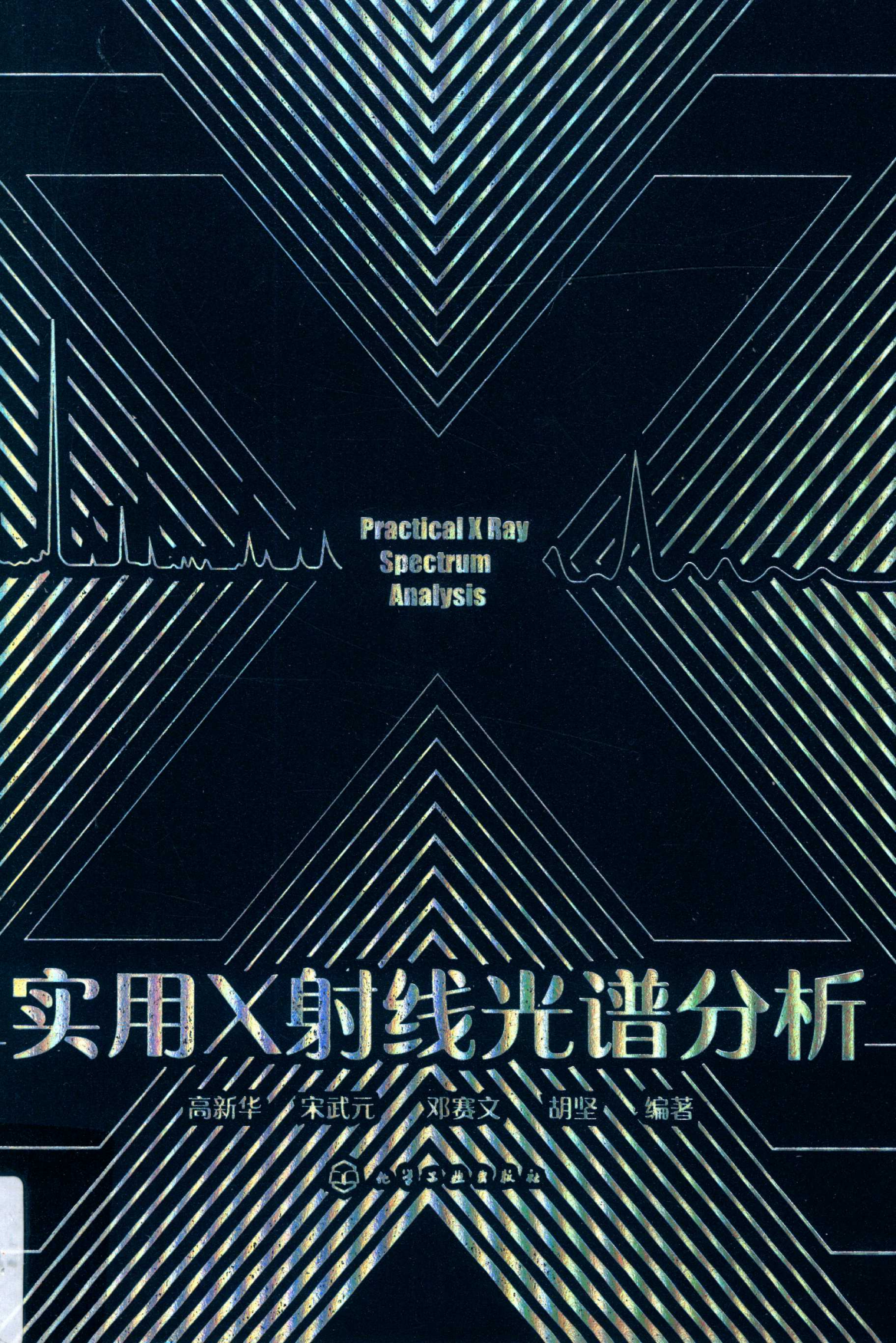




Practical X Ray
Spectrum
Analysis

实用X射线光谱分析

高新华 宋武元 邓赛文 胡坚 编著



化学工业出版社

**Practical X Ray
Spectrum
Analysis**

实用X射线光谱分析

高新华 宋武元 邓赛文 胡坚 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

本书是现代 X 射线光谱分析综合性参考书。全书共分十七章,系统介绍 X 射线的物理基础、基本性质、激发、色散、探测与测量,波长色散与能量色散光谱仪,基体效应、光谱背景 and 谱线重叠,样品制备,定性与半定量分析,实验校正法、数学校正法定量分析,薄膜和镀层厚度分析、应用实例及分析误差与不确定度等内容。附录列举了 X 射线荧光光谱分析常用的物理常数、相关数据等,供读者参考使用。

本书适用于冶金、地质、矿山、建材、检验检疫、石油、化工、环境、农业、生物、食品、医药、文物及考古等部门从事 X 射线光谱分析的专业人员及相关工程技术人员参考,同时适用于高等院校相关专业师生、研究生及科研院所工程技术人员参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

实用 X 射线光谱分析/高新华等编著. —北京:化学工业出版社, 2016. 10
ISBN 978-7-122-27959-0

I. ①实… II. ①高… III. ①X 射线荧光光谱法-
荧光分析 IV. ①O657. 34

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2016) 第 206765 号

责任编辑:成荣霞
责任校对:王 静

文字编辑:向 东
装帧设计:王晓宇

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)
印 刷:北京永鑫印刷有限责任公司
装 订:三河市胜利装订厂

710mm×1000mm 1/16 印张 23 $\frac{3}{4}$ 字数 457 千字 2017 年 2 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询:010-64518888 (传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899
