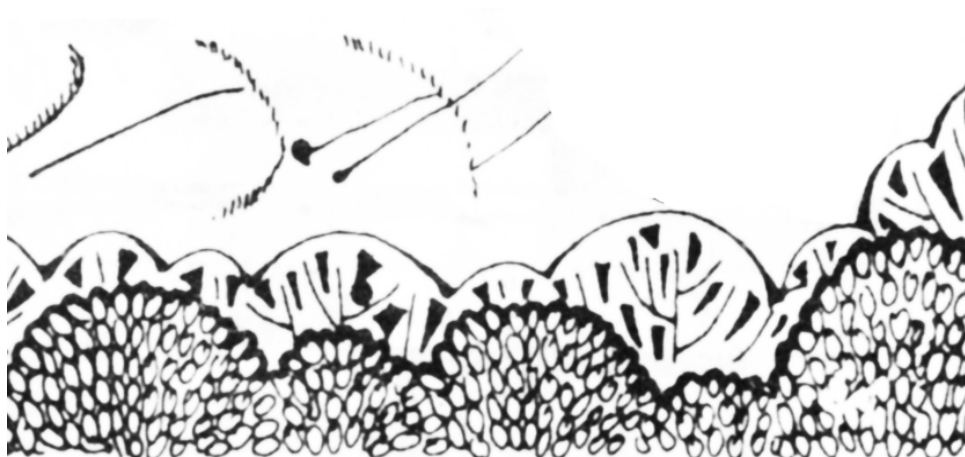


新时代化学概况

(二)

文强 编著



目 录

无机化学	1
等离子体化学及其应用	1
室温和低热温度固-固相反应合成化学	12
发光镧系超分子的设计及应用	23
分析化学	32
生物电分析化学的兴起	32
兴奋剂检测	44
从匹兹堡会议看分析化学动向	58
分析化学的现状和未来	72
80—90 年代的稀土元素分析	83
国际化学裁军核查比较试验	92
有机化学与高分子化学	104
海洋天然产物有机化学	112
辐射在医用高分子材料中的应用	123
电荷转移引起的光聚合反应	131
广角 X 射线径向分布函数(RDF)研究非晶态高聚物的近程有序范围	140

无机化学

等离子体化学及其应用

等离子体化学随当代高技术的发展应运而生,作为一个学科交叉的前沿研究领域,自兴起以来的短短 20 多年中,已在化学合成、新材料研制、精细化学加工、表面处理等领域开拓出一系列新技术、新工艺。同时也极大地丰富了化学的研究内容。

一、物质的第四态——等离子态

早在 19 世纪初,物理学家便提出:是否存在与已知的物质“三态”有本质区别的第四态?随之进行了许多探索和研究。1835 年,法拉第用低压放电管观察到气体的辉光放电现象。1879 年,英国物理学家克鲁克斯在研究了放电管中“电离气体”的性质之后,第一个指出物质还存在一种第四态。1927 年朗格谬在研究水银蒸气的电离状态时最先引入 plasma(等离子体)这一术语。1929 年汤克斯和朗格谬给等离子体赋予“电离气体”的涵义。由此可见,发现物质第四态已经有 100 多年了。

物质的这一新的存在形式是经气体电离产生的由大量带电粒子(离子、电子)和中性粒子(原子、分子)所组成的体系,因其总的正、负电荷数相等,故称为等离子体。继固、液、气三态之后列为物质的第四态——等离子态。

之所以把等离子体视为物质的又一种基本存在形

态,是因为它与固、液、气三态相比无论在组成上还是在性质上均有本质区别。即使与气体之间也有着明显的差异。首先,气体通常是不导电的,等离子体则是一种导电流体而又在整体上保持电中性。其二,组成粒子间的作用力不同,气体分子间不存在净电磁力,而等离子体中的带电粒子间存在库仑力,并由此导致带电粒子群的种种特有的集体运动。第三,作为一个带电粒子系,等离子体的运动行为明显地会受到电磁场的影响和约束。需说明的是,并非任何电离气体都是等离子体。只有当电离度大到一定程度,使带电粒子密度达到所产生的空间电荷足以限制其自身运动时,体系的性质才会从量变到质变,这样的“电离气体”才算转变成等离子体。否则,体系中虽有少数粒子电离,仍不过是互不相关的各部分的简单加合,而不具备作为物质第四态的典型性质和特征,仍属于气态。

