中 国 科 学 院 化 学 研 究 所
INSTITUTE OF CHEMISTRY CHINESE ACADEMY OF SCIENCES

分析测试中心通讯

第6期



分析测试中心 主办

2016年3月1日

目　　录

评述

纯位移核磁共振氢谱及其应用.....1

新技术应用

扫描电镜透射模式（STEM）的成像原理及应用.....9

半原位XPS样品转移装置的研制.....13

典型应用案例

利用远程相关测定低频低丰度^{15}N核的化学位移.....17

扫描电镜冷冻制样及传输系统（Cryo-SEM）的应用.....20

电磁效应加热顶空气质联用法对人造板材有机挥发物检测.....24

测试技术及技巧

样品与盖玻片紧贴程度对样品荧光的影响.....35

单晶数据收集技巧之切割晶体减少吸收效应.....41

数据处理技巧

两种单晶结构求解方法：SHELXD & Charge Flipping.....43

半导体材料光学带隙的计算.....47

有机元素分析应用软件中低氢含量样品的准确分析测试.....50

数据检查cif文件时常见问题及解决办法.....55

仪器及功能介绍

NMR在线监测方法介绍 58

紫外光电子能谱（UPS）应用 61

透射电镜载网膜及其表面处理 68

常用固体核磁^{13}C谱脉冲序列介绍 75

分析测试中心动态

《分析测试中心通讯》征稿启事 81

评 述

纯位移核磁共振氢谱及其应用

周秋菊 向俊锋

(分析测试中心核磁组 Tel: 010-62627946 Email: jfxiang@iccas.ac.cn)

1. 纯位移核磁共振氢谱

什么是纯位移核磁共振氢谱？要回答这个问题，可以从J-耦合这个概念和我们熟悉的核磁共振^{1}H去耦碳谱入手。

J-耦合是指分子中核自旋之间借助成键电子影响各自核磁矩取向的一种间接偶极-偶极耦合，以符号J表示。如果用A和B表示两种相互耦合的核自旋，那么它们之间的J-耦合可以$^{n}J_{AB}$表示，其中n是A和B之间相隔化学键的数目。图 1是乙醇分子中^{1}H和^{13}C之间的耦合示意图（注：^{17}O天然丰度极低且为四极核，它与其他核之间的耦合作用对核磁谱图影响一般忽略不计)。$^{n}J_{AB}$值大小受核的磁旋比、原子序数、相隔化学键的数目、轨道的杂化、键角、取代基的电负性等因素影响。

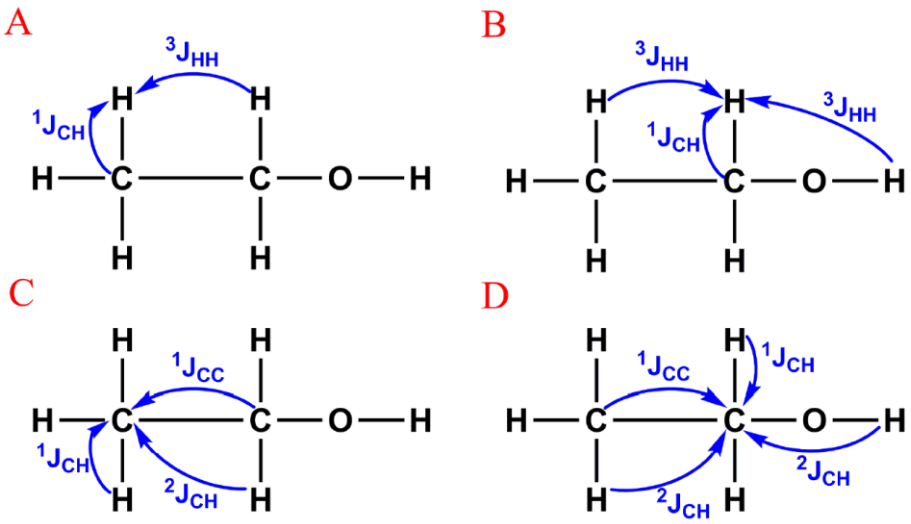


图 1. 乙醇分子中^{1}H、^{13}C之间的耦合关系图解。A：甲基氢耦合关系；A：亚甲基氢耦合关系；C：甲基碳耦合关系；D：亚甲基碳耦合关系。

在核磁共振谱图中，J-耦合作用会使核自旋在其化学位移处的单峰信号裂分为以其化学位移为中心、左右对称分布的多重峰；对于自旋量子数为 1/2 的核，如^{1}H、^{13}C、^{19}F、^{31}P等，在一级近似条件下，多重裂分峰数目符合n+1 规律（n

是指与所讨论的核相耦合的核的数目，注意，这n个核与所讨论的核的耦合作用是相同的）。

如图 1D所示，以乙醇氘代氯仿溶液中的乙醇分子为例，亚甲基碳与亚甲基氢、甲基氢、羟基氢、甲基碳均有耦合作用，分别为$^{1}J_{CH}$、$^{2}J_{CH}$、$^{2}J_{CH}$、$^{1}J_{CC}$。理论上，$^{1}J_{CH}$会使亚甲基碳裂分为三重峰，这组三重峰会因甲基氢$^{2}J_{CH}$作用而再裂分为四重峰；$^{1}J_{CC}$耦合效应因^{13}C天然丰度太低（1.07%）即检测灵敏度太低而在碳谱中观察不到；与羟基氢的$^{2}J_{CH}$耦合效应因存在活泼氢的快速交换反应而消失，所以，乙醇亚甲基碳信号是以其化学位移为中心、左右对称分布的 3 组四重峰。同理，乙醇甲基碳信号是以其化学位移为中心、左右对称分布的 4 组三重峰。因此，在乙醇氘代氯仿溶液的不去耦碳谱中（图 2 蓝色曲线），有以δ18.6 为中心、左右对称分布的 4 组三重峰（即乙醇甲基碳信号）和以化学位移δ58.6 为中心、左右对称分布的 3 组四重峰（即乙醇亚甲基碳信号）；而在^{1}H去耦碳谱（图 2 红色曲线）中却只有δ18.6 和δ58.6 两个单峰信号，这是因为消除了^{1}H对^{13}C耦合效应，使J_{CH}引起的多重裂分信号融合成单峰信号。与不去耦碳谱相比，^{1}H去耦碳谱更为简洁且单位采样时间内所得信号的信噪比更好。

注：本文中谱图采集所用仪器均为分析测试中心核磁组配有 BBFO 探头的 BrukerAvance III 500WB 谱仪，操作软件为 Bruker Topspin Version 3.2。

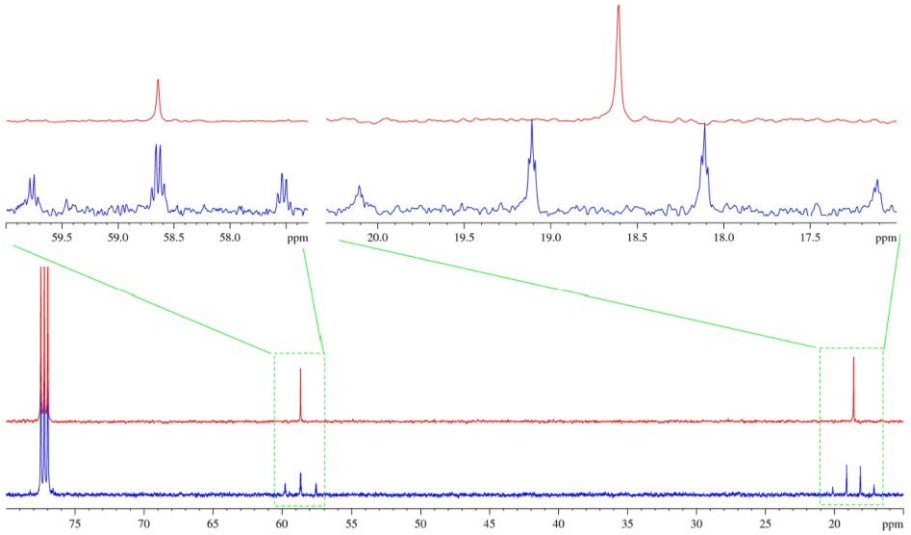


图 2. 100 mM乙醇氘代氯仿溶液的核磁共振碳谱图。蓝色曲线：不去耦碳谱（脉冲序列：zg30；采样时间：2898 秒）；红色曲线：^{1}H去耦碳谱（脉冲序列：zgpg30；采样时间：366 秒）（脉冲序列代码源自Bruker Topspin Version 3.2）。

类似地，如果在氢谱采集过程中消除^{1}H与^{1}H之间的耦合作用，就能得^{1}H去耦氢谱，即纯位移核磁共振氢谱（Pure Shift ^{1}H NMR Spectroscopy），亦称宽带同核去耦核磁共振氢谱。由于消除了$^{n}J_{HH}$耦合效应，即分子中磁等价质子因邻近质子$^{n}J_{HH}$耦合作用导致的多重裂分信号融合成一个单峰且单峰所处位置为该质子的化学位移，所以，纯位移核磁共振氢谱是与^{1}H去耦碳谱相似的、只含化学位移信息的谱图。

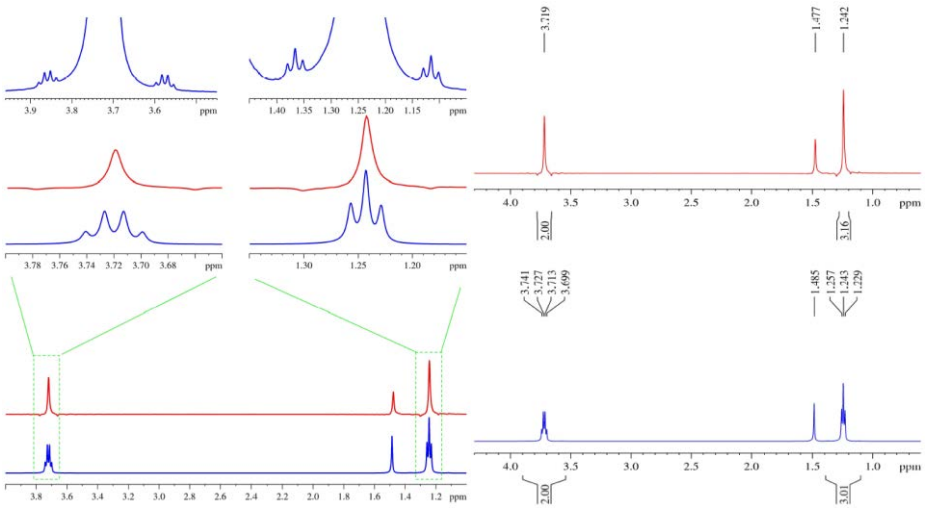


图 3. 100 mM 乙醇氘代氯仿溶液的核磁共振氢谱局部图。蓝色：常规氢谱（采样时间：16 秒）；红色：纯位移氢谱（采样时间：739 秒）。脉冲序列为：蓝色：zg30，红色：reset_psyche_1d（脉冲序列代码源自 Bruker Topspin Version 3.2）。

如图 3 所示，乙醇氘代氯仿溶液的纯位移核磁共振氢谱（红色曲线）与去耦碳谱相似，甲基氢和亚甲基氢只在其化学位移处有单峰信号。在常规氢谱中分布可达数十个Hz的多重裂分信号，在纯位移氢谱却只有一个共振信号的宽度（通常在 2 Hz左右）。因此，与传统氢谱相比，纯位移氢谱分辨率有显著提高，但是单位采样时间内所得信号信噪比显著降低。另外，$^{1}J_{CH}$耦合效应在常规氢谱中也有体现（见图 3 顶部蓝色曲线），甲基氢因亚甲基氢耦合裂分产生的三重峰信号被甲基碳再次裂分形成信号根部左右对称的两组矮小的三重峰信号；亚甲基氢因甲基氢耦合裂分产生的四重峰信号被亚甲基碳再次裂分形成信号根部左右对称的两组矮小的四重峰信号；不过，因为^{13}C天然丰度极低，这种多重裂分信号在没有进行^{13}C标记化合物的氢谱中可以忽略不计（见图 3 中部和底部蓝色曲线）。

2. 获取纯位移核磁共振氢谱的技术

就单位采样时间内所得信号的信噪比来说，纯位移核磁共振氢谱并无优势。但是，随着科学的发展，使用核磁共振技术研究的样品越来越复杂，样品中磁性原子核数目多达数十个甚至上百个，比如糖类、复合物、脂质体、芳香族化合物、低聚糖等这类分子不同局部有相似结构单元的化合物或者化学反应混合物、天然产物粗提物、人体尿样或血样等这类混合物，它们的核磁共振氢谱往往会因$^{n}J_{HH}$耦合所致的多重裂分造成信号严重重叠而无法为结构解析或定量分析提供有用信息（如图 4 中δ 4.7～5.9 处的多重裂分信号）。

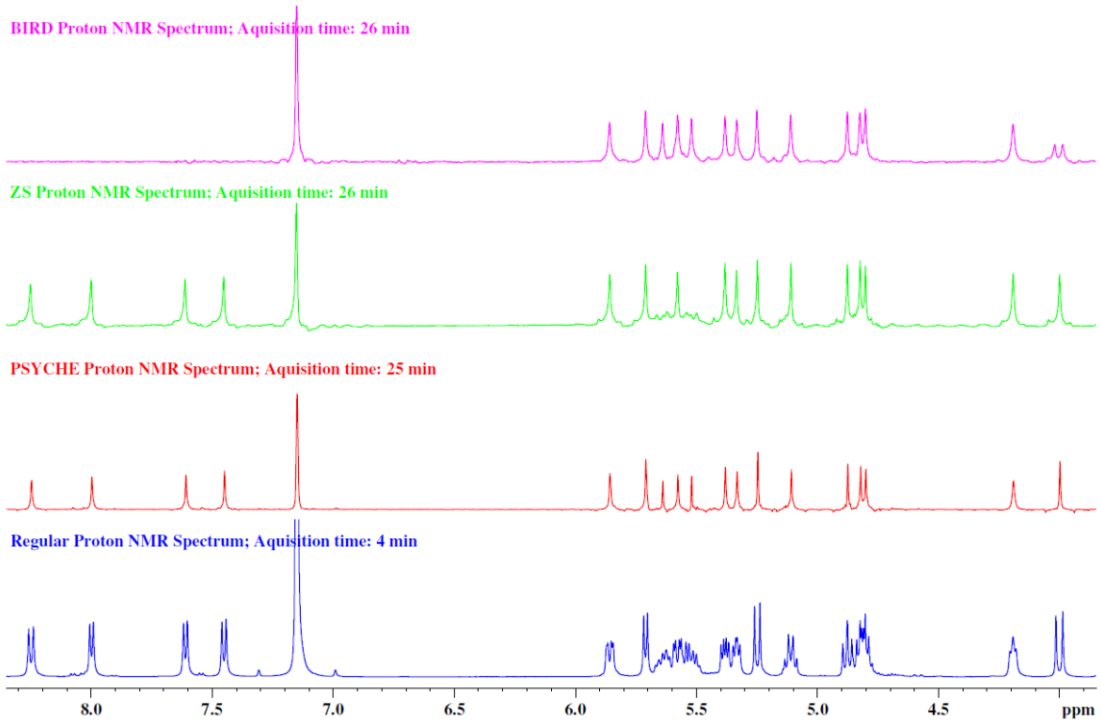


图 4. 采用常规氢谱技术和各种去耦技术采集的 25 mM 环孢霉素 A 氘代苯溶液的核磁共振氢谱局部图。蓝色曲线：常规氢谱；红色曲线：PSYCHE 氢谱；绿色曲线：ZS 氢谱；紫色曲线：BIRD 氢谱。

因此，早在 1963 年，Ernst和Primas就开始探索能同时消除$^{n}J_{HH}$耦合的方法。经过 13 年的努力，Ernst团队终于提出了一种通过间接方式获取全去耦氢谱（纯位移核磁共振氢谱）的技术，即利用二维J-分辨谱图的特殊投影消除标量耦合。不过，这种技术与随后几十年中陆续出现的获取全去耦氢谱技术一样，都需要借助于二维实验的间接维、数据处理比较复杂、与传统氢谱相比灵敏度较低，这些缺点限制了它们的应用。当然，多维核磁共振技术的发展和仪器磁场强度的提高，

在一定程度上也降低了波谱学家们获取全去耦氢谱的渴求。但是，自 2010 年起，基于Klaus Zangger和Heinz Sterk的工作，Morris团队在获取纯位移核磁共振氢谱技术研究方面取得了突破性进展，使全去耦氢谱实验变得更加简单、灵敏度更高、实用性更强；而且，他们通过宽带质子去耦技术得到的核磁共振氢谱的分辨率与超高场仪器（至少是 3 GHz或高于 3 GHz）所得常规氢谱的理论分辨率相当。而自 1945 年发现核磁共振现象以来，经过科学家和仪器制造商们近 70 年的努力，才于 2009 年诞生一台 1 GHz商业化的核磁共振波谱仪。

已经报道的获取纯位移核磁共振氢谱的方法有很多，目前最受关注的三种方法是：1982 年由Garbow等人开创的第一代BIRD技术（**Bi**linear **R**otational **D**ecoupling，双线性转动去耦)、2013 年由Zangger等人开创的第二代ZS方法（**Z**angger-**S**terk，亦称Slice-selective Decoupling，即片层选择性去耦）、和 2014 年由Morris团队开创的PSYCHE（**P**ure **S**hift **Y**ielded by **Ch**irp **E**xcitation）同核宽带去耦技术。图 4 中纯位移氢谱就是使用这三种技术所得谱图。BIRD、ZS、PSYCHE各有优缺点，BIRD只检测与^{13}C键合的质子，如图 4 所示，使用BIRD技术，环孢霉素A分子中与氮原子键合的质子在δ 7.4～8.6 处信号就无法被检测；ZS对强耦合体系去耦效果不好；PSYCHE实用性要好过ZS和BIRD，但它必须使用二维采样模式，对仪器软件和硬件配置要求都比较高。

3. 纯位移核磁共振氢谱的典型应用

3.1 简化氢谱

当样品（如多糖、复合物、脂质体、芳香族化学物、寡聚体、反应混合物等）的一维氢谱太复杂而出现模棱两可的结果、二维实验仍然因信号重叠无法指认时，可以使用纯位移技术简化谱图，以便信号归属和定量分析。例如，Morris团队于 2014 年报道了他们利用纯位移核磁共振氢谱确定样品的非对映体比例方法。对较简单的样品如橘皮苷，可直接利用它的纯位移氢谱计算非对映体比例；针对较复杂样品如非对映立体选择性反应混合物，对所得纯位移数据进行线性拟合之后也可得到较准确的非对映体比例。

3.2 代谢组学或天然产物粗提物研究

使用高场仪器研究临床生物化学、毒性和药物代谢越来越普遍，但是，灵敏

度的增加也提高了检测最低限，使化学噪音和低浓度代谢产物引起的谱图重叠现象更加突出。相比于 COSY、SPEC-NMR 方法，纯位移技术能更有效地解决这种由化学噪音和低浓度代谢产物引起的信号重叠问题。例如，Keeler 等在 500 MHz 的仪器上使用纯位移技术，顺利地把 KG1a（AML cancer model）细胞粗提物在 δ 0.5～4.4 的重叠信号完全分开。

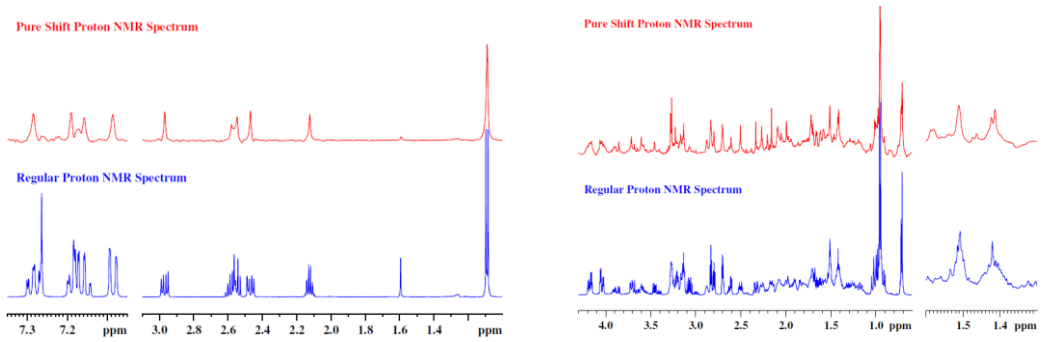
3.3 扩散序谱与扩散系数测定

核磁共振是最常用的结构鉴定技术，但是，分析混合物时，核磁共振方法受到限制，因为常规核磁共振波谱信号不能把信号分配给各个组分。解决这个问题的方法之一就是使用 DOSY，根据各组分自扩散系数（分子尺寸）对信号进行虚拟分离。通过宽带同核去耦消除标量耦合可以克服扩散序谱中信号重叠问题，从而便于提取每一个组分的扩散系数或者准确指认每一个组分的信号。例如，Larive 等使用 2D-J-DOSY 技术，将蔗糖在 δ 3.5 处的三重峰信号从葡萄糖六磷酸盐的多重裂分中提取出来，确保了扩散系数的准确性；Cobas 等使用 2D 同核去耦 DOSY 技术和标准 LED-BPPSTE DOSY 实验分析了复杂混合物（蔗糖、β-环糊精和 SKF-38393 盐酸盐）中各组分的扩散系数，实验结果显示，使用 2D 同核去耦 DOSY 实验能更为简单、更为直观地提取各组分的扩散系数；Keeler 等人使用 anti z-COSY 去耦 DOSY 实验，使奎宁、geraniol 和 camphene 混合物在 δ 1～2 的重叠信号完全分开，便于准确提取每一个组分的扩散系数；Morris 等人将 BIRD 单元用于 DOSY 实验，使用 400 MHz 仪器就能把 2-甲基-1 丙醇和 2,3-二甲基-2-丁醇在 δ 0.9～2.7 的重叠信号完全分开，使信号归属准确无误；Zangger 等人开创的空间选择性去耦 DOSY 技术，不仅适用于简单小分子混合物（如：有效地把乙醇、丙醇、异丙醇、正丁醇、N-甲基单乙醇胺和 2-烯丙醇六种醇混合物 δ 3.5–4.0 和 δ 0.8–1.5 的重叠信号完全分开），还适用于复杂的大分子体系[如：在十二肽（KGGEAAEAEAEK，亦称 MT3-多肽）、1-肉豆蔻-sn-甘油-3-磷酸胆碱（MHPC）和各种单体氨基酸混合溶液去耦 DOSY 谱图中，多数信号重叠被消除，MT3-多肽和 MHPC 形成的复合物 MT3-hp、MHPC、各种单体氨基酸分别处于不同的扩散条带]。

4．纯位移核磁共振氢谱在所内应用现状

PSYCHE 和 ZS 现在都不是商业化脉冲序列，核磁组谱仪的最新版操作软件 Topspin(TS3.2pl6)中也没有包括这两个脉冲序列。幸运的是，通过多次与 ZS、PSYCHE 序列发明人的邮件交流和探讨，目前，我们在核磁室 BrukerAvance III 500WB 谱仪上已能顺利运行 BIRD、ZS、PSYCHE 获取纯位移核磁共振一维氢谱且已经完成某些样品的参数优化工作，在测试服务中也得到了一些不错的结果，如图 5 所示。

今后，核磁组在纯位移技术应用方面还有很多工作要做，首先加强与仪器公司的沟通和交流，优化已有的脉冲序列；其次是保持与 ZS、PSYCHE 序列发明人的联系，争取将他们最新的纯位移技术应用到我们的仪器上，以扩大我们测试服务的广度和深度。



左图 右图

图 5. 核磁组利用纯位移核磁共振氢谱为用户服务实例。左图：史一安研究员课题组的化学位移信号归属；右图：江雷研究员课题组的混合物分析。

5．结论

到目前为止，纯位移技术主要是针对信号重叠严重的氢谱，也有少数应用于^{13}C均匀标记的大分子碳谱去耦。纯位移去耦原理适用于任何有同核耦合的磁性原子核。近几年开发的第二代纯位移技术，如实验设置较简单的BIRD和ZS一维去耦技术以及灵敏度较高的PSYCHE二维去耦技术，将会受到普通核磁共振用户的欢迎。

致谢

感谢分析测试中心丁丽萍老师对稿件的多次审读和编辑加工！感谢英国曼彻斯特大学 Gareth A. Morris 教授、奥地利格拉茨大学 Klaus Zangger 教授、N. Helge

Meyer 博士和布鲁克（北京）科技有限公司工程师吕娟、单璐、高玉波、贾连伟等提供技术咨询和技术支持！

参考文献

1. Zangger, K. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **2015**, *86-87*, 1.
2. Ernst, R. R.; Primas, H. *Helv. Phys. Acta* **1963**, *36*, 583.
3. Aue, W. P.; Karhan, J; Ernst, R. R. *J. Chem.Phys*. **1976**, *64*, 4226.
4. Pell, A. J.; Edden, R. A. E.; Keeler, J. *Magn. Reson. Chem*. **2007**, *45*, 296.
5. Garbow, J. R.; Weitekamp, D. P.; Pines, A. *Chem. Phys. Lett*. **1982**, *93*, 504.
6. Foroozandeh, M.; Adams, R. W.; Meharry, N. J.; Jeannerate, D.; Nilsson, M.; Morri, G. A. *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2014**, *53*, 6990.
7. Meyer, N. H.; Zangger, K. *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2013**, *52*, 7143.
8. Nilsson, M.; Morris, G. A. *Chem. Commun*. **2007**, 933.
9. Donovan, K. J.; Frydman, L. *Angew. Chem*. **2015**, *127*, 604.
10. Glanzer, S.; Zangger, K. *Chem. Eur. J*. **2014**, *20*, 11171.
11. Adams, R. W.; Byrne, L.; Király, P.; Foroozandeh, M.; Paudel, L.; Nilsson, M.; Clayden, J.; Morri, G. A. *Chem. Commun*. **2014**, 50, 2512.
12. Mauhart, J.; Glanzer, S.; Sakhaii, P.; Bermel, W.; Zangger, K. *J. Magn. Reson.* **2015**, *259*, 207.
13. Aguilar, J. A.; Király, P.; Adams, R. W.; Bonneau, M.; Grayson, E. J.; Kenwright, A. M.; Morri, G. A. *RSC Adv*. **2015**, *5*, 52902.

