

比热。

### 3. 计算值与实验结果比较

由于临界点附近的实验值很少, 实测范围也不像计算范围那么广泛, 所以计算值与实验值之间的比较只能在有限的范围内进行。CO<sub>2</sub> 计算值与实验值之间的最大与最小偏差列于表 2。

不同条件下, 计算值与实验值之间的偏差是在表中指出的范围内变化。从表 2 可见, 它们之间的一致性是非常好的。

计算值与实验值间的比较示于图 1、图 2 和图 3。图中各种符号表示实验值, 虚线表示线性模型联合方程计算值<sup>[4]</sup>, 实线为本文计算值。由图 2 可知, 本文计算值不仅与实验值符合得

很好, 而且比 Chapela 的计算值好得多。后者在  $D = 0$  时, 与实验值的偏差达 27%。本文的计算值与实验值的偏差在  $D = 0$  时仅为 1.2%。

本文的计算方法, 同样适用于其他流体的

### 参 考 文 献

- [1] M. R. Moldover et al., *Rev. Mod. Phys.*, **51** (1979), 79.
- [2] P. C. Hohenberg et al., *Phys. Rev. A*, **6**(1972), 289.
- [3] J. Thoen et al., *Phys. Rev. A*, **10**(1974), 1311.
- [4] G. A. Chapela et al., *J. Chem. Soc. Faraday I*, **3**(1974), 584.
- [5] K. Fritsch et al., NASA CR-1670.
- [6] X. И. Амирханов и др., *Теплоэнергетика*, **12** (1971), 59; 3(1970), 70.

## 用 X 射线光电子能谱确定 2KIO<sub>3</sub>·HCl 晶体的化学结构

王殿勋 郁向荣 李永津

(中国科学院化学研究所) (中国科学院物理研究所)

1981 年 2 月 12 日收到

### 一、引 言

碘酸盐晶体作为非线性光学材料引起人们广泛的关注<sup>[1-4]</sup>; 因 2KIO<sub>3</sub>·HCl 晶体有其特殊的倍频效应和压电效应, 所以被人们用来作为非线性光学和压电材料应用的研究。然而对其结构的研究至今未公开报道, 在研究该晶体的生长中, 文献 [5] 曾把它的化学结构式写为 KIO<sub>3</sub>·KCl·HIO<sub>3</sub>, 显然这种结构式表达了晶体中存在不等同晶格位的 K 和 I 原子。

人们知道, 近年发展起来的 X 射线光电子能谱 (XPS) 广泛用于化合物结构的研究中, 其化学位移效应用于区分固体物质中处于不等同晶格位的给定元素的原子, 这已成为该技术的基本功能之一<sup>[6,7]</sup>。为此, 我们对 2KIO<sub>3</sub>·HCl 晶体做了 XPS 研究, 结果表明 2KIO<sub>3</sub>·HCl 晶体中并没有显示不等同晶格位的 K 和 I 原子,

同时通过与标样 KIO<sub>3</sub>, HIO<sub>3</sub> 和 KCl 单晶的 XPS 结果比较, 确定该晶体的化学结构式为 2KIO<sub>3</sub>·HCl; 而这些晶体样品的 XPS 研究结果也未见报道。

### 二、实 验

分别把 2KIO<sub>3</sub>·HCl 晶体及其标样 KIO<sub>3</sub>, HIO<sub>3</sub> 和 KCl 晶体置玛瑙乳钵中研碎, 压在 Ag 片上并放入干燥器内, 供做 XPS 测试用。

XPS 测定是用 KRATOS AEI ES300 型 X 光电子能谱仪, 以 MgK<sub>α1,2</sub> X 射线 ( $E_x = 1253.6\text{eV}$ ) 作激发源, 功率为  $10 \times 15\text{W}$ , 电子入口和出口狭缝均取 0.04 英寸, 采用 FRR (固定减速比) 电压扫描方式在  $5 \times 10^{-7}\text{Torr}$  真空下测谱, 分别对样品测 K<sub>2p</sub>, I<sub>3d</sub> 和 Cl<sub>2p</sub> 窄扫描光电子谱, 并以污染碳 C<sub>1s</sub> 定为 285.0eV 作电子结合能 ( $E_b$ ) 校准。

