

高等学校教材

(工程应用型)

# 现代材料分析方法

张锐 主编

Chemical Industry Press



化学工业出版社

本书对材料研究过程中常用的分析方法进行介绍,包括 X 射线衍射分析、红外吸收光谱、激光拉曼光谱、核磁共振谱、紫外-可见光谱、荧光光谱及各种电子显微镜等,其内容涉及高分子材料、金属材料、无机非金属材料、复合材料等综合领域。本书主要是结合实例进行讲解,注重实用性,能提高材料类专业学生从事材料研究所必需的实际技能。

本书可以作为材料科学与工程及相关专业本科生、研究生的专业基础课教材,也可以作为材料科学与工程相关实验教师培训参考书。

### 图书在版编目 (CIP) 数据

现代材料分析方法/张锐主编. —北京:化学工业出版社, 2007.7  
高等学校教材 (工程应用型)  
ISBN 978-7-122-00815-2

I. 现… II. 张… III. 工程材料-分析方法-高等学校-教材 IV. TB3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2007) 第 103020 号

---

责任编辑:彭喜英 杨 菁  
责任校对:陶燕华

文字编辑:冯国庆  
装帧设计:潘 峰

---

出版发行:化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷:北京云浩印刷有限责任公司

装 订:三河市宇新装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张 16 字数 402 千字 2007 年 8 月北京第 1 版第 1 次印刷

---

购书咨询:010-64518888 (传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

---

定 价: 25.00 元

版权所有 违者必究

# 前 言

随着当代材料科学与工程领域的研究与技术不断发展,许多新的材料体系、材料结构、材料性能不断涌现,对材料表征方法与手段的要求也越来越高。

目前,关于材料分析方法的教材很多,对各类分析方法的基本原理、仪器结构等进行了详细的理论描述和系统说明,涌现出一大批高质量的优秀教材。然而,目前使用的许多教材多数只是对某一种或有限的几种分析仪器和分析方法进行详细论述,理论性很强,不适合当代材料科学与工程专业类本科生“宽口径、厚基础、综合素质”的培养目标要求,因此,在实际教学工作中,迫切需要一部适合本科生需要的教材,既有基本的理论,又兼顾本科生的专业基础的实用性。

本教材结合实例、实际检测结果分析、各类图片及各位编写老师自己的研究成果,分别对材料研究过程中常用的分析方法进行论述,涉及高分子材料、金属材料、无机非金属材料、复合材料等综合领域,以满足不同专业本科生需求,拓展他们的知识面。教材对各类分析方法的基础理论进行简单论述,更主要的是结合实例进行讲解,注重实用性,提高材料类专业学生从事材料研究所必需的实际技能,力争使学生达到“Know Why, Know How; Know What”的目的。“Know why”是让学生了解为什么选用某种分析技术;“Know how”是让学生掌握如何进行样品处理、如何确定科学的分析步骤;“Know what”是让学生了解如何分析相关实验分析结果、如何读取相关的材料信息、如何结合具体的材料制备工艺发现与解释相关的科学现象。

本书可以作为材料科学与工程及相关专业本科生、研究生的专业基础课教材,也可以作为材料科学与工程相关实验教师培训参考书。

参与本书编写人员主要有:毛陆原教授,李铁生教授,崔国士博士,孙玉峰博士,谢银德博士,董林博士,李春辉博士,郑世军博士。关绍康教授对本书的全部内容进行了审核校正。在此谨向各位老师辛勤的工作表示感谢。

由于作者水平有限,书中难免有诸多不足之处,敬请各位专家批评指正。

张 锐

2007年5月于郑州大学

# 目 录

<b>第 1 章 绪论</b> .....	1	2.5.1 同步辐射 X 射线吸收精细结构 方法 .....	21
1.1 材料的组织结构与性能 .....	1	2.5.2 Rietveld 方法 .....	22
1.1.1 组织结构与性能的关系 .....	1	2.5.3 X 射线衍射法其他应用 .....	23
1.1.2 微观组织结构控制 .....	2	参考文献 .....	24
1.2 显微组织结构的内容 .....	2	<b>第 3 章 红外吸收光谱</b> .....	27
1.3 材料分析技术与材料的关系 .....	2	3.1 引言 .....	27
1.4 分析技术简介 .....	2	3.1.1 红外吸收光谱的基本原理 .....	28
1.4.1 X 射线衍射 .....	2	3.1.2 红外吸收光谱的基本概念 .....	28
1.4.2 光谱分析 .....	2	3.2 双原子分子的振动和转动 .....	29
1.4.3 核磁共振 .....	3	3.2.1 转子模型 .....	29
1.4.4 热分析技术 .....	3	3.2.2 振子模型 .....	31
1.4.5 表层分析技术 .....	3	3.2.3 双原子分子的红外振-转光谱 .....	32
1.4.6 电子显微镜 .....	3	3.3 简正振动 .....	33
<b>第 2 章 X 射线衍射分析</b> .....	5	3.3.1 $3n-5$ 或 $3n-6$ 规则 .....	33
2.1 X 射线衍射基本概念 .....	5	3.3.2 简正坐标和简正振动 .....	33
2.1.1 X 射线衍射分析历史 .....	5	3.3.3 分子对称性 .....	35
2.1.2 X 射线的产生及 X 射线谱 .....	5	3.4 振动光谱的解释和应用 .....	36
2.1.3 X 射线与物质的相互作用 .....	6	3.4.1 倍频、组频、差频 .....	36
2.1.4 光的散射和衍射 .....	7	3.4.2 配位效应 .....	36
2.2 晶体空间点阵 .....	8	3.4.3 Fermi 共振和振动耦合 .....	37
2.3 X 射线分析法原理 .....	9	3.4.4 特征频率 .....	38
2.3.1 X 射线在晶体中的衍射 .....	9	3.5 各类有机化合物的红外吸收光谱 .....	38
2.3.2 X 射线衍射的实验方法简介 .....	10	3.5.1 烷烃 .....	38
2.3.3 小角 X 射线散射法 .....	12	3.5.2 烯烃及其他含双键的化合物 .....	39
2.3.4 样品的制备方法简介 .....	13	3.5.3 炔烃和其他含叁键及具有累积 双键的化合物 .....	40
2.4 多晶体物相分析 .....	14	3.5.4 芳烃和杂芳烃 .....	40
2.4.1 X 射线衍射物相分析的基本 原理 .....	14	3.5.5 含羟基的化合物 .....	41
2.4.2 物相分析的定性分析 .....	14	3.5.6 醚、环氧和过氧化物 .....	42
2.4.3 物相的定量分析 .....	15	3.5.7 羰基化合物 .....	42
2.4.4 物质状态的鉴定 .....	16	3.5.8 胺 .....	43
2.4.5 单晶和多晶取向测定 .....	17	3.5.9 酰胺 .....	43
2.4.6 晶粒度的测定 .....	18	3.5.10 氨基酸和铵盐 .....	43
2.4.7 介孔结构测定 .....	19	3.5.11 其他化合物 .....	44
2.4.8 宏观应力测定 .....	19	3.6 红外吸收光谱数据小结 .....	45
2.4.9 薄膜厚度和界面结构测定 .....	19	3.7 利用红外吸收光谱推测有机化合物 结构 .....	45
2.4.10 多层膜结构测定 .....	20		
2.5 X 射线法最新进展及应用 .....	21		