新技术应用

扫描电镜透射模式（STEM）的成像原理及应用

▶岳纪玲 关波

（分析测试中心电镜组 Tel: 010-62588935 Email: yuejiling@iccas.ac.cn）

扫描电子显微镜已成为表征物质微观结构不可或缺的仪器。在扫描电镜中，电子束与试样的物质发生相互作用，可产生二次电子、特征 X 射线、背散射电子等多种的信号，通过采集二次电子、背散射电子得到有关物质表面微观形貌的信息，背散射电子衍射花样得到晶体结构信息，特征 X-射线得到物质化学成分的信息，这些得到的都是接近样品表面的信息。在扫描电镜上配置透射附件，应用透射模式（Scanning transmission electron microscopy，STEM）可得到物质的内部结构信息，使其既有扫描电镜的功能，又具备透射电镜的功能，与透射电镜相比，由于其加速电压低，所以可显著减少电子束对样品的损伤，而且可大大提高图像的衬度，特别适合于有机高分子、生物等软材料样品的透射分析。

1. 扫描透射像的形成原理

在扫描电镜中，电子束与薄样品相互作用时，会有一部分电子透过样品，这一部分透射电子也可用来成像，其形成的像就是扫描透射像（STEM 像）。如图 1 所示，扫描电镜的 STEM 图像跟透射电镜类似，也分为明场像（bright field，BF）和暗场像（dark field，DF），明场像的探测器安装在扫描电镜样品的正下方，当入射电子束穿过样品后，散射角度较小的电子经过光阑孔选择后进入明场探测器形成透射明场像，散射角比较大的电子经 DF-STEM 电极板反射，由二次电子探头接受形成暗场像。由于扫描电镜中暗场像的信号较弱，在此我们主要讨论明场像。

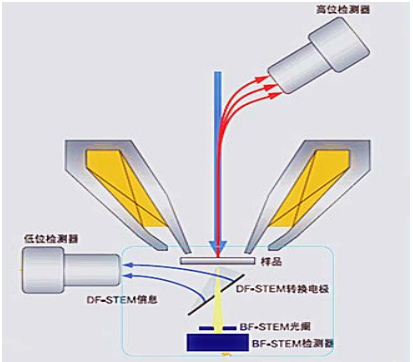


图 1. 扫描电镜中扫描透射模式的成像原理图

2. 扫描电镜中 STEM 像的特点及应用

2.1 透射像的衬度

透射电子像的形成主要是入射电子束与样品发生相互作用，当电子束穿过样品逸出下表面时，电子束的强度发生了变化，从而投影到荧光屏上的强度是不均匀的，这种强度不均匀就形成了透射像。通常以衬度（Contrast，C）来描述透射电子所成的像，衬度指样品电子像上相邻区域的电子束强度差，即图像的对比度，可以下式表示：

$$C = \frac{I_1 - I_2}{I_2} = \frac{\Delta I}{I_2}$$

式中，I_1为电子像中样品某区域的电子束强度，I_2为相邻区域的电子束强度。通常，人眼不能分辨小于 5%的衬度差别，甚至区分 10%的衬度差别也有困难，但是用CCD相机等记录下数字化的电子化图像，再进行处理可增大衬度使人眼能够分辨。

电子束被样品散射后，根据样品的性质不同，电子束的振幅和相位会发生相应的改变，形成振幅衬度像和相位衬度像，其中由于样品的质量(原子序数、密度等)或者厚度的差异造成的透射电子束强度的差异而形成的衬度称为质厚衬度，非晶材料的透射像衬度主要为质厚衬度像，如图 2 所示，入射电子透过样品时碰到的原子数越多即样品越厚，或者样品原子核库仑电场越强即原子序数或密度越大，被散射的大角度的电子越多，被挡在物镜光阑之外越多，成像系统接受的电子数越少，那么衬度高，反之衬度越低。

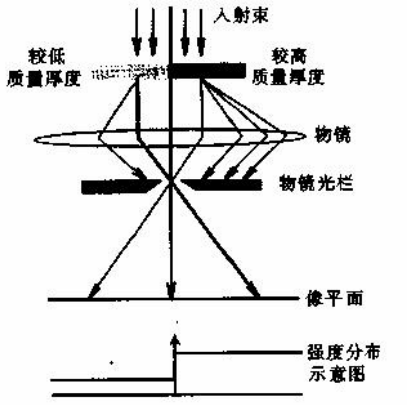


图 2. 质厚衬度的成像示意图

通过推导计算可得到质厚衬度的公式：

$$C = \frac{\pi N_A e^2}{V^2\theta^2}\left(\frac{Z_2^2\rho_2 t_2}{A_2} - \frac{Z_1^2\rho_1 t_1}{A_1}\right)$$

式中，C为质厚衬度，N_A为阿伏伽德罗常数，e为电子电荷，V为透射电镜的加速电压，θ为散射角，Z_2，Z_1分别为产生衬度的样品两部分的原子序数，ρ_2，ρ_1为两部分的密度，t_2，t_1为两部分的厚度，A_2，A_1是两部分的相对原子质量。

由此可见，质厚衬度与加速电压、散射角、原子序数、密度和厚度都有关。生物、有机高分子类样品主要由轻元素组成，原子序数相差小，对电子的散射几率小，因此衬度低，通过降低加速电压的方法可提高衬度。

2.2 扫描电镜 STEM 模式的应用

透射电镜的加速电压较高(一般为 120-200kV)，对于有机高分子、生物等软材料样品的穿透能力强，形成的透射像衬度低，而扫描电镜的加速电压较低(一般用 10-30kV)，因此应用其 STEM 模式成透射像，可大大提高像的衬度。图 3 所示为有机太阳能电池用的高分子/富勒烯薄膜（有机固体实验室样品）的透射电子像，在用透射电镜观察其分相结构时，由于两部分衬度都低，因此几乎无法区分，而应用扫描电镜的 STEM 模式观察时，可清楚地观察到两相的结构。

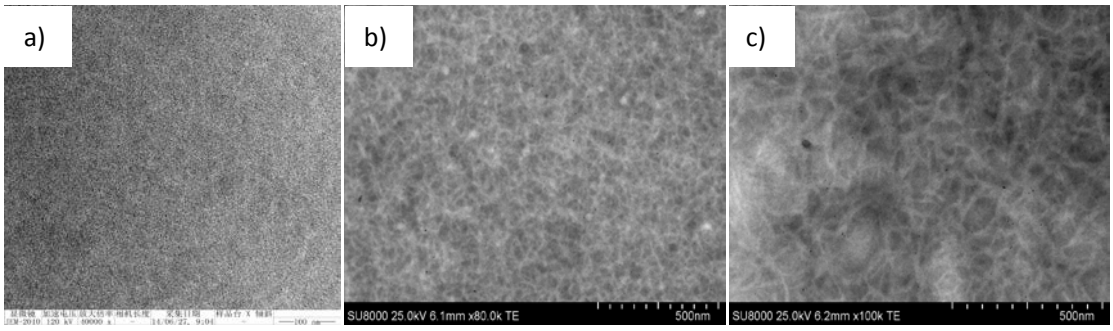


图 3. 应用透射电镜 a)和扫描电镜的 STEM 模式 b), c) 观察高分子/富勒烯薄膜得到的电镜图，其中放大倍率 b）为 80K，c）为 100K。

应用透射电镜观察生物样品时，由于样品的衬度很低，须经过铀、铅等重金属染色才能获得其结构信息，然而染色不仅麻烦而且可能会改变样品的结构。在应用扫描电镜的STEM模式观察生物样品时，样品无需染色直接观察即可获得较高衬度的图像，图4为应用STEM模式观察得到的未染色的生物品的电镜图，可以看到其纳米尺度的片层结构。

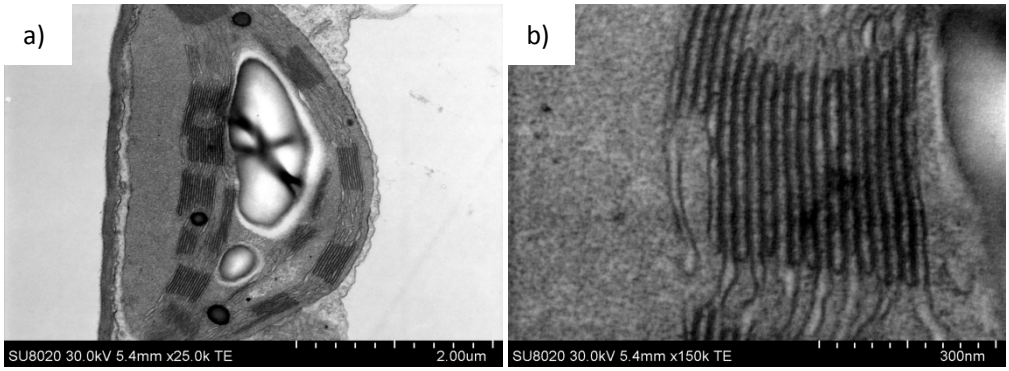


图 4. 应用扫描电镜 STEM 模式观察未经染色生物样品得到的电镜图，放大倍率 a)25K 和 b)150K

除了可显著提高透射像的衬度外，应用扫描电镜 STEM 成像还有一个优势是可对样品同时成扫描二次电子像和透射像，既可以得到同一位置的表面形貌信息又可以得到内部结构信息，避免了在扫描电镜和透射电镜之间转换样品、定位样品的麻烦。图 5 所示为应用扫描电镜观察有机螺旋纳米线(光化学实验室样品)得到的二次电子像和透射像(STEM 明场像和暗场像)，从二次电子像可以清楚地观察到纳米线的螺旋结构，从透射像可以看出纳米线是实心结构非空心管结构。

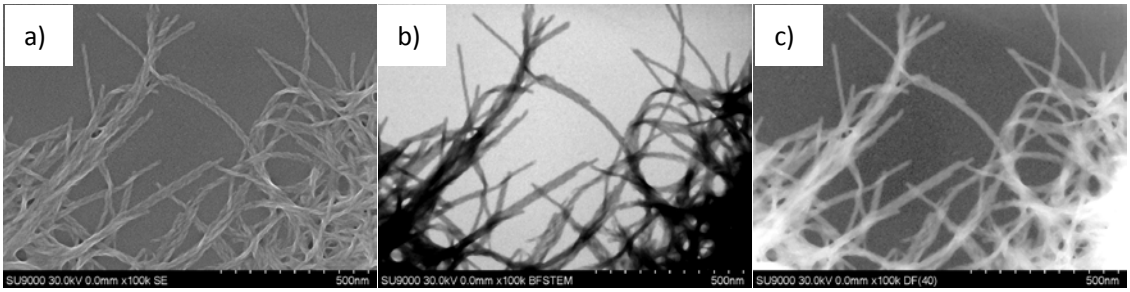


图 5. 应用扫描电镜观察得到的有机螺旋纳米线的 a)二次电子像 b) STEM 明场像和 c）STEM 暗场像

总之，随着科学研究的深入对于物质结构分析的要求越来越高，扫描电镜 STEM 透射模式由于其衬度高、损伤小等特点，非常适合于有机高分子、生物等软材料的结构分析，将在此类材料的分析表征中发挥不可替代的作用。

参考文献

1. 章晓中.*电子显微分析*. 北京：清华大学出版社, 2006.

2. Williams, D. B.; Carter, C. B. *Transmission Electron Microscopy*: *A Textbook for Materials Science*. 3rd ed. New York: Springer Science-Business Media, 2009.

3. 周固, 陈晓波.*北京师范大学学报:自然科学版*, **2013**, *49*, 578.

4. Stephen, J. P; Peter D. N. S*canning Transmission Electron Microscopy*. London: Springer Science-Business Media, 2011.

半原位 XPS 样品转移装置的研制

► 章小余 赵志娟 何圣贵

(分析测试中心光电子能谱组 Tel: 010-62553516 Email: xyiuzhang@iccas.ac.cn)

光电子能谱仪常规的进样方式是先将样品制备在标准样品托上，然后转移至仪器的进样室进行预抽真空，这一过程中样品都是暴露在大气环境下的，对于一些表面比较敏感（如易氧化、易潮解）或者要求比较苛刻的特殊样品（如 UPS 样品）的测试结果影响很大。因此针对所内一些课题组特殊的科研需求，如锂电池的研究，要求样品不能暴露大气，我们自主设计研制了一种特殊结构的样品托，外部配备带有真空气路的样品罩保护，通过外接真空泵使样品罩腔室保持在真空状态。该装置可以完全避免样品从制备完成后到进入能谱仪器的过程中暴露外部环境，从而实现半原位转移的 XPS 测试，保证科研数据测试的有效性和准确性。

半原位 XPS 样品转移装置使用的具体操作步骤如下：先在手套箱中将样品制备到特殊设计的样品托（图 1）上，然后将样品罩（配有真空旋塞阀，图 2）罩在托子上方，两者之间通过 O 圈密封，再利用特殊设计的固定架进行固定，在送至能谱仪进样室前预先将装置与真空抽气系统（图 3）的管路连接，将样品罩腔室抽为真空状态（压强约 5Pa）后关闭旋塞阀，送入进样室预抽真空，待内外压强平衡后样品罩自动脱离样品托，利用能谱仪进样室的样品停放台摘除脱离的样品罩，随后将样品送入分析室，整个过程实现了样品在转移过程中不接触大气环境。



图 1. 半原位 XPS 样品转移装置的样品托



图 2. 半原位 XPS 样品转移装置的样品罩



图 3. 真空抽气系统

为了验证半原位 XPS 样品转移装置的可行性，我们选取了某类对大气环境非常敏感的样品来进行 XPS 测试，图 4 和图 5 分别是采用半原位 XPS 样品转移装置和常规的标准样品托进样后测得的 XPS 谱图。从测试结果来看，采用常规的标准样品托进样的样品，由于样品转移过程不可避免接触大气环境，即使暴露时间极短，其表面也会很快与空气（氧气、水等）发生反应，产生新的化学物质，增加了谱图解析的复杂性和不确定性。而采用半原位 XPS 样品转移装置保护进样后，样品在整个转移过程中未接触大气环境，因此测得的表面元素信息反映的是更真实的接近原位的样品表面状态。

通过对比实验数据，我们认为半原位 XPS 样品转移装置是可行且有效的，它在样品转移过程中起到了完全隔绝大气环境的目的，因此，对于表面比较敏感（如易氧化、易潮解）的特殊样品，在进行 XPS 或 UPS 测试时，我们建议采用半原位 XPS 样品转移装置来进样，并严格按照上面提到的具体操作步骤来执行，以获得准确且有效的测试结果。

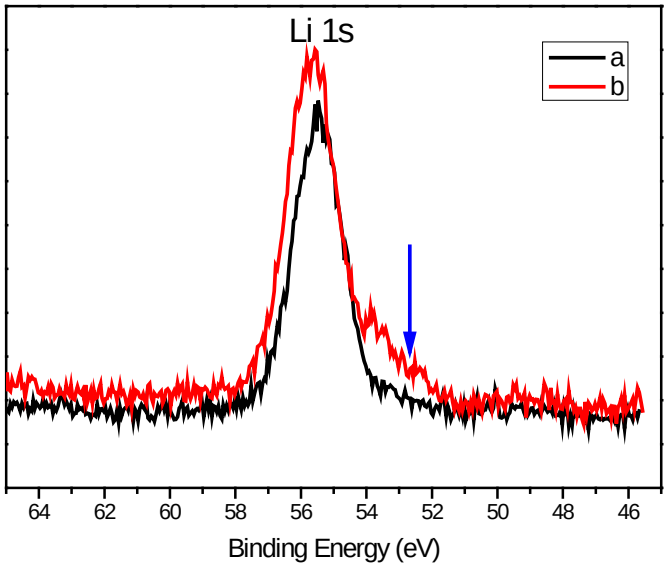


图 4. 样品的 Li1s XPS 谱图（a 为采用半原位 XPS 样品转移装置进样；b 为采用常规的标准样品托进样）

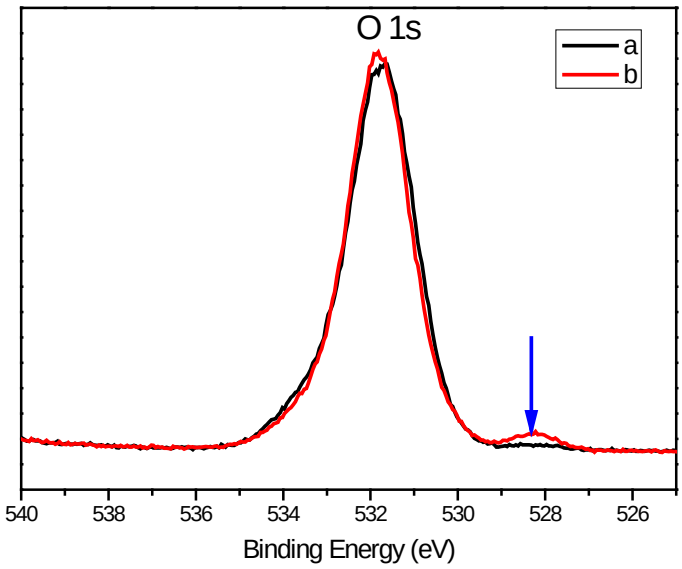


图 5. 样品的 O1s XPS 谱图（a 为采用半原位 XPS 样品转移装置进样；b 为采用常规的标准样品托进样）

典型应用案例

利用远程相关测定低频低丰度^{15}N的化学位移

▶向俊锋

(分析测试中心核磁组 Tel: 010-62627946 Email: jfxiang@iccas.ac.cn)

随着核磁共振波谱仪功能的不断升级以及氮原子在有机分子、生物有机分子中的普遍存在性，^{15}N 的化学位移值已经成为分子结构、成键能力、取代效应、溶质-溶剂相互作用、质子化、互变异构、质子交换速率等研究的重要信息。但是，如表一所示，^{15}N的检测灵敏度比^{13}C还要低一个数量级。根据经验和理论推算(见后文相关公式)，通过直接激发^{15}N获取浓度较小（如小于 1M）样品的^{15}N谱图相当困难，即使耗时一两天也可能得不到满意的谱图。因此，对^{15}N这类低频低丰度核来说，如果无法配置极浓溶液，我们建议使用间接方式（激发并检测高丰度自旋）来确定^{15}N的化学位移。图 1 和图 2 是在BrukerAvance III 500WB谱仪上使用不同检测方式所得邻苯二胺的^{15}N NMR谱图，显而易见，单位采样时间内，间接检测更有效。

表 1. 有机化合物中 NMR 常用同位素的物理参数

同位素	自旋 (I)	天然丰度 (NA, %)	旋磁比 (10^7 rad·s^{-1}·T^{-1})	外加磁场强度为2.35T时的共振频率(MHz)	检测灵敏度(以^{1}H为 1 作参考)
^{1}H	1/2	99.989	26.752	100.000	1
^{2}H	1	0.012	4.107	15.351	9.65×10^{-3}
^{11}B	3/2	80.1	8.585	32.090	1.65×10^{-1}
^{13}C	1/2	1.07	6.728	25.150	1.59×10^{-2}
^{15}N	1/2	0.368	-2.712	10.140	1.04×10^{-3}
^{17}O	5/2	0.038	-3.628	13.562	2.91×10^{-2}
^{19}F	1/2	100	25.181	94.057	8.32×10^{-1}
^{29}Si	1/2	4.683	-5.319	19.883	7.86×10^{-3}
^{31}P	1/2	100	10.841	40.518	6.65×10^{-2}
^{33}S	3/2	0.76	2.055	7.684	2.27×10^{-3}
^{35}Cl	3/2	75.78	2.624	9.809	4.72×10^{-3}

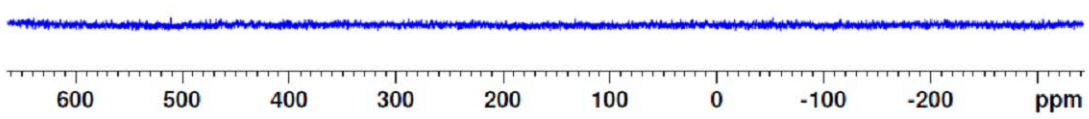


图 1. 直接激发方式采集的邻苯二胺的^{15}N NMR谱图（脉冲序列为zg0pg，采样时间为 1414 分钟）

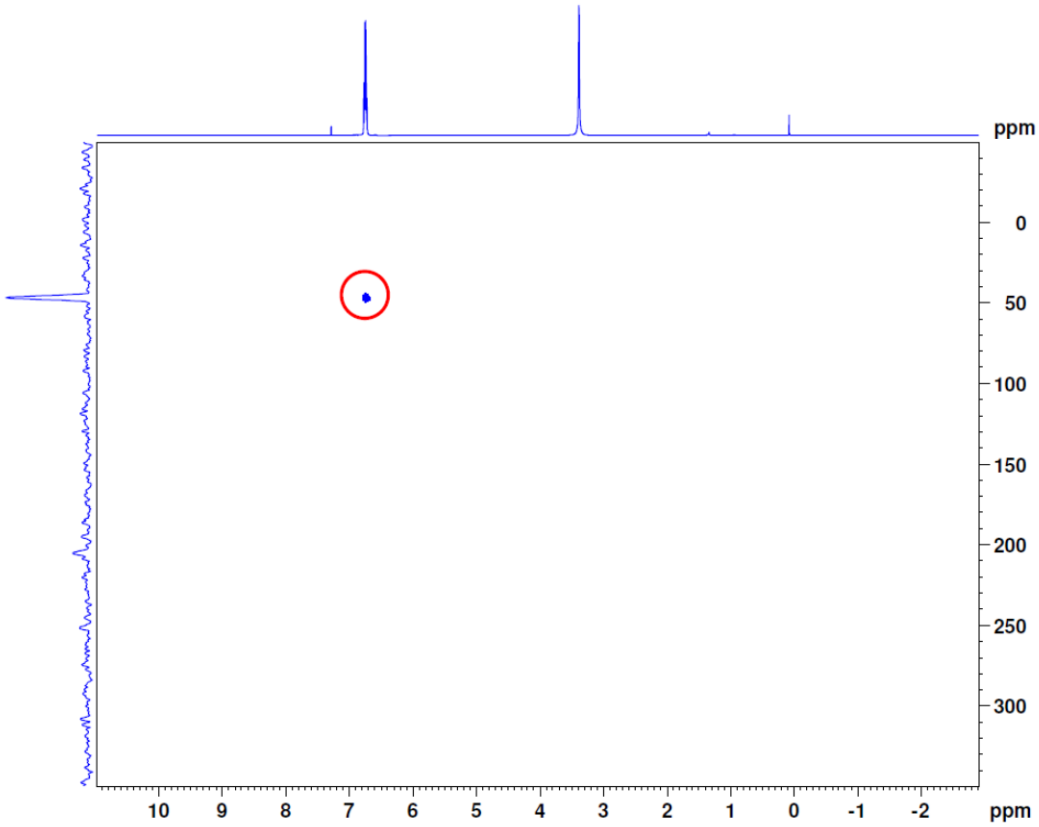


图 2. 邻苯二胺的$^{1}H,^{15}N$-HMBC远程相关谱图（脉冲序列为hmbcgpndqf，采样时间 76 分钟）

◆ 直接检测和间接检测^{15}N化学位移的脉冲序列对比

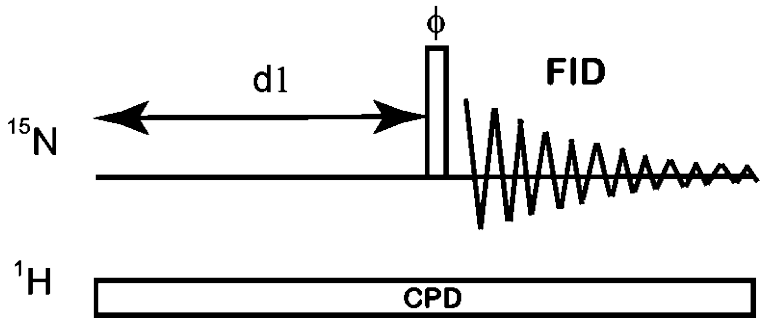


图 3. 采集杂核图谱用的常用脉冲序列示意图

其中^{15}N和^{1}H分别为检测自旋和去偶自旋，d1 为采样延迟时间，FID为Free induced decay缩写，即自由诱导衰减，ϕ为激发脉冲的角度，常用的激发角度为30°。在这个脉冲序列中，激发和检测自旋都是同一个自旋^{15}N，而自旋^{1}H为与^{15}N耦合的自旋，在采样时需要消除它对^{15}N的耦合。

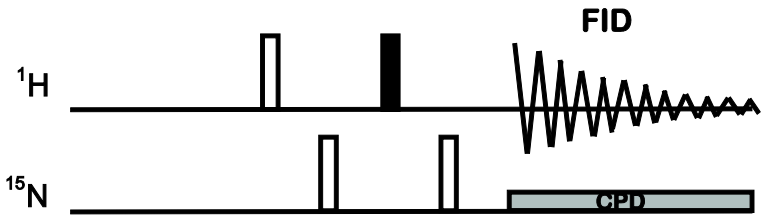


图 4. 间接检测低频低丰度自旋的脉冲序列，即反相检测^{15}N和^{1}H化学位移相关的脉冲序列示意图(中空的矩形为 90°脉冲，黑色填充的矩形为 180°脉冲)，其中，首先激发^{1}H，然后自旋极化转移到^{15}N上演化发展再转移到^{1}H上。

◆ 间接检测提高灵敏度的理论基础

对于自旋为 1/2 的原子核而言，其检测信号的信噪比 S/N 一般可用下面关系式表示：

$$S/N \propto \mathrm{NA}T^{-1}B_0^{3/2}\gamma_{exc}\gamma_{obs}^{3/2}T_2^{*}(NS)^{1/2}$$

其中，N为观测体积内样品的分子总数，A为核磁实验所涉及活性核(或自旋)的天然丰度，T为温度，B_0为静磁场强度，γ_{exc}和γ_{obs}分别为开始时激发和观测自旋的磁旋比，T_2*为有效横向弛豫时间，NS为总的采样次数。根据上述关系式可知：增加样品浓度、提高检测自旋丰度(同位素标记)、降低检测器的电子噪音(即配备低温探头)、换更高场强磁体、改变激发或检测模式、增加扫描次数都能够提高检测灵敏度。

对于^{15}N来说，间接检测核磁灵敏度与直接激发^{15}N相比，激发和检测自旋都是高丰度高频的^{1}H，其信噪比提高为$\gamma(^{1}\mathrm{H})\gamma(^{1}\mathrm{H})^{3/2}/\gamma(^{15}\mathrm{N})\gamma(^{15}\mathrm{N})^{3/2}\approx316$ 倍。因此采用间接方法能更灵敏地检测低频低丰度自旋的信号。同理，使用间接检测方法对王树研究员课题组浓度较稀样品的^{13}C采集过程中也得到了不错的结果。

◆ 间接检测的缺点

尽管在理论上间接检测能够以较高灵敏度检测低频低丰度^{15}N自旋的化学位移，但是这种技术也存在不少缺点：（1）^{15}N的化学位移信息由间接维数据的投影得到，信号分辨率较低。间接维的数据点数一般为 1k或 2k，而直接采样一般为 64k，所以直接检测的分辨率要比间接检测高一个数量级；（2）间接检测要求^{15}N与^{1}H之间存在远程耦合。要是质子与^{15}N之间距离超过 2 个化学键，二者之间的耦合常数就会非常小甚至没有，此时间接检测无法给出^{15}N与质子间的相关

信号，也就不能得到^{15}N自旋的化学位移信息。因此在利用间接检测技术检测^{15}N化学位移时，需要考虑上述因素。

致谢

感谢分析测试中心丁丽萍老师对稿件的多次审读和编辑加工！感谢刘志敏研究员课题组提供的^{15}N样品！

参考文献

1. Lechner, M. D.; Gupta, R. R. *Chemical Shifts and Coupling Constants for Fluorine-19 and Nitrogen-15*, Springer, **1997**.
2. Claridge, T. D. W. *High Resolution NMR Technique in Organic Chemistry 2nd*, Elsevier, **2009**.
3. Berger, S.; Braun, S. *200 and More NMR Experiments*, WILEY-VCH, **2004**.

