

501

TB303-43

Y75

高等院校选用教材

# 材料结构分析基础

余焜 主编



A0934028

科学出版社

2000

## 内 容 简 介

本书介绍材料微观结构分析的基本原理、分析仪器与分析方法。全书分两大部分:基础理论与分析方法。第一部分讲述与材料结构分析有关的物理学基础和晶体学基础,包括光、电子、离子、原子、分子的性质,晶体结构与晶体衍射。第二部分介绍一些现代常用的材料分析仪器及其对材料成分、结构与形貌的分析方法,包括显微和衍射、光谱、能谱和质谱的方法。

本书可作为高等院校材料科学与工程等专业的教学参考书,亦可作为有关科学技术工作人员的自学参考书。

### 图书在版编目(CIP)数据

材料结构分析基础/余焜主编. -北京:科学出版社,2000

(高等院校选用教材)

ISBN 7-03-008371-7

I. 材... II. 余... III. 工程材料-结构性能-性能分析-高等学校-教材  
IV. TB303

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2000)第 06697 号

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号  
邮政编码:100717

新蕾印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2000年9月第一版 开本:787×960 1/16  
2000年9月第一次印刷 印张:23 3/4  
印数:1—2 500 字数:448 000

定价:35.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈北燕〉)

## 前 言

材料的性能是由其结构所决定的。描述或鉴定材料的结构,必定涉及到它的化学成分,组成相的结构及其缺陷的组态,组成相的形貌、大小、分布以及各组成相之间的取向关系和界面状态等。所有这些特征都对材料的性能有着不同程度的影响。

因为材料结构和性能的因果关系,人们可以通过对材料性能进行测试来认识材料的结构,包括各种物理的和化学的测试方法。其中,利用光束、电子束或其他粒子束与样品的相互作用,产生表征材料微观结构特征的各种信息,检测并处理这些信息,从而给出形貌、成分和结构的丰富资料,是材料结构分析的主要方法,也是本书讨论的范围。

材料分析方法是材料科学的一个重要组成。人们通过长期的生产实践和科学实验,对各种材料的结构分析方法已经积累了相当丰富的知识,并使一系列重要的分析技术得以发展和完善。

人们对微观世界的认识,显微镜起着十分重要的作用。显微镜在 18 世纪用于对金属材料的研究,以及物理化学的发展,直接导致材料科学的诞生。

1895 年发现 X 射线。仅在此后一年内,它就被广泛地应用在医学和工业探伤方面。在其后的 20 年间,X 射线衍射和光谱技术得到了完善的发展,可以相当精确地测定组成相的晶体结构和位向,以及判断其化学组成。

电子的发现,及随后电子光学的兴起,有力地推动了材料结构分析技术的发展。这主要是透射电子显微镜(TEM)、扫描电子显微镜(SEM)和电子探针(EMA),将人眼观察微观世界的尺度提高到微米,甚至纳米量级以上。

目前,高性能电子显微镜的分辨率已达到 0.2nm。此外,随着人们对材料表面或界面现象认识的深入,各种表面分析仪器和技术应运而生,例如低能电子衍射仪(LEED)、俄歇电子能谱仪(AES)、光电子能谱仪(ESCA)等。目前已能取得一至几个原子层范围内元素的类别、含量和表层原子排列结构等重要的资料。

事实上,任何一种技术在中都会存在这样或那样的局限性。因此,有关材料的结构,只能在不同的层次和不同侧面上进行描述。譬如说,眼睛看到的材料结构谓之宏观组织,人眼借助光学显微镜看到的则谓之光学显微组织,借助电子显微镜能看到极其细微的材料结构又谓之电子显微组织。它们都是材料结构在不同尺度下的表现形式。至于材料的化学成分,也就是材料的原

子组成,则是表述分子、晶体层次上材料结构的重要内容。

现代分析仪器及其分析方法种类繁多。分析方法作为一种手段,原则上对于各种材料都是适用的,这是共性。但材料不同的使用场合对分析的要求不都一样,况且,材料的使用和分析都涉及到人,而人是有一定的知识面及工作条件的,这是材料分析中的个性问题。显然,对材料分析方法的全面理解,有助于研究者在一定的条件下,选择最恰当的方法来达到研究的目的。

材料结构的分析方法与近代物理密切相关,必须运用理论知识才能从仪器的图像显示得到有关材料内部的信息数据。学生在理论方面基础的差异,必然影响到学生对微观分析认识的深度。但分析方法本身亦有一定的独立性,故实际上也不要要求每个学生必须在精通近代物理后才能掌握材料分析方法。

本书分为两大部分:基础理论和分析方法。这样是为了理论表述上较为系统。如果学时安排比较少,理论部分的内容可供自学,课堂讲述可直接从第三章开始,结合各章内容补充一些必要的理论知识。

物理基础部分介绍与材料分析有关的物理学基础,主要是光、电子、离子的物理基础;晶体学基础介绍有关的晶体学及其晶体衍射的基础。本书有关晶体衍射理论的表述,没有使用倒易点阵的概念,但这没有妨碍本书有关晶体衍射理论的完整性。