参考文献 .....	46	5.3.7 无机化合物的荧光 .....	74
<b>第4章 激光拉曼光谱法</b> .....	48	5.3.8 有机化合物的荧光 .....	76
4.1 拉曼散射光谱的基本概念 .....	48	5.4 分子的电子光谱在材料研究中的	
4.1.1 瑞利散射、拉曼散射及拉曼		应用 .....	81
位移 .....	48	5.4.1 紫外-可见光谱及荧光光谱应用于	
4.1.2 拉曼光谱选律和选择定则 .....	49	材料分析 .....	81
4.1.3 拉曼退偏振比 .....	49	5.4.2 材料中微量元素或添加剂含量的	
4.1.4 拉曼光谱图 .....	50	测定 .....	82
4.2 激光拉曼光谱与红外光谱比较 .....	50	5.4.3 电子光谱研究聚合反应动力学 .....	82
4.3 激光拉曼光谱法实验技术 .....	52	参考文献 .....	83
4.3.1 仪器组成 .....	52	<b>第6章 核磁共振谱</b> .....	85
4.3.2 样品的处理方法 .....	53	6.1 NMR概述 .....	85
4.4 拉曼光谱法在有机材料研究中的		6.1.1 核磁共振谱的分类 .....	85
应用 .....	53	6.1.2 核磁共振的产生 .....	86
4.4.1 拉曼光谱的选择定则与分子		6.1.3 化学位移 .....	86
构象 .....	53	6.1.4 自旋的耦合与裂分 .....	88
4.4.2 高分子材料的拉曼去偏振度及		6.2 核磁共振波谱仪及实验要求 .....	89
红外二向色性 .....	54	6.2.1 CW-核磁共振仪结构 .....	89
4.4.3 复合材料形变的拉曼光谱研究 .....	55	6.2.2 核磁共振波谱仪分类和测试	
4.5 拉曼光谱法在生物材料和纳米材料		原理 .....	89
中的应用 .....	56	6.2.3 实验技术 .....	90
4.5.1 生物学材料的拉曼散射光谱 .....	56	6.3 $^1\text{H}$ -核磁共振波谱(氢谱) .....	91
4.5.2 纳米材料的某些特性 .....	58	6.3.1 屏蔽作用与化学位移 .....	91
4.5.3 碳纳米管的拉曼散射 .....	58	6.3.2 谱图的表示方法 .....	92
4.5.4 半导体纳米材料的拉曼散射 .....	60	6.3.3 影响化学位移的主要因素 .....	93
参考文献 .....	61	6.3.4 谱图解析实例 .....	95
<b>第5章 紫外-可见光谱及荧光光谱</b> .....	63	6.4 $^{13}\text{C}$ 核磁共振谱 .....	96
5.1 引言 .....	63	6.4.1 $^{13}\text{C}$ -NMR概述 .....	96
5.2 紫外-可见吸收光谱 .....	63	6.4.2 $^{13}\text{C}$ -NMR与 $^1\text{H}$ -NMR的比较 .....	97
5.2.1 紫外-可见吸收光谱的基本原理 .....	63	6.4.3 影响 $^{13}\text{C}$ 化学位移的因素 .....	97
5.2.2 紫外-可见吸收光谱可获悉的		6.4.4 碳核磁谱图解析和典型实例 .....	99
信息 .....	64	6.5 高分辨NMR在聚合物材料研究中的	
5.2.3 紫外-可见吸收光谱的基本概念 .....	64	应用 .....	100
5.2.4 饱和有机化合物的紫外吸收		6.5.1 有机材料的定性分析 .....	100
光谱 .....	67	6.5.2 共聚物组成的测定 .....	102
5.2.5 不饱和有机化合物的紫外吸收		6.5.3 共聚物序列结构的研究 .....	102
光谱 .....	67	6.5.4 高分子链接方式和异构体的	
5.2.6 紫外吸收光谱的应用 .....	70	研究 .....	103
5.3 荧光光谱 .....	70	6.6 核磁共振新技术 .....	105
5.3.1 分子的激发与弛豫 .....	71	6.6.1 固体NMR在材料结构研究中的	
5.3.2 由荧光光谱可获悉的信息 .....	71	应用 .....	105
5.3.3 荧光的激发光谱和发射光谱 .....	72	6.6.2 二维NMR谱和材料的NMR成像	
5.3.4 荧光分析法的灵敏度和选择性 .....	72	技术 .....	106
5.3.5 测量方法 .....	73	6.6.3 NMR仪器的改进 .....	107
5.3.6 光谱解析 .....	74	参考文献 .....	108