### 三、结果和讨论

表 1 给出  $2\text{KIO}_3 \cdot \text{HCl}$  晶体及其标样  $\text{KIO}_3$ ,  $\text{KCl}$  和  $\text{HIO}_3$  晶体样品的 XPS 结合能 ( $E_b$ ) 测

表 1  $2\text{KIO}_3 \cdot \text{HCl}$  晶体及其标样  $\text{KIO}_3$ ,  $\text{HIO}_3$  和  $\text{KCl}$  晶体的 XPS 测试结果

结合能 $E_b$ (eV) XPS 峰	样 品	$2\text{KIO}_3 \cdot \text{HCl}$	$\text{KIO}_3$	$\text{HIO}_3$	$\text{KCl}$
$\text{K}_{2p_{3/2}}$		295.2	295.2		296.2
$\text{I}_{3d_{5/2}}$		626.2	626.0	626.6	
$\text{Cl}_{2p_{3/2}}$		200.3			201.5

试结果. 图 1 是  $2\text{KIO}_3 \cdot \text{HCl}$  晶体及其标样  $\text{KIO}_3$  和  $\text{KCl}$  晶体的  $\text{K}_{2p}$  光电子峰, 图 2 绘出了  $2\text{KIO}_3 \cdot \text{HCl}$  晶体及其标样  $\text{KIO}_3$  和  $\text{HIO}_3$  晶体的  $\text{I}_{3d}$  光电子峰.

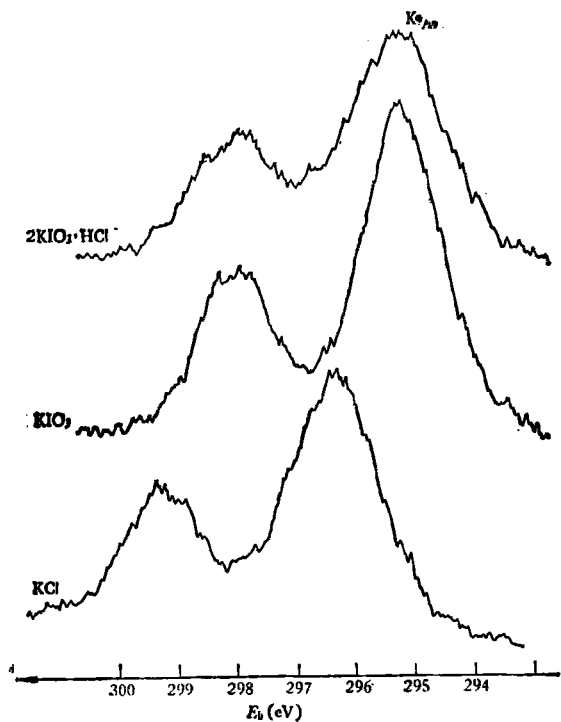


图 1  $2\text{KIO}_3 \cdot \text{HCl}$  晶体及其标样  $\text{KIO}_3$  和  $\text{KCl}$  晶体的  $\text{K}_{2p}$  光电子峰

由  $2\text{KIO}_3 \cdot \text{HCl}$  晶体的 XPS 结果可以看出, 它的  $\text{K}_{2p}$  和  $\text{I}_{3d}$  光电子峰均显示单一峰, 并