网 址: <http://www.cip.com.cn>
凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:128.00 元

版权所有 违者必究

前言

FOREWORD

X射线光谱分析技术是一种广泛应用于冶金、地质、检验检疫、工程材料、石油化工、电子与电气、环境科学、农业与食品、生物与医学、考古与文物鉴定等领域新材料、新工艺研究、新技术开发、环境监测及产品质量控制不可或缺的分析工具。追溯X射线光谱分析技术的发展历史,自1948年出现第一台波长色散X射线荧光光谱商品仪器至今,基础理论、波长色散与能量色散光谱分析技术,仪器技术、应用与软件,经历了飞跃式发展,取得了长足的进步。X射线光谱分析技术,作为表征物质化学组成及其性能的一种重要手段,经历了六十多年的进步与发展。在我国,从开始引进到步入应用;从实验室的探索性研究到普及应用于研究和生产的质量控制,经过几代人的不懈努力,特别是改革开放以来,经历了多次飞跃,获得了突飞猛进的发展。

20世纪60年代末至80年代初,我国著名学者及相关工程技术人员已开始关注X射线光谱分析仪器的国产化,并付诸实践。在当时十分艰难的条件下,先后研制成功顺序式X射线光谱仪、多道全聚焦X射线光谱仪及各类便携式能量色散X射线光谱仪,并获得了国家科学技术进步奖、科学大会奖及部级奖等奖项,取得了可喜的成果,为以后X射线光谱仪器的国产化及相关技术的发展奠定了坚实的基础,为我国科学技术进步与工业生产现代化做出了重要贡献。

20世纪70年代初,我国X射线光谱分析技术处于引进消化的起步阶段,在文献资料、技术借鉴匮乏的条件下,为促进技术队伍的成长和技术进步,笔者于1973年初翻译了美国学者Birks著的《X射线光谱化学分析》,这对刚刚步入该专业技术领域的工程技术人员,起了抛砖引玉的作用。20世纪80年代初正值我国X射线光谱分析技术开始腾飞需要助力之际,笔者翻译了美国学者Bertin著的《X射线光谱分析导论》一书,以助微薄之力。当今,我国X射线光谱分析专业队伍已十分庞大,技术水平蒸蒸日上,突飞猛进之际,为告慰60年来几代人的共同奋斗,笔者特此组织编著了《实用X射线光谱分析》一书,供大家参考。