<b>第7章 热分析技术</b> .....	109	8.2.4 俄歇电子能谱仪 .....	167
7.1 热分析概论 .....	109	8.2.5 扫描俄歇显微探针 (SAM) .....	168
7.1.1 热分析技术的发展 .....	109	<b>参考文献</b> .....	170
7.1.2 热分析定义及分类 .....	110	<b>第9章 扫描电子显微镜</b> .....	171
7.2 差热分析与差示扫描量热法 .....	112	9.1 电子与物质的相互作用 .....	171
7.2.1 DTA与DSC仪器的组成与原理 .....	113	9.1.1 电子散射 .....	171
7.2.2 差热分析与差示扫描量热法峰面积的计算 .....	115	9.1.2 背散射电子 .....	172
7.2.3 影响DTA与DSC曲线的因素 .....	118	9.1.3 二次电子 .....	172
7.2.4 DTA与DSC数据的标定 .....	120	9.2 扫描电子显微镜结构和成像原理 .....	173
7.3 热重分析与微商热重法 .....	121	9.2.1 扫描电子显微镜的工作原理 .....	173
7.3.1 热重分析与微商热重法的基本原理 .....	121	9.2.2 扫描电子显微镜的结构 .....	175
7.3.2 热天平的基本结构 .....	122	9.2.3 扫描电子显微镜的性能 .....	178
7.3.3 影响热重数据的因素 .....	124	9.2.4 扫描电子显微镜的特点 .....	178
7.3.4 热重试验及图谱辨析 .....	125	9.2.5 样品制备 .....	179
7.4 热膨胀法和热机械分析 .....	127	9.2.6 影响电子显微镜影像品质的因素 .....	179
7.4.1 热膨胀法 .....	128	9.3 场发射扫描电子显微镜 .....	179
7.4.2 热机械分析 .....	129	9.3.1 场发射扫描电子显微镜的结构 .....	179
7.5 热分析技术在材料研究中的应用 .....	129	9.3.2 场发射扫描电子显微镜的特点 .....	180
7.5.1 材料的结晶行为 .....	129	9.4 电子探针显微分析 .....	181
7.5.2 材料液晶的多重转变 .....	133	9.4.1 EPMA原理和结构 .....	181
7.5.3 材料的玻璃化转变 $T_g$ 及共聚共混物相容性 .....	134	9.4.2 X射线能谱仪 .....	181
7.5.4 材料的热稳定性及热分解机理 .....	137	9.4.3 X射线波谱仪 .....	183
7.5.5 材料的剖析 .....	138	9.4.4 定性分析 .....	184
7.5.6 动态热机械分析评价材料的使用性能 .....	139	9.4.5 定量分析 .....	184
7.6 热分析联用技术的发展与热分析仪器的改进 .....	142	9.5 其他电子成像技术结合EDS分析 .....	186
7.6.1 热分析联用技术 .....	143	9.6 EMPA-扫描电子显微镜分析方法和应用 .....	186
7.6.2 热分析仪器的最新进展 .....	146	9.6.1 分析方法 .....	186
<b>参考文献</b> .....	147	9.6.2 应用 .....	186
<b>第8章 表面分析技术</b> .....	150	<b>参考文献</b> .....	187
8.1 X射线光电子能谱 .....	150	<b>第10章 透射电子显微镜</b> .....	188
8.1.1 X射线光电子谱基本原理 .....	150	10.1 电子波与电磁透镜 .....	188
8.1.2 结合能 .....	151	10.1.1 光学显微镜的分辨率极限 .....	188
8.1.3 化学位移 .....	152	10.1.2 电子波的波长 .....	189
8.1.4 X射线光电子能谱分析方法 .....	154	10.1.3 电磁透镜 .....	190
8.1.5 X射线光电子能谱仪 .....	159	10.1.4 电磁透镜的像差和分辨率 .....	192
8.2 俄歇电子能谱 .....	161	10.1.5 电磁透镜的景深和焦长 .....	194
8.2.1 俄歇电子能谱的基本原理 .....	161	10.2 透射电镜的结构 .....	195
8.2.2 俄歇电子的能量和产额 .....	162	10.2.1 照明系统 .....	196
8.2.3 俄歇电子能谱分析方法 .....	164	10.2.2 成像系统 .....	198
		10.2.3 观察记录系统 .....	199
		10.3 透射电镜样品制备方法 .....	199
		10.3.1 复型技术 .....	200
		10.3.2 粉末样品制备技术 .....	203

10.3.3	电解减薄技术	204	11.3.2	原子力显微镜的成像模式	231
10.3.4	超薄切片法	205	11.4	其他类型的扫描探针显微镜	234
10.3.5	离子减薄技术	206	11.4.1	光子扫描隧道显微镜	234
10.3.6	聚焦离子束法	206	11.4.2	侧向力显微镜	235
10.4	电子衍射	207	11.4.3	磁力显微镜	235
10.4.1	电子衍射原理	208	11.4.4	静电力显微镜	236
10.4.2	电子衍射图的分析及标定	213	11.4.5	化学力显微镜	236
10.4.3	复杂电子衍射花样	217	11.4.6	扫描电化学显微镜	236
10.4.4	高分辨电子显微镜	221	11.4.7	力调制显微镜	236
	参考文献	223	11.5	扫描探针显微镜在现代材料研究中的应用	237
<b>第 11 章</b>	<b>扫描探针显微镜</b>	<b>225</b>	11.5.1	扫描探针显微镜在微纳技术和超精密加工中的应用	237
11.1	扫描探针显微镜概述	225	11.5.2	扫描探针显微镜在高分子领域的应用	240
11.1.1	扫描探针显微镜的发展历程	225	11.5.3	扫描探针显微镜在微电子技术方面的应用	243
11.1.2	扫描探针显微镜的特点	227	11.5.4	应用前景	244
11.2	扫描探针显微镜的工作原理	227		参考文献	244
11.2.1	扫描隧道显微镜的工作原理	227			
11.2.2	原子力显微镜的工作原理	229			
11.3	工作方式	230			
11.3.1	扫描隧道显微镜的成像模式	230			