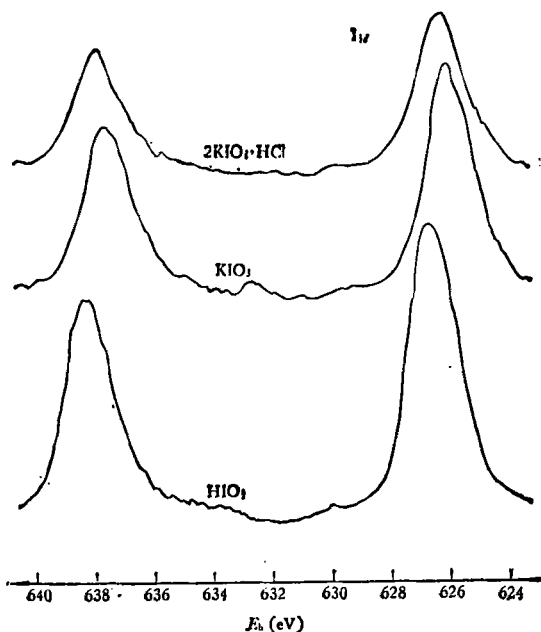


图 2  $2\text{KIO}_3 \cdot \text{HCl}$  晶体及其标样  $\text{KIO}_3$  和  $\text{HIO}_3$  晶体的  $\text{I}_{3d}$  光电子峰

未显示出化学结构式  $\text{KIO}_3 \cdot \text{KCl} \cdot \text{HIO}_3$  理应显示出的两种不同晶格位的 K 原子和 I 原子, 这说明该晶体中只有一种晶格位的 K 和 I 原子. 至于  $2\text{KIO}_3 \cdot \text{HCl}$  晶体反映那种结构单元的特性, 这可从与其标样晶体样品的对比来确定.

我们知道,  $\text{HCl}$  与  $\text{HIO}_3$  相比是强酸,  $\text{Cl}$  原子有强的吸引电子的能力, 当与  $\text{K}$  形成  $\text{KCl}$  时, 分子中的电荷分布比  $\text{KIO}_3$  中更多的移向负离子, 这就造成  $\text{KCl}$  中的  $\text{K}$  离子较  $\text{KIO}_3$  中的  $\text{K}$  离子有正电性, 显然这必将导致  $\text{KCl}$  中的  $\text{K}_{2p_{3/2}}$  结合能升高, 表 1 给出的  $\text{KCl}$  的  $\text{K}_{2p_{3/2}}$  比  $\text{KIO}_3$  中高  $1.0\text{eV}$  正说明了这一点. 同样, 在比较  $\text{KIO}_3$  与  $\text{HIO}_3$  的  $\text{I}_{3d_{5/2}}$  结合能时,  $\text{K}$  比  $\text{H}$  更易给出电子, 这必导致  $\text{KIO}_3$  中  $\text{IO}_3^-$  负离子比  $\text{HIO}_3$  中的  $\text{IO}_3^-$  具有较多的负电性, 故  $\text{I}_{3d_{5/2}}$  结合能  $\text{KIO}_3$  中较低, 其低值为  $0.6\text{eV}$ .

当用  $\text{KIO}_3$ ,  $\text{HIO}_3$  和  $\text{KCl}$  晶体样品的 XPS 结果作为标样来分析  $2\text{KIO}_3 \cdot \text{HCl}$  晶体的 XPS 谱时, 可以看出,  $2\text{KIO}_3 \cdot \text{HCl}$  晶体的  $\text{K}_{2p_{3/2}}$  结合能反映出  $\text{KIO}_3$  晶体结构中 K 原子的特性, 即  $\text{K}_{2p_{3/2}}$  结合能相等.  $2\text{KIO}_3 \cdot \text{HCl}$  样品的  $\text{Cl}_{2p_{3/2}}$  谱(见图 3)也未显示出  $\text{KCl}$  晶体的  $\text{Cl}_{2p_{3/2}}$  谱

的特性,即表现为  $Cl_{2p_{3/2}}$  结合能不相等,这说明  $2KIO_3 \cdot HCl$  晶体中并未显示出  $KCl$  的结构单元特性。

$2KIO_3 \cdot HCl$  晶体的  $I_{3d_{5/2}}$  谱并未完全与  $KIO_3$  的  $I_{3d_{5/2}}$  谱重合,这可认为是该晶体中  $Cl$  原子存在的反映。人们知道,在碱金属碘酸盐的晶体结构中,总存在  $I-O$  四面体单元,其中