本书共分十七章,分别对X射线的物理基础、基本性质、激发、色散、探测与测量,波长色散与能量色散光谱仪,基体效应、光谱背景和谱线重叠,样品制备,定性及半定量分析,实验校正法、数学校正法定量分析,薄膜和镀层厚度分析、应用实例及分析误差与不确定度等内容做了系统介绍。附录列举了X射线光谱分析常用的物理常数、数据等参考资料。

本书适用于冶金、地质、矿产、检验检疫、工程材料、石油化工、建筑材料、环境科学、生物医学、文物鉴定、农业与食品、电子与电气等领域从事X射线光谱

分析的专业技术人员、高等院校相关专业师生及科研院所专业技术人员和相关工程技术人员参考使用。

本书由高新华（教授）、宋武元（研究员）、邓赛文（研究员）、胡坚（高级工程师）编著，其中第16章、第17章由宋武元研究员撰稿；第14章由胡坚高级工程师编撰；第15章由邓赛文研究员编撰；其余各章由高新华教授执笔。本书全文由高新华教授和宋武元研究员共同整理和修改，由梁国立研究员和王毅民研究员审定。由于作者水平有限，书中不妥之处在所难免，望读者批评指正。

书中的文字、数据、图表、附录及参考文献等的录入等工作由高毓和杨婕完成，郭利磊参与了本书附录中部分表格数据的录入。衷心感谢所有参与本书编著出版付出辛勤劳动的工作人员！衷心感谢广东出入境检验检疫局技术中心对本书的编著与出版予以的帮助和支持！

高新华

2016年6月10日

目录

CONTENTS

第 1 章 X 射线的物理基础 001

1.1 X 射线的定义	001
1.2 X 射线光谱	002
1.2.1 连续 X 射线光谱	002
1.2.2 原子结构及轨道能级	004
1.2.3 特征 X 射线光谱	007
1.2.4 莫塞莱定律	008
1.2.5 特征 X 射线光谱强度间的相对关系	009
1.3 俄歇效应;伴线.....	010
1.4 荧光效应;荧光产额.....	011
参考文献.....	012

第 2 章 X 射线的基本性质 013

2.1 X 射线的散射	013
2.1.1 相干散射	014
2.1.2 康普顿散射	015
2.2 X 射线的衍射与偏转	017
2.2.1 布拉格衍射原理	017
2.2.2 X 射线的偏转	019
2.2.3 镜面反射	020
2.2.4 全反射	020
2.3 X 射线的吸收	021
2.3.1 质量吸收或衰减系数	022
2.3.2 质量吸收或衰减系数与波长及原子序数的关系	023
2.3.3 吸收限及临界厚度	023
2.3.4 反平方定律	025
参考文献.....	026

第3章 X射线的激发..... 027

3.1 初级激发	027
3.2 次级激发	028
3.2.1 单色激发	028
3.2.2 多色激发	029
3.3 互致激发(次生激发)	031
3.4 激发源	032
3.4.1 放射性同位素	033
3.4.2 同步辐射光源	035
3.4.3 X射线管	036
3.4.4 二次靶	038
参考文献.....	039

第4章 X射线的色散..... 040

4.1 概述	040
4.2 波长色散	040
4.3 能量色散	042
4.4 非色散	044
参考文献.....	047

第5章 X射线的探测..... 048

5.1 概述	048
5.2 气体正比型探测器	049
5.3 探测器的光电转换参数	055
5.4 闪烁计数器	058
5.5 固体探测器	059
5.5.1 锂漂移硅[Si(Li)]探测器	060
5.5.2 珀尔贴(Peltier)效应	062
5.5.3 Si-PIN探测器	063
5.5.4 硅漂移探测器(SDD)	064
5.5.5 高纯锗(Ge)探测器	064
5.6 探测效率及能量分辨率	065
5.6.1 量子计数效率	065
5.6.2 能量分辨率	067
5.7 各种常用探测器的比较	070