扫描电镜冷冻制样及传输系统(Cryo-SEM)的应用

► 关波 岳纪玲

（分析测试中心电镜组 Tel: 010-62588935 Email：guanbo@iccas.ac.cn）

~~~~~~

常规扫描电镜的样品室为高真空(10^{-3}Pa)环境，要求观察的样品干燥无挥发，而一些样品在干燥过程中会发生结构变化(如囊泡等自组装结构、凝胶、生物样品等)，致使无法观察其真实结构，扫描电镜的低温冷冻制样及传输技术(Cryo-SEM)可实现对液体、半液体及对电子束敏感样品的观察。

1. 扫描电镜冷冻制样及传输系统简介

冷冻扫描电镜的制样过程分为冷冻固定、冷冻断裂、升华及导电性喷涂，首先是将样品进行冷冻固定，冷冻固定过程尽量保持样品的结构，使水在固化的过程中不结晶而成为玻璃态的水，这样水的体积不会膨胀从而不会破坏样品的原始结构，通常采用高压冷冻的方法和液氮泥快速冷冻方法。高压冷冻方法是在 2100 个大气压的压力下用液氮将样品冷冻，在此条件下水呈玻璃态。液氮泥是将液氮置于真空环境(约 0.1Pa)，此时液氮为“泥”状，不沸腾，可快速冷冻样品，减少样
~~~~~~

品中水结晶的可能。冷冻固定后的液态样品，经特殊的装置在真空且低温(-100℃)的环境下将样品断裂，露出新鲜的断面，然后在真空且温度为-90℃的条件下，水进行升华，将包裹样品的水升华后，进行导电性喷涂(一般喷 Pt)。至此，冷冻制样工作完成，即可将样品通过冷冻传输系统置于扫描电镜的冷台上（温度可低至-160℃）进行观察。

图 1 是分析测试中心电镜室配置的扫描电镜冷冻制样及扫描电镜的冷台(配置于扫描电镜 S-4300)，包括高压冷冻仪(及我们自行研制的液氮泥冷冻装置)、冷冻断裂及喷涂仪、真空冷冻传输装置及扫描电镜中的冷台。

高压冷冻 ⇨ 冷冻断裂/喷涂 ⇨ 真空冷冻传输 ⇨ Cryo-SEM



图 1. 扫描电镜冷冻制样及传输系统的组成

2.冷冻扫描电镜(cryo-SEM)的应用实例

图 2 为酵母细胞(由酵母粉加水发酵制得)分别经高压冷冻和直接液氮冷冻制样，然后冷冻断裂并进行导电性喷涂后置于扫描电镜中观察到的结构，可以看出两种制样方法都可观察到不同截面断裂的酵母细胞，高压冷冻的制样方法较完整的保持了酵母细胞的结构，而直接投入液氮冷冻的方法使得酵母细胞的结构受挤压发生变形。

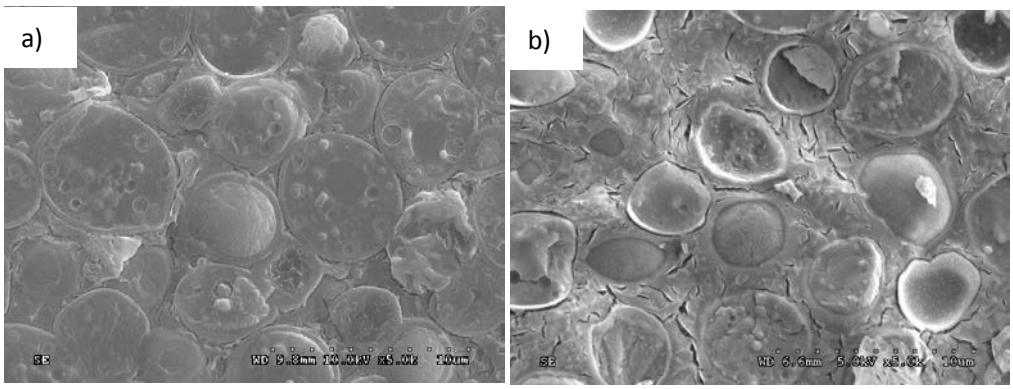


图 2. 应用 a)高压冷冻制样和 b)直接投入液氮冷冻制样并由冷冻扫描电镜观察得到的电镜图

图 3 为表面活性剂形成的囊泡样品(胶体界面与热力学实验室样品)通过高压冷冻制样，经冷冻断裂并导电性喷涂后，置于冷冻扫描电镜中观察得到的表面形貌，可以看出经冷冻断裂，有些囊泡保持了完整的球型结构，有些则从中间断裂，从而可以看到空囊的结构。若以常温的扫描电镜观察，样品需要先干燥，而在干燥过程中囊泡会塌陷，无法保持其结构。

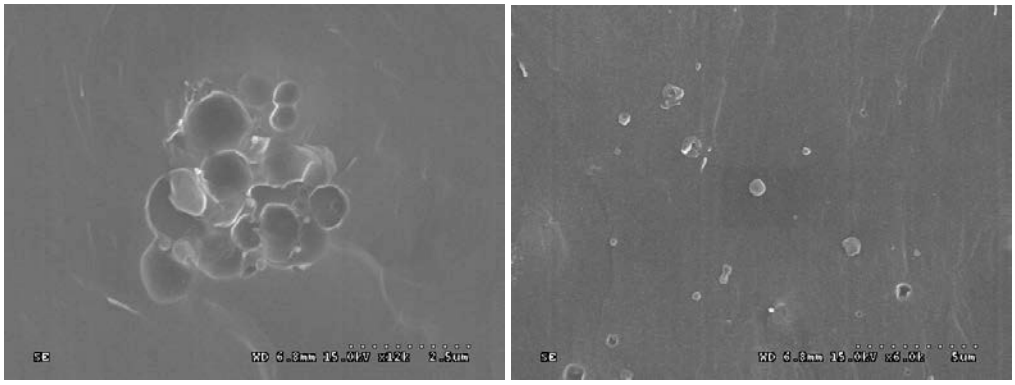


图 3. 应用扫描电镜冷冻制样及传输系统观察囊泡样品得到的扫描电镜图

图 4 为高分子/SiO_2复合微球样品(高分子物理与化学实验室样品)经高压冷冻制样，冷冻断裂并导电性喷涂后，置于冷冻扫描电镜中观察得到的表面形貌，可以看出此微球是由一个SiO_2球 (直径约 200nm)和一个高分子球(直径约 400nm)组成，由裂开的球看出高分子球为空心结构，SiO_2球内嵌在其中，整个微球表面是比较光滑的，在溶液中还散落些小颗粒的物质，这些散落的颗粒物质并没有包覆在球上，这证明在溶液中微球的表面并没有小颗粒物质吸附。而若应用常温扫描电镜观察，在样品干燥的过程中，小颗粒会沉积在样品表面，无法判断小颗粒在溶液中是否吸附在微球表面。

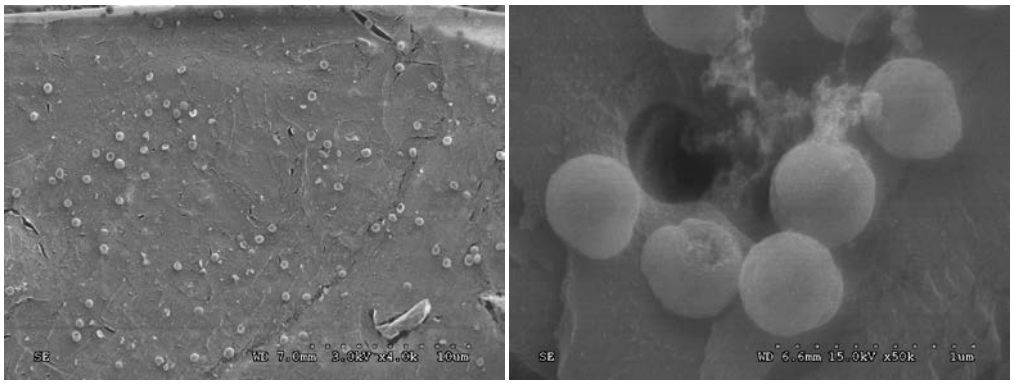


图 4. 应用扫描电镜冷冻制样及传输系统观察高分子/SiO_2 复合微球得到的扫描电镜图

图 5 为水凝胶样品(胶体与界面实验室样品)经经冷冻固定、冷冻断裂并导电性喷涂后，置于冷冻扫描电镜中观察得到的表面形貌，可以看出此水凝胶为网状结构，相比于水升华 6min.得到的形貌，升华 30min.可以将网状结构中的水充分升华，从而能够显现水凝胶的三维网状结构。因此，在实际样品制备中，需要根据样品摸索合适的水升华时间。

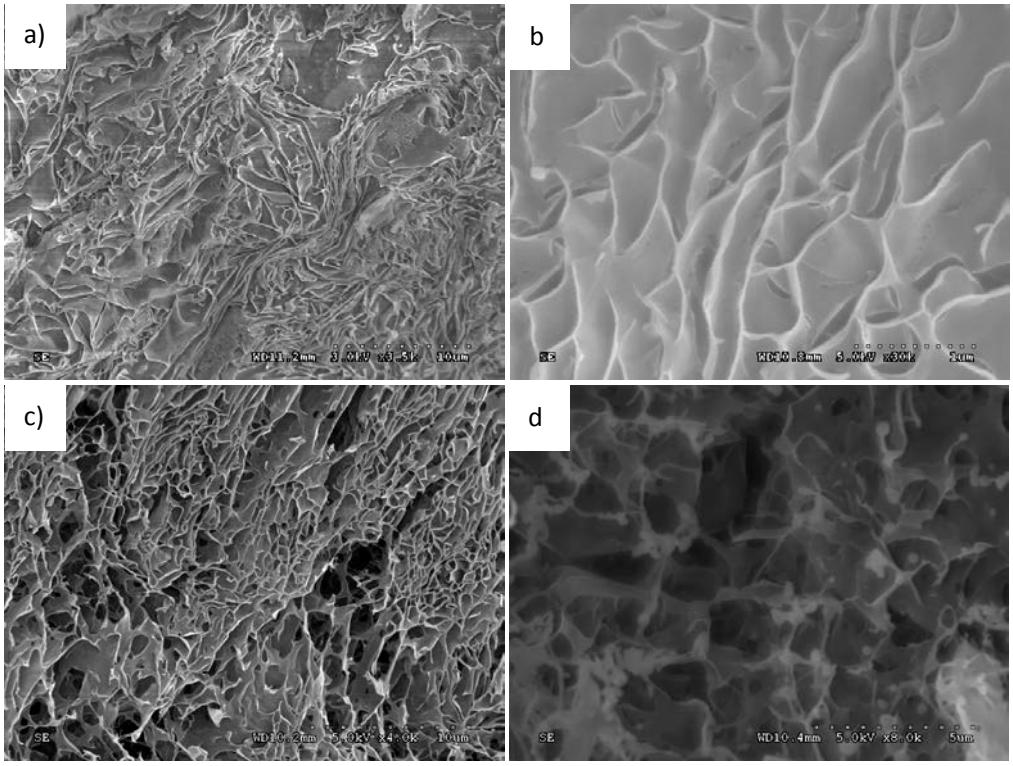


图 5. 应用扫描电镜冷冻制样及传输系统观察水凝胶得到的扫描电镜图，a) 和 b)升华时间为 6min.，c) 和 d)升华时间为 30min。

总之，扫描电镜冷冻制样及传输系统可实现溶液样品及含水样品的冷冻扫描电镜观察，避免了干燥过程样品结构的改变，预计将在胶体、有机高分子、生物

等样品的微观结构表征中发挥重要作用。但是冷冻扫描电镜只适用于浓度较高的溶液或悬浊液样品，对于浓度很稀的样品，由于扫描电镜只能看到表面一层的结构，所以很难找到样品，需要用冷冻透射电镜进行观察。

电磁效应加热顶空气质联用法对人造板材有机挥发物检测

► 刘健安

(分析测试中心质谱组 Tel: 010-62554495 Email: lja@iccas.ac.cn)

~~~~~~

引言

静态顶空气相色谱质谱联用法是利用气固平衡的原理用气体萃取固体成分，形成有效的分离的能力并和气质联用检测仪的选择性和高灵敏度相结合的一种检测方法。顶空气相气质联用法与传统的利用溶剂提取固体中的成分进行分析法的优势在于此方法对样品中微量的有机挥发物具有更高的检测灵敏度，并且其检测速度也比传统方法有了很大的提高，同时顶空分析法是利用气体萃取，无需溶剂，这就避免了对人员及环境的危害，符合绿色化学的要求。

静态顶空气质联用法的主要缺点是有时为了提高检测灵敏度必须大体积气体进样，这样挥发性物质的色谱峰会变得较宽，使得分辨率变差，影响分离效果。但如果所分析的样品含量不是非常低时，利用较小的气体体积进样，其气相的分辨率还是很好的也不会影响物质的分离。故此静态顶空气质联用仍是一种非常适合对人造板材中有机挥发物检测的简便、快捷、有效的分析手段。顶空气质联用法可以直接得到样品所释放出的气体的化学组成, 因此在对人造板材有机挥发物分析方面有着独特的意义和价值。应用顶空气质联用法对人造板材中的有机挥发物进行检测可以大大提高检测速度，并且操作简单安全。本章节将对静态顶空收集装置进行改进，从而使其更适合人造板材中的有机挥发物的快速检测。

1、静态顶空色谱分析的样品收集装置的设计

为了使静态顶空气质联用分析实现快速高效检测对其收集装置进行了全新的设计。整个收集装置的设计分为样品顶空进样瓶的设计和加热装置的设计两部
~~~~~~

分。

顶空测试是检测样品上层所挥发的顶空部分，故此顶空样品瓶在收集时必须密闭，但是在取样时又必须使样品针可以深入瓶中，抽取顶空气体，为了检测可以快速准确，设计并改造了可以反复开合的顶空样品收集瓶如图 1 所示。

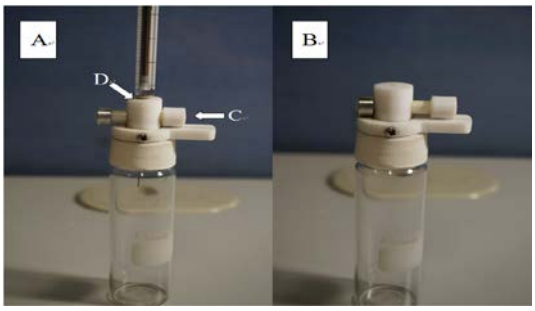


图 1. 新型顶空进样瓶示意图

在带有旋口的 20ml 玻璃瓶的瓶盖处加装可以轻松开启和密闭的装置，此装置设计有旋口可以与玻璃瓶密闭连接，C 为可滑动并与 D 密闭连接的滑动棒。装置在 D 处中心位置及 C 处都留有可容样品针插入的贯穿的小孔，当 C 滑动到图 A 位置时，C 处的小孔恰好与 D 处小孔在同一位置，两小孔相连，整个装置贯穿，顶空进样瓶与大气联通，此时可以使用密闭的样品针插入顶空进样瓶内部取样。当 C 滑动到图 B 位置时两孔搓开，整个装置密闭，可进行加热，使得样品组分在密闭的环境中不断挥发到顶空部分。

此装置完全由聚四氟乙烯加工，由于聚四氟乙烯 耐酸、耐碱、且无溶出和吸附析出现象故此在样品收集过程中不会因为加热，或酸碱腐蚀等各种情况将杂质引入分析物中，干扰检测。玻璃瓶是 采用标准的硼硅酸盐玻璃制成的防爆试剂瓶，透明无色。热膨胀系数低,可抵抗化学侵蚀,具有极高耐水、耐酸、耐强碱、耐盐溶液、有机物和卤素的特性。耐高温（可受 140℃蒸汽的高压加热消毒），抗热冲击性高（急变温度 280℃）抗压。

2、加热装置的设计

静态顶空分析在收集样品时所用的加热方式一般为恒温水浴加热，也可采用恒温烘箱加热的方式。但是两者都存在着操作复杂繁琐，温度很难精准控制，设备体积过大等缺点。故此本文应用电磁加热的原理，设计并制作了用于静态顶空分析中样品收集所需的电磁加热装置。

应用 CA6140 完成对整体加热装置的加工，CA6140 型卧式车床加工的对象主要是轴类零件和直径不太大的盘类零件，还可以加工螺纹表面。该车床的工艺范围广，可进行多种表面加工。

其主要技术参数：

床身最大工件回转直径：400mm，刀架最大工件回转直径：210mm，主轴正转转速范围：101400r/min，共 24 级，主轴反转转速范围：141580r/min，共 12 级，纵向切削最大进给速度：0.6m/min，横向切削最大进给速度：0.3m/min，纵向刀架最大进给速度：2.4m/min，横向刀架最大进给速度：1.2m/min。

对直径 150mm，高 150mm 的轴型钢材进行抛光处理，在轴型钢材上分别加工直径 25mm 深 80mm 和直径 8mm 深 80mm 的圆孔，用以分别放置顶空进样瓶和温度计。将加工好的轴型钢材放置在电磁炉上加热，即完成了整个加热装置。在使用时分别将新型顶空进样瓶和温度计放入圆孔即可。

3、实验

3.1 实验材料

3.1.1 板材

（1）刨花板（2）杨木胶合板（3）柳胺胶合板（4）大芯板（5）中密度板

（6）实际板材，实验室操作台所用板材。

3.1.2 其他材料及试剂

(1)乙醇(色谱纯，含量〕99.8%，(2)超纯水(3)高纯氦气 99.999%

3.1.3 实验仪器

(1)日本岛津公司的 GCMS-QP2010 气相色谱质谱联用仪。该质谱仪配有电子轰击离子源及正负化学电离离子源，使用四级杆质量分析器。多用于分析多组低极性分混合样品。

(2)美的公司 C21-SK2105 型电磁炉，额定功率 2100w，频率 50Hz。

(3)SGC 公司气密进样针，体积 500μL，斜切针尖。

3.2 色谱-质谱工作条件

3.2.1 气相色谱条件：

色谱柱：DB-5 弱极性通用柱；柱温：初始温度 50 ℃，保持 2 min，20 分钟后以升至 250 ℃，再保持 20min；进样口温度：温度为 250 ℃；检测器：四级杆

质谱检测器载气：氦气（纯度：99.999%）流速：25 ml/min；分流比：1：5；

3.2.2 质谱条件

连接口温度：250 ℃；离子源温度：200℃；溶剂切除时间：无全扫描：10-650 m/z。

3.3 实验方法

3.3.1 人造板材的前期准备

为了避免人造板材试件中的有机挥发物测试前大量挥发，要对其进行封边处理，用清洁的铝箔将试件随周围包裹后在放入密封袋，最后放入冰箱待测。

3.3.2 清洗顶空进样瓶和所设计的瓶盖

首先用自来水冲洗整套装置，然后用超纯水清洗最后用色谱纯的乙醇清洗后放入烘箱 50℃烘干备用。

3.3.3 试件准备

将各种人造板材切割成 15mmx10mmx10mm 长方体放入顶空进样瓶中。在瓶子的旋口处装上 2.1 中所设计的密封装置，使其处于 A 处的开放位置，并从装置顶部将接有高纯氦的针头插入顶空进样品种，向瓶中充高纯氦气，使得空气从未旋紧的瓶口处溢出，此操作的目的是防止空气中的氧气对气质联用仪器中的离子源部分的灯丝造成损害。大约五分钟后，旋紧旋口，拔出通氦气的针，迅速将密封装置播到 B 处，使整个顶空进样瓶处于充满氦气的密闭状态，备用。

3.3.4 顶空进样装置的加热

将 3.3.3 中已准备好的顶空进样装置放置在 2.2.3 中的轴承钢的孔洞中，并置于电磁炉上按照确定好的平衡温度及平衡时间进行加热。

3.3.5 GC/MS 分析

将加热后的顶空进样瓶取出,将密封装置拨到 A 处，处于敞开位置，用气密的进样针深入瓶中，抽取瓶中的顶空气体 100ml，迅速送入气质联用仪中检测，采用气相色谱-质谱联用仪(GC/MS)分析人造板材 VOCs，对所得到的气相图的每一峰所对应的质谱图进行 NIST 库检索从而得到该组分的结果进行定性分析，同时对每一个色谱峰进行积分，从而得到该组分所占比例进行定量分析。

3.4 结果与讨论

3.4.1 顶空测定条件的选择

3.4.1.1 平衡温度的选择

在顶空分析中温度是影响气固两相分配及平衡的最总要的因素。如果平衡温度升高，从固体样品中所析出的挥发性物质的浓度就会增加从而使分析测定的灵敏度升高。但平衡温度不能太高，因为在气相中组分的蒸气增多的同时样品中的副反应也会增加从而会为测试引入干扰。另外，温度升高，蒸汽增加会使顶空进样瓶内压力增高，容易使进样瓶漏气或爆裂，气相逸出损失组分，严重时无法取样测定。但是前面介绍了如果温度偏低，在测定低浓度的样品时，灵敏度会无法达到仪器要求。故此选择合适的平衡温度尤为重要。

所以在测试前要对顶空进样的平衡温度进行选择，取同质量的的刨花板，按相同的方法，分别在 100，110，120，130 和 140℃温度下平衡 40min 后进样测定。以混合物中乙酸的峰高与平衡温度的关系见图 2。由图中所反映的结果可以看出:

随着温度的增加,在相同的时间内刨花板中所挥发出的乙酸的峰面积急剧增加，直至 120℃时乙酸的峰面积的增加趋势趋于平缓。由于温度太低气相中的样品组分浓度会过低，但是如果温度太高会影响顶空进样瓶的气密性导致样品外溢，故此本试验选择 120℃作为平衡温度。

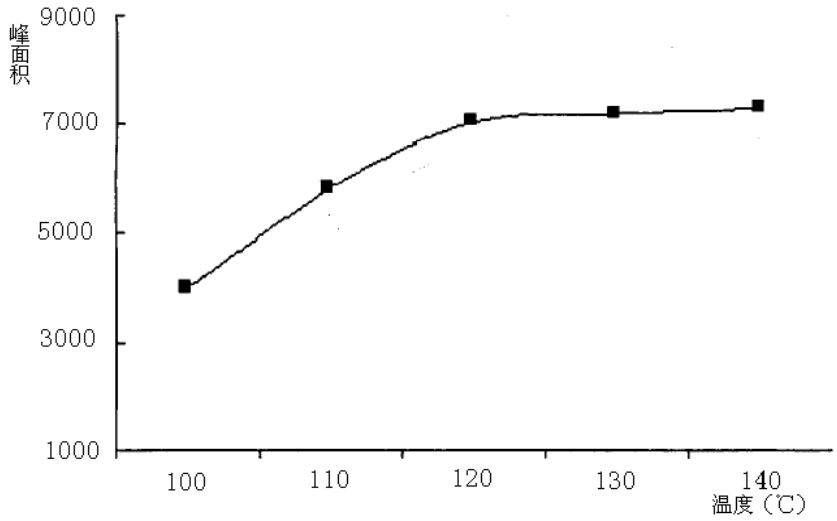


图 2. 刨花板中乙酸挥发物峰面积与平衡温度的关系

3.4.1.2 平衡时间的选择

待测组分在气固两相间达到平衡，需要一定的时间。在气固之间的物质分配是随时变化的，无法达到真正的平衡，所谓气固平衡就是随着时间的增加气相中的物质组分增加的非常小，可忽略不计时即为平衡，这时所需时间被定义为平衡

时间。对于平衡时间的确定不一定非要达到真正的平衡，为了提高分析速度可以选择近似平衡的时间，因为在达到近似平衡后组分就很难进入气相中了，此时增加很长的平衡时间但气相中增加的组分浓度却很小。

为了确定接近平衡状态的时间选择取同质量的刨花板，按相同的方法，由于在上节中已确定平衡温度为 120℃，故此应在 120℃的条件下选择平衡时间，在 10min，20min，30min， 40min 不同平衡时间下的乙酸的峰面积进行比较结果如图 3 所示。

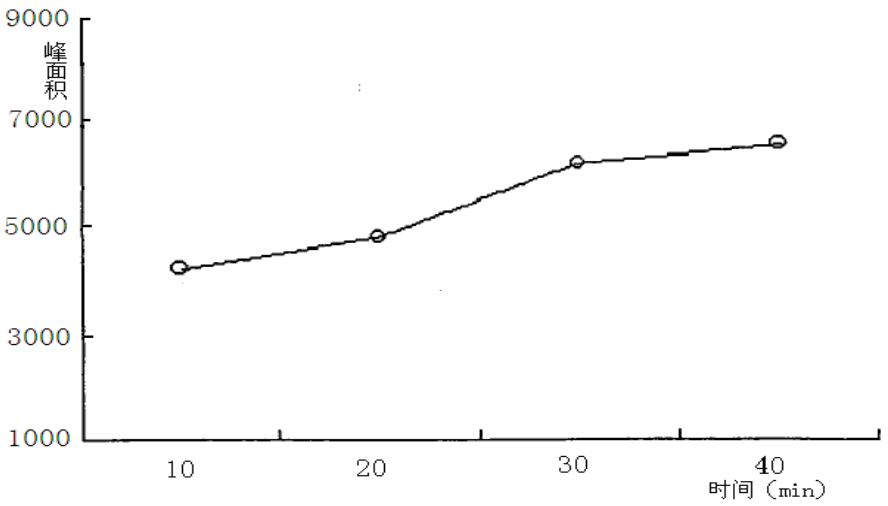


图 3. 刨花板中乙酸挥发物峰面积与平衡时间的关系

从图中可以看出随平衡时间的增加乙酸的峰面积也不断增加，在 30min 处趋于平缓，为了使下面实验有较高灵敏度并且最大程度的缩短实验时间增加效率故此选择 30min 为平衡时间。

3.4.2 对于刨花板中有机挥发物的分析

应用新型的顶空收集装置对刨花板中有机挥发物进行气相色谱质谱联用分析，得出下面分析结果。刨花板中所含有机挥发物的化学组分经过 NIST 库检索所定性的化合物成分和百分比在表 1 中列出。

表 1. 刨花板 VOCs 所含化合物及其所占比例

序号	化合物名称	相对含量（%）
1	水	93.08
2	乙酸	1.55
3	罗勒烯	0.02
4	环葑烯	0.28

5	α-蒎烯	0.03
6	甲苯	0.23
7	桧烯	0.03
8	2-正戊基呋喃	0.03
9	对二乙苯	0.05
10	紫罗兰酮	0.02
11	邻二甲苯	0.02
12	松油烯	0.05
13	小茴香醇	0.13
14	樟脑	0.06
15	冰片	0.11
16	乌洛托品	4.16
17	α-柏烯	0.02
18	柏木脑	0.13

由表可见,在对刨花板中有机挥发物的气质联用分析中共识别出包括甲苯，邻二甲苯等芳香族化合物，烯烃类物质,其中还有少量的酮类，酯类，酸类，呋喃类物质。其中部分物质如乙酸，罗勒烯，甲苯，邻二甲苯，松油烯，冰片等与以往文献中应用经典方法所检测的物质相同。醇类和烯烃类化合物主要是刨花板基材中木素的主要成分， 醛类物质之所以含量低几乎没有,是由于挥发快,在生产过程中基本挥发完全,所以检测含量少，基本没有信号。值得注意的是由于应用新型顶空进样法，所用温度较高，所以检测到了乌洛托品这种酚醛树脂胶粘剂用的固化剂，乌洛托品具有较大的毒性，在以往的常规方法检测时，由于温度较低无法检测到。

3.4.3 对于杨木胶合板中有机挥发物的分析

应用新型的顶空收集装置对杨木胶合板中有机挥发物进行气相色谱质谱联用分析,得出下面分析结果。杨木胶合板中所含有机挥发物的化学组分经过 NIST 库检索所定性的化合物成分和百分比在表 2 中列出。

表 2. 杨木胶合板 VOCs 所含化合物及其所占比例

序号	化合物名称	相对含量（%）
1	水	81.19
2	己醛	1.33
3	己酸	0.53
4	2-甲基烯醛	0.67
5	2-庚酮	1.89
6	α-蒎烯	1.00

7	松油醇	0.13
8	乌洛托品	11.50
9	氨基环戊烷	0.19
10	α-柏木烯	0.05
11	雪松烯	0.03
12	柏木脑	1.29
13	油烯醇	0.20

由表可见在相同的测试条件下杨木胶合板的有机挥发物要少于刨花板，但是这并不代表杨木胶合板危害小，在检测中得到了己醛的信号。己醛对人的嗅觉，皮肤都有较大刺激，对呼吸及神经系统都会造成不同程度的危害，轻度时会引发咳嗽、恶心、头痛，重度时会引发呼吸困难，意识恍惚等，所以更应该引起重视。

3.4.4 对于柳胺胶合板中有机挥发物的分析

应用新型的顶空收集装置对柳胺胶合板中有机挥发物进行气相色谱质谱联用分析,得出下面分析结果。柳胺胶合板中所含有机挥发物的化学组分经过 NIST 库检索所定性的化合物成分和百分比在表 3 中列出。