# 第 1 章 绪 论

材料科学是研究材料的成分、组织结构、制备工艺与材料性能及应用之间相互关系的科学，它对生产、使用和发展材料具有指导意义。材料对人类历史的进展起着重要的作用，人类使用材料已有悠久的历史，随着人类文明和生产的发展，对材料的要求不断增加和提高，于是由采用天然材料进而为加工制作、再发展为研制合成。在近代材料技术的推动下，材料的品种日益增多，不同效能的新材料不断涌现，原有材料的性能也更为改善和提高，力求满足各种使用要求，故材料科学又成为科学技术发展的基础、工业生产的支柱。

材料学科通过从其他学科，如物理、化学、力学、工程学等领域吸取有关的理论基础，进行彼此间的交叉渗透，取得了飞速的发展，开发出各种不同的新材料，广泛应用于工业生产中。材料工作者应用各种实验手段从宏观现象到微观结构做测试分析，结合生产和应用实践，予以分析归纳、总结深化，也取得了材料理论的迅速进展。按传统的分类方法，由于所用原料及制备过程的不同，通常把材料归类为金属材料、陶瓷材料、高分子材料等类型。

材料的成分、组织结构、制备工艺与材料性能四个方面，它们之间相互联系、相互影响，成为一个有机的整体。材料的结构和性能是材料科学研究的重心。改进材料的微结构是改进材料性能、开发新材料的有效途径。因此，高性能新材料的问世，总是和新型结构的发现和大规模制备新材料方法的发明联系在一起的。近一二十年来，材料科学取得了很大的进展，一批新型材料相继出现，比如非晶态合金、形状记忆合金、纳米材料、人工超晶格材料、准晶、高温超导体等的成功制备，不仅为材料家族增添了新成员，也极大地丰富了材料物理、材料微结构的内涵，开拓了材料学科的新领域。

材料的微观组织结构主要包括以下几个方面的内容。

- (1) 形貌 不同层次材料的相分布、形状、大小、数量等。
- (2) 结构 相的原子排列情况表征（晶体、非晶体、准晶体）；组成相之间的关系（取向、界面关系）。
- (3) 缺陷 晶体缺陷（体、面、线、点缺陷）。
- (4) 表面状态。
- (5) 成分 相的成分、基体成分、界面成分及其分布

材料的性能主要包括力学性能及其他的物理和化学性能。其特有性能可能包括光学、电学、介电、热力学等性能。

## 1.1 材料的组织结构与性能

### 1.1.1 组织结构与性能的关系

结构决定性能是自然界永恒的规律。材料的性能（包括力学性能与物理性能）是由其内部的微观组织结构所决定的。不同种类材料固然具有不同的性能，即使是同一种材料，经不同工艺处理后得到不同的组织结构时，也具有不同的性能。有机化合物中同分异构体的性能也各不相同。



### 1.1.2 微观组织结构控制

在人们认识了材料的组织结构和性能之间的关系及显微组织结构形成的条件和过程机理的基础上,就可以通过一定的方法控制其显微组织形成条件,使其形成预期的组织结构,从而具有所希望的性能。

## 1.2 显微组织结构的内容

材料的显微组织结构所涉及的内容大致如下:①显微化学成分(不同相的成分、基体与析出相的成分、偏析等);②基体结构与晶体缺陷(面心立方、体心立方、位错、层错等);③晶粒大小与形态(等轴晶、柱状晶、枝晶等);④相的成分、结构、形态、含量及分布(球、片、棒、沿晶界聚集或均匀分布等);⑤界面(表面、相界与晶界);⑥位向关系(惯习面、孪生面、新相与母相);⑦夹杂物;⑧内应力。

## 1.3 材料分析技术与材料的关系

材料学科的发展和材料分析技术的发展是密切相关的,正因为有了先进的分析技术和仪器,使科研工作者对材料的特殊性能成因有了更细微的探究,对材料的物理化学变化和显微结构有了深入的了解。因此,材料分析技术在材料的研究中起着非常重要的作用。例如,在研究纯铁的相变时,人们得知通过 $A_2$ 点( $768^{\circ}\text{C}$ )时铁将发生变化,最初把 $768\sim 910^{\circ}\text{C}$ 这个区间的铁称为 $\beta$ 铁,但随着高温X射线衍射法测试技术的发展,研究者知道了在 $A_2$ 点前后纯铁的点阵类型并无变化,通过 $A_2$ 点所发生的并非同素异构转变,因而 $\beta$ 铁这个名称也被取消了。

## 1.4 分析技术简介

随着分析仪器和技术的不断发展,用于材料结构分析和研究的试验方法和手段非常多,其中主要包括X射线衍射仪(XRD)、扩展X射线吸收精细结构测定仪(EXAFS)、高分辨透射电镜(HRTEM)、扫描探针显微镜(SPM)、扫描隧道显微镜(STM)、原子力显微镜(AFM)、场离子显微镜(FIM)、穆斯堡尔谱仪(MS)、拉曼散射仪(RS)、正电子湮灭仪(PA)、中子衍射仪以及原子吸收光谱仪、质谱仪、电子能谱仪、俄歇电子谱仪、表面力仪、摩擦力显微镜等。其中比较常用的分析方法主要包括以下几种。

### 1.4.1 X射线衍射

X射线衍射(X-ray diffraction, XRD)是利用X射线在晶体中的衍射现象来分析材料的晶体结构、晶格参数、晶体缺陷(位错等)、不同结构组的含量及内应力的方法。这种方法是建立在一定晶体结构模型基础上的间接方法。即根据与晶体样品产生衍射后的X射线信号的特征去分析计算出样品的晶体结构与晶格参数,并可以达到很高的精度。然而由于它不是像显微镜那样直接直观可见地观察,因此也无法把形貌观察与晶体结构分析微观同位地结合起来。由于X射线聚焦的困难,所能分析样品的最小区域(光斑)在毫米数量级,因此对微米及纳米级的微观区域进行单独选择性分析也是无能为力的。