参考文献.....	071
第 6 章 X 射线的测量.....	073
6.1 测量系统	073
6.1.1 概述	073
6.1.2 前置放大器	074
6.1.3 主放大器	074
6.1.4 脉冲高度选择器	075
6.1.5 脉冲高度分布曲线	077
6.1.6 多道脉冲分析器 (MCA)	079
6.1.7 脉冲高度分布的自动选择	081
6.1.8 定标器及定时器	082
6.1.9 微处理机	082
6.2 测量方法	082
6.2.1 定时计数 (FT) 法	083
6.2.2 定数计时 (FC) 法	083
6.2.3 最佳定时计数 (FTO) 法	084
参考文献.....	085
第 7 章 波长色散 X 射线荧光光谱仪	086
7.1 概述	086
7.2 波长色散光谱仪的基本结构	086
7.2.1 X 光管	087
7.2.2 准直器	091
7.2.3 辐射光路	092
7.2.4 分光晶体	093
7.2.5 平面晶体色散装置	098
7.2.6 弯曲晶体色散装置	099
7.2.7 测角仪	101
7.3 探测器	102
7.4 脉冲高度分布及脉冲高度分析器	103
7.5 定标计数电路	105
7.6 测量参数的选择	106
参考文献.....	109
第 8 章 能量色散 X 射线荧光光谱仪	110
8.1 概述	110

8.2 光谱仪结构	111
8.2.1 能量色散探测器	112
8.2.2 多道脉冲高度分析器	114
8.2.3 滤光片及其选择	117
8.2.4 X 光管	120
8.3 通用型能量色散光谱仪	120
8.4 三维光学能量色散光谱仪	122
8.4.1 偏振原理	123
8.4.2 二次靶	124
8.5 谱处理技术	127
8.5.1 光谱数据的基本组成	128
8.5.2 谱处理的基本步骤	133
8.5.3 常用的谱处理方法	135
8.6 能量色散 X 射线荧光分析技术的特殊应用	147
8.6.1 全反射 X 射线荧光光谱分析 (TXRF)	147
8.6.2 同步辐射 X 射线荧光光谱分析 (SRXRF)	152
8.6.3 微束 X 射线荧光光谱分析 (μ -XRF)	153
参考文献	159

第 9 章 基体效应 161

9.1 概述	161
9.2 基体效应	162
9.2.1 吸收-增强效应	162
9.2.2 吸收-增强效应对校准曲线的影响	164
9.2.3 吸收-增强效应的预测	164
9.3 物理-化学效应	166
9.3.1 颗粒度、均匀性及表面结构影响	166
9.3.2 样品的化学态效应	170
9.3.3 样品的无限厚度与分析线波长的关系	171
参考文献	174

第 10 章 光谱背景和谱线重叠 175

10.1 光谱背景	175
10.2 光谱背景的起源与性质	176
10.2.1 光谱背景的测量与校正	176
10.2.2 降低背景的若干方法	180

10.3 光谱干扰的来源.....	181
10.3.1 光谱干扰的类别.....	181
10.3.2 消除干扰的方法.....	183
10.4 灵敏度 S	189
10.4.1 检测下限.....	189
10.4.2 定量下限.....	190
参考文献.....	191

第 11 章 定性与半定量分析..... 192

11.1 概述.....	192
11.2 光谱的采集与记录.....	194
11.3 谱峰的识别与定性分析.....	198
11.3.1 谱峰的平滑.....	198
11.3.2 谱峰的检索.....	199
11.3.3 谱峰的识别 (匹配)	200
11.3.4 元素标注.....	202
11.4 半定量分析.....	202
参考文献.....	208