表 3. 柳胺胶合板 VOCs 所含化合物及其所占比例

序号	化合物名称	相对含量（%）
1	水	53.11
2	乙酸	14.85
3	糖醛	1.26
4	吡啶	7.55
5	乌洛托品	15.64
6	苏	3.69
7	蒽	0.84
8	十六烷基酸	3.06

在柳胺胶合板中含有的有机挥发物同样较少，但吡啶的检出应引起重视。吡啶具有非常强的刺激性，严重时会麻痹中枢神经系统。对人类的视觉及呼吸系统都会造成危害。当吸入浓度过高时，轻者有心快或窒息感，如不得到及时救治会出现 抑郁 、呕吐 ，肌无力 ，大小便失禁、强直性痉挛、重者意识丧失、血压下降等症状。

3.4.5 对于大芯板中有机挥发物的分析

应用新型的顶空收集装置对大芯板有机挥发物进行气相色谱质谱联用分析,

得出下面分析结果。大芯板中所含有机挥发物的化学组分经过 NIST 库检索所定性的化合物成分和百分比在表 4 中列出。

表 4. 大芯板 VOCs 所含化合物及其所占比例

序号	化合物名称	相对含量（%）
1	水	44.51
2	乙酸	48.57
3	吡啶	0.55
4	乌洛托品	4.89
5	石竹烯	0.18
6	柏木脑	0.43
7	十六烷	0.08
8	二甲苯	0.79

在对大芯板的检测中检出了二甲苯，二甲苯 对人类的眼睛及上呼吸道系统有强烈刺激，在浓度较高的情况下会对人类的中枢神经系统产生麻醉作用。人体在较高浓度的二甲苯环境中较短时间就会出现咽喉及眼结膜充血肿痛、胸闷 、恶心、头痛、头晕、四肢无力、意识模糊 等症状。如再不及时脱离环境实施救治会有躁动、抽搐或昏迷等症状发生。如果长期接触微量的二甲苯可能会导致神经衰弱综合症，女性有可能导致月经异常等症状。

3.4.6 对于中密度板中有机挥发物的分析

应用新型的顶空收集装置对中密度板中有机挥发物进行气相色谱质谱联用分析,得出下面分析结果。中密度板中所含有机挥发物的化学组分经过 NIST 库检索所定性的化合物成分和百分比在表 5 中列出。

表 5. 中密度板 VOCs 所含化合物及其所占比例

序号	化合物名称	相对含量（%）
1	水	96.63
2	己醛	0.89
3	2-甲基烯醛	0.23
4	糖醛	0.02
5	2-正戊基呋喃	0.24
6	冰片	0.04
7	乌洛托品	1.77
8	柏木脑	0.18

由表可见虽然在中密度板的检测结果中显示，其大部分的成分均为对人体无害的天然植物的挥发物，但较之其他人造板材其中己醛的相对和绝对量都有明显的提高，这对于人类的健康十分不利的。

3.4.7 对于实际市场中的人造板材有机挥发物的分析

应用新型的顶空收集装置对实际市场中的人造板材中有机挥发物进行气相色谱质谱联用分析，得出下面分析结果，其所含有机挥发物的化学组分经过 NIST 库检索所定性的化合物成分和百分比在表 6 中列出。

表 6. 实际市场中人造板材 VOCs 所含化合物及其所占比例

序号	化合物名称	相对含量（%）
1	水	55.48
2	丙醛	0.79
3	乙酸甲酯	5.11
4	乙酸	0.60
5	甲基吡咯	0.14
6	吡啶	3.89
7	甲酰乙胺	0.21
8	醋酸胺	2.52
9	甲基乙酰胺	1.54
10	糖醇	0.11
11	过氧化乙酰酮	1.23
12	二甲基乙酰胺	0.85
13	α-蒎烯	0.16
14	己酸	0.83
15	乌洛托品	2.07
16	苯酚	0.91
17	乙酰基吗啉	0.39
18	二甲基脲	0.28
19	苯基乙二胺	2.79
20	甲氧基苯酚	0.25
21	羟甲基环丙烷	8.19
22	乙酰胺	1.60
23	乙酸甘油酯	0.38
24	烟碱	0.51
25	壬酸	1.27
26	愈创木酚	0.50
27	丁香酚	1.20
28	三聚异氰酸三甲酯	0.85
29	乙酰丁香酚	0.16

从列表中可以明显看出在对于实际市场人造板材的检测中所得到的有机挥发物的种类和含量都远远高于实验测试的其他标准人造板材。这可能是因为其放置时间短，大量有机挥发物还没有扩散到环境中，在板材中的浓度还很高。也有可能是因为实际板材组成的成分较为复杂。总之对于实际板材中的有机挥发物实现快速检测才是本文的重点。

4、结论

通过设计并改造新型的顶空进样装置，并采用新的电磁加热的方法达到迅速收集人造板材中 VOCs，并进行气质联用检测，初步得到较为满意的结果，大大减少了分析时间，将传统方法需要 48 小时收集检测的过程缩短为 60 分钟。虽然在人造板材 VOCs 挥发的变化过程研究方面及所含物质检测灵敏度方面还存在问题。但此种方法无疑是一种人造板材有机挥发物检测的快速筛查法，作为传统法的前期筛查十分合适。

测试技术及技巧

样品与盖玻片紧贴程度对样品荧光的影响

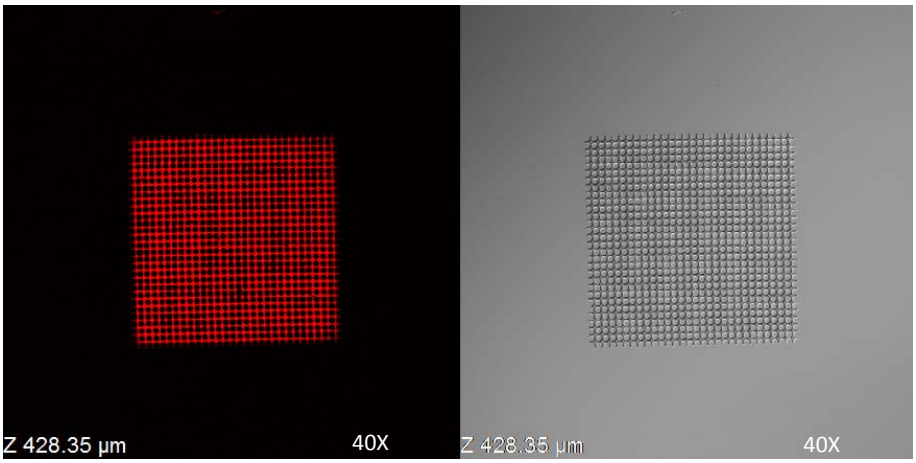
► 刘美蓉

（分析测试中心光谱组 Tel: 010-82613026 Email: mrliu@iccas.ac.cn）

在激光共聚焦实验过程中，需要使用一种很薄的盖玻片用以承载样品，厚度约为 120μm 到 170μm，样品与盖玻片之间的紧贴程度会直接影响到样品的的荧光观察，有时还会产生假象。

对于细胞样品，一般情况下，细胞培养在 confocal 皿中，细胞在 confocal 皿底部的盖玻片上贴壁生长，细胞与盖玻片紧密贴合，观察到的细胞荧光是样品真实情况；一些固体颗粒、粉末或液体样品，如与盖玻片紧密贴合，观察到的样品荧光也都是真实荧光；但对于一些膜类样品，如样品较厚且表面不平整，与盖玻片不能紧密贴合，就会出现无法对样品聚焦或产生荧光假象的情况。现以一 PDMS 膜举例，在此膜上有一些条纹图案，里面含有发荧光量子点，目的是观察量子点是否包裹在 PDMS 膜上的条纹图案中。PDMS 膜与盖玻片的紧贴程度会影响条纹图案中量子点荧光的观察。

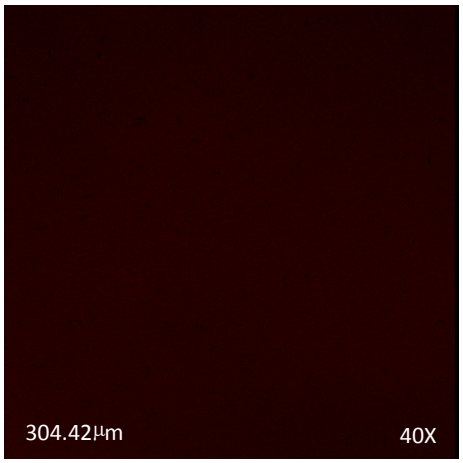
1、PDMS 膜与盖玻片紧贴良好



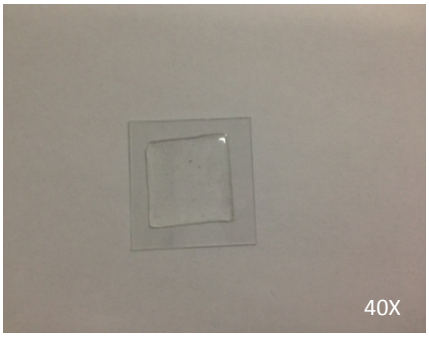
● **图 1.1 PDMS 膜条纹图案，左图为荧光图，激发波长 559nm，发射波长范围 570-670nm；右图为 DIC（微分干涉差）图，观察样品形貌。**

注：所用共聚焦为 Olympus FV1000-IX81，显微镜为倒置荧光显微镜。图片左下角的数字反映了物镜与样品的相对距离，数值越大，镜头越往上移，与盖玻片的距离越近；右下角为所用物镜的放大倍率。此篇通

讯所有共聚焦图，在 40X 物镜下，荧光图采集参数完全相同。



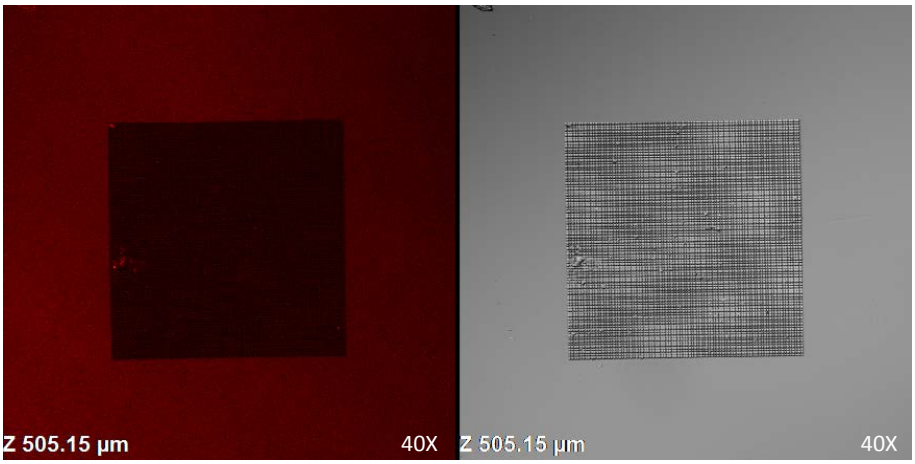
● 图 1.2. 盖玻片下表面荧光图



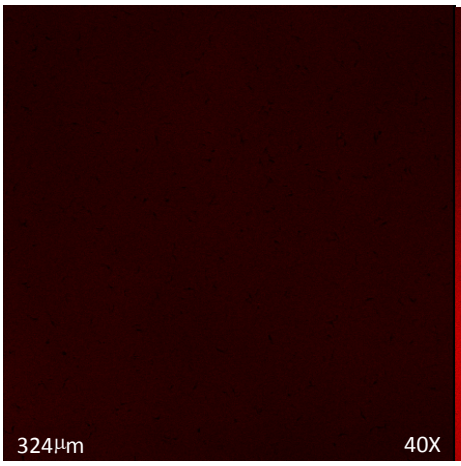
● 图 1.3. PDMS 膜

在 PDMS 膜覆盖处，PDMS 膜与盖玻片上表面紧密接触，在同一焦平面上。PDMS 薄膜上条纹图案中的量子点发荧光，如图 1.1 所示。盖玻片下表面荧光可见，如图 1.2，盖玻片上表面与 PDMS 膜紧密接触，观察不到盖玻片上表面荧光。

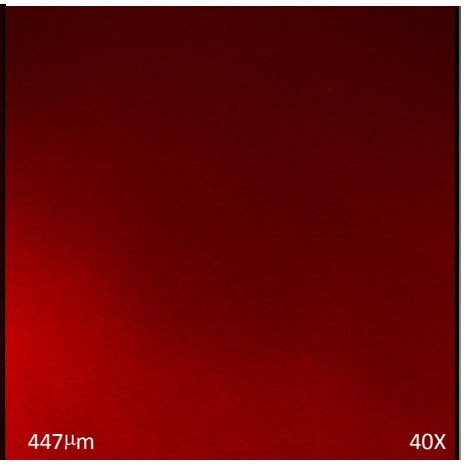
2. PDMS 膜与盖玻片之间有空隙，膜下表面与盖玻片不是紧密贴合



● 图 2.1. PDMS 膜条纹图案荧光



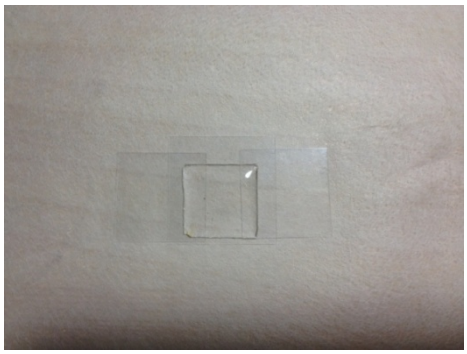
● 图 2.2. 盖玻片下表面荧光图



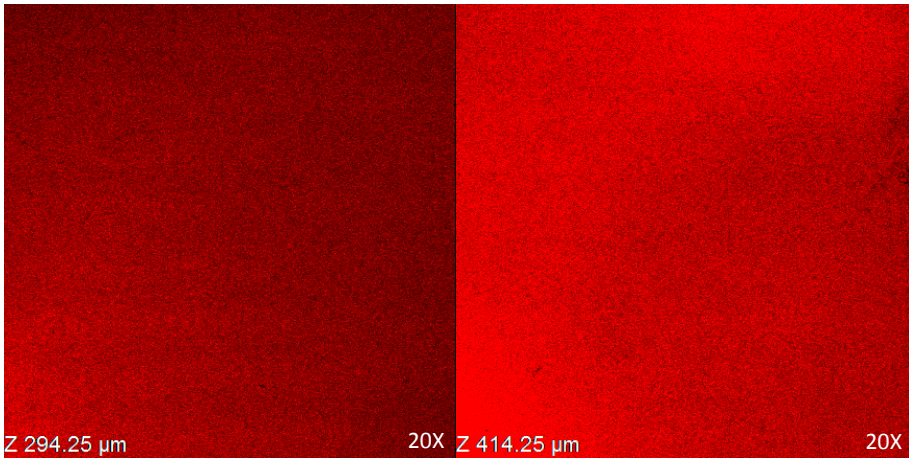
● 图 2.3. 盖玻片上表面荧光图

当 PDMS 膜与盖玻片之间有空隙，紧贴程度不太好时，PDMS 膜下表面与盖玻片的上表面不在一个焦平面上，条纹处量子点的荧光很弱，图 2.1 所示。原因可能是激光穿透盖玻片后在 PDMS 膜上下两个面进行反射、折射，使得经过 PDMS 膜上下两个面的激光发生相消干涉，激光不能进入条纹处，因此条纹处没有荧光。是否发生激光的相消干涉与 PDMS 膜厚度、膜与盖玻片之间的空隙以及激光波长都有关系。另外还发现：PDMS 膜条纹外有荧光，这应该是假象，因为在第一种情况下，膜与盖玻片紧密贴合，PDMS 膜条纹外没有荧光，如图 1.1 所示。怀疑是盖玻片上表面荧光在膜下表面发生反射后的荧光假象。从图 2.2、图 2.3 可观察到盖玻片上下两个表面的荧光，盖玻片厚度约为 120 微米。盖玻片上表面与 PDMS 膜约相距 60 微米。

3、PDMS 膜与盖玻片中间夹了一层盖玻片，加大空隙

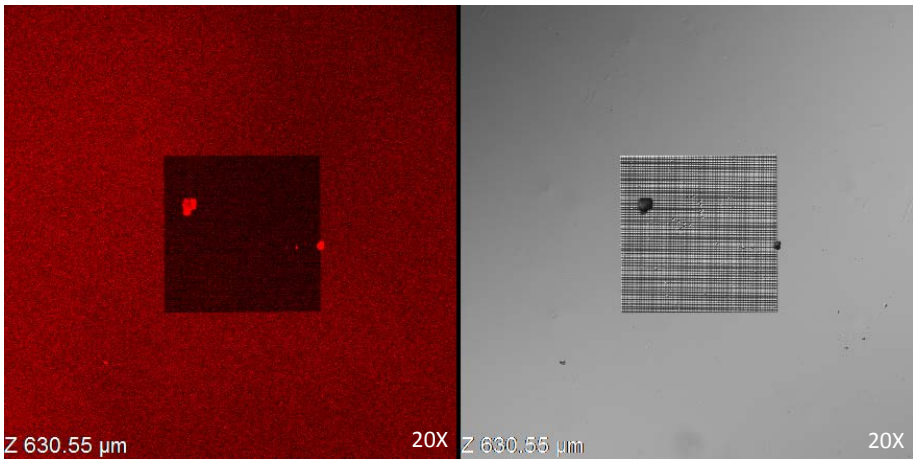


● 图 3.1. PDMS 膜

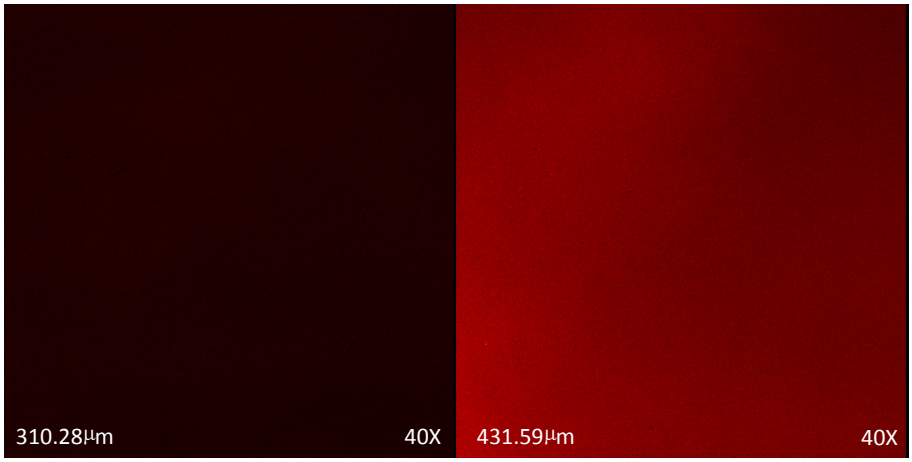


● 图 3.2. 盖玻片下表面荧光图

● 图 3.3. 盖玻片上表面荧光图

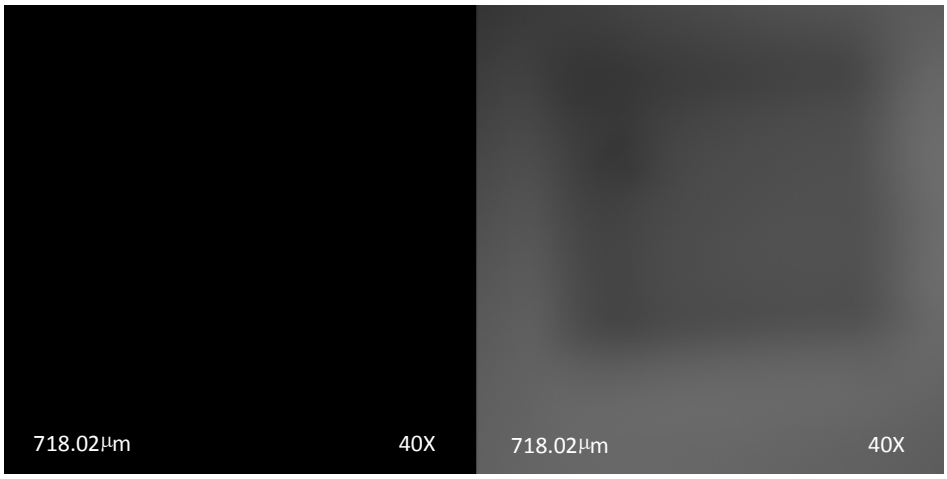


● 图 3.4. PDMS 膜条纹图案荧光



● 图 3.5. 盖玻片下表面荧光图

● 图 3.6. 盖玻片上表面荧光图

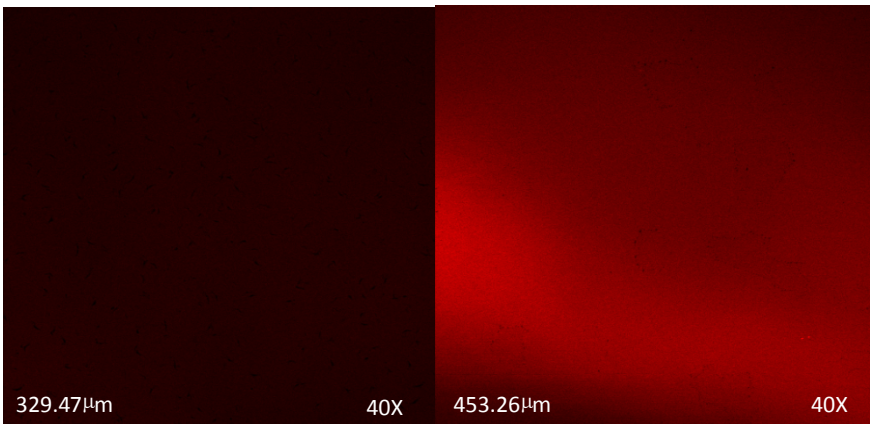


● 图 3.7. PDMS 膜条纹图案

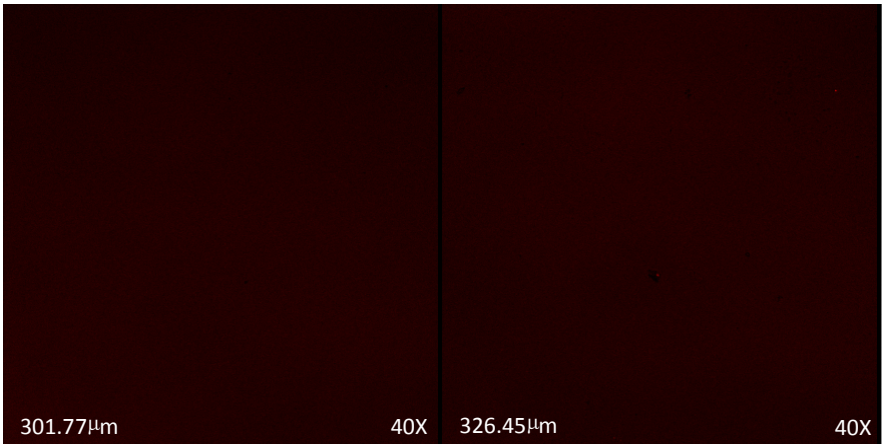
当 PDMS 膜与盖玻片中间夹了一层盖玻片，空隙加大时，在 20X 和 40X 物镜下都可以观察到盖玻片上下两个面的荧光。同第 2 种情况，PDMS 膜条纹处量子点的荧光很弱，如图 3.4 所示。因 PDMS 膜与物镜距离加大，40X 物镜景深小，无法聚焦，不能清楚看到 PDMS 膜上的条纹，如图 3.7 所示。

4. 盖玻片上下表面荧光

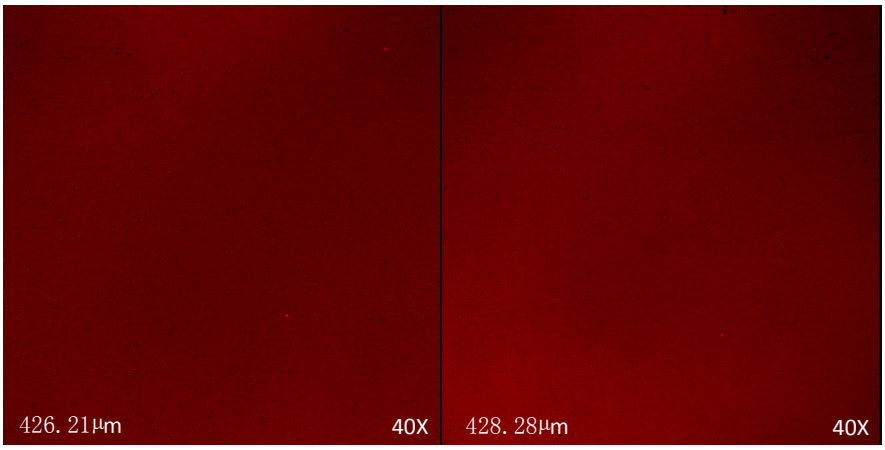
实验过程中总是发现盖玻片上表面荧光比下表面荧光强，实际上，并非上表面荧光要比下表面荧光强。而是因为仪器自带的物镜都是用 0.17mm 厚盖玻片校准过的，当样品与 0.17mm 厚盖玻片上表面紧密贴合时，激光通过镜头后正好聚焦在样品面上，这时荧光最强。盖玻片下表面荧光弱是因为激光没聚焦到这个面上。



● 图 4.1. 盖玻片下表面荧光 ● 图 4.2. 盖玻片上表面荧光



● **图 4.3. 盖玻片翻转后，盖玻片下表面荧光**



● **图 4.4. 盖玻片翻转后，盖玻片上表面荧光**

从上面图 4.1—4.4 可以看出，盖玻片上下两个面翻转后，依旧是盖玻片下表面荧光弱，上表面荧光强，验证了此现象的确是激光聚焦引起的。从图 4.3 可以看出盖玻片位置不同焦面稍有差异，这是由盖玻片表面不平造成的。

总之，样品与盖玻片的紧贴程度会严重影响样品的荧光形貌，有时无法聚焦、有时会产生荧光假象。因此在制备膜类样品时，需要确保样品表面尽量平整，尽量薄。在用共聚焦观察之前可事先压平，样品面积小一些更容易平整。盖玻片在使用之前最好用浓硫酸进行浸泡，去除表面油脂，但荧光现象依旧存在。

感谢分子纳米结构与纳米技术实验室袁景和老师、光化学实验室付红兵老师和 olympus 公司张海涛工程师在荧光现象解释方面给予的帮助！感谢活体分析化学实验室孙晓华同学提供样品！

单晶数据收集技巧之切割晶体减少吸收效应

► 梁同玲

（分析测试中心X射线衍射组 Tel: 010-62658187 Email: ltl@iccas.ac.cn）

在单晶衍射中，晶体对 X-射线的吸收是降低数据质量的主要因素之一，因此一般单晶衍射的原始数据都需要做吸收校正处理，然后才可以进行随后的结构解析。吸收校正的常见类型有经验吸收校正和数值吸收校正两种。当晶体里所含元素的原子序号比较小时，如碳、氢、氮和氧等元素，晶体对 X-射线的吸收较小，那么原始数据做了经验吸收校正通常就可以，且晶体的形状对数据的影响很小，就是说不管晶体是块状或片状，还是条状，对数据收集及结果通常影响不大。当晶体里含有对 X-射线吸收较大的元素，且该元素含量较高时，那么经验吸收校正就不合适了，一般需要做数值吸收校正，这个时候晶体的外形对吸收的影响较大，从而对衍射数据产生的影响也较大。当原始数据做了数值吸收校正后的结果仍然不理想时，则需要考虑晶体外形的影响，要尽量挑选块状的晶体。若吸收大的元素在整个结构里占得比重较大，且晶体是条状或片状，一定要将晶体的长宽高三个方向尽量切割均匀以后再上机测试。