### 1.4.2 光谱分析

光谱分析包括红外吸收光谱、激光拉曼光谱、紫外-可见光谱。红外光谱(infrared,

IR) 和拉曼 (Raman) 光谱在材料领域的研究中占有十分重要的地位。它们是研究材料的化学和物理结构及其表征的基本手段。由于红外光谱技术可以对材料的研究提供各种信息, 因此已逐渐扩展到多种学科和领域, 应用非常广泛。随着激光技术的发展, 激光拉曼光谱仪在材料研究中的应用也日益增多。

红外光谱为极性基团的鉴定提供最有效的信息, 而拉曼光谱对研究物质的骨架特征特别有效。在研究聚合物结构的对称性方面, 红外光谱和拉曼光谱两者可以相互补充。一般非对称振动产生强的红外吸收, 而对称振动则出现显著的拉曼谱带。红外和拉曼分析法相结合, 可以更完整地研究分子的振动和转动能级, 从而更可靠地鉴定分子结构。

### 1.4.3 核磁共振

核磁共振波谱学 (NMR) 是利用原子核的物理性质, 采用现代电子学和计算机技术, 研究各种分子物理和化学结构的一门学科, 主要应用于研究固体材料的化学组成、形态、构型、构象以及化学动力学过程。NMR 法具有精密、准确、深入物质内部而不破坏被测试样品的特点。因此极大地弥补了其他结构测试方法的不足。目前, NMR 波谱是现代分子科学、材料科学和生物医学领域中研究不同物质结构、动态结构和物理性质最有效的工具之一。

### 1.4.4 热分析技术

热分析是在程序控制温度下, 测量材料物理性质和温度之间关系的一种技术, 是研究材料结构特别是高分子材料结构的一种重要手段。热分析技术的基础是当物质的物理状态和化学状态发生变化时 (如升华、氧化、聚合、固化、脱水、结晶、降解、熔融、晶格改变及发生化学反应), 往往伴随着热力学性质 (如热焓、比热容、热导率等) 的变化, 因此可通过测定其热力学性质的变化来了解物质物理或化学变化过程。它不但可以获得结构方面的信息, 而且还能测定一些物理性能。因此, 热分析技术既可以为新材料的研制提供一定参考价值的热力学参数和动力学数据, 又可达到指导生产、控制产品质量的目的。

### 1.4.5 表层分析技术

X 射线光电子能谱、Auger 微探针是最有代表性的两项表层分析技术。由于对材料的表面优化处理技术的发展, 对确定表面层结构与成分的测试需求迫切。电子能谱分析是一种研究物质表层元素组成与离子状态的表面分析技术, 其基本原理是利用单色射线照射样品, 使样品中原子或分子的电子受激发射, 然后测量这些电子的能量分布。通过与已知元素的原子或离子的不同壳层电子的能量相比较, 就可确定未知样品表层中原子或离子的组成和状态。

对于固体样品, X 射线光电子能谱 (XPS) 可以探测 2~20 个原子层深度的范围。目前已成为从生物材料、高分子材料到金属材料的广阔范围内进行表面分析的不可缺少的工具之一。俄歇电子能谱 (AES) 是用一束汇聚电子束, 照射固体后在表面附近产生了二次电子。由于俄歇电子在样品浅层表面逸出过程中没有能量的损耗, 因此从特征能量可以确定样品元素成分, 同时能确定样品表面的化学性质。由于电子的高分辨率, 故可以进行三维区域的微观分析。

### 1.4.6 电子显微镜

电子显微镜 (electron microscope, EM) 是使用高能电子束作光源, 用磁场作透镜制造的具有高分辨率和高放大倍数的电子光学显微镜。

(1) 扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM) SEM 是利用电子束在样品表面扫描激发出来代表样品表面特征的信号成像的。最常用来观察样品表面形貌 (断口

等)。场发射扫描电子显微镜的分辨率可达到 1nm，放大倍数可达到 15 万~20 万倍，还可以观察样品表面的成分分布情况。

(2) 透射电子显微镜 (transmission electron microscope, TEM) TEM 是采用透过薄膜样品的电子束成像来显示样品内部组织形貌与结构的。因此，它可以在观察样品微观组织形态的同时，对所观察的区域进行晶体结构鉴定 (同位分析)。其分辨率可达  $10^{-1}$  nm，放大倍数可达 40 万~60 万倍。

(3) 扫描隧道显微镜 扫描隧道显微镜 (STM) 是一种新型的表面测试分析仪器。与 SEM、TEM 相比，STM 具有结构简单、分辨本领高等特点，可在真空、大气或液体环境下以及在实空间内进行原位动态观察样品表面的原子组态，并可直接用于观察样品表面发生的物理或化学反应的动态过程及反应中原子的迁移过程等。

## 第 2 章 X 射线衍射分析

### 2.1 X 射线衍射基本概念

#### 2.1.1 X 射线衍射分析历史

1895 年 11 月，德国维茨堡大学物理学教授伦琴在研究阴极射线时，发现一种穿透力很强的辐射能使黑纸密封的照相底片感光，并且将这种新的辐射线命名为“X 射线”。1912 年德国物理学家劳厄用实验证明了 X 射线具有波动性，发现 X 射线能通过晶体产生衍射现象，证明了 X 射线的波动性和晶体内部结构的周期性，导出了著名的冯·劳厄方程，开创了 X 射线晶体学这一新领域。1912 年，V. H 布拉格和 W. L 布拉格用 X 射线分析晶体结构，提出了著名的布拉格方程： $n\lambda = 2d\sin\theta$ ，这一结果为 X 射线衍射分析提供了理论基础。X 射线被发现以后，科学家在物理学及相关学科中进行了大量的研究，取得了重大成果，在科学中得到广泛的应用。例如，X 射线可用来分析晶体结构、材料研究、测定蛋白质结构、常规透视和照相、某些脏、器官的形态和病变观察，电子计算机已应用到 X 射线断层技术 (CT) 等领域，这对于 20 世纪科学技术的发展产生了巨大而深远的影响。