第 12 章 定量分析——实验校正法 210

12.1 概述.....	210
12.2 标准校准法.....	210
12.3 加入内标校准法.....	211
12.4 散射内标法.....	215
12.4.1 散射背景比例法.....	215
12.4.2 散射靶线比例法.....	216
12.5 二元比例法.....	218
12.6 基体-稀释法	219
12.7 薄膜法 (薄试样法)	220
参考文献.....	221

第 13 章 定量分析——数学校正法 223

13.1 概述.....	223
13.2 数学校正法.....	223
13.2.1 经验系数法.....	223
13.2.2 理论影响系数法.....	228

13.2.3 基本参数法	229
13.3 X射线荧光理论强度的计算	232
参考文献	241
第14章 样品制备	243
14.1 概述	243
14.2 固体样品的制备	243
14.3 粉末试样的制备	246
14.3.1 松散粉末的制备	248
14.3.2 粉末压片	248
14.4 熔融法	250
14.4.1 经典熔融法	252
14.4.2 熔融设备	257
14.4.3 离心浇铸重熔技术	259
14.5 液体试样的制备	261
14.5.1 溶液法	261
14.5.2 离子交换法	262
参考文献	263
第15章 应用实例	264
15.1 痕量元素分析	264
15.1.1 概述	264
15.1.2 背景及光谱重叠的校正方法	264
15.1.3 基体影响的校正	268
15.1.4 校准曲线	270
15.2 宽范围氧化物分析	272
15.2.1 概述	272
15.2.2 方法要点	272
15.2.3 合成标准的配制	273
15.2.4 样品制备	273
15.2.5 分析测量条件	274
15.2.6 方法验证	275
15.3 油类分析	277
15.3.1 概述	277
15.3.2 方法要点	277
15.3.3 结论	280

15.4 钢铁与合金分析	281
15.4.1 概述	281
15.4.2 方法要点	282
15.4.3 分析测量参数	283
15.4.4 方法准确度的验证	284
15.5 痕量元素的能量色散 X 射线荧光光谱分析	285
15.5.1 概述	285
15.5.2 仪器及实验条件	285
15.5.3 方法要点	285
15.6 高能激发能量色散 X 射线荧光光谱分析	287
15.6.1 概述	287
15.6.2 方法要点	288
15.6.3 仪器及测量条件	289
15.6.4 样品制备	290
15.6.5 校准的准确度	290
参考文献	292
第 16 章 薄膜和镀层厚度的测定	294
16.1 概述	294
16.2 薄膜及样品无限厚度的定义	294
16.3 薄膜厚度测定的基本方法	297
16.3.1 薄膜(镀层)—发射法	297
16.3.2 基底线吸收法	298
16.3.3 理论校准法	299
16.3.4 测定多层薄膜的基本参数法	301
16.4 应用实例	303
16.4.1 镀锌板镀锌层质量厚度的测定	303
16.4.2 彩涂板镀层厚度及铝锌含量的测定	304
16.4.3 镀锡板的镀锡层厚度测定	304
16.4.4 硅钢片绝缘层厚度测定	305
参考文献	307
第 17 章 分析误差与不确定度	308
17.1 概述	308
17.2 数值分析中的若干基本概念	308
17.2.1 真值与平均值	308

17.2.2	精密度和准确度	310
17.2.3	分析误差	310
17.2.4	分布函数	311
17.2.5	计数统计学与测量误差	314
17.3	误差来源及统计处理	316
17.3.1	强度计数的标准偏差	317
17.3.2	最佳计数时间的选择	318
17.3.3	提高精密度与准确度的基本措施	318
17.4	不确定度及计算	319
17.4.1	测量不确定度	319
17.4.2	统计不确定度	320
17.4.3	误差传递与不确定度	320
17.4.4	不确定度的计算	321
17.4.5	平均值不确定度的计算	321
17.4.6	统计波动	322
17.5	最小二乘法的统计学原理	322
17.5.1	线性最小二乘法拟合	323
17.5.2	多元线性拟合	325
17.5.3	多项式拟合	325
17.5.4	非线性最小二乘法拟合	326
	参考文献	328