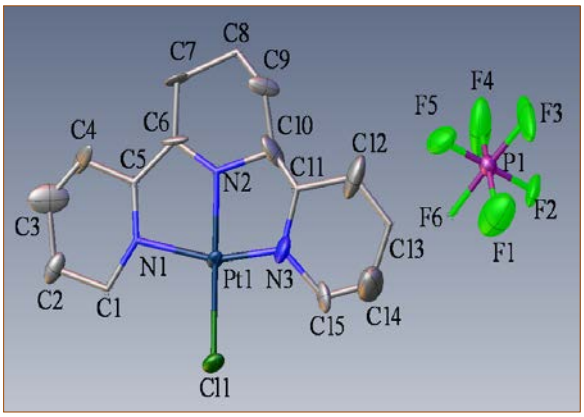
我组常用的单晶 X-射线衍射仪是钼靶衍射仪，离钼元素比较近的元素如溴、钇、锆及一些原子序号比较大的金属元素，像常见的钯、铅、铂等，对钼靶产生的 X-射线的吸收效应比较大，如果晶体里含有这些元素，那么在收集数据时会发现衍射照片的背底比较大，衍射照片整体变暗，最后数据的信噪比偏低。在对 X-射线吸收大的元素在整个分子结构里占得比重不大的情况下，吸收效应对结构解析影响不大，但是如果这些元素占的比重较大，则晶体外形的各向异性越强，那么最终数据的质量越差。

以下案例是我组测试过的一个样品，晶体是长条状的，初次测试时，没有对晶体切割，选择了一个长条状的晶体（参看表一中的 Crystal size），收集数据时衍射照片背底偏暗，衍射点和晶胞参数的修正结果基本正常，于是收集数据，但是最后数据处理结果不好，结构解析结果很差。具体表现为 R 因子偏大（参看表一中的 R(int)、R(sigma)及 R indices[I>2sigma(I)]），C-C 键长精度低，最大残余电子密度偏大，键长及键角不合理，原子的温度因子有的偏大而有的偏小，且

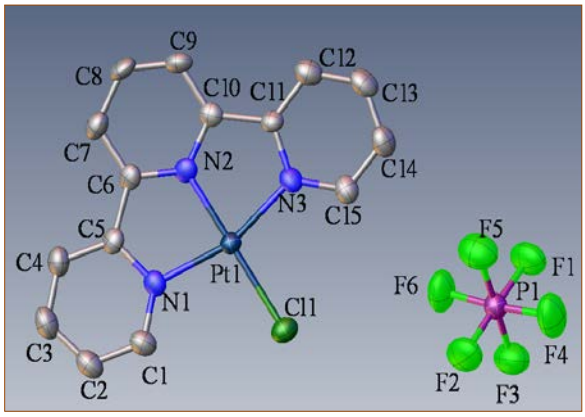
温度因子各向异性强烈，苯环及五元环扭曲变形等（参看图 1）。

表 1. 晶体切割前后数据收集及结构解析参数对比

数据收集及结构解析参数	初次测量，晶体未切割	再次测量，晶体切割后
Crystal size (mm)	0.30×0.06×0.05	0.06×0.06×0.05
R(int)	0.1890	0.0460
R(sigma)	0.1163	0.0862
R indices[I>2sigma(I)]	R1 = 0.1750, wR2 = 0.4297	R1 = 0.0531, wR2 = 0.1005
R indices (all data)	R1 = 0.1891, wR2 = 0.4395	R1 = 0.0587, wR2 = 0.1033
C-C bond length precision(Å)	0.0546	0.0143
Largest diff. peak and hole(e/ Å^3)	12.146 and -9.671	2.031 and -1.389



● **图 1. 初次测量单晶未切割的结构解析结果**



● **图 2. 再次测量单晶切割后的结构解析结果**

由于晶体里含有铂元素，且铂在整个结构里占的比重较大，于是推测结果不好的原因可能是晶体对 X-射线吸收较大，且晶体外形呈长条状，长宽高三个方向各向异性较强烈。基于这个推测，把晶体切成长宽高三个方向均匀的晶体再上机测试，最后数据处理结果很好，结构解析结果变得合理了（参看表 1 和图 2）。

数据处理技巧

两种单晶结构求解方法：SHELXD & Charge Flipping

► 梁同玲 王林

（分析测试中心X射线衍射组 Tel: 010-62658187 Email: ltl@iccas.ac.cn）

单晶衍射结构分析是非常重要的分析测试方法之一，为了从大量的衍射点中获取晶体结构，需要经过一系列较为复杂的求解和精修过程。其中，求解是获取初始结构模型的第一步，是一个“从无到有”的过程，因此，求解一直是单晶衍射结构分析的核心问题。

小分子单晶结构求解最为常用的程序为 20 世纪 70 年代由George Sheldrick开发的SHELXS，该程序的求解核心算法有两个：重原子法（Patterson Method）和直接法（Direct Methods）。到了 20 世纪 90 年代，Sheldrick又开发了基于双空间循环的求解程序SHELXD，该方法本质上仍然是直接法，但是针对传统直接法（如SHELXS中采用的）只在倒易空间中求解的缺陷，引入了正空间的信息，解决了一部分用传统直接法无法求解的数据。比如，当独立区中的单个分子体积较大，或存在多个独立分子时，求解的非氢原子个数比较多（如一百或几百个原子），这时用传统直接法常常无法成功求解；另外一种情况是，有些结构在真实的空间群里求解不出来，需要降低对称性求解，如*P*-1 空间群的结构在*P*1 里求解，$P2_1/c$的结构在$P2_1$里求解等，由于降低对称性导致独立区变大，因此需要求解的非氢原子个数变多，采用传统直接法也无法成功求解。以上两种情况可以尝试采用程序SHELXD求解。

到 21 世纪初，Gábor Oszlányi 和 András Sütő 提出了新的单晶结构求解方法 Charge Flipping。在使用此种方法求解的过程中，我们发现有些单晶数据使用 SHELXS 和 SHELXD 均无法构建初始结构模型的时候，使用 Charge Flipping 却可以得到理想的结构模型，因此 Charge Flipping 可以作为单晶结构求解的另一个有益补充。本文分别举例说明 SHELXD 和 Charge Flipping 在结构求解中的应用。

第一个例子是关于C_{60}衍生物的晶体结构，独立区中的非氢原子数比较多，真实的空间群是*P*-1，需要求解的非氢原子数为 171 个，采用SHELXS无法得到合理的初始结构，降低对称性为*P*1 后，采用SHELXS，仍然无法得到合理结构，

见图 1。

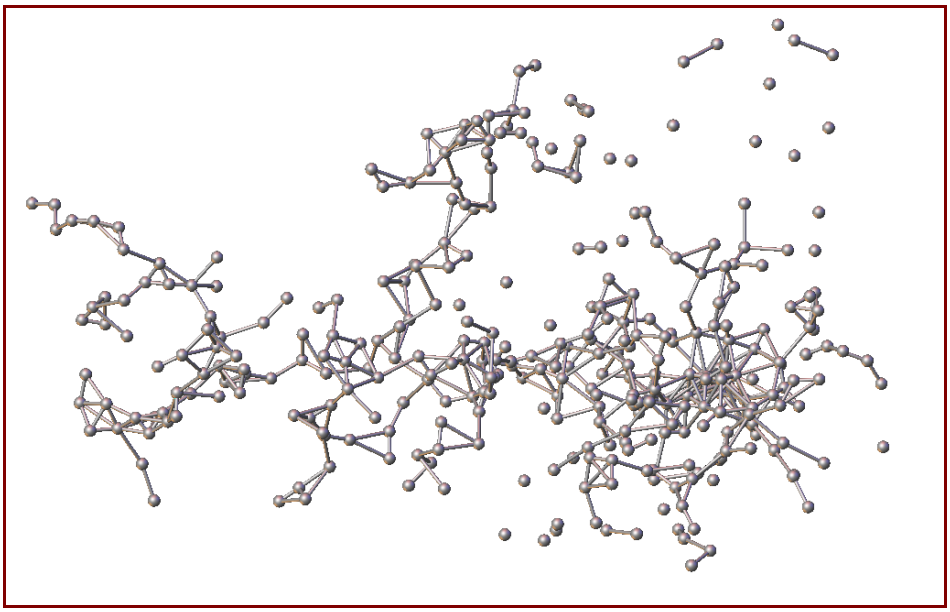


图 1. 采用程序 SHELXS 在 *P1* 空间群中求解得到的初始结构模型，无法看出分子的大致轮廓。

最后，尝试采用程序 SHELXD 求解，所用的 ins 文件同 SHELXS 的区别是，将 TREF 命令用 FIND、PLOP 和 NTRY 三个命令替代，其余的步骤都相同。SHELXD 的 ins 文件如下：

```
TITL SA424 in P1
CELL 0.71073   14.8094   17.2644   19.6496   88.483   73.521   82.884
ZERR    62.00    0.0030    0.0035    0.0039    0.030    0.030    0.030
LATT -1
SFAC C H O
UNIT 62 62 62

FIND 340
PLOP 360 380 400
NTRY 5

HKLF 4
END
```

采用红色字体标示的命令为区别于 SHELXS 的求解命令。最终求解成功，见图 2，分子的结构框架很清晰，可以确定初始结构正确。

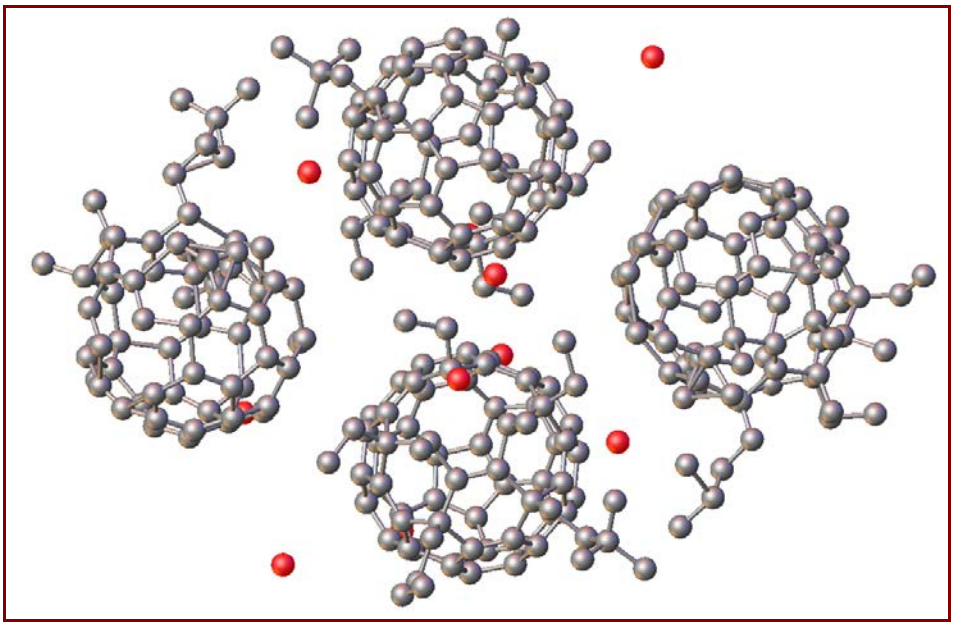


图 2. 采用程序 SHELXD 在 *P*1 空间群中求解得到的初始结构模型，分子结构清晰准确。

将*P*1 空间群里求解得到的初始结构进一步精修，然后，将结构的对称性提升至空间群*P*-1，独立分子减少一半，为 2 个C_{60}衍生物，最终结构如下图 3。

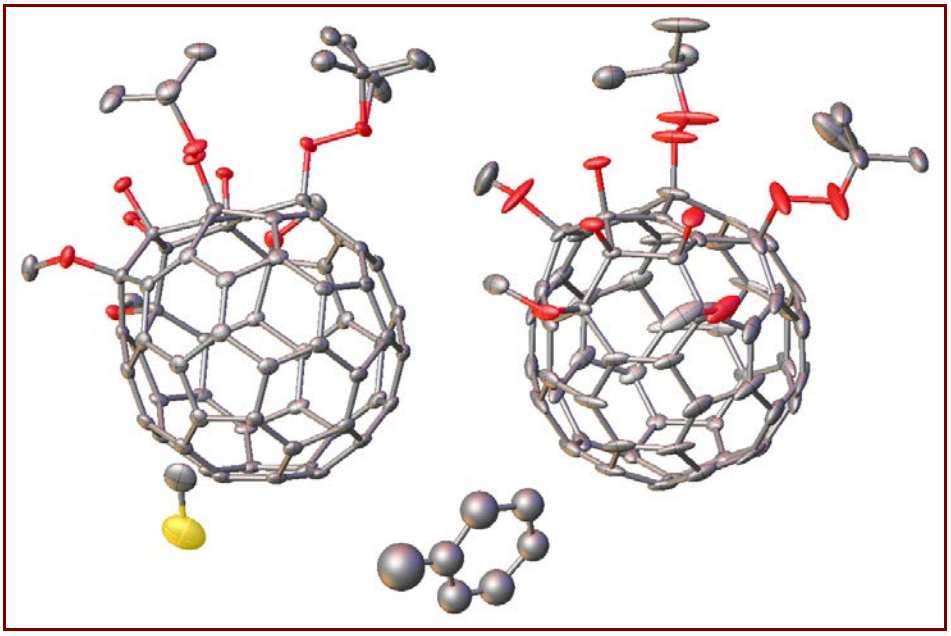


图 3. 在*P*-1 空间群中精修后的最终结果，独立区中包含 2 个主要分子$C_{71}H_{30}O_{10}$，包含的溶剂分子为 1 个甲苯和处于特殊位置上的 0.5 个CS_2分子。C原子：灰色，O原子：红色，S原子：黄色，为简洁起见，H 原子没有画出。

另一个例子是采用Charge Flipping求解成功的。这套数据的平均衍射强度很好[mean (I/sigma) = 12.25]，而且系统消光明显指向$P2_1$空间群，合成人员提供的化合物结构如图 4 所示。

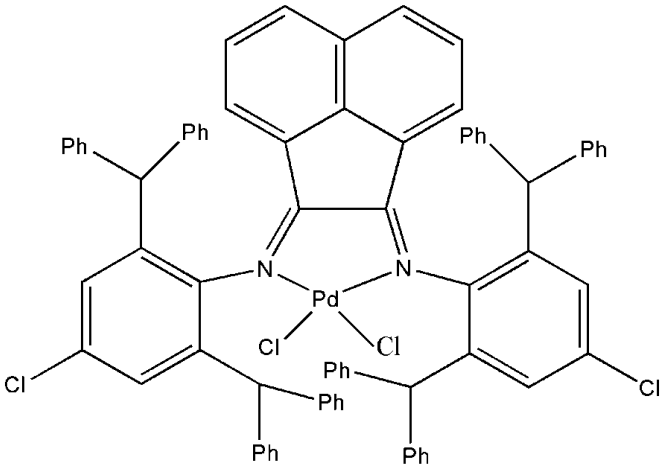


图 4. 合成人员提供的化合物结构图

求解时，采用 SHELXS 和 SHELXD 均无法构建合理的初始结构模型，如图 5 所示，分子结构混乱，看不到基本的分子骨架。

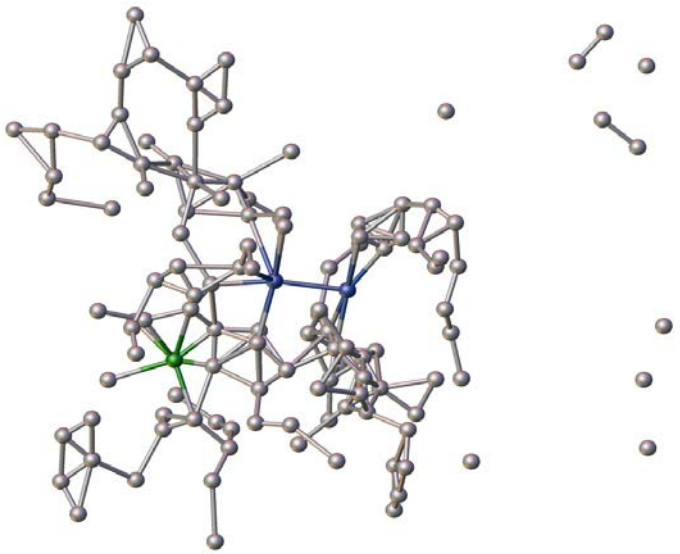


图 5. 采用程序 SHELXS 求解得到的初始结构模型，无法辨认合理的分子结构。

最后，使用 Charge Flipping 的方法进行求解，得到的结果如图 6 所示，显然，初始结构模型同图 4 基本吻合，最终的精修也得到了合理的结果。

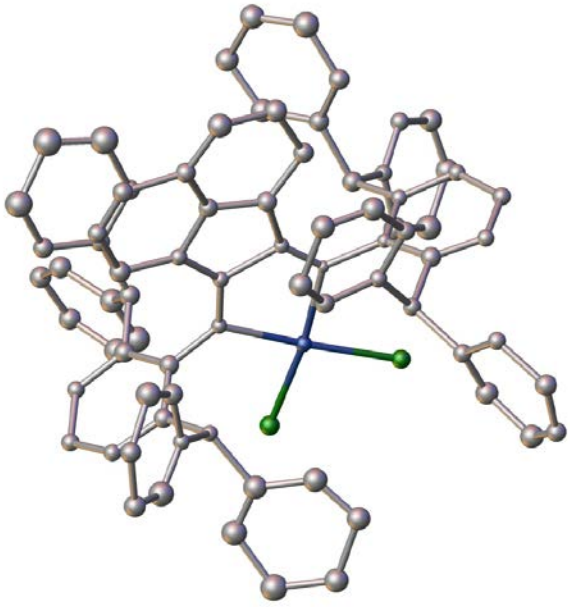


图 6. 采用 Charge Flipping 方法求解得到的初始结构模型，分子结构清晰准确。

综上所述，基于传统直接法的程序 SHELXS 仍然是单晶衍射结构求解的最常用工具，大部分小分子晶体结构可以用 SHELXS 成功求解。本文结合两个典型案例，论述了当晶体结构中的独立原子较多时，程序 SHELXD 常常成为更有效的求解工具；而当 SHELXS 和 SHELXD 全部求解失败的时候，Charge Flipping 又可以成为结构求解的有效补充。

半导体材料光学带隙的计算

徐媛 刘美蓉

(分析测试中心光谱组 Tel: 010-62566250 Email: xuyuan@iccas.ac.cn)

禁带宽度是半导体的一个重要特征参量，其大小主要决定于半导体的能带结构，即与晶体结构和原子的结合性质等有关。禁带宽度的大小实际上是反映了价电子被束缚强弱程度的一个物理量，也就是产生本征激发所需要的最小能量。

禁带宽度可以通过电导率法和光谱测试法测得,为了区别用电导率法测得禁带宽度值，用光谱测试法测得的禁带宽度值又叫作光学带隙。下面以光谱测试法

为例介绍半导体材料光学带隙的计算方法：

对于半导体材料，其光学带隙和吸收系数之间的关系式为[1]：

$$\alpha h\nu=B(h\nu-Eg)^m \quad (1)$$

其中 α 为摩尔吸收系数,h 为普朗克常数，ν 为入射光子频率，B 为比例常数，Eg 为半导体材料的光学带隙，m 的值与半导体材料以及跃迁类型相关：

（1） 当 m=1/2 时，对应直接带隙半导体允许的偶极跃迁；

（2） 当 m=3/2 时，对应直接带隙半导体禁戒的偶极跃迁；

（3） 当 m=2 时，对应间接带隙半导体允许的跃迁；

（4） 当 m=3 时，对应间接带隙半导体禁戒的跃迁。

下面介绍两种禁带宽度计算公式的推导方法：

推导 1：根据朗伯比尔定律可知：

$$A=\alpha bc \quad (2)$$

其中A为样品吸光度，b为样品厚度，c为浓度，其中bc为一常数，若$B_1=(B/bc)^{1/m}$，则公式(1)可为：

$$(Ah\nu)^{1/m}=B_1(h\nu-Eg) \quad (3)$$

根据公式(3),若以hν值为x轴，以$(Ah\nu)^{1/m}$值为y轴作图，当y=0 时，反向延伸曲线切线与x轴相交，即可得半导体材料的光学带隙值Eg。

推导 2：根据 K-M 公式可知：

$$F(R_\infty)=(1- R_\infty)^2/2\ R_\infty=K/S \quad (4)$$

其中R_∞为绝对反射率(在日常测试中可以用以硫酸钡做参比测得的样品相对反射率代替[2])，K为吸收系数，S为散射系数。若假设半导体材料分散完全或者将样品置于 60^0入射光持续光照下可认为K=2α[3]。因在一定温度下样品散射系数为一常数，假设比例常数为B_2，,我们可通过公式(4)和公式(1)可得：

$$(F(R_\infty)\ h\nu)^{1/m}=B_2(h\nu-Eg) \quad (5)$$

根据公式(5)，若以hν值为x轴，以 $(F(R_\infty)\ h\nu)^{1/m}$值为 y轴作图，当y=0 时，反向延伸曲线切线与x轴相交，即可得半导体材料的光学带隙值Eg。

推导方法 1 和推导方法 2 分别为通过测量样品吸收光谱和反射光谱值来计算半导体材料的光学带隙。下面介绍以直接光学带隙半导体材料（m=1/2）S1 和S2 为例，通过推导方法 1 计算半导体材料的光学带隙值。首先测得S1 和S2 的紫外吸

收光谱，如图 1 所示。然后通过吸收光谱做$(Ahν)^2$-hν线性关系图，如图 2 所示。沿曲线做反向切线至y=0 相交，所得值为光学带隙值，由图 2 即可得出Eg_{s1}=3.0ev; $Eg_{s2=}$3.1ev。

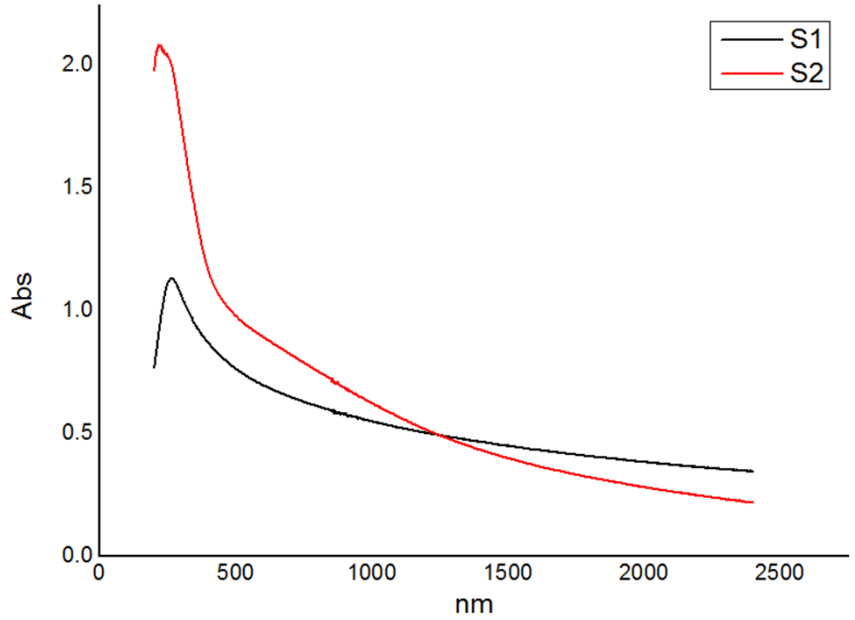


图 1. 样品 S1,S2 的紫外吸收光谱

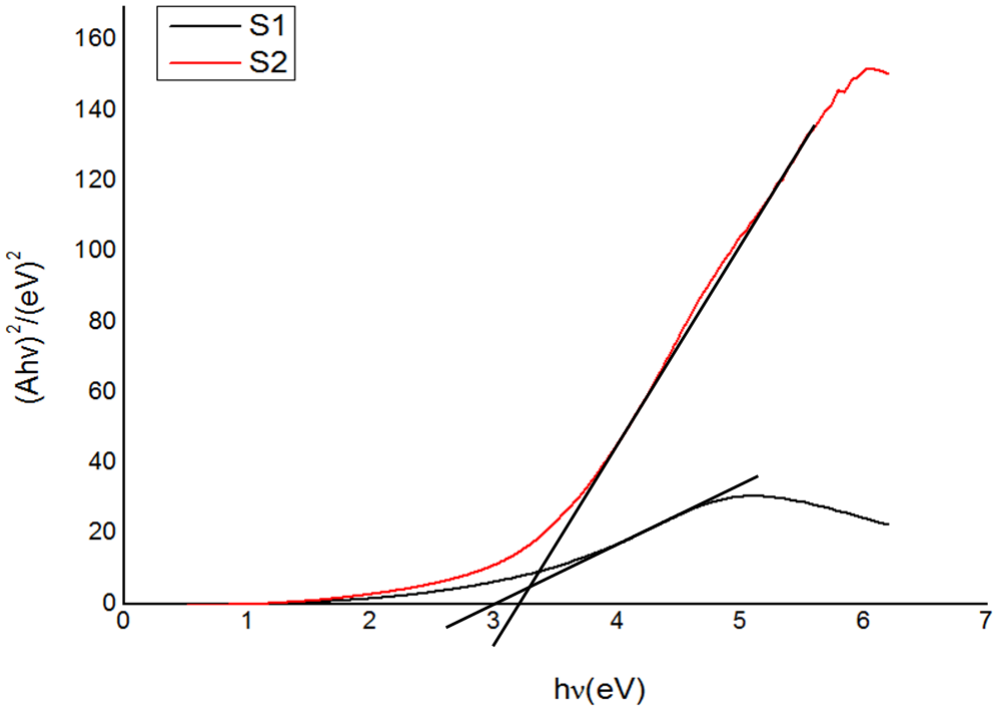


图 2. 样品S1,S2 的$(αhν)^2$-hν线性关系图

参考文献

1. Smith, R. A. *Semiconductors*, 2nd ed., Cambridge University Press: Cambridge, 1978.

2. Torrent, J.; Barr´on, V. *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*. New York: Marcel Dekker, Inc., 2002.