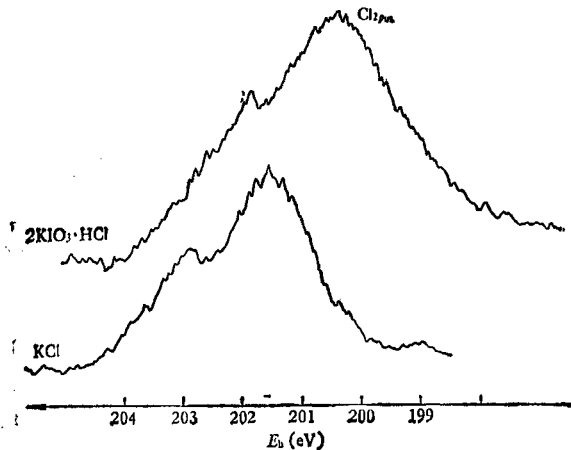


图3  $2KIO_3 \cdot HCl$  晶体及其标样  $KCl$  晶体的  $Cl_{2p}$  光电子峰

$I$  原子有一未成键电子对,这可给出其电子以形成配位键。由 XPS 测试数据,可认为在  $2KIO_3 \cdot HCl$  晶体中, $I$  原子孤对电子部分地转移给与  $Cl$  原子,从而导致该晶体的  $Cl_{2p_{3/2}}$  结合能较  $KCl$  中的  $Cl_{2p_{3/2}}$  低这一反常情况,而其

$I_{3d_{5/2}}$  结合能又较  $KIO_3$  的  $I_{3d_{5/2}}$  结合能略高。必须指出,这里只是  $I-O$  四面体中  $I$  原子孤对电子的部分转移,并未影响晶体中原子的晶格配位环境,所以  $2KIO_3 \cdot HCl$  晶体也未能显示出  $HIO_3$  结构单元的特性。

我们的实验:(1)提供了  $2KIO_3 \cdot HCl$  晶体及其标样  $KIO_3$ ,  $HIO_3$  和  $KCl$  单晶样品的 XPS 测试数据;(2)用 XPS 方法没有发现  $2KIO_3 \cdot HCl$  晶体中有不等同晶格位的  $K$  原子和  $I$  原子,这表现为该晶体的单一的  $K_{2p}$  和  $I_{3d}$  光电子峰;同时,通过与标样晶体样品的对比,确定该晶体的化学结构式是  $2KIO_3 \cdot HCl$ ,这种结构式与文献[5]做的失重机制研究一致。

### 参 考 文 献

- [1] J. G. Bergman et al., *J. Appl. Phys.*, **40-7** (1969), 2860.
- [2] F. Salje, *Z. Kristallogr.*, **134-1-2** (1971), 107-115.
- [3] В. И. Вавилин и др., *Координационная Химия*, **1-11** (1975), 1562-1568; Н. Р. Иванов, *Кристаллография*, **18-3** (1973), 631.
- [4] G. Kunzscand et al., *Acta Cryst.*, **B33**, (1977), 2795-2803.
- [5] 李永津等, *物理*, **9-4** (1980), 305.
- [6] T. A. Carlson 著,王殿勋,郁向荣译, *光电子和俄歇能谱学*. 科学出版社, (1981), (将出版).
- [7] D. Briggs, *Handbook of X-ray and Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy*, London, Heyden and Son Ltd, (1977).

## 气流界面层对急冷的 $FeNiMnB$ 非晶薄带表面质量及磁性的影响

石松耀 陶志刚 华子先

(上海钢铁研究所)

1981年1月19日收到

### 一、引 言

单辊急冷法制取非晶薄带工艺简便,适于大量生产,依照此法,熔融金属流撞击到快速旋

转的冷辊表面,形成动态金属熔潭,非晶薄带的冷速、几何形状和表面质量等,主要取决于这股熔融金属的流体动力学以及气流界面层的作用。为了避免或减少气流层的影响,曾作过阻流试验,采用局部真空,以便在熔潭附近获得较