附录 330

1	分析误差允许范围	330
2	常用元素化合物的换算系数表	337
3	元素名称、符号、原子序数及相对原子质量数据表	342
4	K、L、M系激发电位(kV)/结合能(keV)	343
5	K、L、M系吸收限波长	346
6	K、L系主要谱线的光子能量	348
7	K、L、M系平均荧光产额	350
8	K和L _{III} 吸收限陡变比(r)及 $(r-1)/r$ 值	352
9	K系主要谱线的波长	353
10	L系主要谱线的波长	356
11	M系主要谱线的波长	360
12	M系主要谱线的光子能量	361

索引 364

第1章

X射线的物理基础

1.1 X射线的定义

X射线与可见光一样，是一种电磁辐射或具有一定能量的粒子流，简称光子。电磁辐射通常包括可见光、紫外线、无线电波、 γ 射线及X射线。如图1.1所示，X射线介于 γ 射线与紫外线之间，其波长范围为 $0.01\sim 22.8\text{nm}$ ($\text{LiK}\alpha$)；相应的能量范围为： $124\sim 0.054\text{keV}$ ；X射线的波长(λ)与能量(E)的转换关系为：

$$E = \frac{hC}{\lambda}$$

式中， E 表示X射线的能量，以千电子伏特(keV)为单位； λ 表示波长，以纳米(nm)为单位； h 为普朗克常数； C 为光速。当辐射能量和波长分别以千电子伏特(keV)和纳米(nm)为单位时， $hC=1.23964$ ； $1\text{nm}=10\text{\AA}$ ；波长与能量的转换关系可写成：

$$E = \frac{1.23964}{\lambda}$$

X射线是一种有源辐射，与其他辐射一样既具有波动性又具有微粒性。表现波动性时，以光速直线传播。传播过程中不发生质量转移，在电磁场中不发生偏转。X射线的直线传播特性是准直器或聚焦装置的工作基础；X射线与物质相遇时可能产生穿透、反射、折射、偏振、散射及衍射等现象；X射线表现为微粒

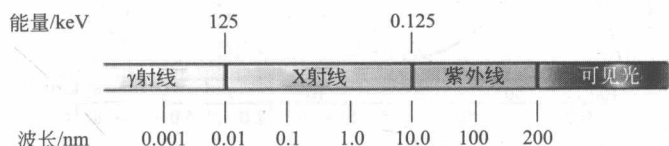


图 1.1 电磁辐射的波长分布范围

性时会产生光电吸收、非相干散射、电离、闪烁等现象；表现微粒性的辐射除 X 射线外，还有 α 射线（氦原子核 He^{2+} ）、 β^- 射线（负电子 e^- ）、 β^+ 正电子（ e^+ ）、中子（ γ 射线）及由高能质子构成的初级宇宙射线等。波长色散与能量色散 X 射线光谱是分别以 X 射线的波长（波动性）和能量（微粒性）为基础的。

1.2 X 射线光谱

X 射线起源于高能粒子与原子的相互作用或起源于原子内层的电子跃迁，因此，X 射线光谱分为连续 X 射线和特征 X 射线（标识）光谱两部分，其中连续光谱又称多色辐射、白光或韧致辐射，其强度随波长或能量呈连续变化；特征 X 射线是波长或能量特定的一组线状辐射，与原子结构相关。这两种辐射叠加构成 X 射线光谱（如图 1.2 所示）。X 光管产生的辐射就属于这种光谱，称为初级 X 射线光谱，是 X 射线光谱仪常用的激发源。当 X 光管阴极与阳极间的施加电压低于光管靶原子的临界激发电位时，仅产生连续 X 射线光谱；当光管的施加电压超过阳极靶材原子的临界激发电位时，即产生靶材的特征 X 射线光谱，并与连续 X 射线光谱相叠加。特征 X 射线光谱的波长决定于靶材的性质。由于这两类光谱的起因不同，所遵循的规律和特性迥然不同。