#### 2.1.2 X 射线的产生及 X 射线谱

##### 1. X 射线的产生

X 射线是一种介于紫外线和  $\gamma$  射线之间的电磁波，波长范围在  $0.001 \sim 10\text{nm}$ ，具有很强的穿透能力。X 射线发生设备通常称为 X 光机，它包括高压发生器，整流、稳压电路，控制系统和保护系统，X 光管。衍射用密封 X 射线管处于真空条件下 ( $10^{-6}\text{Torr}$ ,  $1\text{Torr} = 133.32\text{Pa}$ ) 的钨丝在低电压 (通常  $6 \sim 12\text{V}$ ) 下加热，产生大量热电子，热电子在灯丝 (阴极) 和靶子 (阳极) 之间的强电场 (通常衍射用  $20 \sim 40\text{kV}$ ) 作用下高速度轰击靶子，在它们与靶子碰撞的瞬间产生 X 射线。X 射线源主要由 X 射线管、高压发生器和控制电路所组成。目前使用的 X 射线管有封闭式和可拆式两大类。图 2-1 所示为封闭式 X 射线管的构造。高能电子在轰击靶材料时 (如铜) 产生连续 X 射线谱和特征 X 射线谱。

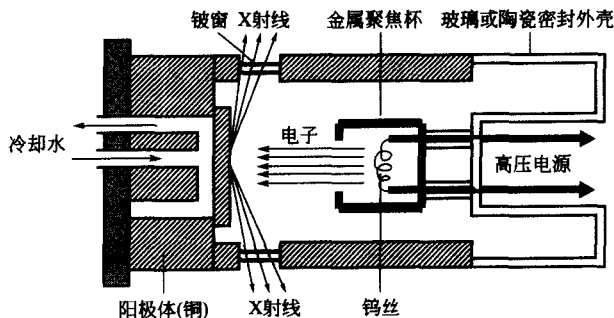


图 2-1 X 射线发生器

##### 2. X 射线谱

(1) 连续 X 射线谱 (也称为白色 X 射线) 高能电子打到靶材料上，突然受阻产生负加

速度,电子失动能所发出的光子形成连续 X 射线谱。按照经典电磁辐射理论,作加速运动的带电粒子辐射电磁波,这样产生的 X 射线是连续 X 射线。连续谱的特点是强度连续分布在很宽波长范围内,虽然总能量不小,但与特征谱相比,一定波长下的强度要小得多。因此对于普通 X 射线源,如把连续谱分光,虽然得到一定波长的 X 射线,但是强度很低。

(2) 特征 X 射线谱 当高速电子与原子发生碰撞时,电子可以把原子内壳层的 K 层上的电子击出并产生空穴,此时次外壳层 L 层上的较高能量电子跃迁到 L 层,并释放出能量,跃迁的能量差 ( $\Delta E = E_L - E_K = h\nu$ ) 转换为 X 射线, X 射线的波长仅取决于原子序数,遵守莫塞莱定律:  $\lambda = K(Z - \sigma)$ , 其中  $K$  和  $\sigma$  都是常数,  $Z$  是原子序数。向 K 层跃迁时发射的是 K 系谱线,其中 L 层电子向 K 层跃迁时发出的射线称为  $K_\alpha$  线, M 层电子向 K 层跃迁时发出的射线称  $K_\beta$  线,依次类推。由于对一定种类的原子,各层能量是一定的,频率不变,具有代表原子特征的固定波长,所以称为特征 X 射线。特征 X 射线只有在达到某一加速电压时才出现,这个电压称为激发电压。例如, Cu 靶的  $V_k = 8.9\text{kV}$ , 工作电压通常选用  $30 \sim 45\text{kV}$ 。

### 2.1.3 X 射线与物质的相互作用

虽然 X 射线穿透物质的能力较强,然而, X 射线在通过物质时都存在着某种程度的吸收,吸收作用包括散射和“真吸收”。散射分为相干散射和非相干散射。真吸收是由于光电效应造成的。X 射线照射到物质后有三种效应如图 2-2 所示。

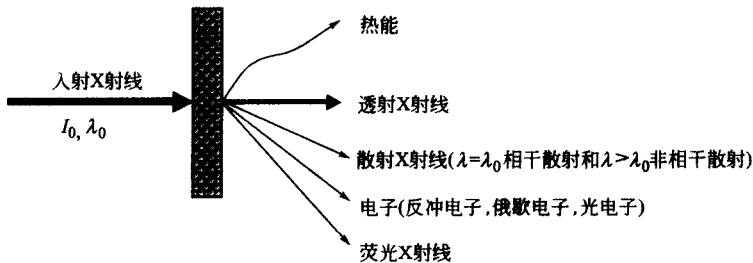


图 2-2 X 射线与物质的作用

当强度  $I_0$  的 X 射线穿过具有线吸收系数为  $\mu_l$ 、厚度为  $x$  的物质时,穿透的 X 射线强度为

$$I = I_0 e^{-\mu_l x} \quad (2-1)$$

如果  $\rho$  是吸收体密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ), 则有

$$I = I_0 e^{-(\mu_l/\rho)\rho x} = I_0 e^{-\mu_m \rho x} \quad (2-2)$$

当吸收体不是单一元素,而是  $p$  个元素所组成的化合物、混合物、合金或溶液时,该物质的质量吸收系数为

$$\mu_m = w_1 \mu_{m_1} + w_2 \mu_{m_2} + \dots + w_p \mu_{m_p} \quad (2-3)$$

式中,  $w_1$ 、 $w_2$ 、 $\dots$ 、 $w_p$  为吸收体中各组成元素的质量分数;  $\mu_{m_1}$ 、 $\mu_{m_2}$ 、 $\dots$ 、 $\mu_{m_p}$  为相应的对 X 射线波长的质量吸收系数。元素的质量吸收系数与原子序数  $Z$  和入射线波长  $\lambda$  的关系为

$$\mu_m \approx K \lambda^3 Z^3 \quad (2-4)$$

式中,  $K$  为常数。

对给定元素,质量吸收系数随波长变化存在着一些不连续的突变如  $\lambda_K$ 、 $\lambda_L$  等,称为吸收边或吸收限。这种吸收的突变是由于当能量达到正好打出 K、L 等层电子时,产生特征 X