分析方法部分介绍一些常用的现代分析仪器及其基本的分析方法,包括显微和衍射方法、光谱、能谱和质谱方法。

近年来材料学科中数学(计算机)模拟受到了重视并取得了明显的进展。不过材料科学以实验为基础的特征丝毫没有改变。材料分析的教学必须重在实验,故有关材料分析方法的内容实际上除了本书之外,还应有实验教材与之配套。本书讲述一般的分析方法,而有关分析仪器的具体构造,实验的具体操作,以及实验结果的具体分析,都需要实验教材的指导。东南大学的王仕勤老师,南京航空航天大学的陈敏老师,江苏理工大学的刘军老师协助参加了本书部分章节的编写工作。

由于编者的水平及时间所限,本书存在不少问题。今后,书中某些内容的进一步阐述,以及配合本书编写的实验教材和部分教学软件,将在网上公布,请读者注意网上信息。编者热切盼望读者提出宝贵意见。

网 址:<http://www.atc.seu.edu.cn>

电子邮件:[atc@seu.edu.cn](mailto:atc@seu.edu.cn)

编 者

2000年4月

# 第一章 物理学基础

## 1.1 粒子与波

### 1.1.1 光与 X 射线

#### 1. 电磁辐射

人们通常所说的光是一种能引起视觉的电磁辐射,波长范围  $0.39 \sim 0.77 \mu\text{m}$ 。在光学中,广义的光的概念,除了可见光之外,还包括红外光和紫外光,以及 X 射线和  $\gamma$  射线(或称 X 光和  $\gamma$  光)。它们本质上都属于电磁辐射,表 1.1 给出各类电磁辐射的频率和波长范围。紫外光与 X 射线的波长没有明确的分界,X 射线和  $\gamma$  射线也没有明确的波长界线,因为人们并不是根据波长来区分紫外光、X 射线,以及  $\gamma$  射线,而是根据它们的产生来区分的。

表 1.1 电磁辐射谱

辐射名称	波长范围 (m)	光子能量 (eV)	产生
$\gamma$ 射线	$1 \times 10^{-14} \sim 1 \times 10^{11}$	$1.2 \times 10^8 \sim 1.2 \times 10^5$	原子核能级跃迁
X 射线	$1 \times 10^{-15} \sim 1 \times 10^{-8}$	$1.2 \times 10^9 \sim 1.2 \times 10^2$	快速带电粒子能量变化 受激原子内层轨道电子能级跃迁
紫外光	$0.01 \times 10^{-6} \sim 0.39 \times 10^{-6}$	$1.2 \times 10^{-4} \sim 3.2$	热辐射及原子或分子价电子能级跃迁
可见光	$0.39 \times 10^{-6} \sim 0.77 \times 10^{-6}$	$3.2 \sim 1.6$	热辐射及原子振动能级或分子转动能级跃迁
红外光	$0.77 \times 10^{-6} \sim 1000 \times 10^{-6}$	$1.6 \sim 1.2 \times 10^{-3}$	热辐射及原子振动能级或分子转动能级跃迁
微波	$1 \times 10^{-3} \sim 1$	$1.2 \times 10^{-3} \sim 1.2 \times 10^{-6}$	电磁振荡 分子转动能级跃迁
无线电波	$1 \sim 10 \times 10^3$	$1.2 \times 10^{-6} \sim 1.2 \times 10^{-10}$	电磁振荡分子中未配对电子在外磁场中的自旋能级跃迁 具有磁性的原子核在外磁场中的进动能级跃迁

辐射是一种从辐射源发出的以微粒或波动的形式向空间直线传播的能量。光辐射不是连续的波,而是分立的一串串波列,称为波包,就是所谓的光

子,即电磁场的量子。光子作为电磁辐射的能量载体,具有集中的能量、质量和动量。它们在空间呈“波状”分布,具有一定的波长、频率和位相。如此,显示了光子的波动性与粒子性的统一。应该指出,既然波列的长度是有限的,所以它的频率、波长及能量就有某些不确定性。

单位时间内通过垂直于光传播方向的单位面积上的光的能量,称为光的强度,简称光强,用  $I$  表示,其单位应该是  $\text{J}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ 。对于单色光,光的强度常用单位时间内通过垂直于光传播方向的单位面积上的光子数来表示。相应的单位是光子数  $/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ 。

物理学中常用复数表示某个振动,如  $\Psi = Ae^{i\varphi}$ ,其中  $A$  表示振幅,  $\varphi$  表示位相。光的强度与光的振幅平方成正比。即

$$I \propto |\Psi|^2 = \Psi^* \cdot \Psi \quad (1.1)$$

真空中光速  $c = 2.998 \times 10^8 \text{ m/s}$ 。光通过透明介质时,其速度与光的频率,以及与介质的原子、离子或分子的种类和浓度有关,但总是比在真空中的速度要小。应该指出,光无论通过何种介质,光的频率不会发生变化,但传播速度和波长是会变化的。

光子的能量  $E$  由普朗克公式给出:

$$E = h\nu \quad (1.2)$$

式中,普朗克常数  $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ ,  $\nu$  为光的频率,  $\lambda$  为光的波长。在真空中,