1.2.1 连续 X 射线光谱

连续 X 射线光谱是由 X 光管灯丝发射的电子在电场中高速运动时，受靶材原子核库仑场的作用突然改变速度而形成的。经典电动力学认为，任何做不等速运动的电荷会在其周围激起交变的电磁场，并向各个方向以光束直线传播。这种辐射也可设想为一组彼此重叠的电磁波，由大量不同能量电子运动所形成的一系列电磁辐射构成，称为连续 X 射线光谱，其强度随波长呈一种马鞍形分布。这种分布称为连续谱的光谱分布，是基本参数校正方法中必不可少的参数（图 1.2）。实验表明，连续光谱的积分强度 R 随光管电流 i （以 mA 表示）、电压 V

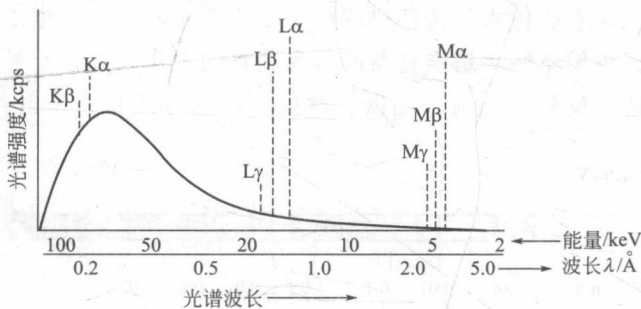


图 1.2 初级 X 射线的光谱分布

(以 kV 表示) 和阳极靶原子序数 (Z) 而变化。如图 1.3 所示, 连续光谱的强度与光管电流成正比; 随阳极靶原子序数的增大而增强; 随光管电压的升高而迅速增强; 连续谱光谱分布的短波极限 λ_0 随电压升高向短波方向漂移。其强度分布的一般表达式为:

$$I = \int_{\lambda_0}^{\infty} I(\lambda) d\lambda \quad (1.1)$$

式中, λ_0 表示连续光谱的短波极限; $I(\lambda)$ 表示波长为 λ 的连续谱光谱强度。从光谱分布图可见, 连续光谱的强度分布具有如下特征:

(1) 无论 X 光管激发条件如何变动, 各种光谱的强度分布都有一个短波极限 λ_0 (最短波长) 和一个对应于最高强度的波长 $\lambda_{\max}$; 短波极限 λ_0 仅与光管电压 $V(\text{kV})$ 有关, 与电流 (i) 及靶材原子序数 (Z) 无关:

$$\lambda_0 = 1.24/V \quad (1.2)$$

$$\lambda_{\max} = 1.5\lambda_0 \quad (1.3)$$

(2) 连续谱光谱分布的最大强度随电压的升高而升高 [图 1.3 (b)]; 连续谱的最短波长 λ_0 随电压的升高而变短; 当光管电压一定时, 光谱分布的强度随电流的增大而升高并呈线性变化关系, 但光谱分布的最短波长不变 [如图 1.3 (a) 所示]; 光谱分布的强度随原子序数的增大而升高, 而最短波长不变 [如图 1.3 (c) 所示]。与每种波长对应的连续谱强度随光管施加电压、电流和靶材原子序数呈如下关系:

$$I(\lambda) = \frac{CZi}{\lambda^2} \times \left(\frac{1}{\lambda_0} - \frac{1}{\lambda} \right) \quad (1.4)$$