二、产生等离子体的常用方法和原理

产生等离子体的方法和途径多种多样,涉及许多微观过程、物理效应和实验方法,如图1所示。其中,宇宙天体及地球上层大气的电离层属于自然界产生的等离子体。在等离子体化学领域中常用的产生等离子体的方法主要有以下几种:

1. 气体放电法 在电场作用下获得加速动能的带电粒子特别是电子与气体分子碰撞使气体电离,加之阴极二次电子发射等其他机制的作用,导致气体击穿放电形成等离子体。按所加的电场不同可分为直流放电、高频放电、微波放电等。若按放电过程的特征划分,则可分为电晕放电、辉光放电、电弧放电等。辉光放电等离子体属于非平衡低温等离子体,电弧放电等离子体属于热

平衡高温等离子体。就电离机制而言,电弧放电主要是藉弧电流加热来使中性粒子碰撞电离,实质上属高温热电离。目前,实验室和生产上实际使用的等离子体绝大多数是用气体放电法发生的,尤其是高频放电用得最多。

2. 光电离法和激光辐射电离 藉入射光子的能量来使某物质的分子电离以形成等离子体。条件是光子能量必须大于或等于该物质的第一电离能,例如碱金属铯的第一电离能最小,只需要用近紫外光源照射就可产生铯等离子体。

激光辐射电离本质上也属光电离,但其电离机制和所得结果与普通的光电离法不大相同。不仅有单光子电离,还有多光子电离和级联电离机制等。就多光子电离而言,是同时吸收许多个光子使某物质的原子或分子电离的。例如红宝石激光的波长为 $0.69\ \mu\text{m}$,单光子能量只有 1.78eV 。对于氙原子来说,只吸收一个光子不可能产生电离,但同时吸收 9 个光子可实现电离。因此利用红宝石激光器辐射氙气完全可以产生氙等离子体,而用同样波长的普通光照射则不可能得到氙等离子体。激光辐射法的另一特点是易于获得高温高密度等离子体。值得注意的是,近年来激光等离子体在化学领域的应用呈明显上升趋势,如激光等离子体化学沉积等。

3. 射线辐照法 用各种射线或者粒子束对气体进行辐照也能产生等离子体。例如用放射性同位素发出的 α 、 β 、 γ 射线,X 射线管发出的 X 射线,经加速器加速的电子束、离子束等。 α 粒子是氦核 He^{2+} ,用 α 射线发生等离子体相当于荷能离子使气体分子碰撞电离。 β 射线是一束电子流,它引起的电离相当于高速电子的碰撞电离。对 γ 射线、X 射线来说,只需令射线能量

$U_R=h\nu$, 显然可视为光电离。至于电子束和离子束, 也都是藉已经加速的荷能粒子使气体分子碰撞电离的, 但由于粒子束的加速能量、流强、脉冲等特性可加以控制而显示出许多优点。

4. 燃烧法 这是一种人们早就熟悉的热致电离法, 借助热运动动能足够大的原子、分子间相互碰撞引起电离, 产生的等离子体叫火焰等离子体。

5. 冲击波法 是靠冲击波在试样气体中通过时, 试样气体受绝热压缩产生的高温来产生等离子体的, 实质上也属于热致电离, 称为激波等离子体。

三、等离子体化学的特点

在物理学界发现物质第四态之前, 化学家便知道气体放电会发生某些特殊的化学反应。如早在 1758 年就曾探测出空气火花放电能生成臭氧; 1785 年利用常压气体放电制备了氧化氮等。但是在很长时期内并未从新物态角度探索其对化学的广泛意义。直到本世纪 60 年代, 由于发展高技术的迫切需求才引起人们对等离子态的关注, 以致等离子体化学 (plasma chemistry) 这一术语到 1967 年才最初出现在书名上。

由于等离子体含有离子、电子、激发态原子、分子、自由基等这些极活泼的化学反应物种, 使它的性质与固、液、气三态有本质的区别, 并表现出许多特点。

第一个特点是等离子体化学反应的能量水平高据其中的离子温度与电子温度是否达到热平衡, 可把等离子体分为热平衡等离子体和非平衡等离子体。在热平衡等离子体中, 各种粒子的温度几乎相等, 约可达 $5 \times 10^3 - 2 \times 10^4 \text{K}$ 。如此之高的温度既可作为热源进行高熔点金属的熔炼提纯, 难熔金属、陶瓷的熔射喷涂; 也