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (1.3)$$

在普朗克公式的基础上,根据凯典电磁理论的辐射压强,或根据相对论的原理求得光子动量:

$$P = hk \quad (1.4)$$

$k$  在物理学中被定义为波矢,用来表示一个平面波,该矢量的方向即波的传播方向,大小等于波数,即波的传播方向上单位长度内波的个数。

$$|k| = \frac{1}{\lambda} \quad (1.5)$$

式(1.4)来自式(1.2),自然仅适用于光子,但德布罗意认为所有的微观粒子的性质与光的性质存在深刻的类似性,他把这个关系式推广到所有的粒子,起初只是一个假设,但实验证明这个推广是正确的,于是,式(1.4)便成为普遍适用的德布罗意关系式。

## 2. 光谱

描述光的波长组成及各波长的光强度的图线称为光谱。各种光的光谱基本上取决于光的发射的方式以及光所通过的介质。光谱常用相片、图线或表

格等形式表示,其自变量坐标通常以光的波长标记,当然也可标记为光子的能量。对于这两种情况,一般分别称之为波谱和能谱。图 1.1 所示的是钠的吸

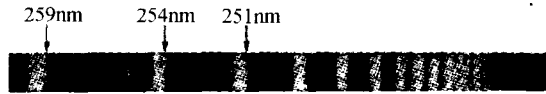


图 1.1 钠的吸收光谱

收光谱。图 1.2 所示的是白炽灯的光谱,图中的纵坐标  $J = \frac{dI}{d\lambda}$ , 即单位波长范围内光的强度。

光如果在几个特定波长处的辐射特别强或特别弱,那么,它的光谱特征是线状的,称线状谱。光如果由大量的间隔很小的不同波长的辐射所组成,那么,它的光谱特征是连续曲线状的,称连续谱。

### 3: 光的偏振

#### (1) 自然光与偏振光

已经证明,光所以引起视觉,以及引起各种物理、化学效应是光的电场作用,故电矢量  $E$  亦称光矢量,光的振幅通常就是指电场强度的振幅。 $E$  垂直于光的传播方向, $E$  的方向即振动方向,故  $E$  与光传播方向所在的平面称为光的振动面。如果各光子电矢量均沿一定的方向,这种光称平面偏振光或线偏振光;如果光子电矢量的取向是无规则的,各方向几率相等,这样的光是为自然光;介于这两者之间的是部分偏振光。

#### (2) 光的反射与折射

光由一种介质进入另一介质时,光线在介质分界面上分解成反射光和折射光,它们的传播方向由反射定律和折射定律确定。

平行光在介质界面反射,定义反射率为反射光强度与入射光强度之比。理论和实验都表明,反射率不仅取决于介质等因素,还与光的入射角、以及振动方向有关。实际上,可以把入射光的振动分解为垂直于入射面方向和平行于入射面方向的振动,在入射角为零(或很小)时,它们有同样的反射率;在入射角不等于零时,它们各自的反射率不等。值得注意的是:当入射角等于布卢斯特角时,振动面平行于入射面的光,反射率等于零。

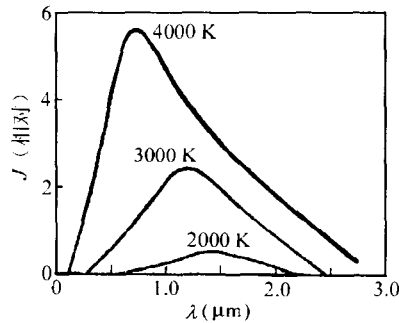


图 1.2 钨丝灯的发射光谱(波谱)

因此,自然光在反射和折射时可被偏振化。譬如说,自然光在两透明介质分界面上产生的反射光和折射光有不同的偏振状态。当入射角等于布卢斯特角时,反射光为完全线偏振光,相应地,折射光就成为了部分偏振光。

光在某些晶体介质中有双折射现象,两条折射光都是线偏振光,不过它们的光矢量的振动方向不同。其中,一条符合折射定律,叫 $o$ 光,其折射率是常数;一条不符合折射定律,叫 $e$ 光,它不一定在入射平面上,折射率因入射光方向的不同而有所变化。此类晶体,称为光学各向异性晶体,如方解石晶体, $n_o = 1.6583$ ,  $n_e = 1.4864 \sim 1.6583$ 。实际上,除了立方晶体(如岩盐)外,一般的晶体都是双折射晶体。

在双折射晶体中,总有一个(或两个)特殊的方向,当光沿着这个方向入射时,不产生双折射现象,这个固定的方向称为晶体的光轴。定义光轴之后,可引入晶体主截面的概念,主截面即包含晶体光轴和光线的平面,如入射光的主截面是为包含晶体光轴和入射光的平面。已经发现 $o$ 光是一个振动面垂直于自己的主截面的线偏振光, $e$ 光则是一个振动面在自己的主截面内的线偏振光。当晶体光轴在入射面内的时候, $o$ 光和 $e$ 光的主截面重合,两者的振动方向相互垂直。一般情况下, $o$ 光的主截面和 $e$ 光的主截面有一个不大的夹角,因而它们的振动方向不完全相互垂直。

上面谈到,光在垂直入射时,振动方向垂直于入射面的光和平行于入射面的光,它们有同样的反射率,这是对光学各向同性介质而言的。然而,当垂直入射的光在光学各向异性晶体的界面反射时,光的反射率就与振动方向有关了。可以把反射光分解成振动方向与主截面垂直的 $o$ 光,以及与主截面平行的 $e$ 光,这两种光的反射率是不同的,而且位相也是不一致的。