式中, C 为常数; Z 为靶材的原子序数; i 为光管电流, mA。

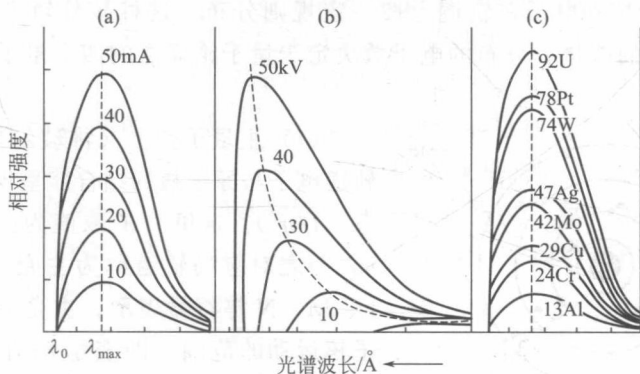


图 1.3 影响连续 X 射线光谱分布的若干参数

(3) 在连续谱光谱分布最大强度波长 $\lambda_{\max}$ 的两侧, 强度向短波侧迅速下降, 强度向长波侧缓慢下降, 呈现一种马鞍形分布。多种阳极材料 (靶材) 的研究表明, 连续谱光谱强度随波长的分布与光管工作参数呈如下经验关系:

$$I_{\lambda} = CZi \frac{1}{\lambda^2} \left(\frac{1}{\lambda_0} + \frac{1}{\lambda} \right) + BZ^2 + \frac{1}{\lambda^2} \quad (1.5)$$

式中, B 和 C 为常数。根据克拉玛 (Kramer) 的理论推导, 描绘连续谱强度分布的公式为:

$$I_{\lambda} = CZi \frac{1}{\lambda^2} \left(\frac{1}{\lambda_0} - \frac{1}{\lambda} \right) \quad (1.6)$$

X 光管的工作电压 (kV)、工作电流 (mA) 及阳极材料的原子序数 (Z) 对光谱分布峰值强度及其形状的影响, 可用公式表示:

$$I(\lambda) = KZi \left(\frac{\lambda}{\lambda_0} - 1 \right) \frac{1}{\lambda^2} \quad (1.7)$$

式中, $I(\lambda)$ 、 λ_0 、 Z 、 i 分别为波长为 λ 的光谱强度、光谱分布的最短波长、X 光管靶材的原子序数及光管电流; K 为比例常数。

此外, X 射线连续光谱的空间分布具有偏振特性, 即其强度分布与辐射的方向相关。这种空间分布随波长及管压产生明显变化, 但与靶材的原子序数无关。这种偏振特性对光管及光谱仪光学系统的设计十分重要。连续谱的光谱分布还具有两个次要的特点: ①在靶材吸收限处出现强度突变, 长波侧强度高于短波侧强度, 并随电压的降低而下降; ②连续谱光谱分布存在次级峰, 其波长随靶材而变, 与光管电压无关。这两种现象至今尚无明确解释。

1.2.2 原子结构及轨道能级

众所周知, 原子是由原子核和核外电子组成的; 原子核由 Z 个带正电荷的粒子组成。每个原子有若干个核外电子轨道, 有 Z 个电子在轨道上绕原子核运动 (图 1.4)。核外电子在轨道上按一定规则分布。这种核外轨道称为壳层。每个壳层所具有的能量和分布的电子数决定于量子论规定的四个量子数, 这四个量子数分别是:

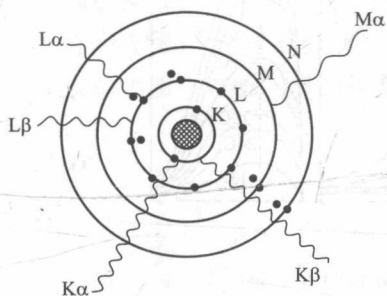


图 1.4 原子结构示意图

(1) 主量子数 又称玻尔数, 用 n 表示。轨道电子与原子核的结合能呈现一定的函数关系 ($1/n^2$)。这里 n 的取值为: 1, 2, 3, ..., n , 与之对应的轨道称为主壳层, 分别以 K、L、M、N 等符号表示。主壳层决定电子绕原子核运动的范围, 即表示轨道半径的大小及轨道电子的主要能级; 主量子数相同的电子离原子核的距离基本相等, 电子的能量也基本相等, 其表达式为:

$$E = -RhCZ^2 \frac{1}{n^2} \quad (1.8)$$