可利用其中的活性物种进行各种超高温化学反应，如矿石、化合物的热分解还原、高熔点合金的制备、超高温耐热材料的合成等。

通常物质在“三态”下进行数千度以上的高温反应是极其困难的，仅反应器的材质就很成问题。等离子态则不同，这是因为等离子体与任何容器并非直接接触，二者之间会形成一个电中性被破坏了的薄层，即等离子体鞘，使高温不会直接传导给器壁。还可用电磁场来约束等离子体，加之冷却手段的运用等，即便是数万度的高温反应在技术上也易于实现。

在非平衡等离子体中也能进行高能量水平的化学反应。这时反应主要靠电子动能来激发，实际工作中电子动能大多为 1—10eV；若折算成温度（1eV 相当于 11600K），则电子温度高达 10^4 — 10^5 K，而离子温度不过几百度乃至接近室温。

第二个特点就是能够使反应体系呈热力学非平衡态在辉光放电条件下，物质只部分电离，存在大量的气体分子。又由于电子质量远比离子的小，整个体系的温度取决于分子、离子等重粒子的温度。这样一来尽管电子能量很高，可激活高能量水平的化学反应，反应器却处于低温。已应用于高温材料的低温合成，单晶的低温生长，半导体器件工艺的低温化等过程。非平衡态的意义还在于克服热力学与动力学因素的相互制约。典型的例子是静高压法人工合成金刚石。按热力学分析只要压力适当，石墨转变成金刚石在低温下并非不能自发进行，问题在于反应速率太低，以致必须提供苛刻的高温高压条件。若借助非平衡等离子体，情况就不同了。例如用微波放电把适当比例的 CH_4 和 H_2 气激发成等离子体，便

可在低于 $1.0133 \times 10^4 \text{ Pa}$,800—900 条件下以相当快的生长速率 ($1 \mu\text{m/h}$) 人工合成金刚石薄膜。

四、等离子体化学的应用

鉴于物质第四态组成粒子的多样性,反应基础过程的特异性,等离子体与固体表面(反应器壁、电极、待加工处理的物质等)相互作用的复杂性,基础研究内容相当宽广,应用课题不断涌现。以下介绍几个主要应用领域。

1. 在无机合成和材料科学上的应用就工艺而言,用得较多的有等离子体化学气相淀积(PCVD)和等离子体化学气相输运(PCVT)、反应性溅射、磁控溅射、离子镀等。就合成物质的种类、结构和性能而言,用这些新工艺可以制备各种单质、化合物,可以制成单晶、多晶、非晶;可以给所制的材料赋予光、电、声、磁、化学等各种功能;研究成各种半导体材料、光学材料、磁性材料、超导材料、超高温耐热材料等。其种类和数量不胜枚举,这里仅举两例。

一个例子是非晶硅(a-Si)太阳能电池的大规模廉价生产。单晶硅太阳能电池虽研制较早,在卫星、宇航等方面已成功应用,但其制造工艺复杂,成本太高,不可能大量民用。相比之下,非晶硅太阳能电池却后来居上,自80年代初开始已大量作计算器、收音机电源等迅速商品化。之所以如此,得益于两个重要突破:其一是1975年由W.E.Spear教授等研究发现可以对非晶硅进行价电子控制;其二便是PCVD工艺的应用实现了非晶硅太阳能电池的廉价大面积自动化生产,其典型装置如图2所示。

用PCVD工艺生产一般是以硅烷 SiH_4 为主要原料,

辉光放电形成等离子体。单独用 SiH_4 放电时反应生成的是 i 型非晶硅半导体层。若在 SiH_4 中掺入少量 B_2H_6 便生成 p 型层, 改掺少量 PH_3 则生成 n 型层。显然, 只需切换输入反应室的放电气体种类并控制掺杂量就能连续制成非晶硅太阳能电池的 pin 结构, 不仅适于大规模连续自动化生产, 还有其他许多优点: (1) 光