3. Morales, A. E.; Mora, E.S.; Pal, U. *Rev. Mex. Fis. S.* **2007**, 53, 18.

有机元素分析应用软件中低氢含量样品的准确分析测试

▶ 宗文杰 李巧连

（分析测试中心元素分析组 Tel: 010-62554625 Email: wjzong@iccas.ac.cn）

运用元素分析仪 Flash EA 1112 对有机样品进行元素分析测试时，我们一般同时选用两种标准样品来做校正曲线，再对未知样品进行计算以达到准确分析测试。一种标准样品是乙酰苯胺（N% = 10.36，C% = 71.09，H% = 6.71），另一种标准样品是环己酮 2,4-二硝基苯腙（N% = 20.14，C% = 51.79，H% = 5.07）。由这两种标样组成的校正曲线，其线性范围可以满足绝大多数样品的准确计算（见图 1）。

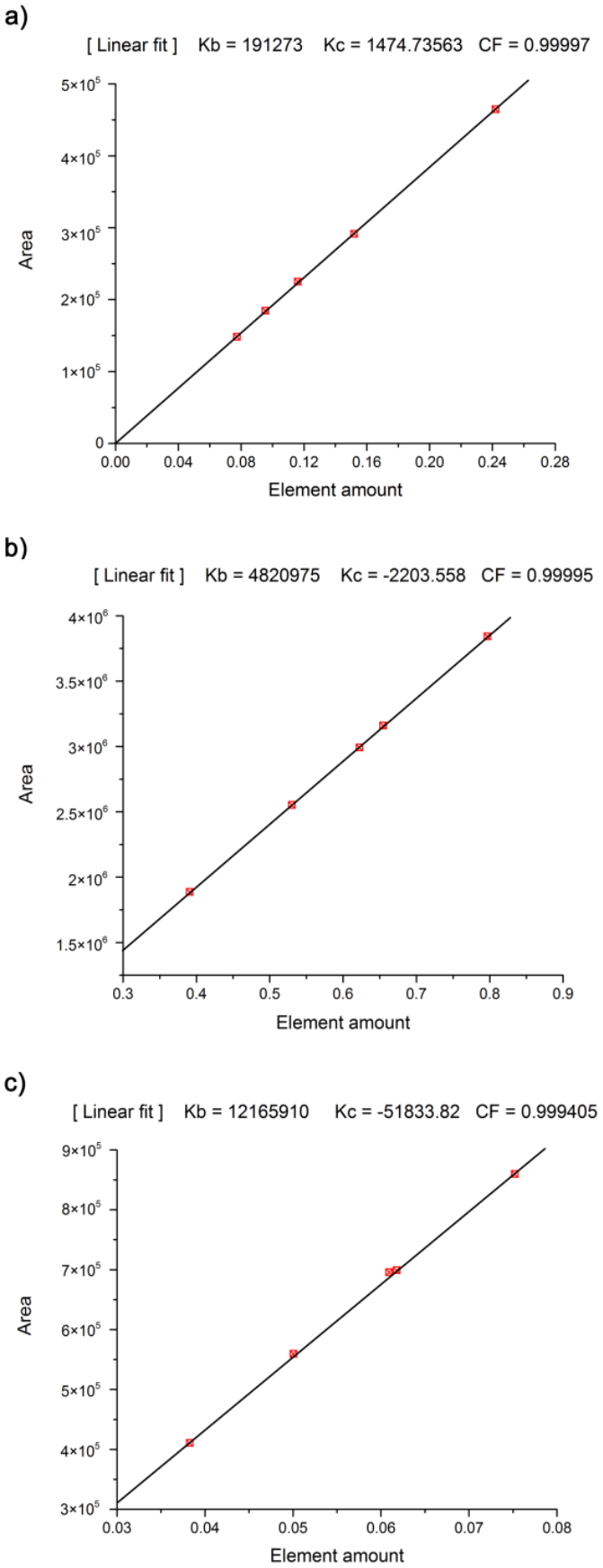


图 1 标准样品乙酰苯胺与环己酮 2,4-二硝基苯腙的校正曲线：a）氮元素的校正曲线，b）碳元素的校正曲线，c）氢元素的校正曲线。

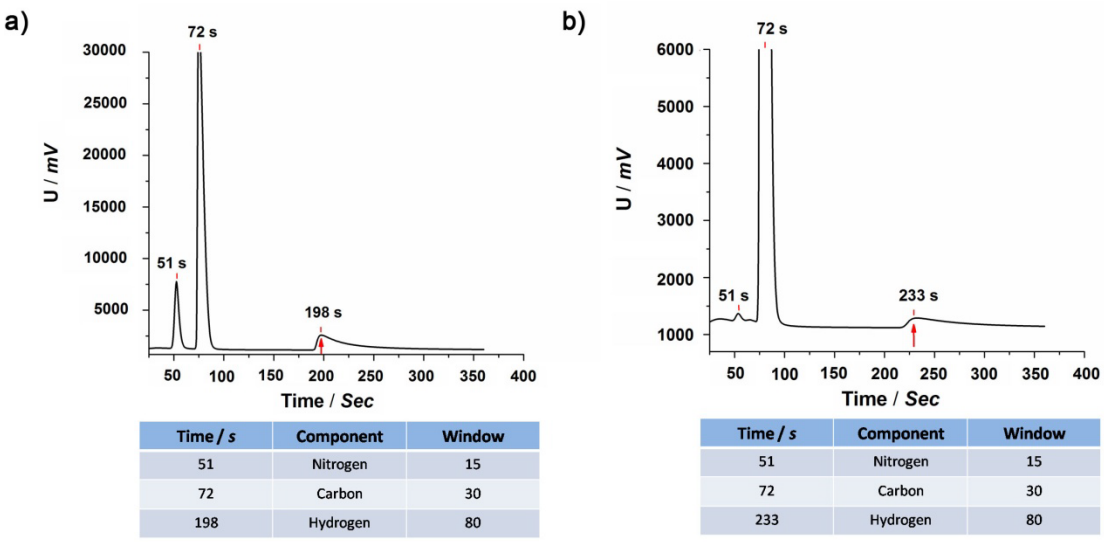
由于化学所学科多样性的特点，样品较为复杂，我们在日常测试中经常遇到一些氢含量很低的样品，经仪器测试后出现没有数据的现象（表 1），而这些低氢样品中氢的数据对样品的表征非常重要，因此我们必须探究准确可行的测试方法，发展新的对低氢样品中的氢元素含量进行精确定量的方法。经过仔细分析，我们发现测试结果中无氢的例子中有些是氢元素对应的H_2O色谱峰无峰无数据，有些是有色谱峰而无数据，无论哪种情况对元素分析结果都造成了严重干扰。我们经过进一步分析发现，无峰无数据的现象是由于样品的H_2O色谱峰信号太弱，检测器检测不到，因此没有对应的氢的数值；有色谱峰而无数据是由于H含量非常低时H_2O的色谱峰保留时间也相应发生了比较大的位移（见图 2），因此按照常规测试方法中设置的参数进行计算时往往得到氢含量为零。

表 1. 低氢样品中氢元素含量的分析结果

样品编号	N%	C%	H%
II1[a]	10.35999966	71.08999634	6.710000038
II1	10.35999966	71.08999634	6.710000038
II1	10.35999966	71.08999634	6.710000038
II22[b]	20.13999939	51.79000092	5.070000172
II22	20.13999939	51.79000092	5.070000172
Sun Yongbin MW1	0	92.81272888	0
Sun Yongbin MW1	0	92.90972137	0
Sun MW2	0.730818987	77.701072690	1.121635437
Sun MW2	0.718754530	74.87500000	1.200698256
Sun MW3	3.249147892	39.17126465	1.000721455
Sun MW3	3.609189749	43.22101212	1.169526935
Sun MW4	0.323273629	97.98440552	0
Sun MW4	0.376379877	98.19841766	0
Sun MW5	1.277694702	89.61685944	1.157861710
Sun MW5	1.249915123	89.85730743	1.200495958

a 代表乙酰苯胺，b 代表环己酮 2,4-二硝基苯腙

针对以上这两种情况，我们分别采取了不同的措施来改进测试方法。第一种情况无峰无数据，是由于样品H_2O的色谱峰信号太弱，检测器检测不到信号，因此我们称取样品时，在保证样品能够完全燃烧分解的情况下，尽可能取样量大一些，以此来增大H_2O色谱峰的响应值，尽可能达到检测器的检测下限。第二种情况有色谱峰而无数据是由于H_2O的色谱峰保留时间发生变化，不能计算出氢的数值，因此我们采取重新设定H_2O的色谱峰保留时间的方法来加以改进，色谱峰保留时间由原来的 190 秒左右，变为 230 秒（图 2），然后采取手动重新计算，从而得到氢低含量的准确数值（表 2）。



Time / s	Component	Window
51	Nitrogen	15
72	Carbon	30
198	Hydrogen	80

Time / s	Component	Window
51	Nitrogen	15
72	Carbon	30
233	Hydrogen	80

图 2. 各种元素对应的色谱峰图：a）正常样品的色谱峰 b）低氢样品色谱峰

表 2. 调整保留时间后低氢样品中元素含量的分析结果

样品编号	N%	C%	H%
II1	10.35999966	71.08999634	6.710000038
II1	10.35999966	71.08999634	6.710000038
II1	10.35999966	71.08999634	6.710000038
II22	20.13999939	51.79000092	5.070000172
II22	20.13999939	51.79000092	5.070000172
Sun Yongbin MW1	0	92.81272888	0.310410291
Sun Yongbin MW1	0	92.90972137	0.352023840
Sun MW2	0.730818987	77.70107269	1.121635437

Sun MW2	0.718754530	74.87500000	1.200698256
Sun MW3	3.249147892	39.17126465	1.000721455
Sun MW3	3.609189749	43.22101212	1.169526935
Sun MW4	0.323273629	97.98440552	0.317289233
Sun MW4	0.376379877	98.19841766	0.344538212
Sun MW5	1.277694702	89.61685944	1.157861710
Sun MW5	1.249915123	89.85730743	1.200495958

在之后的日常测试中，若出现这样的问题，有了这样的解决办法，使得这类样品能够得到氢的准确的分析数据，并得到了很好的验证（表 3）。

表 3. 调整保留时间低氢样品 H 元素含量在分析中的应用

样品编号	N%		C%		H%	
B03Nipts	4.23	4.16	7.88	7.63	**0.90**	**0.94**
B04-Nipds	2.68	2.65	4.37	4.25	**1.76**	**1.98**
MW1	<0.30	<0.30	92.81	92.91	**0.31**	**0.34**
MW4	0.34	0.39	97.98	98.20	**0.32**	**0.34**
130-2	3.54	3.55	70.31	70.06	**0.83**	**0.82**
131-1	2.79	2.79	90.75	90.76	**0.82**	**0.83**
131-2	3.31	3.28	90.59	90.32	**0.84**	**0.80**
MIP	0.48	0.40	1.18	1.36	**0.79**	**0.77**
2	4.09	4.03	92.80	93.03	**0.74**	**0.73**
DDTT	<0.30	<0.30	49.57	49.31	**1.19**	**1.24**
3	16.11	16.24	21.80	21.88	**0.41**	**0.45**
…	…	…	…	…	…	…

数据检查 cif 文件时常见问题及解决办法

▶ 梁同玲

（分析测试中心X射线衍射组 Tel: 010-62658187 Email: ltl@iccas.ac.cn）

一、需要修改参数和添加命令进行精修的问题

1、Mu(calc) and Mu(CIF) Ratio Differs from 1.0 by . 77.73 %

问题：理论计算的单胞线性吸收系数与 cif 文件中不一致

2、Check Reported Molecular Weight 78.48

问题：分子式不正确。

3、Reported F000 Differs from Calcd (or Missing)... ? Check

问题：单胞中的电子数不正确。

解决方法：根据空间群修改 res 文件中晶胞内原子个数及 Z 值。

4、Minimum Crystal Dimension Missing (or Error) ... ? Do !

5、Medium Crystal Dimension Missing (or Error) ... ? Do !

6、Maximum Crystal Dimension Missing (or Error) ... ? Do !

问题：Cif 文件中没有晶体尺寸。

解决办法：在 res 文件中加入 SIZE 命令和晶体尺寸进行精修。

7、CIF Contains no X-H Bonds ..... ? Check

8、CIF Contains no X-Y-H or H-Y-H Angles ..... ? Check

问题：cif 文件中没有与氢原子有关的键长和键角。

解决办法：在 res 文件中添加 BOND $H 和 CONF 命令进行精修。

9、Centre of Gravity not Within Unit Cell: Resd. # 1

问题：分子不在晶胞内。

解决办法：将分子移到晶胞内进行精修。

10、The absolute value of parameter shift to su ratio > 0.20

11、Absolute value of the parameter shift to su ratio given 5.413

12、Additional refinement cycles may be required.

Maximum Shift/Error 5.41

问题：参与精修的参数没有收敛。

解决办法：多精修几次，直到 Maximum Shift/Error 接近零，且不再变化。

二、需要手动填写缺失信息问题

1、_symmetry_cell_setting is missing

2、_symmetry_space_group_name_H-M is missing

解决办法：填写晶系名称和空间群名称。

3、No su's on H-positions, refinement reported as mixed

解决办法：填写正确的加氢方法。

4、No _chemical_absolute_con 图 uration info given ?

解决办法：填写确定绝对构型的方法。

5、_cell_measurement_reflns_used is missing

6、_cell_measurement_theta_max is missing

7、_cell_measurement_theta_min is missing

解决办法：填写用于确定晶胞的衍射点个数、最大 θ 值和最小 θ 值。

8、_exptl_crystal_description is missing

9、_exptl_crystal_colour is missing

解决办法：填写晶体形状和颜色。

10、_exptl_absorpt_correction_type has not been identified

解决办法：填写吸收校正方法。

三、原子温度因子和键长不合理

1、Non-Solvent C Ueq(max)/Ueq(min) ... 3.83 Ratio

2、Large Non-Solvent H Uiso(max)/Uiso(min) .. 10.0 Ratio

3、Large Hirshfeld Difference C3 -- C17 .. 0.44 Ang.

4、A ADP of Atom C3 is NPD ..... ?

5、Check High Ueq as Compared to Neighbors for C5

6、Check Low Ueq as Compared to Neighbors for C1

7、Low Bond Precision on C-C Bonds ..... 0.0109 Ang.

8、Short? C(sp?)-C(sp?) Bond C48 - C58 ... 1.25 Ang.

9、Long C(sp2)-C(sp2) Bond C34 - C56 ... 1.59 Ang.

问题：1-6 是原子的温度因子不合理，7-9 都是键长不合理。

解决办法：温度因子、键长、键角不合理若是原子无序导致的，需要对无序部分做无序处理：将原子裂分成两部分（多重无序需要裂分成多部分），限制一下原子的温度因子和键长。若温度因子、键长、键角不合理是数据质量差导致的，则需重新收集数据。有时温度因子、键长、键角不合理也可能是空间群不正确导致的，解析过程中可用 platon 软件或网上 check 一下 cif 文件来检查晶体对称性。

四、 精修中的其他问题

1、Ratio of Maximum / Minimum Residual Density 5.08

2、Large Reported Max. (Positive) Residual Density 3.22 eA-3

问题：1 是残余电子密度峰值比值太大，2 是最大电子残余密度峰值太高。

解决办法：首先看是否还有没有指认的原子，如溶剂分子，若有指认原子即可；若是无序导致的，对无序的原子或基团做无序处理。

3、Calculated Density less than 1.0 gcm-3 ..... 0.8845

4、Structure Contains Solvent Accessible VOIDS of . 443 Ang3

5、VERY LARGE Solvent Accessible VOID(S) in Structure ! Info

问题：3 是晶体密度太小；4 和 5 是晶胞里空腔太大。可能是有还没有指认的溶剂分子导致的。

解决办法：指认溶剂分子。

五、氢原子的方向不合适

1、Short Inter XH3 .. XHn H15 .. H19C .. 2.08 Ang.

2、Short Intra D-H..H-X H1 .. H13 .. 1.77 Ang.

3、Short Inter D-H..H-D H1A .. H4B .. 1.22 Ang.

4、D-H Without Acceptor O1 - H1 ... ? Check

问题：氢原子的方向不合适。

解决办法：重新加氢。加氢时若程序自动加氢不合适，可根据 Q 峰的位置加氢，或根据氢键的指向加氢。

仪器及功能介绍

NMR 在线监测方法介绍

► 崔洁 向俊锋

（分析测试中心核磁组 Tel: 010-62627946 Email: jfxiang@iccas.ac.cn）

化学反应的实时监测可以方便化学家及时了解反应动力学、反应机理及反应进程。目前，用于反应监测的谱学方法主要有红外光谱法、拉曼光谱法、GC-MS 质谱法、NMR 在线监测法等。与其他方法相比，NMR 在线监测有很多优势，一是 NMR 在线监测能够从反应混合物中直接识别并检测中间产物，这样既避免了复杂繁琐的提取分离过程，还克服了某些反应中间产物因不稳定而无法被提取分离的难题；二是 NMR 数据能提供更为丰富的结构信息，为推算反应起止时间、研究反应动力学提供了依据。针对所内研究体系和核磁室仪器配置情况，我们将对传统 NMR 在线监测和流动 NMR 在线监测这两种实用性较高的方法进行简要介绍。

传统 NMR 在线监测是将按一定物料配比的反应原料装入普通的核磁管中，再将这只核磁管放置在高分辨谱仪的检测线圈中，然后在一段时间内每隔一定的时间记录一张谱图。这些谱图所提供的信息是否完整准确主要取决于反应速率。当反应速率较慢（反应持续时间为数十分钟或者数小时）时，所得信息较为完整、准确；但是，当反应速率非常快，比如反应持续时间不超过 5 分钟，因为样品配制及锁场匀场所需时间通常为 3 到 5 分钟，这样就没有足够的时间记录反应各个阶段的谱图，所得信息就不全面。另外，使用核磁管作为反应容器有很多不足，比如样品无法被搅拌、反应温度和反应压力均受仪器硬件限制等。

为了克服传统NMR在线监测的缺陷，研究人员利用新型探头[1,2,3] 和快速实验方法[4]，开发了流动NMR在线监测技术。该技术将化学反应装置与进样系统、检测系统联合使用，从而实现快速连续地将反应混合物经管路泵入至NMR检测探头中的核磁管内，采集谱图后再返回到反应装置中。流动NMR在线监测可以在反应原料加入反应装置后第一时间内采集谱图，避免了传统NMR在线监测法因样品配制、锁场匀场等导致的时间延迟，从而保证了数据的完整性。有很多研究团队报道了他们利用流动NMR在线监测得到了传统NMR在线监测和常规NMR实验都无法观测到的信息[6,7,8,9]，而且，根据流动NMR在线监测所得数据与理论推理得出的反应机理完全吻合。

利用核磁室现有的仪器配置，我们只能实现对反应比较温和的、反应速率比较慢的反应过程进行传统 NMR 在线监测，典型实例参见图 1。由图 1 可见，反应混合物的核磁共振信号随反应的进行发生了显著变化，这为研究反应动力学提供了丰富的直观信息。

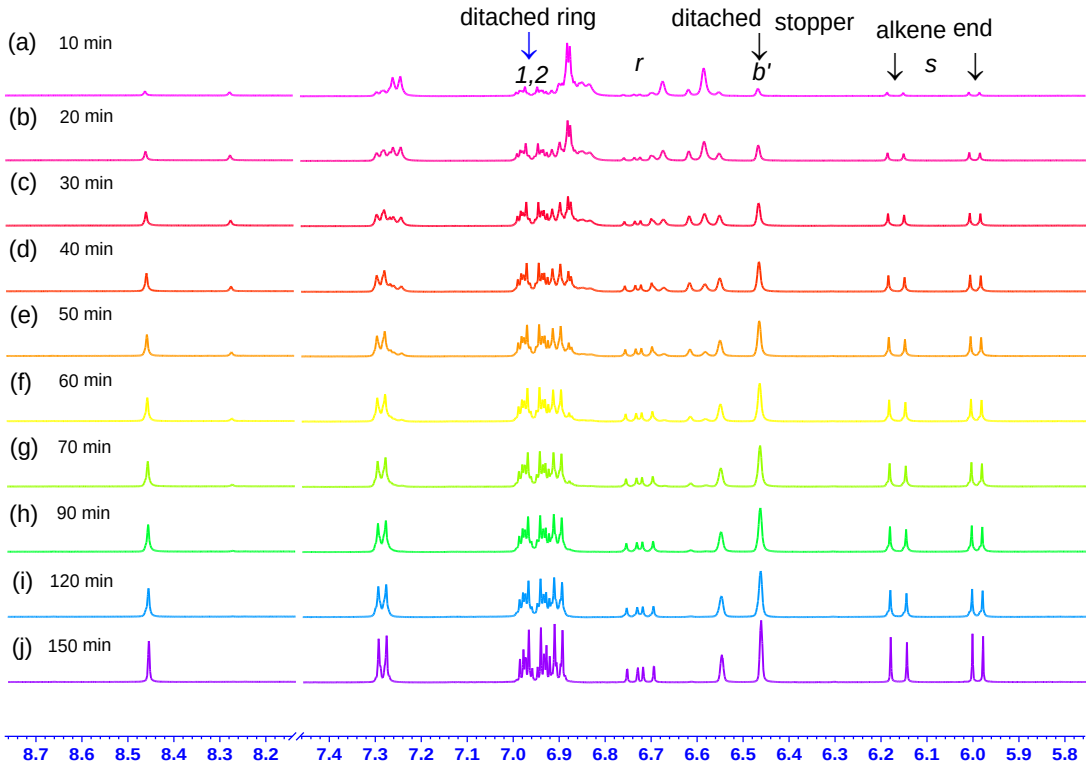


图 1. 核磁组利用传统 NMR 在线监测为用户服务实例（陈传峰研究员课题组的样品）

鉴于流动NMR在线监测的优势和广阔的应用前景，核磁组计划在现有仪器基础上创建流动NMR在线监测平台，根据文献报道[5,9]，我们拟搭建流动NMR在线监测装置示意图见图 2、实物图见图 3。该装置主要部件为反应器、蠕动泵及核磁管；其中，蠕动泵为流动装置提供动力，控制反应物在反应器和核磁管之间的输送。样品输送管道为两根外径为 1 或 2mm的聚四氟乙烯管（即进样管和出样管），进样管通过与反应器直接相连的蠕动泵将反应混合物输送至磁体内的核磁管中采集谱图，随着核磁管内液面升高，反应物经出样管流回至反应装置中。这种方法简单、经济、方便使用，但是实验的前期准备工作比较耗时，实验过程中也存在一定的风险，比如，如果核磁管的密封性不好，溢出的反应物会污染甚至损坏探头。

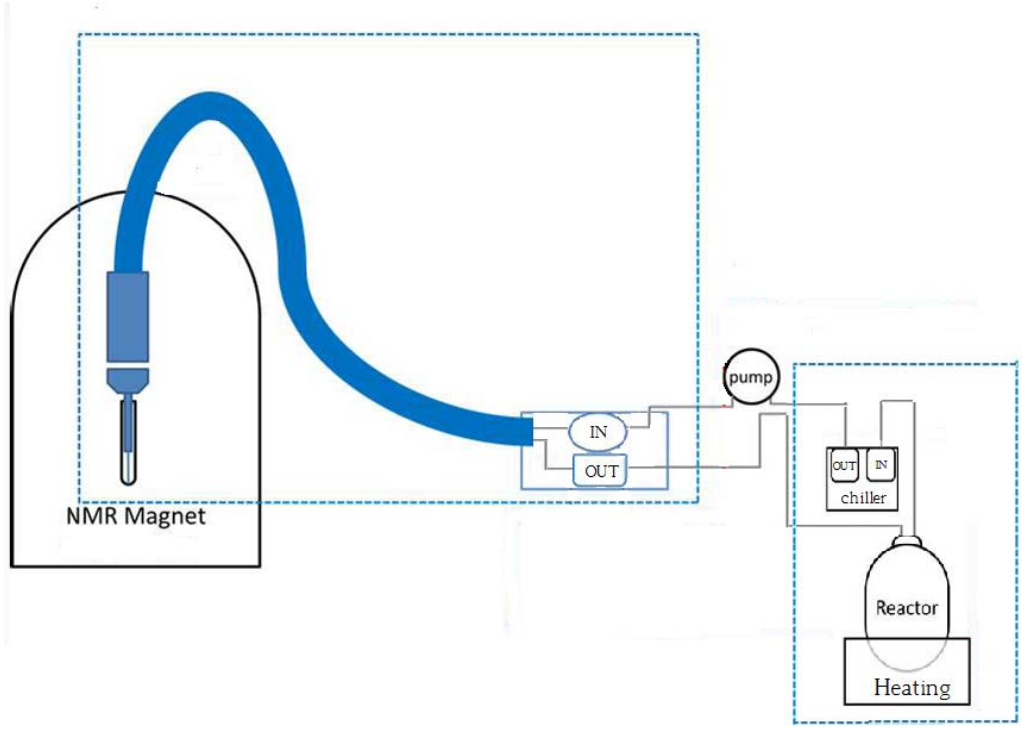


图 2. NMR 在线监测实验装置示意图

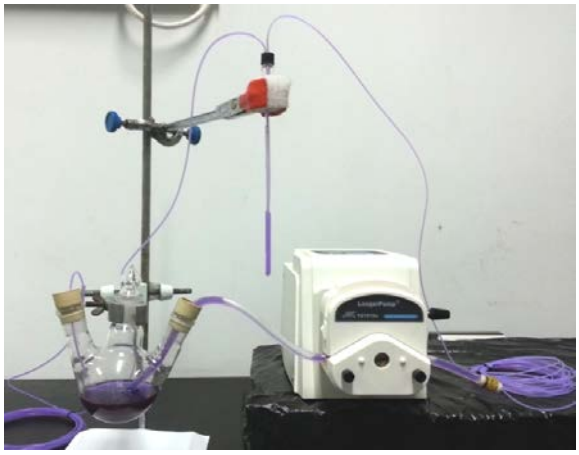


图3. 流动NMR在线监测实物图（在磁体外）

目前，我们正在利用一些较为温和的反应考察该装置的可行性和安全性，如图 3 所示，整套装置运行状态良好；接下来，我们希望能尽快完成蠕动泵输送效能的测试、进样和出样速度的优化、装置自动化的探索等工作，争取尽快实现高效、安全的 NMR 在线监测功能，为相关科研工作提供最合适的核磁检测技术。

致谢

感谢分析测试中心丁丽萍老师对稿件的多次审读和编辑加工，感谢陈传峰研究员课题组提供样品。

参考文献

1. Ciobanu, L.; Jayawickrama, D. A.; Zhang X.; Webb, A. G.; Sweedler, J. V. *Angew. Chem.-Int. Ed.* **2003**, *42*, 4669.
2. Yushmanov, P.V.; Furo, I. *J. Magn. Reson.* **2005**, *175*, 264.
3. Wensink, H.; Benito-Lopez, F.; Hermes, D. C.; Reinhoudt, D.N. *Van den Berg A, Lab Chip*. **2005**, *5*, 280.
4. Gal, M.; Mishkovsky, M.; Frydman, L. *J. Am. Chem. Soc*. **2006**, *128*, 951.
5. Khajeh, M.; Bernstein, M. A.; Morris, G. A. *Magn. Reson. Chem.* **2010**, *48*, 516.
6. Foley, D. A.; Christopher, W.; Maguire, A. R.; Kaerner, A. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 9630.
7. Achmatowicz, M. M.; Larsen, R. D. *Org. Process Res. Dev*. **2010**, *14*, 1490.
8. Bernstein, M. A.; Tefinovic, M. S.; Sleigh, C. J. *Magn. Reson. Chem.* **2007**, *45*, 564.
9. Foley, D. A.; Dunn, A. L.; Zell, M. T. *Magn. Reson. Chem.* **2015**, DOI 10.1002/mrc.4259.