#### 4. 光的色散

一束平行的白色入射光通过玻璃棱镜,在棱镜后的屏上得到一条彩色光带,这就是色散。光的色散是因为不同波长的光折射率不同。介质折射率随波长变化的程度用色散率表示,它在数值上等于波长变化1个单位时介质折射率的变化值。

一般来说,波长增加时光的折射率和色散率都减小,这样的色散称为正常色散。所有不带颜色的透明介质,在可见光区域内,都表现为正常色散,即紫光的折射率比红光折射率大些,紫光的色散率也比红光大些。所以,用棱镜产生的光谱,紫色一端要比红色端展开得大些,这是与由光栅所得到的光谱不同的。

X射线和 $\gamma$ 射线是波长很短的光,它们对所有各种介质的折射率都近似等于1,故X射线和 $\gamma$ 射线几乎没有折射现象。

#### 5. 光的发射



光的发射通常有两种形式:一是带电粒子速度变化引起的辐射,二是分子、原子或原子核能级跃迁引起的辐射。从微观机制来说,它们的共同之处,都是微观系统从高的能量状态过渡到低的能量状态时伴随发生的物理现象。

光源发出的一般是自然光。光源中相互无关的微观粒子所生成的光,其电矢量的取向是无规则的。

### (1) 高温光源

通过加热维持物体的温度,使其产生辐射,称热辐射。任何物体都会产生这种辐射。温度低时(如室温)辐射红外光,加热到 500℃ 左右,开始辐射一部分暗红的可见光,温度更高,大约在 1500℃ 时就发出白帜光,并开始出现紫外光。

物体的温度升高到一定的程度会产生某种特征频率的辐射,这个现象称作热发光(luminescence)。例如火焰中放入钠盐能产生钠的黄光。热发光和热辐射不同,前者必须在达到一定的温度后才产生,而后者在任何温度下都在进行。

### (2) 低温光源

① 被电场加速的电子轰击物体可产生辐射,称为电致发光。如稀薄气体在放电管中发出的辉光;放电管的阴极射线打到的地方产生的 X 射线。

② 物体被光照射而引起的辐射,称光致发光。荧光和磷光是属于这一类。如荧光灯管壁被管内汞蒸气的辉光激发所产生的光;X 射线照射到荧光屏上产生的光。

③ 放射性物质自发引起的辐射,称天然发光。如,镭发出的  $\gamma$  射线。

## 1.1.2 电子与离子

### 1. 基本性质

电子是一种带负电的基本粒子,静止质量  $m_e = 9.110 \times 10^{-31} \text{kg}$ ,电量  $q = -e$  ( $e = 1.602 \times 10^{-19} \text{C}$ )。离子是失去或获得一个或几个电子的原子,其电量在数值上等于失去或获得的电子的电量,电子质量与原子相比微不足道,故离子质量可视为原子的质量。离子质量常用原子质量单位  $u$  表示 ( $1u = 1.6606 \times 10^{-27} \text{kg}$ ),电量  $q$  常以  $e$  为单位表示。

粒子就是一个沿其运动方向传播的平面波,设运动粒子的质量用  $m$  表示,运动速度用  $v$  表示,德布罗意关系[式(1.4)]指出其波长

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \quad (1.6)$$

由此,可得运动粒子的波长与其能量的关系式,

$$\lambda = \frac{hc}{E_k \sqrt{\frac{2m_0c^2}{E_k} + 1}} \quad (1.7)$$

其中,  $m_0$  为粒子的静止质量,  $m_0c^2$  和  $E_k$  分别表示粒子的静能和动能。

原子物理学中, 能量常用 eV 为单位。已知  $hc = 1.240$  (keV·nm),  $m_e c^2 = 5.11 \times 10^2$  keV。记住它们, 对此式及有关的计算常常是有用的。

在非相对论条件下,  $2m_0c^2 \gg E_k$ , 式(1.7)近似为

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0E_k}} \quad (1.8)$$

表 1.2 给出一些电子波长与能量的关系。因为离子的质量远大于电子, 从式(1.7)和式(1.8)可以看到, 对同样能量的电子和离子, 离子的波长远小于电子的波长, 因而离子表现出更明显的粒子性, 一般情况下已不必考虑其波动性。

表 1.2 电子波长与能量的关系

电子能量 (keV)	0.1	0.2	0.5	1	2	5	10	20	50	100	200	500
电子波长 (nm)	0.1227	0.0867	0.0548	0.0388	0.0274	0.0173	0.0122	0.00859	0.00536	0.00370	0.00251	0.00142

## 2. 电子的发射

电子的来源, 无非是来自核外(轨道电子), 或者来自核内(核的蜕变)。一般情况下, 获取电子的方法, 是从中性粒子中电离出自由电子, 再用电场加速并收集。

### (1) 热电子发射

固体中的电子必须获得足够的能量才能从表面逸出。电子逸出所需的最小能量叫做功函数。它随材料的不同而异, 典型的功函数约有几个电子伏特。在常温时, 几乎没有电子可获得足够的能量从导体逸出。当导体温度很高的时候, 电子的能量因热运动大大增加, 就有大量电子逸出, 在导体附近形成带负电的电子云, 这就是热电子发射。