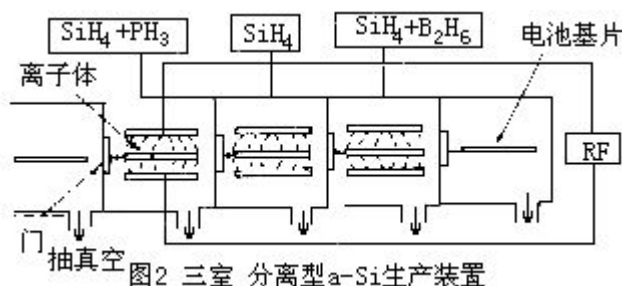


图2 三室分离型a-Si生产装置

电转换效率高。据核算, 转换效率须在 8% 以上才有商业性生产价值, 目前实际批量生产已达 10%—12%, 研制水平则超过 15%。(2) 省资源、省能源、原料便宜、成本低。这种太阳能电池所需的非晶硅膜厚总共还不到 $1\mu\text{m}$, 反应室温度只约 300 $^{\circ}\text{C}$ 。由于是非晶膜, 可用玻璃、不锈钢片之类的廉价材料作基片, 原料气体显然也很便宜, 因此成本大大降低。(3) 膜质稳定经久耐用。通常可用 20 年, 光电转换效率尚可保持在初始值的 95% 以上。

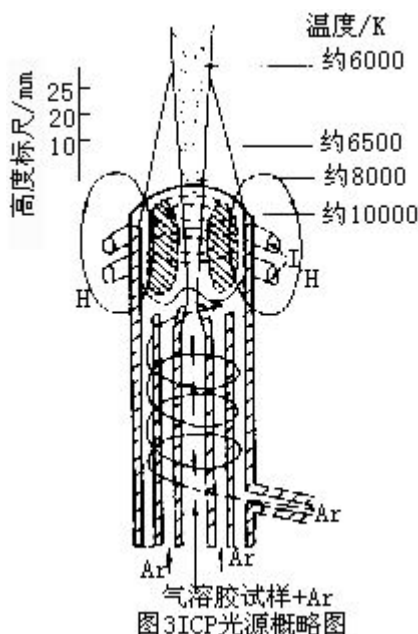
在上述大规模廉价生产基础上, 80 年代中期又将其与瓦一体化, 研制成功太阳能电池瓦。铺上该瓦, 房顶就成了发电站。发的电可自给有余, 并网输电。从技术角度来看, 则是利用等离子体等新技术解决了在大型曲面上均匀制备功能材料薄膜及器件工艺中的一些难题。

第二个例子是超导薄膜的研制。诺贝尔奖得主贝德诺尔兹和米勒 1986 年发现复合氧化物高温超导体后, 立

即在世界范围内掀起一场超导热。随之由于超灵敏探测器、约瑟夫森器件等诱人的应用前景,超导薄膜的研制受到各国学者的广泛重视。等离子体工艺作为优良的制膜技术被普遍采用,我们也曾用高频磁控溅射法先后研制成 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}$ 和 Bi-Sr-Ca-Cu-O 系超导薄膜。前者零电阻温度达 78.3 K,后者为 42 K。

2. 在分析化学上的应用主要有等离子体光谱和有机试样的低温灰化法等。这里仅介绍一下等离子体光谱。

等离子体光谱是以等离子体作光源的光谱分析法。等离子体是发光的,实质上是其组成粒子运动状态变化时的能量跃迁,称为等离子体辐射。根据辐射特征谱线的波长和强度即可进行定性定量分析。这种光源用气体放电法产生,按施加的电场不同可分为三大类:(1)直流等离子体光源,简称 DCP。(2)高频等离子体光源。按耦合方式不同又可分为两种,即电感耦合高频等离子体炬(ICP)和电容耦合高频等离子体炬(CCP)。(3)微波等离子体光源。也可分为电感耦合型(MIP)和电容耦合型(CMP)两种。



以上几种等离子体光源中 ICP 的分析性能最好，也是目前用得最多的一种。图 3 为 ICP 光源概略图，它是一支同轴的石英三管炬。三层套管中都通 Ar 气，但气流流量和作用不同。外管中的 Ar 气流量最大，是发生工作等离子体的主气源。中间管中的 Ar 气流量较小，起辅助作用，使发生的等离子体向上稍稍隆起。中心管中的 Ar 气是载气，用它把试样溶液气溶胶化并导入等离子体区。

当管外的感应线圈中通入高频电流时，便会产生高频电磁场使 Ar 气放电产生等离子体。等离子体具有趋肤效应，加上空气动力学因素的作用，在三管炬顶部形成中空的环状等离子体结构，外观呈炽烈的火焰状，各高度处的温度分布如图 3 中所示。这种环状结构的中央部分等离子体密度较低，让样品气溶胶正对着这一区域导入则阻力较小，可溶入等离子体区内部得到有效离解、激发或电离。