射线,所以吸收边的波长对应着特征X射线的激发电压 $V_k$ 。在许多情况下,X射线衍射研究工作中使用单色X射线,而X射线管发出的X射线有连续谱和特征谱。由于特征X射线产生尖锐的衍射峰,而伴随的连续谱产生的是漫散射,影响特征X射线衍射花样观察。因为非晶态的衍射本身就是漫散峰或晕环,连续谱漫散射的存在,进入非晶散射,很难扣除,在这种情况下需要对X射线进行单色化。 $K_\beta$ 线的存在也会给分析衍射花样带来困难和麻烦,在许多衍射实验中,需要滤掉 $K_\beta$ 线。由于特殊需要也可使用 $K_\beta$ 线衍射或者允许 $K_\beta$ 线存在。

用合适材料作滤光片,使滤光片的K吸收边正好处在发射X射线的 $K_\alpha$ 和 $K_\beta$ 波长之间,造成对 $K_\beta$ 线的强吸收,达到滤除 $K_\beta$ 线的目的。用滤光得到的X射线还含有连续谱,目前的X射线衍射仪用晶体单色器结合脉冲高度分析器(PHA),通过选择合适的基线和道宽,让 $K_\alpha$ 线通过,去掉 $K_\beta$ 线和连续谱。在X射线衍射照相中,常用的还是滤光片滤光,因为这种方法简便易行,可以得到满意的X射线衍射花样,所以衍射照相普遍使用。用晶体的布拉格衍射进行单色化时,选择合适的单色化单晶,用它的强衍射面,通过使 $K_\alpha$ 的X射线满足布拉格条件得到单色化的衍射光束。但晶体单色器不能去掉连续谱中的 $K_\alpha$ 高次谐波,结合脉冲高度分析器可去掉高次谐波。对于晶态和非晶态经常共存的聚合物X射线衍射来说,这种单色化是十分有利的。

#### 2.1.4 光的散射和衍射

##### 1. 光的散射

光散射就是一束光通过介质时,在入射光方向以外的各个方向也能观察到光强的现象。例如,当X射线通过物质后强度减弱,一部分用于产生光电效应和热效应,还有一部分偏离原来的方向,称为X射线散射。在散射波中有波长与原波长相同的相干散射和波长变长的非相干散射(康普顿散射,量子散射)。例如,在聚合物结构分析中,许多情况下,对非晶部分产生的相干漫射X射线衍射的分析很重要。而非相干散射也混入非晶的相干散射花样,因此,这部分无序聚合物结构信息来自相干散射,非相干散射是干扰且不能发生衍射。

##### 2. 光的衍射

波的叠加、干涉、衍射现象是波的重要特征。波的叠加性是指当多列同类波共存时,总的波是各个分波的矢量和,而各分波互不影响,分开后性质保持不变。波的干涉现象是指当多列具有相同频率、固定相位差的同类波共存时,产生振幅相互加强或减弱。波的衍射:当波在空间传播时,遇到障碍物或空隙时,会绕过障碍物或空隙边缘,而使传播路径产生弯曲的现象。光线照射到物体边缘后,通过散射在空间发射的现象称为光的衍射。如果是单色平行光,则衍射后由于相干波的相互作用,将产生干涉效应,从而引起相互增强或减弱现象。X射线照射到物体上,各原子所产生的相干散射在空间相遇时相互消长而发生衍射,而衍射线的方向、强度和线性显示了大量的结构信息。

##### 3. 晶体结构基础

固态物质按其内部原子的排列情况可分为两大类:晶体与非晶体。在晶体中,原子(或分子)在三维空间做有规则的周期性重复排列。而非晶体中原子(或分子)是散乱分布的,或者只有局部的短程规则排列,这一点是晶体和非晶体的根本区别。首先,晶体有固定的熔点,在熔点以上晶体全部转变成液体,在熔点以下液体全部凝固成晶体。而非晶体则不然,在由液体转变成固体时是逐渐过渡的,没有明显的凝固点,反之也是如此,即没有明显的熔点。因此,固态的非晶体实际上是一种过冷状态的液体,也称为玻璃态。其次,沿晶体的不同方向所测得的性能(如强度、弹性模量、热膨胀性、导电性、导热性、光学性质以及表面

的化学性质等)数据是不一样的,这种现象称为各向异性。而非晶体则是各向同性的。晶体的各向异性是由于其内部的原子是有规则排列的,在不同方向上排列的情况不同。一些天然晶体如金刚石、水晶等是单晶体,它们都具有规则的几何形状和一定的对称性。但是,通常材料都是由许多位向不同的小晶体所组成,故称为多晶体。这些小晶体往往是颗粒状,具有不规则的外形,因此称为晶粒。晶粒与晶粒之间的接触面称为界面,又称为晶界。虽然每个晶粒都存在各向异性,但是由许多位向不同的晶粒组合在一起形成的晶体材料,其性能是各个晶粒性能的平均值,故表现为各向同性,这种现象称为多晶体的人为各向同性。对于多晶体材料,虽然在整个材料内部原子的排列不存在完整一致的规律性,但对某一晶粒而言,其原子排列是规律的;各晶粒之间虽有不同的取向,但各晶粒内原子的排列方式又基本一致,且晶粒的半径(一般 $0.1\text{mm}\sim 1\mu\text{m}$ )远大于原子间距(约 $200\text{pm}$ ),所以仍可称为长程有序。而非晶体为短程有序,往往只有几个原子间距(这种情况在液体中也可发现)。