### (2) 低温下的电子发射

- ① 被电场加速的离子轰击物体可得到电子的发射, 称冷阴极射线。
- ② 利用强场使固体表面势垒变薄, 固体中的电子可以穿透势垒发射出去, 称场电子发射。
- ③ 物体被光照射而发射的电子, 称光电子。

④ 放射性物质蜕变放射的电子,称 $\beta$ 射线。

### 3. 离子的产生

离子的来源,是使中性原子(或分子)离解,成为自由离子,再用电场收集。

具有多个价电子的原子电离过程可以是单电荷离子,也可以成为双电荷离子。分子的电离现象比原子复杂,最简单的情况是分子失去一个电子,形成分子型离子,如 $O_2^+$ 、 $CO_2^+$ 等。分子电离电位可以大于或小于它的原子的电离电位。

#### (1) 气体的电离

① 高温等离子体 在高温环境中,气体中部分原子(或分子)会离解为离子和自由电子,这是所谓热电离。电离率和温度有关,温度愈高,电离率愈高。在约 $10^4$  K以上,所有的气体物质都会分解成原子并离解为带电粒子,这种等离子体称为高温等离子体,亦称平衡等离子体。常压下的弧光放电大约可达6000 K,可用于产生高温等离子体。

② 低温等离子体 在低温(远低于 $10^4$  K)环境中,用低气压辉光放电或弧光放电、射频电磁场放电、光电离等方法制造的等离子体,称为低温等离子体。这些方法,都是使气体中的电子或离子在电场作用下获得足够的能量,并与中性粒子碰撞使之电离。

#### (2) 固体表面原子的电离

① 表面热电离 真空条件下,利用通过电流、激光轰击、弧光放电、电子轰击等方法将固体加热至高温,从表面蒸发出来的原子(或分子)中,一部分由于热电离而成为离子,一部分在返回并撞击灼热固体表面时由于电子逸出(或亲和)而成为离子,这就是表面热电离。

② 场电离 在很强的负电场的作用下,尖端材料本身的原子及吸附原子会以正离子的状态发射出来。

③ 离子轰击 有足够能量的粒子轰击固体表面,会将固体表面的原子电离并离开固体。

#### (3) 天然蜕变

放射性物质蜕变放射的离子,譬如 $\alpha$ 射线就是氦离子。

## 1.2 原子、分子结构与光谱

### 1.2.1 原子的壳层结构

原子由原子核和核外电子构成。原子核由 $Z$ 个质子和若干中子组成。核外电子称束缚电子或轨道电子,这些电子围绕核形成所谓电子云。原子在正常态时的呈中性,核外电子数与 $Z$ 相等。

## 1. 电子定态

微观体系中,处于束缚状态下的微观粒子,其运动状况不是随意的,只能是处于一系列不连续的稳定状态,即所谓量子态,或称为定态。关于原子中电子定态的表征,电子离核的距离及其角动量是十分有意义的参数,有如下叙述:

① 电子只能在量子化的壳层中运动,根据这些壳层距离核由近到远,依次被命名为 K、L、M、N... ,其量子数用  $n$  表示,称为主量子数,  $n = 1, 2, 3, \dots$

② 电子绕核运动的角动量称为轨道角动量  $p_l$ , 轨道角动量是矢量,其方向和大小都是量子化的,  $p_l$  的大小

$$p_l = \sqrt{l(l+1)} \frac{h}{2\pi} \quad (1.9)$$

$l$  称为角量子数。  $l = 0, 1, 2, 3, \dots, n-1$ , 共  $n$  个。这  $n$  个运动状态,依次被命名为  $s, p, d, f, \dots$

假设电子是椭圆轨道,如果说椭圆的长轴由  $n$  确定,那么,  $p_l$  则是由椭圆短轴所确定。这就是说,轨道角动量取决于轨道的形状。

$p_l$  的方向与电子所在位置的外磁场有关,  $p_l$  在磁场方向上的投影

$$p_{lH} = \sqrt{m_l(m_l+1)} \frac{h}{2\pi} \quad (1.10)$$

$m_l$  是轨道磁量子数。  $m_l = l, l-1, \dots, 0, -1, \dots, -l$ , 共  $(2l+1)$  个。

③ 电子绕自身轴转动的角动量称为自旋角动量  $p_s$ 。自旋角动量的方向和大小都是量子化的,  $p_s$  的大小

$$p_s = \sqrt{s(s+1)} \frac{h}{2\pi} \quad (1.11)$$

$s$  称为自旋量子数,  $s = \frac{1}{2}$ 。

$p_s$  的方向与电子所在位置的外磁场有关,  $p_s$  在磁场方向上的投影

$$p_{sH} = \sqrt{m_s(m_s+1)} \frac{h}{2\pi} \quad (1.12)$$

$m_s$  是自旋磁量子数。  $m_s = s, -s$ , 共 2 个。

④ 电子的总角动量用  $p_j$  表示,其方向和大小也都是量子化的

$$p_j = p_s + p_l \quad (1.13)$$

$$p_j = \sqrt{j(j+1)} \frac{h}{2\pi} \quad (1.14)$$

$j$  称为内量子数,  $j = l \pm \frac{1}{2}$ ; 当  $l = 0$  时,  $j = \frac{1}{2}$ 。

在外磁场中,  $p_j$  在磁场方向上的投影

$$p_{jH} = \sqrt{m_j(m_j + 1)} \frac{h}{2\pi} \quad (1.15)$$

$m_j$  是总的磁量子数。 $m_j = -j, -j + 1, \dots, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \dots, j - 1, j$ 。