与经典的光谱分析相比 ICP 有许多优点：(1) 光源

稳定,再现性好,克服了长期以来对于固体标样的依赖。

(2) 检出限低,一般可达 ppb (10 亿分之 1) 级。(3) 工作曲线的线性范围广,可达 5—6 个数量级。(4) 测定精度远比经典发射光谱法高。(5) 应用面广,分析速度快。几乎可分析周期表中的所有元素,还能同时进行多元素分析。若与多通道光电光谱仪及计算机联用,其分析速度极快,分析 30 个元素只需一分钟。因此,ICP 已经广泛地用于化工、冶金、地质、农业、医学、环保、地球化学等许多领域,成为当今较为理想的分析方法之一。

3. 在分子科学上的应用等离子体技术在分子科学上的应用发展很快,涉及面广,大致可分为三个方面:

(1) 等离子体聚合;(2) 等离子体引发聚合;(3) 高分子材料的等离子体表面改性。其中,等离子体聚合是把有机单体转变成等离子态,产生各类活性物种,由活性物种相互间或活性物种与单体间发生加成反应来进行聚合,是一种新型聚合法。用这种方法易于对聚合物赋予各种功能,特别适合于研制功能高分子。例如电子器件、传感器用的导电高分子膜,集成电路用的光刻胶膜及气体分离膜等。

等离子体引发聚合是把等离子体辐射作为能源对单体作短时间照射,然后将单体置于适当温度下进行聚合,是一种不需要引发剂的新聚合法,适于合成超高分子量聚合体或单晶聚合体,进行接枝聚合、嵌段聚合、无机环状化合物开环聚合、固定化酶等。

高分子材料的等离子体表面改性是利用非聚合性气体的辉光放电,改变待加工材料的表面结构,控制界面物性或进行表面敷膜。可用来提高塑料的粘接强度,改

善棉、毛等天然纤维的加工性能，如浸润性、丝纺性、耐磨性、色牢度等，也可用于表面杀菌。

4. 在半导体器件生产上的应用 等离子体化学在半导体领域取得了许多应用成果，最具代表性的莫过于超大规模集成电路制造工艺上的技术进步。

大规模集成电路的集成度年年都在飞跃发展。例如动态随机存取存储器(DRAM)已从1980年的64千位发展到90年代初的256兆位水平。结构尺寸越来越微细，图形线幅小至亚微米量级，使一些传统工艺不可能再满足技术要求。这便持续不断地促进着等离子体技术的开发利用，从60年代起至今已经形成一整套“全干法工艺”，包括等离子体氧化、等离子体聚合、等离子体显影、等离子体蚀刻、等离子体除胶等。为大规模集成电路的更新换代提供了可靠的技术基础。从化学的角度来看，实现了许多工艺革新。例如，在传统的湿法工艺中，为了在曝光显影后的Si片上腐蚀出图形是采用酸配方，但这种工艺往往引起严重的“钻蚀”现象，影响微细图形的保真度，重现性差，成品率低，已根本不能满足高集成度器件的要求。等离子体蚀刻则是一种干法工艺，把 CF_4 之类的气体导入反应器放电产生等离子体，由生成的高活性氟原子与Si反应来达成蚀刻目的。体系的状态及腐蚀机制都与湿法工艺截然不同。布胶、曝光、显影、除胶等也都涉及许多化学问题，工艺上的共同点是干法化、低温化、省资源、省能源，适于大规模自动化生产。

综上所述，等离子体化学已经在许多领域取得了丰硕的应用成果。我国自70年代以来有关等离子体化学的科研课题不断涌现；从80年代中后期起在大学化学教学

方面也有进展,已经开设了等离子体化学课程并出版了教材。今后,随着越来越多的科技教育工作者对物质第四态感兴趣,应用成果更将层出不穷。

室温和低热温度固-固相反应合成化学

长期以来,在人们的观念中室温下的固相反应几乎很难进行,正如 West 指出的,“在室温下经历一段合理的时间,固体一般并不相互反应。为使反应以显著的速度发生,必须将它们加热到甚高温度,通常是 1000—1500 。前苏联化学家 Timokhina 也曾在 1971 年报道,“如果将 $\text{Pb}(\text{OAc})_2$ 与 KI 或 NiCO_3 与丁二酮肟在室温下保持接触,14 年后产物层的厚度分别是 1mm 和 1.5 mm”,说明固相反应在室温时进行得极其缓慢,这一现象主要归因于晶体有序紧密的排列所导致的极慢的扩散速度。

