.2395 \times 10^{-6}$  m 或波数  $\sigma = 8067.8$  cm<sup>-1</sup> 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  $\lambda$  称为德布罗意波长。由此式可知,  $\lambda$  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  $e = 1.60 \times 10^{-19}$  C、电子质量  $m \approx m_0 = 9.11 \times 10^{-31}$  kg 及  $h$  值代入上式，得

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

式中， $\lambda$  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， $R = 2.2 \times 10^{-18}$  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-自旋相互作用

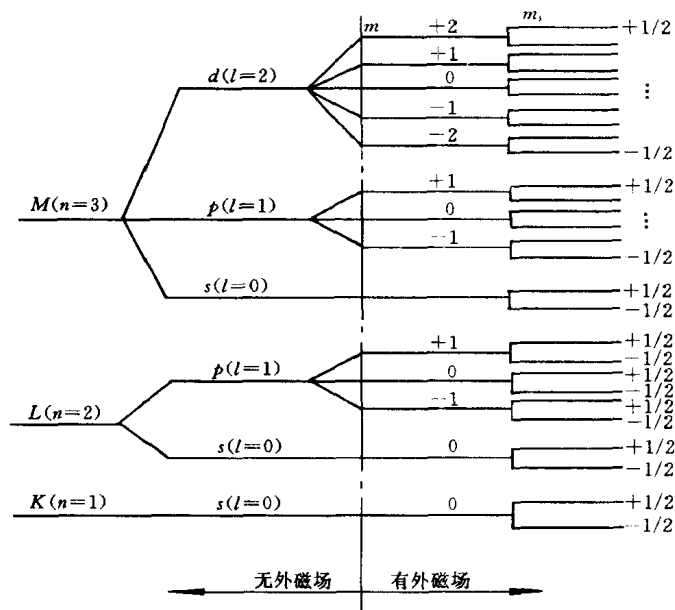


图 1-1 原子的电子能级示意图

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）。

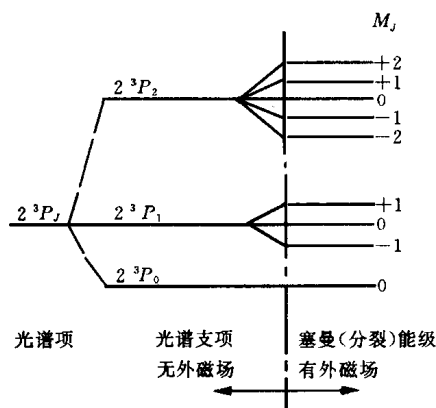
用  $n$ （主量子数）、 $S, L, J, M_J$  等量子数表征原子能态，则原子能级由符号  $n^M L_J$  表示，称为光谱项。符号中，对应于  $L = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$ ，常用大写字母  $S, P, D, F, G$  等表示。 $M$  表示光谱项多重性（称谱线多重性符号），即表示  $n$  与  $L$  一定的光谱项可产生  $M$  个能量稍有不同的分裂能级（每一分裂能级称为一个光谱支项），此种能级分裂取决于  $J$ ，每一个光谱支项对应于  $J$  的一个确定取值，而  $M$  则为  $J$  的可能取值的个数（即  $L \geq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

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。

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

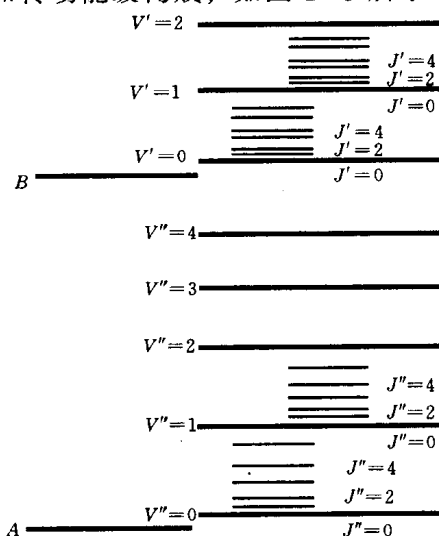


图 1-3 (双原子) 分子能级 (结构) 示意图

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 $\sigma$ 轨道（轨道上相应的电子及成键作用称 $\sigma$ 电子与 $\sigma$ 键）和 $\pi$ 轨道（相应的 $\pi$ 电子与 $\pi$ 键）等。如：对键轴成圆柱形对称的分子轨道称为 $\sigma$ 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包利不相容原理。

### 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（ $\nu$ ）是弹簧力常数（ $k$ ）和小球折合质量（ $\mu$ ）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 $\mu$ ，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 ( $\gamma$ )	对称伸缩振动	$\gamma_s$	振动时各键同时伸长或缩短	
	不对称伸缩振动	$\gamma_{as}$	振动时有些键伸长，有些键则缩短	
变形振动 ( $\delta$ )	面内变形振动		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
	剪式振动	$\delta_s$		基团作为一个整体在平面内左右摇摆的振动
	面内摇摆振动	$\rho$		

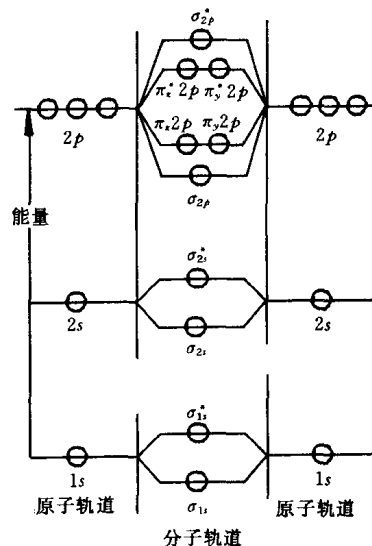


图1-4  $O_2$ 分子电子能级示意图

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