如果  $j = l + \frac{1}{2}$ ,  $m_j$  共  $(2l + 2)$  个; 如果  $j = l - \frac{1}{2}$ , ( $l \neq 0$ ),  $m_j$  共  $2l$  个。

⑤ 电子的定态可以用  $n, l, m_l, m_s$  四个量子数来确定, 也可以用  $n, l, j, m_j$  四个量子数来确定。若用第一组四个量子数来描述电子定态, 当  $n, l$  确定时, 电子定态的总数应等于  $m_s$  个数与  $m_l$  个数的乘积, 即等于  $2(2l + 1)$ 。若用第二组四个量子数来描述电子定态, 当  $n, l$  确定时, 电子定态的总数应等于  $m_j$  的个数, 包括  $j = l + \frac{1}{2}$  时的  $(2l + 2)$  个和  $j = l - \frac{1}{2}$  时的  $2l$  个, 共  $2(2l + 1)$  个。两种表述方法有相同的结果。

用第二组四个量子数来表述电子定态可参见表 1.3, 表示电子定态通常使用光谱学符号:  $n^2L_j$ , 其中,  $L$  表示角量子数,  $L$  左上方的“2”表示  $(2s + 1)$ 。

表 1.3 电子定态

$n$	1	2	2	2	3	3	3	3	3	4	4	4	4	4	4	4
$l$	0	0	1	1	0	1	1	2	2	0	1	1	2	2	3	3
$j$	1/2	1/2	1/2	3/2	1/2	1/2	3/2	3/2	5/2	1/2	1/2	3/2	3/2	5/2	5/2	7/2
$m_j$ 个数	2	2	2	4	2	2	4	4	6	2	2	4	4	6	6	8
光谱符号	$1^2s_{1/2}$	$2^2s_{1/2}$	$2^2p_{1/2}$	$2^2p_{3/2}$	$3^2s_{1/2}$	$3^2p_{1/2}$	$3^2p_{3/2}$	$3^2d_{3/2}$	$3^2d_{5/2}$	$4^2s_{1/2}$	$4^2p_{1/2}$	$4^2p_{3/2}$	$4^2d_{3/2}$	$4^2d_{5/2}$	$4^2f_{5/2}$	$4^2f_{7/2}$
支壳层	K	$L_I$	$L_{II}$	$L_{III}$	$M_I$	$M_{II}$	$M_{III}$	$M_{IV}$	$M_V$	$N_I$	$N_{II}$	$N_{III}$	$N_{IV}$	$N_V$	$N_{VI}$	$N_{VII}$
主壳层 可容电 子数	2	8			18					32						

## 2. 电子能级

电子的能量是由它的运动状态所确定的, 既然电子有上述的一系列定态, 相应地, 也就有一系列分立的能量状态, 这便是所谓的电子能级。

### (1) 电子与库仑场作用的能量

一个电子能量包括电子的动能和它在核与其他电子的库仑场中的势能。对某个核外电子来说, 外层电子对它没有作用, 而内层电子起了屏蔽核的电场的作用。原子核和这些内层电子的组合, 我们称之为原子实。这样, 电子就好像在这个原子实的库仑场中运动, 容易证明, 该电子的能量

$$E(n, l) = -hcR \frac{(Z - \sigma)^2}{(n + \Delta)^2} \quad (1.16)$$

式中,  $R = \frac{2\pi^2 m_0 e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 h^3 c}$  称为里德堡常数, 其理论值  $R = 1.097 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ ;  $\Delta$  为负值, 主要与电子轨道的形状有关, 即与角量子数  $l$  有关;  $\sigma$  为屏蔽常数, 近似等于比这个电子更内层的电子的数目。

### (2) 自旋和轨道磁矩相互作用的能量

电子绕核运动而产生的磁矩称轨道磁矩  $\mu_l$ , 电子绕自身轴转动产生的磁矩称自旋磁矩  $\mu_s$ 。电子的轨道磁矩与它本身的自旋磁矩之间是内力作用, 其结果导致  $p_l$  和  $p_s$  绕着  $p_j$  作进动。这个进动的能量用  $\Delta E$  表示,  $\Delta E$  与  $j, l, n$  都有关系。计算表明, 当  $j = l + \frac{1}{2}$  时,  $\Delta E > 0$ ; 当  $j = l - \frac{1}{2}$  时,  $\Delta E < 0$ 。

### (3) 电子磁矩与外磁场相互作用的能量

电子的总角动量在外磁场的作用下产生进动, 导致电子能级分裂成更为精细的  $(2j + 1)$  个能级。

### (4) 电子能级图

由上述, 在没有外磁场的情况下, 一个电子的能量表示作

$$E = E(n, l) + \Delta E(j, n, l) \quad (1.17)$$

电子的能量状态主要由它的主量子数和角量子数确定, 能级依次用符号  $1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d \dots$  表示。当  $l = 0$  时,  $p_l = 0, \mu_l = 0$ , 没有轨道磁矩与自旋磁矩的相互作用问题, 即  $\Delta E = 0$ 。当  $l > 0$  时, 相应  $j = l + \frac{1}{2}, \Delta E > 0$ ; 相应  $j = l - \frac{1}{2}, \Delta E < 0$ 。这意味着, 除  $s$  之外的能级, 都会因轨道磁矩与自旋磁矩的相互作用而分裂成两个能级。