紫外光电子能谱（UPS）应用

▶ 赵志娟

（分析测试中心光电子能谱组 Tel: 010-62553516 Email: zhaozj@iccas.ac.cn）

光电子能谱技术自二十世纪六十年代迅速发展起来，并成为研究固体材料表面态的最重要和有效的分析技术之一。它的两个主要分支经过不断完善自成体系，一个是 Siegbahn 等人创立的 X 射线光电子能谱（X-ray Photoelectron

Spectroscopy，简称 XPS），其激发源（常用 Al kα 或 Mg kα）属于软 X 射线能量范围，用于测量内层轨道电子的结合能，这些内层电子的能量具有高度特征性，因此可用作定性分析，获取元素的指纹信息。不过，元素的结合能会因受所处环境的影响而产生“化学位移”，“化学位移”本身可以反映出化学态的信息，这是 XPS 的一个重要应用。另一个是 Tunner 等人所发展的紫外光电子能谱（Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy，简称 UPS），它的激发源（常用 He I）属于真空紫外能量范围，可以在高能量分辨率（10~20meV）水平上探测价层电子能级的亚结构和分子振动能级的精细结构，是研究材料价电子结构的有效方法。利用两种技术获取的信息既有相似的部分，也有独特之处。因此在固体材料表面研究领域，两者互为补充。

UPS测量的基本原理与XPS相同，见图 1，都是基于Einstein光电定律。对于自由分子和原子，遵循$E_K=h\nu-E_B-\Phi_{sp}$，其中，hν为入射光子能量（已知值），E_K为光电过程中发射的光电子的动能（测量值），E_B为内层或价层束缚电子的结合能（计算值），Φ_{sp}为谱仪的逸出功（已知值，通常在 4eV左右）。但是所用激发源的能量远远小于X光，因此，光激发电子仅来自于非常浅的样品表面（~10Å），反映的是原子费米能级附近的电子即价层电子相互作用的信息。

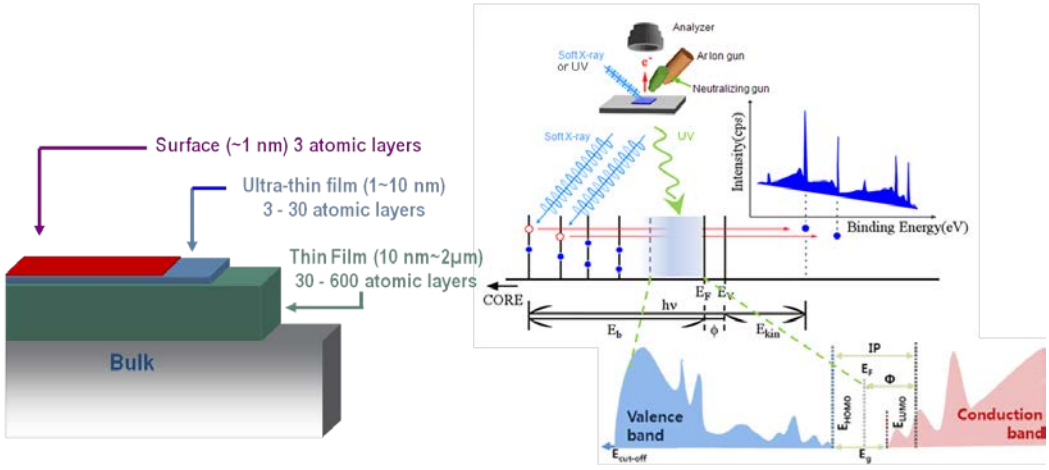
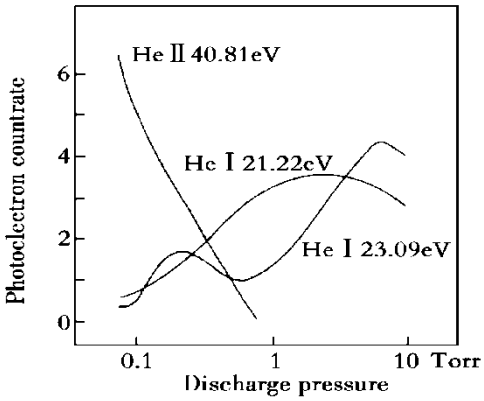


图 1. 光电子能谱测量原理图

一般用于UPS测试的理想的激发源应能产生单色的辐射线且具有一定的强度，常采用惰性气体放电灯（如He共振灯），其在超高真空环境下（约 10^{-8}mbar）通过直流放电或微波放电使惰性气体电离，产生带有特征性的橘色的等离子体，主要包含HeI共振线（波长为 584Å，光子能量为 21.22eV）和HeII共振线（波长

为 304Å，光子能量为 40.8eV），见图 2。其中，HeI线的单色性好（自然线宽约 5meV），强度高，连续本底低，是目前常用的激发源。



Emission Line	Photon Energy(eV)	Relative Intensity(%)
HeIα	21.22	97.7
HeIβ	23.09	1.9
HeIγ	23.74	0.4
HeIδ	24.04	0.2

图 2. 用于 UPS 的 He 共振线光子能量及强度

最初，高分辨的 UPS 能谱仪主要用来测量气态分子的电离电位，研究分子轨道的键合性质以及定性鉴定化合物种类。后来 UPS 越来越多地应用于广延固体表面研究。固体的物理和化学性质与它们的能带结构密切相关，广延固体中的价电子结构较分子材料中单个原子或分子的价电子结构复杂得多。目前，紫外光电子能谱是研究固体能带结构最主要的技术手段之一。采用 UPS 研究固体表面时，由于固体的价电子能级被离域的或成键分子轨道的电子所占有，从价层能级发射的光电子谱线相互紧靠，因价电子能级的亚结构、分子振动能级的精细结构等叠加成带状结构，因此得到的光电子能量分布并不直接代表价带电子的态密度，而应包括未占有态结构的贡献，即受电子跃迁的终态效应影响，如自旋-轨道耦合，离子的离解作用，Jahn-Teller 效应，交换分裂和多重分裂等。

在UPS测量中光激发电子的动能在 0~40eV范围，在此能量区间的电子逃逸深度较小，且随能量变化急剧，而固体材料表面不可避免存在污染，这样因表面污染对测量结果的影响尤为敏感。此外，考虑到光电发射过程中表面荷电效应的影响，UPS适用于分析表面均匀洁净的导体以及导电性好的半导体薄膜材料。对于导体（金属），其价带与导带有交替重叠部分；而半导体的价带与导带是分开的，带宽较窄，介于绝缘体与导体之间。通常，将占有态的最高能级称为费米能级（E_F），E_F常用作结合能的参考点，但并不是电子能量刻度的真正零点，真正的能量零点是真空能级（E_{Vac}），两者之间的关系定义为$E_F=E_{Vac}-\Phi$，其中Φ为材料的逸出功，见图 3。

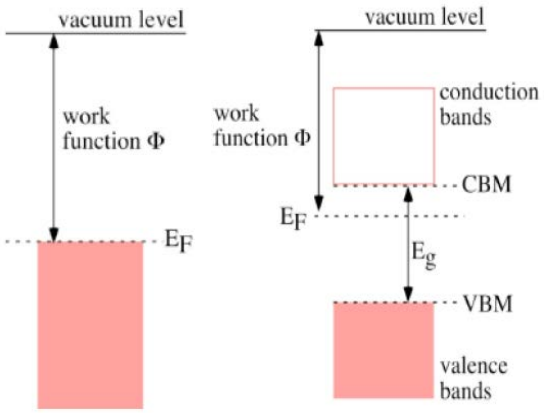


图 3. 导体与半导体材料能级结构图

紫外光电子能谱通过测量价层电子的能量分布从中获得有关价电子结构的各种信息，包括材料的价带谱、逸出功、VB/HOMO位置以及态密度分布等。图4 是典型的Au样品的UPS谱图，从图中可以看到在 8eV之后谱线开始剧烈上升，表明有较强的二次非弹性散射电子出射。二次电子截止边对应被检测电子具有最高结合能的位置，既具有最低动能所对应的位置，通常结合费米边的位置用来确定材料的逸出功。当样品与仪器有良好的电接触时，样品材料的费米能级E_F对应于仪器的E_F。通过观测能谱谱线的费米台阶，定义台阶中点为费米能级的位置。进一步观察可以看到二次电子截断在 16.1eV处，这个光电信号截断表明 21.2eV的光子能量最多只能激发结合能为 16.1eV的电子，使其不经过任何散射而到达样品表面，因此通过公式$\Phi=h\nu-(E_{Cutoff}-E_F)$可以计算出材料的逸出功，在此例中计算得到Au的逸出功为 5.1eV。

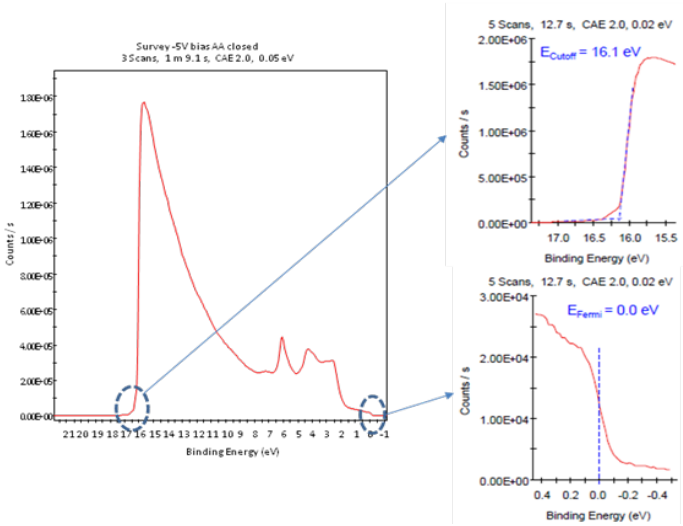


图 4. Au 样品的 UPS 谱图

我们知道，在分析XPS谱图时确定谱峰的位置至关重要。待测样品中所含元

素以何种化学态的形式存在，最主要的判据是化学位移，然而对以能带结构为主要研究对象的UPS谱图来说，除了需要对谱结构本身进行仔细辨识外，还要对谱的端边进行精确标定，这包含了上面提到的高动能起始边（E_F，确定电子态密度DOS时的能量参考点）、低动能截止边（E_{Cutoff}）以及半导体材料研究中所关注的价带顶或HOMO能级的位置。通常，半导体材料的E_F位于带隙之间，它与价电子所能填充的最高能量位置—价带顶（VBM）之间有一个未知的能量差，如图 5 所示。对于p型半导体材料，该能量差可以非常小，而对于n型半导体材料则可以大到与禁带宽度E_g相当。而且由于半导体材料受表面态影响会在近表面处发生能带弯曲，因此E_F相对于VBM的位置会随表面处理条件的改变而变化，这在解析谱图时需要考虑。

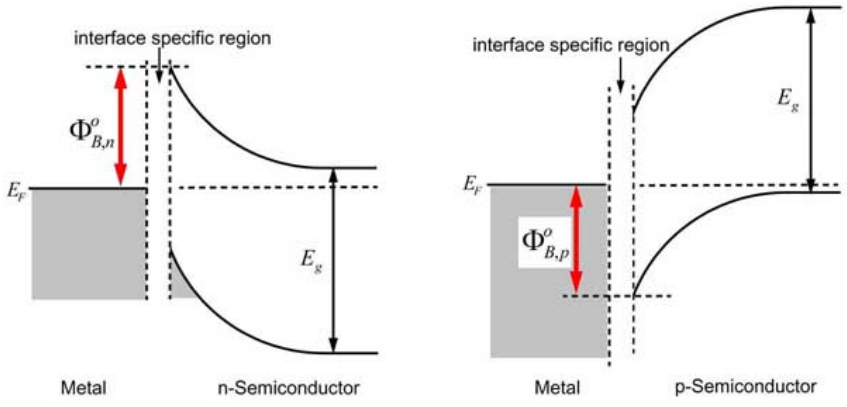


图 5. 金属/半导体材料的表面能级示意图

确定 VBM 位置的通常方法是沿价带谱起始边陡直上升部分线性外推，取其与本底噪声基线的交点。在有机半导体材料中 HOMO 能级对应低结合能端出现的第一个峰的起始边，如图 6 所示。在实际应用中，VBM 或 HOMO 可用于计算材料的电离势 IP。

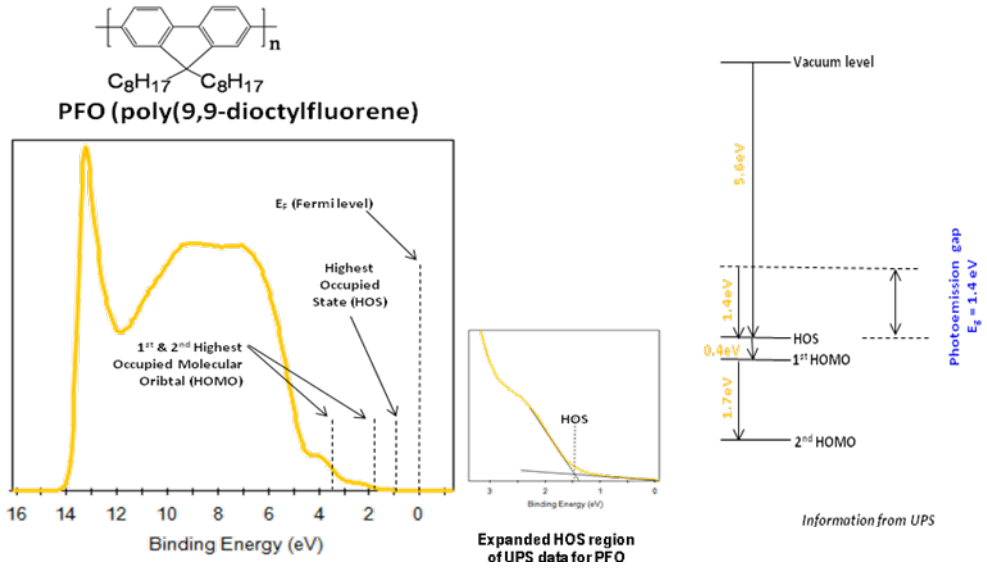


图 6. 确定 VBM 或 HOMO 能级示意图

注：该方法在实际操作时有一定程度的不确定性。根据仪器分辨率的不同，典型测量误差为 0.1eV 甚至更大。

下面简要介绍几个 UPS 应用实例。

例一是应用 UPS 和 XPS 分析材料表面改性前后的逸出功变化及其内在机理，见图 7。

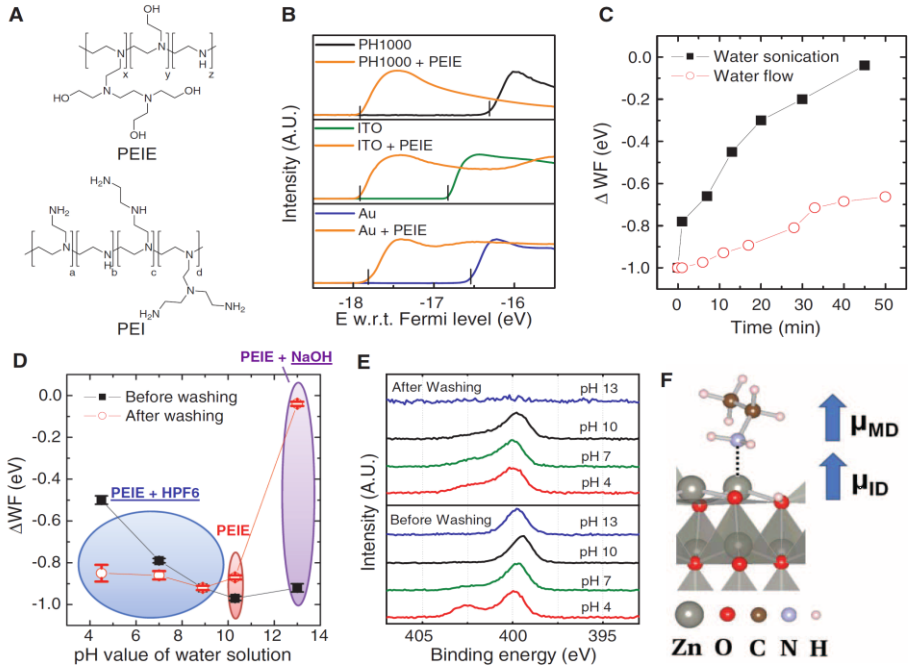
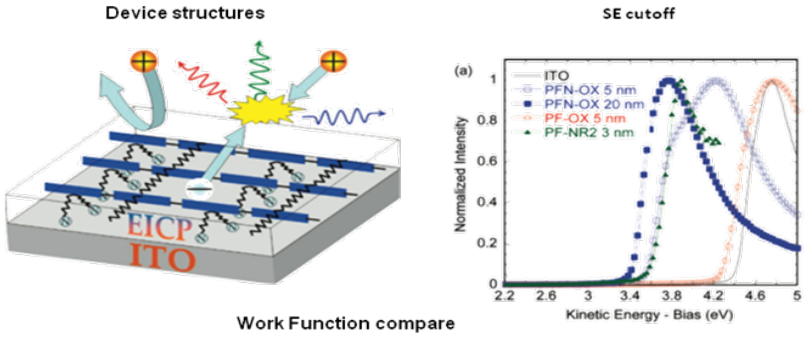


图 7. 用 PEIE 改性前后 UPS 与 XPS 测量结果

利用 UPS 测量不同处理条件下材料的逸出功，结合 N1s XPS 谱图和密度泛

函理论（DFT）计算，揭示 PEIE 引起导体功函数降低的原因是分子内的偶极子和界面偶极子的共同作用。

例二是 OLED 中电极修饰的研究，见图 8。



Work Function compare

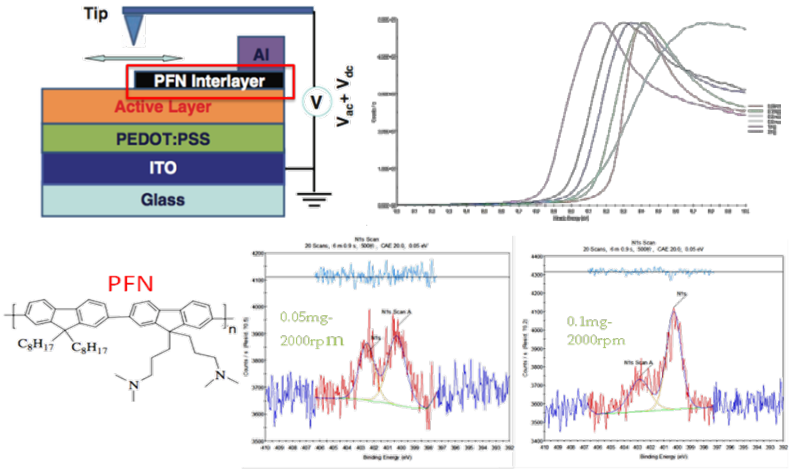
substrate	ITO	ITO/ PFN-OX (20 nm)	ITO/ PFN-OX (20 nm)[a]	ITO/ PF-NR$_2$ (20 nm)	ITO/ PF-NR$_2$ (3 nm) [a]
work function (eV)	4.62	3.95	3.93	4.06	4.04

● 图 8. 电极修饰前后逸出功的变化

在研究可交联氨基功能化的聚芴材料对 ITO 电极的修饰作用中，发现聚合物中的氨基基团能有效降低 ITO 的逸出功，极大提高了相应器件的电子注入能力。作为倒置结构 OLED 的阴极，表现出优异的特性。

例三是研究 PFN 对 OSC 中阴极逸出功的调制作用，见图 9。

在有机太阳能电池的电极上添加 PFN 层，能降低其逸出功，有利于载流子传导到电极上，从而提高器件效率。



● 图 9. OSC 电极修饰 PFN 前后 UPS 与 XPS 测量结果

利用 ITO 作为阴极，在不同条件下制备不同厚度的 PFN 膜，材料总体体现出逸出功随 PFN 层厚度增加而逐渐减小的趋势。通过分析较薄的 PFN 层，发现在 PFN 与电极的界面处，PFN 中氮元素有失电子的情况发生，故可推测形成了界面偶极子，降低了电极功函数。

参考文献

1. D. Briggs 等编著, *X 射线与紫外光电子能谱*, 北京: 北京大学出版社, 1984.

2. 潘承璜、赵良仲编, *电子能谱基础*, 北京: 科学出版社, 1981.

3. 黄惠忠等著, *论表面分析及其在材料研究中的应用*, 北京: 科学技术文献出版社, 2002.

4. Zhou, Y. H.; Fuentes-Hernandez, C.; Shim, J., et al. *Science*, **2012**, *336*, 327.

5. Zhong, C.M.; Liu, S. J.; Huang, F.; Wu, H. B.; Cao, Y. *Chem. Mater.*, **2011**, *23*, 4870.

6. He, Z.C.; Zhong, C. M.; Su, S. J.; Xu, M.; Wu, H. B.; Cao, Y. *Nature Photon.*, 2012, *6*, 592.

透射电镜载网膜及其表面处理

► **梁丽荣　李祥　关波**

(分析测试中心电镜组　Tel: 010-62588935　Email: guanbo@iccas.ac.cn)

~~~~~~

载网膜是透射电镜最常用的耗材之一，主要作用是在电镜观察时负载小尺度的样品。目前最常用的是铜材质的载网，根据样品观察需求在载网上负载高分子膜及碳膜制成载网膜，主要包括碳支持膜、微栅、超薄碳膜和纯碳膜等。

1.载网

透射电镜用载网均为直径为 3mm、厚度为 10-30μm 的圆片，适用于所有厂家的各种型号的透射电镜，其主要作用是负载样品且在透射电镜观察时电子束能
~~~~~~

透过样品，因此基本为网格结构，表面未负载膜的载网称为“裸网”，按照不同的分类方法，主要包括：

1)按孔的形状结构：如图 1 所示，一般分为圆孔裸网、方孔裸网等, 圆孔网为国产网，采用腐蚀法制备，方孔网为进口网，采用电沉积方法制备，相比较圆孔网，方孔网的网格更规整，孔可以做的更小。

2)按网孔大小：分为 50 目到 2000 目不等，孔径可从 800μm 到 6.5μm，最常用的载网为 200 目，孔径约为 100μm，肋宽约 30μm。

3)按载网材质：通常用的裸网材质是铜，称为“铜网”，根据需求还有镍、钼、金、铝等材质。

4)坐标网：如图 1c)所示，在裸网格上刻上字母或数字，可以标记样品在在载网上的位置，方便查找样品。

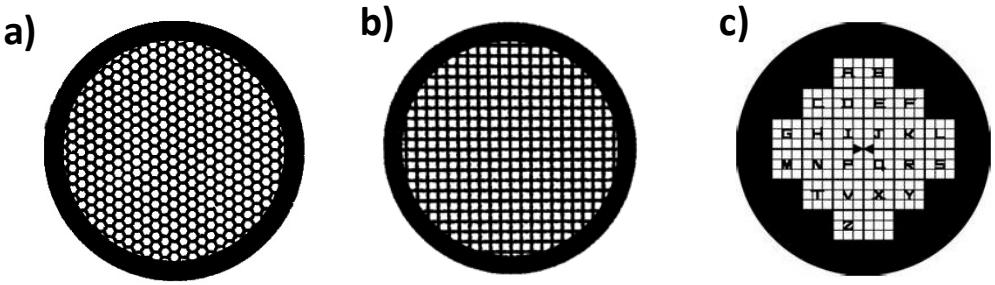


图 1. a)圆孔裸网，b)方孔裸网和 c)坐标网的结构示意图

2.载网膜

如上所述，裸网的孔径在微米级，而透射电镜观察的样品尺度通常在 100nm 以下，为了确保样品能负责在载网上，在裸网上面需覆盖一层厚度为 10nm 左右的有机膜，称为支持膜。同时，为了防止载网支持膜和样品在电子束照射下积累电荷，发生样品飘移、跳动，甚至出现支持膜破裂等情况，在支持膜上再覆盖一层导电层，提高支持膜的导电性，通常选用无定型碳，经过镀碳的载网支持膜称为“碳支持膜”，根据样品的观察需求有多种膜，具体包括：

1)方华支持膜：方华支持膜的化学成分是聚乙烯醇缩甲醛，由于是纯的有机膜，所以膜的弹性好，厚度通常为 10nm 左右，透射电镜观察时背底影响小。但方华膜因导电性不好，在电子束照射下，易因高温或电荷积累，产生样品漂移甚

至膜破损，通常在 100kV 电镜和生物样品中使用较多。

2)碳支持膜：是一种最常用的支持膜，有两层膜结构。从下至上依次为裸网，方华膜和碳膜，结构如图 2 a)所示。由于碳层具有较强的导电性和导热性，弥补了无碳方华膜的荷电效应以及热效应，增强了膜整体的稳定性，适合大多数纳米材料和生物样品的一般形貌观察。我们以多壁碳纳米管为标样，用透射电镜 JEM-2100F 观察的 10K，50K，800K 倍率下的碳纳米管，可以看出应用碳支持膜负载碳纳米管在透射电镜下可实现从低倍至高倍的观察，但是在高分辨观察时，碳颗粒本身的衬度对于碳纳米管的高分辨结构有较大的影响。

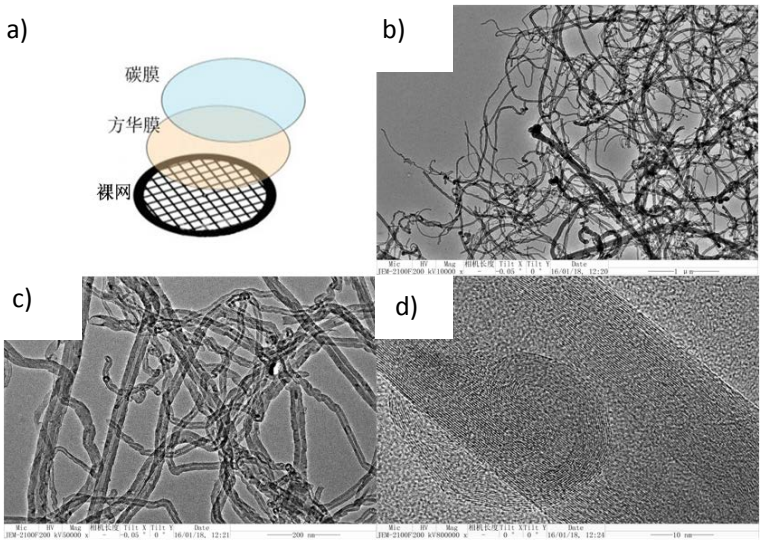
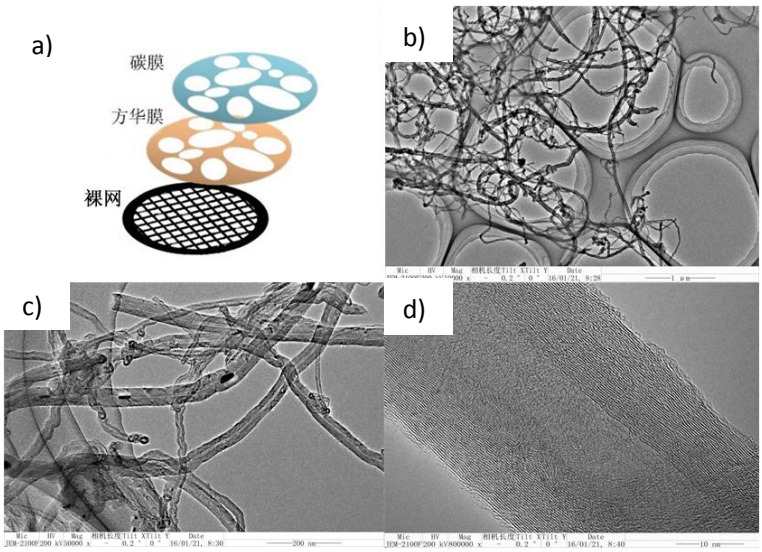


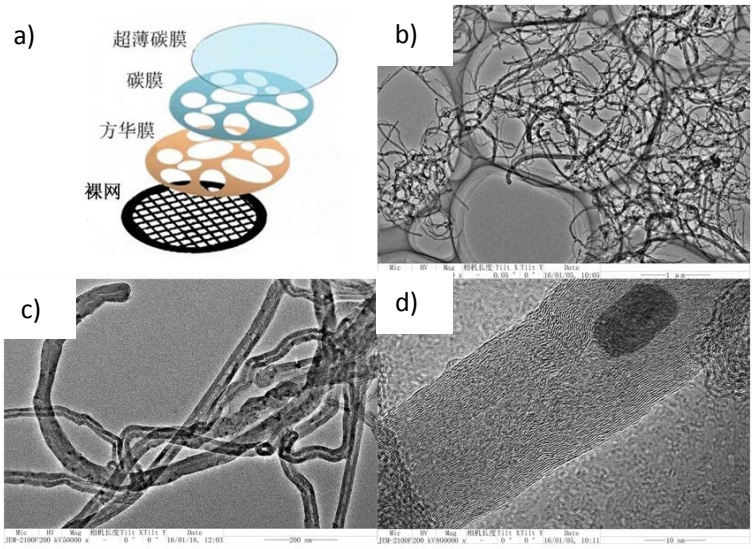
图 2. a)碳支持膜的结构示意图及应用透射电镜在不同倍率下观察的碳纳米管的透射电镜图 b）10K，c)50K 和 d)800K。