在固体化学反应中,热力学可以判定一个特定的反应能否发生,而动力学因素则决定该反应发生的速度。对一个具体的固相反应来说,许多在热力学上应该发生的反应,在室温下实际上反应速度极慢。固相反应的进行取决于两个重要的因素:成核与扩散。对于前者而言,由于反应中涉及部分化学键的断裂和重组,所以一般的无机氧化物只有在很高温度时,原子或离子才可能获得足够的热能,偏离正常的晶格位置,并发生化学键的断裂。对于后者而言,脱离正常晶格位置的原子或离子需要透过产物层扩散到新的反应界面,这一过程就更为困难,因室温下固体化合物的扩散系数 (10^{-8} — $10^{-22}\text{cm}^2/\text{s}$) 远远低于液体 (约 $10^{-5}\text{cm}^2/\text{s}$) 或气体 (约 $10^{-1}\text{cm}^2/\text{s}$) 的

扩散系数。

因而，室温或低热温度条件下的固相化学反应一直未引起人们足够的重视，最近几年来，我们实验室的研究工作表明，许多配位化学反应在室温、固相时即能发生，反应的可能机理及影响因素已在另文作了综述。由于固相反应一经发生，往往能进行到底，所以已经研究的一些固相反应类型，如氧化还原反应、取代反应、成簇反应、聚合反应、离子交换反应、异构化反应、解离反应等都可能用于合成化学。目前，利用室温或较低温度（ $< 100^\circ\text{C}$ ）固相反应方法，我们已经合成出许多新的簇合物、简单或混配化合物以及固配化合物等，这里将对已有的结果作一总结。

1. 固相反应能进行到底——热力学分析

根据热力学基本公式 $dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i$

其中： G 为自由能， S 为熵， T 为温度， V 为体积， p 为压力， μ_i 为各组分化学势， n_i 为各组分的物质的量分数。

在等温等压时， $dG = \sum \mu_i dn_i$ ，其中 $\mu_i = \mu_i^0(T, p) + RT \ln x_i$ ，

x_i 为各组分的浓度，对于固体物质 $x_i=1$ ，因此 $\mu_i=\mu_i^0$ 。在等温等压下，若反应物的化学势大于产物化学势的总和，则反应向右进行。以 $A+B \rightleftharpoons C$ 为例，体系的自由能

$$G = \sum n_i \mu_i = n_A \mu_A + n_B \mu_B + n_C \mu_C$$

$$= (n_A \mu_A^0 + n_A RT \ln p_A) + (n_B \mu_B^0 + n_B RT \ln p_B) +$$

$$(n_C \mu_C^0 + n_C RT \ln p_C)$$

可见,在溶液中不发生的反应在固相中却可能发生,并进行完全。另外,对固、液相中均能进行的反应,则可能得到不同的产物,如 NiCl_2 与 $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{Cl}$ 通过固相反应,分步生成一取代的 $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{NiCl}_3$ 和二取代的 $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{NiCl}_4$ 。在溶液中,由于二取代产物不能稳定存在,只能得到黄色的一取代产物。在簇合物合成中也存在这种差异。因此,利用固、液相反应的差别,有可能合成出液相不易得到的产物。

3. 低热温度固相反应与高温固相反应产物的差别

高温固相化学研究的对象一般是氧化物、硅酸盐等。原料和产物往往具有三维网络结构,原子和原子之间主要以离子键或共价键相联,键能大,结构稳定性高。在较低温度时,化学键不易断裂,且分子间扩散极慢,因此这类固相反应常常在 1000 左右的高温进行。

配位化合物通常为点结构,金属离子与配体之间主要以配位键结合,键能较小,较易断裂,因此发生固相反应的温度通常较低。同时,由于配合物的点结构,配合物之间以范德华引力结合,间隙较大,因而分子间的扩散也相对容易。此外,大多数有机化合物和配位化合物在高温时不能稳定存在,因此高温固相反应不能用于配合物的合成,而室温或低热温度的固相反应就有可能用于配位化合物的制备,且低热温度固相反应法合成的产物更接近于溶液相产物。

4. 温度对固相产物的影响

固相反应是通过反应物分子间的接触成核和扩散进行的,所以很多因素如反应物的结构、反应温度、均匀程度、颗粒大小、结晶水存在与否、空气湿度、表面杂质、压力等都会对固相反应的速度、产物产生影响。在