K 壳层只有 1 个  $s$  能级, 即  $1^2 s_{1/2}$ 。L 壳层有 1 个  $s$  能级和 1 个  $p$  能级,  $p$  能级会分裂成 2 个相当靠近的能级, 于是, L 壳层包括 3 个能级, 即  $2^2 s_{1/2}, 2^2 p_{1/2}, 2^2 p_{3/2}$ 。与此类推, M 壳层有 5 个能级, 即  $3^2 s_{1/2}, 3^2 p_{1/2}, 3^2 p_{3/2}, 3^2 d_{5/2}$  等。人们也常把壳层中的能级称为支壳层, 表示作: K、L<sub>I</sub>、L<sub>II</sub>、L<sub>III</sub>、M<sub>I</sub>、M<sub>II</sub>、M<sub>III</sub>、M<sub>IV</sub>、M<sub>V</sub>...

## 3. 不相容原理

处于能量最低的状态的系统是稳定的, 这是能量最低原理。原子系统中的电子运动状态由四个量子数所确定。然而, 不能所有电子都处于能量最低的定态。因为泡利不相容原理指出: 原子系统中不能有两个或更多的电子有完全相同的四个量子数。

因此, 电子按泡利不相容原理和能量最低原理分布于原子中的各电子能

级中,从而确定了原子的能量状态。

电子越靠近核,系统能量越低,反之,电子能量越高。原子系统中电子的最高能级是所谓真空能级,电子进入真空能级实际上是脱离了原子的束缚而成为自由电子。因为自由电子的动能是可以连续变化的,所以真空能级是一个很宽能级。

原子的能量状况常用图 1.3 所示的电子能级图来描述。电子能级通常以真空能级的下限为基准的。能级用水平线画出,能级之间的距离随着电子能量的增大而逐渐减小,用能级图可以表示看出个电子能级的占有和空位的情况。电子占有能级的情况清楚了,原子的能量也就确定了。

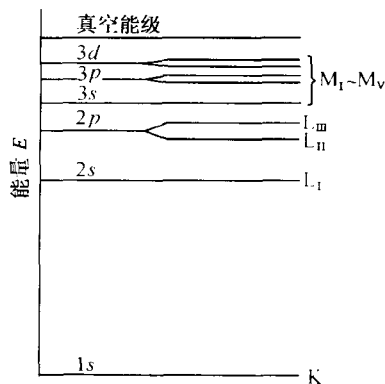


图 1.3 原子中的电子能级图

电子能级的高低,首先取决于  $n$ , 其次是  $l$ , 再次是  $j$ , 如表 1.3 所列的次序。但实际上的次序并非完全如此,特别是在  $l$  较大的情况下,次序会有所变动,譬如说,  $4^2s_{1/2}$  能级低于  $3^2d_{3/2}$ 、 $3^2d_{5/2}$  能级。

#### 4. 能级跃迁与选择定则

##### (1) 激发与电离

原子最低的能量状态称为基态。在通常的情况下,原子处于基态,原子结构是稳定的。但在外来能量的作用下,原子中的电子一旦获得足够的能量,就可以从较低的能级跃迁到较高的能级,结果是电子在低能级上出现了空位,原子系统的能量因此而升高,这个过程称为激发。原子受激后处于激发态。必须注意的是,电子从较低的能级跃迁到较高的能级是有条件的:其一,较高的能级是空的或者是未被填满的(这是泡利不相容原理所决定的);其二,电子吸收的能量正好等于这两个能级的能量差。

如果电子进入了真空能级,就是说电子脱离了束缚态,成为自由电子,这个过程称为电离。原子电离后变成离子。因为真空能级总是空的,所以,电离的条件比较简单,只要求电子获得大于束缚能的能量。

如果电子空位是在 K 层,则称为 K 激发态,或称为  $1s$  激发态;在 L 层则称为 L 激发态等,或称为  $2s$ 、 $2p$  激发态;以此类推。

若要使电子从能量为  $E_1$  的能级跃迁到  $E_2$  能级,所需要的能量用称为该电子的激发能,  $W_{12}$  表示

$$W_{12} = E_2 - E_1 \quad (1.18)$$

要把  $E_1$  能级上的电子拿到真空能级,需要的最少能量就是该电子的束缚能,

或称电离能,用  $W_1$  表示,于是

$$W_1 = 0 - E_1 = -E_1 \quad (1.19)$$

激发原子有许多途径。譬如说,阴极射线管中的电子轰击阳极,可使阳极中的原子获得能量而激发。能使阳极原子激发的最低电压称为激发电压。热运动也可能使物体中的某些粒子(原子、离子)获得足够的能量而激发,当然,必须达到一定的温度。