3)微栅膜：为了解决碳支持膜在高分辨观察时的背底问题，可在支持膜上特意制作些微孔，称为微栅膜，通常微栅膜的孔大小不一，孔径为几百纳米到几微米，如图 3 所示为微栅膜的结构示意图，应用微栅膜负载样品，样品可搭载在孔的边缘，在孔内的部分可实现无背底观察，以提高成像的衬度，由图 3 d）可以看出碳纳米管的高分辨像无膜的背底干扰，相比碳支持膜衬度有显著提高。



●图 3. a)微栅膜的结构示意图及在不同倍率下观察的碳纳米管的透射电镜图 b)10K，c)50K 和 d)800K。

4)超薄碳膜：应用微栅膜，线状或片状等较大的样品可搭载在孔边缘，如果样品是纳米级的小颗粒则不能搭载在孔边缘，用碳支持膜衬度又差，此种样品可使用超薄碳膜，为三层膜结构，是在微栅基础上再镀一层超薄碳层，超薄碳膜厚度小于 5nm，这样薄碳层将微孔挡住，小颗粒样品可分散在超薄膜上，在高分辨观察时可尽量减少膜衬度的影响，如图 4 所示，在低倍观察时几乎看不出超薄碳膜的衬度，在高分辨观察时，超薄碳膜会形成背底衬度，但是与碳支持膜相比，衬度已明显减小。



●图 4. a)超薄碳膜的结构示意图及在不同倍率下观察的碳纳米管的透射电镜图 b)10K， c)50K 和 d)800K。

5)纯碳膜：当样品所用的有机溶剂（氯仿、甲苯等）能够溶解方华膜时，载网膜中就要去除方华膜，只剩碳膜，称为纯碳膜，碳膜的厚度通常为 20nm 左右,如图 5 所示，在高分辨观察时背底的影响也比较明显。

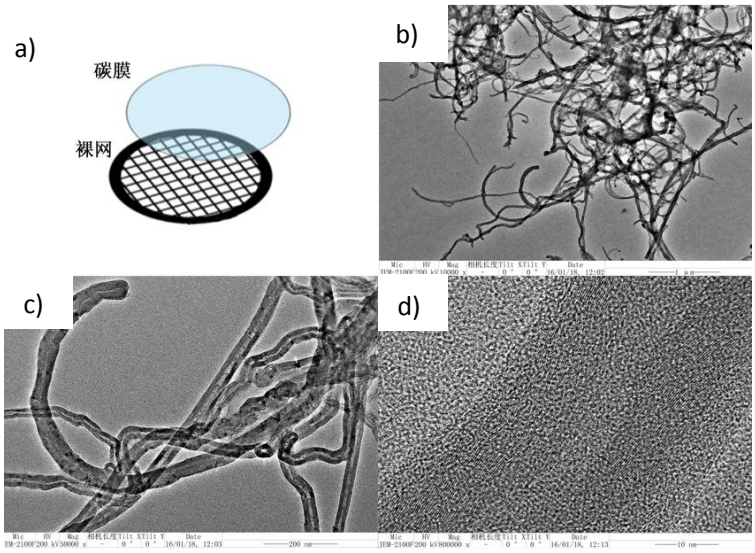


图 5. a)纯碳膜的结构示意图及在在不同倍率下观察的碳纳米管的透射电镜图 b)10K，c)50K 及 d)800K。

6)其他类型支持膜：

上述是最常用的几种载网膜，它们能满足大部分透射电镜样品观察的需求，但在实际应用中,为满足一些特殊样品的观察要求,还有多种其他类型的载网膜，比如：

双联载网支持膜：将两片载网膜连在一起，负载样品后，将样品夹住，形成三明治的结构，加强了对样品的固定，比如应用于磁性材料可避免其吸附到透射电镜的极靴上。

氮化硅薄膜：采用硅为基本支撑、无定形的氮化硅Si_3N_4为观察窗口，相比碳类的载网膜，氮化硅膜耐酸耐高温，且无碳影响，可用于酸性条件下制备样品，及 1000 摄氏度的高温环境。

石墨烯支持膜：石墨烯具有良好的导电性，耐高温，耐腐蚀，耐电子束轰击，并且衬度很低，应用此种膜可显著提高样品观察时的衬度和稳定性，但是由于石墨烯本身结晶，在高分辨下有有序结构，会对高分辨观察晶体结构有影响。

3. 载网膜的选择

由上述介绍的载网膜的结构及特点，可根据样品的特征选择合适的载网膜，汇总如表 1 所示，需要说明的是一些特殊情况：

1） 用能谱分析铜元素时，不能选用铜载网，要选用镍、钼等其他材质的载网膜，同理分析碳元素时，要用氮化硅膜。

2）在做高分子、生物样品切片后需要染色时要用裸网或微栅，因为染色剂通常会染方华膜。

3）在负载一些二维方向尺度较大的薄膜样品时，比如大面积的石墨烯膜、有机膜，如果用碳支持膜背底影响较大， 用微栅膜在低倍观察时有微栅孔的结构，因此可选用目数较高的裸网，如 1000 目、2000 目的铜裸网。

表 1 载网膜的特点及适用范围

载网膜种类	膜厚/nm	微孔	适用范围
碳支持膜	10-20	无	样品的一般结构观察，高倍率会有较大的背底。
微栅	5-30	几百纳米到几微米大小不一的孔	适用于线状、片状样品，能够搭载在微栅孔中，高分辨观察时无背底。
超薄碳膜	3-5	无	分散性好的纳米颗粒，高分辨观察时背底衬度低。
纯碳膜	20-40	无	分散样品的溶剂是能够溶解方华膜的有机溶剂(氯仿、甲苯等)。
氮化硅膜	5-100	无	样品有酸性溶剂或需要高温处理时。
石墨烯膜	<1nm	无	要求背底衬度很低时。

4. 亲水性处理

直接制备的各种裸网及载网膜通常表面是疏水的，不利于亲水性样品的吸附，而透射电镜观察时，很多样品是亲水的，因此需要对裸网及载网膜进行亲水性处理，通常用含氧的等离子体进行处理，可用射频辉光放电的方法产生氧等离子，其原理如图 6 所示，空气在高频高压的电场中产生放电，氧气被电离成氧

等离子体，氧等离子体与载网膜表面反应生成一系列亲水性基团，从而使表面呈亲水性。

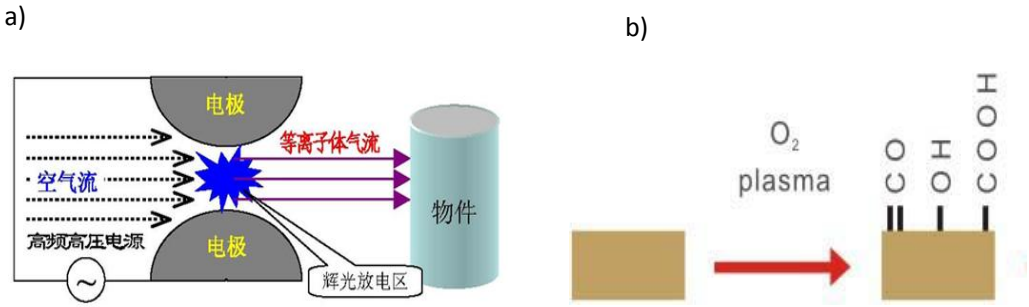


图 6. a)氧等离子产生原理及 b)对载网膜表面的亲水化处理原理。

分析测试中心电镜室有一台等离子清洗仪，能够在低功率情况下产生柔和的氧等离子，对载网膜表面进行亲水性修饰，且不会破坏膜本身的结构，如图 7 为经等离子处理前后载网膜表面水的接触角，处理前为 117.3°，明显为疏水性表面，经处理后接触角减小到 39.9°，呈亲水性。

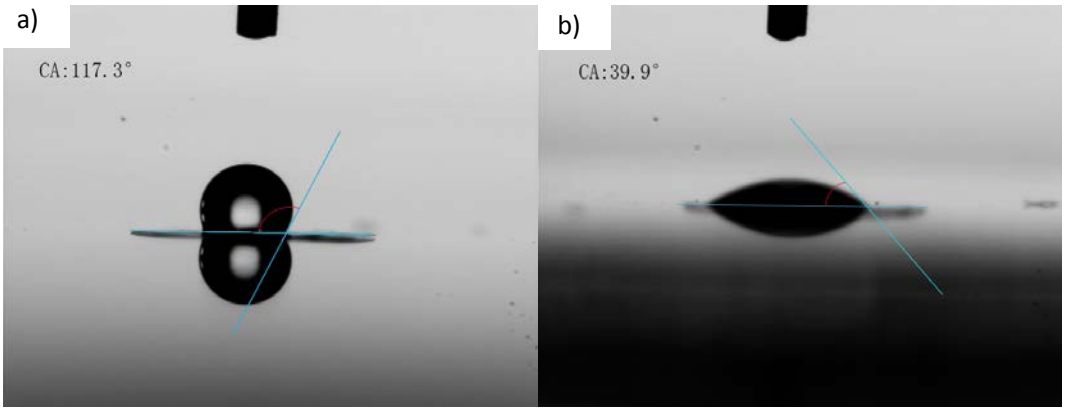


图 7. a)等离子处理之前和 b)之后的载网膜表面水的接触角

载网膜表面的亲、疏水性对于某些亲水性样品尤其是自组装结构样品的制备有重要的影响，如图 8 所示的是使用未经处理的疏水的载网膜和亲水化处理的载网膜制备的纤维素样品（新材料实验室样品）的透射电镜图，可以看出使用疏水的载网膜在透射电镜下观察的样品不仅少，而且样品的结构发生了改变，而使用亲水化的膜，能够很好的观察到纤维素的结构及聚集状态。

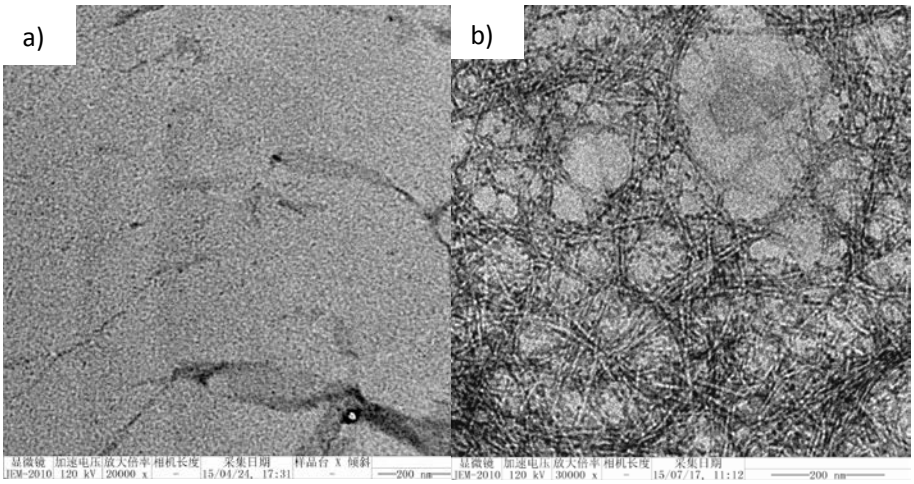


图 8. 使用 a)未处理的载网膜和 b)亲水化处理后的载网膜制备的纤维素样品的透射电镜图

总之，透射电镜用载网及载网膜有不同的种类，使用时需要根据样品及观察目的选择合适的载网膜，才能有效地观察到样品的结构。

常用固体核磁^{13}C谱脉冲序列介绍

武宁宁 向俊锋

(分析测试中心核磁组 Tel: 010-62627946 Email: jfxiang@iccas.ac.cn)

固体核磁共振技术（**S**olid-**S**tate **N**uclear **M**agnetic **R**esonance，**SS NMR**）是研究固体材料结构及微观物理化学过程的重要表征手段。它既适用于不溶或难溶的，也适用于能溶解但溶解后结构会发生变化的固态材料的相关研究。固体核磁共振谱峰的各向同/异性化学位移值、线宽线型及弛豫时间等参数对自旋核周围的局部环境变化非常敏感，因此该技术可以从原子、分子层面上研究固态材料的微观结构。SS NMR 技术尤其适用于短程有序（short-rang ordering）或无定型材料的结构表征，可作为常用于长程有序（long-rang ordering）结构分析的 X 射线单晶/粉末衍射技术的有效补充。

在量子力学中，核自旋体系的哈密顿算符(Hamiltonian) H 主要有以下六种相

互作用：

$$\boldsymbol{H}=\boldsymbol{H}_{Z}+\boldsymbol{H}_{RF}+\boldsymbol{H}_{CS}+\boldsymbol{H}_{D}+\boldsymbol{H}_{Q}+\boldsymbol{H}_{J}$$

其中，

$\boldsymbol{H}_{Z}$代表核自旋体系与外磁场（Z）方向的塞曼相互作用（$10^{6}\sim10^{9}$Hz）；

$\boldsymbol{H}_{RF}$代表核磁矩与射频场的相互作用；

$\boldsymbol{H}_{CS}$代表化学位移各向异性（**C**hemical **S**hift **A**nisotropy，**CSA**）相互作用（0 ~ 10^{4} Hz）；

$\boldsymbol{H}_{D}$代表核与核间的偶极-偶极耦合相互作用（0 ~ 10^{5} Hz）；

$\boldsymbol{H}_{Q}$代表核四极耦合的相互作用（对于$\boldsymbol{I}$=1/2 核，不用考虑）；

$\boldsymbol{H}_{J}$代表核自旋间的间接耦合作用（$10^{1}\sim10^{3}$ Hz），固体中可忽略。

液体核磁共振技术中液体分子的快速布朗克运动可将化学位移各向异性、偶极-偶极耦合相互作用平均为零，因此，该技术一般得到高分辨率的核磁谱峰，即窄共振谱峰宽度。但在固体核磁共振技术中，固态样品分子的快速运动受到一定限制，核自旋体系的$\boldsymbol{H}_{D}$、$\boldsymbol{H}_{CS}$和$\boldsymbol{H}_{Q}$等内部相互作用显著，会导致谱线增宽。其中化学位移各向异性是固体核磁谱线增宽的主要原因。为了获得高质量的固体核磁图谱，通常采用如下技术消除或减弱$\boldsymbol{H}_{D}$和$\boldsymbol{H}_{CS}$的影响（因^{13}C为自旋量子数 1/2 的原子核，$\boldsymbol{H}_{Q}$的影响暂不计）：

1. **高速魔角旋转技术**（Magic Angle Spinning，**MAS**）

MAS 主要作用是平均化学位移各向异性。

魔角定义：固体核磁共振技术中化学位移各向异性相互作用$\boldsymbol{H}_{CS}$、偶极-偶极耦合相互作用$\boldsymbol{H}_{D}$、一阶四极耦合的相互作用$\boldsymbol{H}_{Q}$均有一定的取向依赖性，即与$P_{2}(\cos\theta)=(1/2)(3\cos^{2}\theta-1)$有关。当满足$(3\cos^{2}\theta-1)=0$条件时，上述几种相互作用就能被平均掉。此时$\theta=54.74^{o}$，该角度即称之为魔角。

魔角旋转技术指通过气流吹动样品，使其围绕与外磁场方向 Z 轴为魔角方向轴进行周期性的快速转动，从而达到窄化化学位移各向异性、一阶四极非均匀增宽和偶极-偶极增宽的线宽，最终得到高分辨的固体核磁共振谱图。其中谱仪能承受的最高转速要受探头（Probe）及转子（rotor）直径的限制。探头内径小，转子直径也小，可实现转速也越高，消除化学位移各向异性的能力越强。例如常用的的布鲁克公司固体核磁上所用的 7 毫米转子最高转速为 7 kHz，4 毫米转子

为 15 kHz，2.5 毫米转子为 35 kHz。图 1 为不同转速对样品图谱的影响示意图。

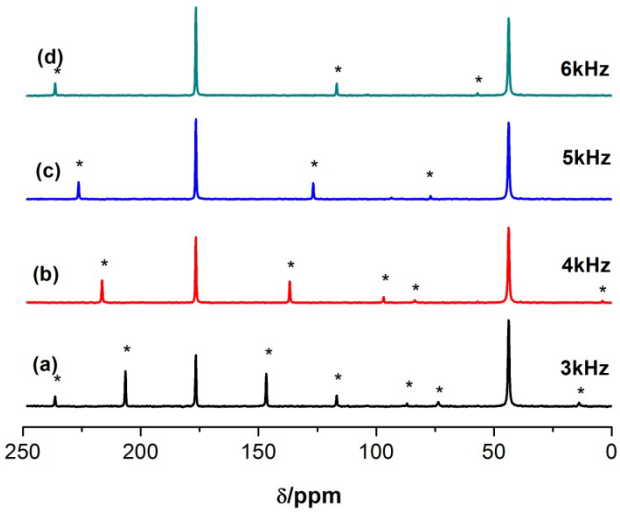


图 1. 不同转速下甘氨酸的固体^{13}C CP/MAS谱，其中*表示旋转边带。

异核偶极去耦技术（**D**ipolar **D**ecoupling，**DD**）主要作用消除 H 对 X 核的异核偶极耦合作用；如图 2 所示，可以看到相对于直接激发（单脉冲技术），异核偶极去耦对杂核图谱的影响。消除耦合的结果是增加信号强度，谱峰变窄。目前商品化探头中能够实现最高转速探头为布鲁克公司的 0.7 毫米探头，转速高达 111kHz。在这么高的转速下，化学位移各向异性的影响可以忽略，可以得到较好的固体氢谱。

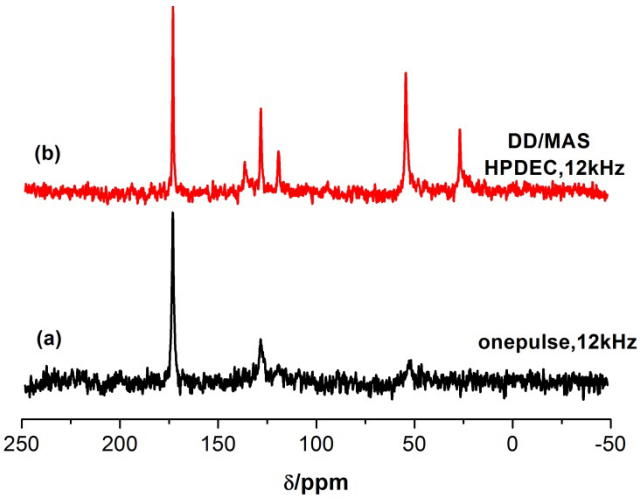


图 2. L-组氨酸盐酸盐的固体^{13}C NMR谱，12kHz。（a）单脉冲MAS技术（也就是平常大家所知的魔角旋转技术）；（b）高功率去耦MAS技术。

高功率去耦技术的脉冲序列相对比较简单，与液体核磁中的去耦碳谱类似。即在对碳核进行激发采样的同时，对氢核进行去耦，如图 3 示意图所示。唯一的区别是由于固体中化学位移各向异性的影响，对氢的去耦范围更大（一般在几十千赫兹范围内），使用的去偶脉冲更短，所需探头承受的功率更高，所以在固体核磁中被称为高功率去耦技术。

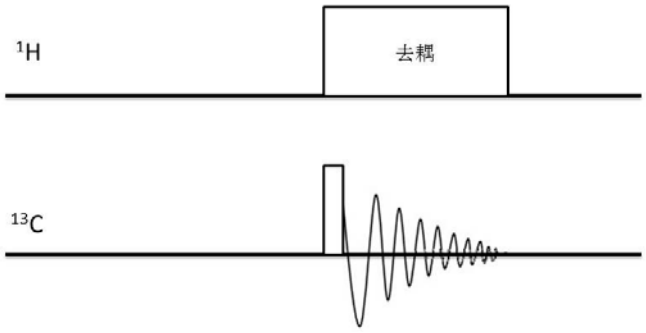


图 3. HPDEC 脉冲序列示意图

由于^{13}C的天然丰度（^{1}H：99.98%，^{13}C：1.07%）不高、磁旋比γ（^{1}H：26.752，^{13}C：6.7283，物理单位是 10^{7} 弧度•特斯拉$^{-1}$•秒$^{-1}$）小，检测灵敏度相对较弱；而且^{13}C的自旋-晶格弛豫时间（T_1）也较长，导致采样的等待时间（D_1，一般需≥5T_1）也很长，所以高功率去耦碳谱信号累加效率不高，时间花费更长。为了提高稀核（如^{13}C）的采样效率（即缩短采样时间），得到灵敏度更高的谱图，波谱学家发明交叉极化脉冲序列进行低频低丰度核的信号采集。

2. **交叉极化技术（Cross Polarization，CP）**

尽管魔角旋转和高功率去耦能够消除化学位移各向异性，但是相对于质子，很多核低的共振频率造成其检测灵敏度。为了更好检测这些杂核，波谱学家发明了交叉极化技术。它的原理是将稀核（天然丰度低）和丰核在满足 Hartmann-Hahn 匹配(即能量匹配)的条件下，将丰核（I）的自旋状态转移到稀核（S），以达到提高测试灵敏度的目的。

CP 可增强的信噪比表示为

$$S/N=\frac{\gamma_I}{\gamma_s}\times\frac{1}{1+\varepsilon}(\text{其中}\varepsilon=\frac{N_s}{N_I})\text{。}$$

其中N_S和N_I分别为样品中所含稀核和丰核原子数目，如^{13}C核的信号理论上可通

过CP技术可增强 4 倍。但是如果样品中所含氢原子数目比较少时，如石墨烯类、碳化硅类样品，交叉极化效率急剧下降，此时采用交叉极化技术采集碳谱还不如高功率去耦技术有效。

但当将高速魔角旋转与交叉极化技术相结合时，Hartmann-Hahn 匹配需要调整为：

$$\omega_{1,^1H} = \omega_{1,^{13}C} + n\omega_{rot}$$

此外，除了能量匹配之外，自旋锁定时间的匹配（即时间匹配：接触时间）也是不能忽视，其中接触时间与^{1}H和^{13}C的磁化矢量弛豫散相时间有关（一般为几ms），需优化才能找到最佳匹配时间（注：bruker中对应设置为P15）。通过将^{1}H极化转移给^{13}C，使得采样需要的循环时间D_1相应减小至几秒（一般 1 ~ 5 秒之间），这不仅提高了谱图的分辨率，也增加了信号采集效率。

虽然交叉极化技术大大提高了^{13}C等稀核的采样效率，但有几点需要注意：

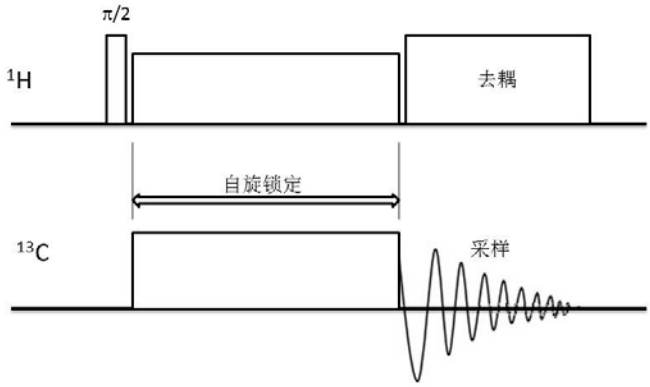
(1)当待测固体样品中不含^{1}H时，即没有丰核可以与稀核进行有效的极化转移时，如经高温处理的样品，此时CP方法不再适用，可直接通过单脉冲采集信号。

(2)当待测样品含顺磁性或其他磁性元素导致T_1(X)有可能很短时，D_1（$D_1 \geq 5T_1$）的等待循环时间相应减小，此时，直接激发的信号可能比CP的信号效果更好。具体选用哪个采样技术，取决于顺磁性材料中对T_1(X)影响的程度。

(3)对于分子快速运动的柔性样品，如橡胶等可采用高功率去偶技术完成，这主要是由于只有当$T_{1\rho}(^{13}C) >> T_{1\rho}(^1H) >> T_{IS}$ 时，CP 效率才更有效。其中接触时间对 X 自旋磁化矢量可表示为

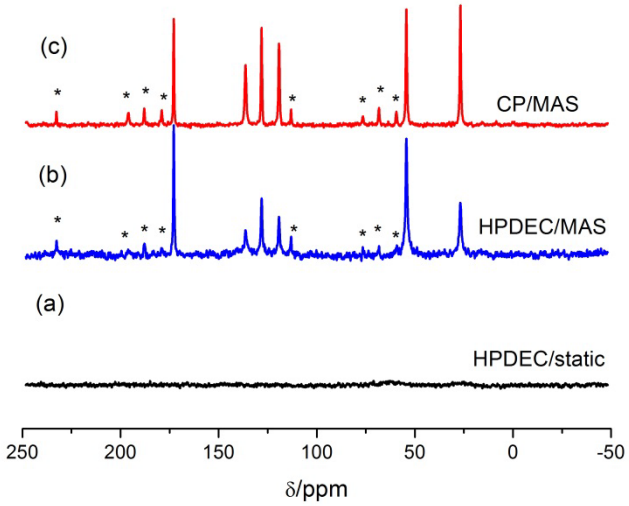
$$M_{^{13}C}(t) = \frac{M_\infty}{1-\frac{T_{IS}}{T_{1\rho}(^1H)}}\left\{\exp\left(-\frac{t_{CP}}{T_{1\rho}(^1H)}\right)-\exp\left(-\frac{t_{CP}}{T_{IS}}\right)\right\}$$

即对于快速运动的基团，长时，CP 效率低，反之对于刚性基团，CP 效率高。如下图 4 所示为交叉极化的脉冲序列示意图：



● **图 4. CP 脉冲序列示意图**

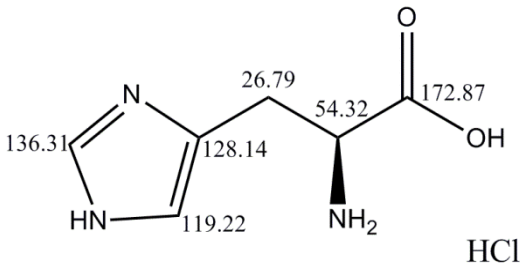
图 5 为以上两种技术的应用实例：



● **图 5. L-组氨酸盐酸盐固体^{13}C NMR谱，6kHz。(a)HPDEC/静态技术；(b)HPDEC/MAS技术；(c)CP/MAS技术，其中*表示旋转边带。**

注：以上应用实例均在化学所分析测试中心核磁组的 Bruker AVIII 400MHz 固体核磁谱仪 4mm 探头上完成。

附 L-组氨酸盐酸盐结构图



L-histidine dihydrochloride

致谢

感谢分析测试中心丁丽萍老师对稿件的多次审读和编辑加工！感谢布鲁克（北京）科技有限公司工程师王秀梅博士提供技术咨询和技术支持！

参考文献

1. Stejskal, E. O.; Memory, J. D. *High-resolution NMR in the solid state*, London: Oxford University Press, **1994**.
2. Laws, D. D.; Bitter, H. M. *Angew. Chem.-Int. Ed*. **2002**, *41*, 3096.
3. Berger, S.; Braun, S. *200 and More NMR Experiments*, WILEY-VCH, **2004**.

分析测试中心动态

《分析测试中心通讯》征稿启事

《分析测试中心通讯》由分析测试中心主办，以促进测试技术的应用为理念，提供深度的科研支撑为宗旨，设置了评述、典型应用案例、测试技术及技巧、数据处理技巧、仪器的功能介绍和分析测试中心动态等栏目。为了进一步提升《分析测试中心通讯》的水平和作用，现向广大读者征稿，欢迎您的来稿，分享科研中的点滴！

联系人：丁丽萍　　电话：010-62566250　　邮箱：npns@iccas.ac.cn

顾问：　唐亚林

主编：　何圣贵　向俊锋

编委：　关　波　刘美蓉　郝　项

　　熊少祥　宗文杰　赵志娟

编辑：　丁丽萍