## (2) 选择定则

原子处于激发状态是不稳定的,随后便有较高能级上的电子向有空位的能级跃迁,使原子系统的能量重新降低。在原子系统中,当电子从高能级向低能级的跃迁时,多余的能量常以光子的形式辐射出去。若电子由  $E_2$  能级跃迁到  $E_1$  能级时,其辐射频率和波长由下式决定:

$$h\nu = E_2 - E_1 = W_{12} \quad (1.20)$$

$$\lambda = \frac{hc}{E_2 - E_1} = \frac{hc}{W_{12}} \quad (1.21)$$

我们注意到式(1.18)~式(1.20)完全是能量守恒定律的体现。

应该指出,并非任何高低能级之间都能发生电子跃迁,而是只有符合选择定则的跃迁才是“容许”的。一般来说,电子在能级间跃迁必定遵守如下定则:

$$\left. \begin{array}{l} \Delta n \neq 0 \\ \Delta l = \pm 1 \\ \Delta j = 0 \text{ 或 } \pm 1 \end{array} \right\} \quad (1.22)$$

例如,  $2^2p_{1/2}$  能级的电子不能向  $2^2s_{1/2}$  能级跃迁。 $2^2s_{1/2}$  电子不能向  $1^2s_{1/2}$  能级跃迁。但  $2^2p_{1/2}$ 、 $2^2p_{3/2}$  能级的电子可以向  $1^2s_{1/2}$  跃迁。

### 1.2.2 特征辐射

原子或离子受到激发,受激原子或离子回复到正常状态时,多出的能量以辐射的形式释放。由于原子能级间的变化不是连续的,因而产生的辐射属于线状光谱。又因为线状光谱与原子结构一一对应,反映了该类原子结构的特征,故线状谱也称特征谱,相应的辐射称为特征辐射。无论原子是由于什么原因被激发的,其辐射都应具有同样的特征光谱。故对特征辐射的分析,就可以确定构成物质的元素。

人们通过观察和分析物质的光谱,从假定的原子或分子构造模型中依据波动力学和量子力学的数学推导,可以对物质的原子和分子结构获得正确的认识。

#### 1. 价电子能级跃迁和原子光谱

一般来说,主壳层或支壳层被电子填满的原子系统是相当稳定的。没有



填满的最外支壳层中的电子往往成为价电子。

原子光谱(包括离子光谱)是由于原子价电子能级发生变化而产生的,价电子能级是以价电子的基态能量为基准的。原子能级其实就是价电子能级,在基态能级之上存在一系列价电子能级,原子处在稳定态情况时,这些价电子能级都是空的。价电子吸收外来能量可以跃迁到这些空能级上而使原子进入激发态。相反,当价电子返回基态时,就发射出一个相应谱线波长的光子。从图 1.4 的钠原子能级图中可以看到价电子在不同能级间跃迁所导致的特征辐射的波长。譬如说,当钠原子从  $3^2p_{3/2}$  或  $3^2p_{1/2}$  的两个能级跃迁到基态  $3^2s_{1/2}$  时,发射波长 589.0 nm 和 589.6 nm 的特征黄光。

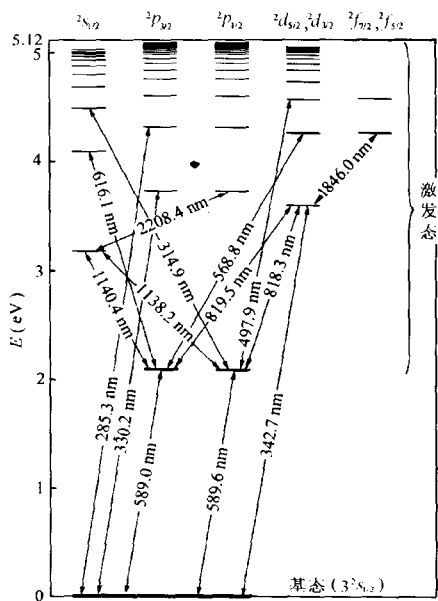


图 1.4 钠原子能级图

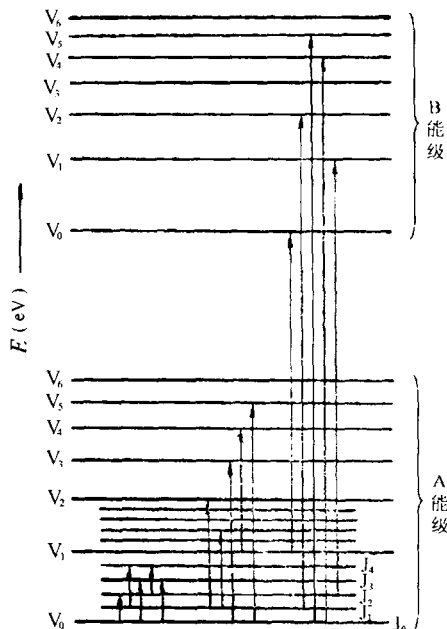


图 1.5 分子能级跃迁示意图

在元素周期表中所有元素的原子,它们价电子跃迁所引起的能量变化一般在  $2 \sim 20\text{eV}$  之间,所以原子光谱的波长大多分布在紫外和可见光区域。

## 2. 分子能级跃迁和分子光谱

分子是由原子组成的,原子组成分子后,原子的基本结构不变,但原子的价电子的能级比较单个原子时会有所变化。

分子光谱产生的机理与原子光谱相同,也是由于能级的跃迁引起的。对于分子来说,除了原子内部的电子运动外,还有原子之间的相对振动和分子围