## 2.2 晶体空间点阵

在研究物质的晶体结构时,都是将其原子假定为刚性的小球,彼此接触,紧密地按一定规则堆积在一起的。为了便于分析原子在晶体中的排列规律,可以将它抽象为一些几何点,每个点代表原子的中心,或是原子的振动中心。这些几何点的空间排列称为空间点阵或简称为点阵。为了方便观察,可做许多平行的直线把这些几何点连接起来,构成三维的几何格架,称为晶格。晶格中的每个点称为阵点或结点,阵点是构成点阵的基本要素,它的排列具有严格的周期性,因此每个阵点都具有完全相同的周围环境,这是空间点阵的一个重要特点。由于构成点阵的基本要素——阵点是周期性排列的,所以空间点阵具有周期重复性。为了说明点阵排列的规律和特点,可以从点阵中取出一个具有代表性的基本单元(通常是取一个最小的平行六面体)作为点阵的组成单元,称为晶胞。晶胞中原子的排列规律能够完全代表整个点阵的原子排列规律,而将晶胞做三维的重复堆积就能构成空间点阵,因此可以说,晶胞就是构成空间点阵的细胞。描述一个晶胞常选用特定的坐标系。一般是取晶胞角上的某一个阵点(通常取左下角后面的一点)作为坐标系的原点;通过原点沿着其三个棱边作坐标轴 $X$ 、 $Y$ 、 $Z$ ,称为晶轴;三个棱边的长度称为点阵常数或晶格常数,用 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 表示;三个晶轴之间的夹角用 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 表示。有了 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 和 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 这6个参数,晶胞的形状和大小就完全确定了。同时,该空间点阵也就完全确定了。根据晶胞的这6个参数,可以把晶胞(晶体)分成7种类型,即只考虑 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 和 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 是否相等且是否等于 $90^\circ$ ,而不涉及晶胞中原子的具体排列情况。这七种类型称为晶系,所有的晶体均可归纳在这7个晶系和14

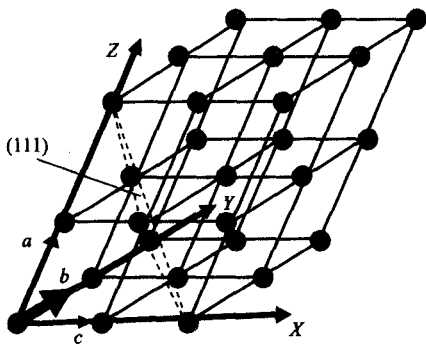


图 2-3 点阵点和点阵面

种布拉维格子。在空间点阵中选取某一个点作为圆点,就可以按照确定的平行六面体对空间点阵进行划分,使点阵点可以用一定的指标标记它的坐标位置,如图 2-3 所示。过点阵中任意三个不共线的点阵可以确定一个点阵平面,通过全部点阵的一族平行的点阵平面是一族等间距、周围环境相同的点阵平面。在这一族平行的点阵平面和三个坐标轴( $X$ ,  $Y$ ,  $Z$ )相交,若三个截距的倒数比为 $h$ 、 $k$ 、 $l$ ,且 $h$ 、 $k$ 、 $l$ 是没有共因子的互质整数,则 $(hkl)$ 成为这一族平面的指标。

## 2.3 X射线分析法原理

### 2.3.1 X射线在晶体中的衍射

#### 1. X射线衍射现象

当完全平行的单色X射线(波长为 $\lambda$ ),以入射角 $\theta$ 入射到晶面上时(图2-4),将产生与入射X射线成 $2\theta$ 角方向上的散射波。如果晶面上的所有原子在反射方向上的散射线的位置都是相同的,则互相加强。如果波程差 $d\sin\theta$ 为波长的整数倍,即当式(2-5)成立时散射波1、2的位相完全相同,则互相加强。

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (n=0, 1, 2, \dots) \quad (2-5)$$

式(2-5)就是布拉格定律,它是X射线衍射的最基本定律。式中 $n$ 为整数,称为反射级数。因此,凡是在满足布拉格方程式的所有晶面上的所有原子散射线的位置完全相同,其振幅就互相加强。这样,在与入射线成 $2\theta$ 角的方向上就会出现衍射线。而在其他方向上的散射线的振幅互相抵消,X射线的强度减弱或者等于零。把强度相互加强的波之间的作用称为相长干涉,而强度相互抵消的波之间的作用称为相消干涉。

通过图2-4的X射线衍射现象和可见光的镜面反射现象类似,但是X射线衍射和反射有本质的区别:第一被晶体衍射的X射线是由入射线在晶体中所经过的路程上的所有原子散射线干涉的结果,而可见光的反射是在其表层上产生的,可见光反射仅发生在两种介质的界面上;第二,单色X射线的衍射只在满足布拉格定律的若干个特殊角度上产生(选择衍射),而可见光反射可以在任意角度产生;第三,可见光在良好的镜面上反射,其效率可接近100%,而X射线衍射线的强度比起入射线强度却微乎其微。还需注意的是X射线的反射角不同于可见光的反射角,X射线的入射线与反射线的夹角永远是 $2\theta$ 。综上所述,本质上说,X射线的衍射是由大量原子参与的一种散射现象。原子在晶面上是呈周期性排列的,被它们散射的X射线之间必然存在位相关系,因而在大部分方向上产生相消干涉,只在仅有的几个方向上产生相长干涉,这种相长干涉的结果形成了衍射束。这样,产生衍射现象的必要条件是有一个可以干涉的波(X射线)和有一组周期排列的散射中心(晶体中的原子)。

#### 2. 布拉格方程

1912年在劳厄指导下完成了第一次X射线衍射试验,以晶体作为光栅证实了X射线的波动性和晶体结构的周期规律。1913年布拉格父子推导出衍射方程式——布拉格方程。在此推导过程中讨论了产生X射线衍射的条件是在与入射角相等的反射方向上两者相互加强的条件是

$$2d\sin\theta = \lambda \quad (2-6)$$

这是对X射线衍射方向作出了明确的定义,并提出了干涉面的概念。在X射线衍射强度也进行了讨论。布拉格方程在实验上有两种用途。利用已知波长的特征X射线,通过测量 $\theta$ 角,可以计算出晶面间距 $d$ ;利用已知晶面间距 $d$ 的晶体,通过测量 $\theta$ 角,从而计算出未知X射线的波长。例如,衍射方向对于一种晶体结构总有相应的晶面间距表达式。将布拉格方

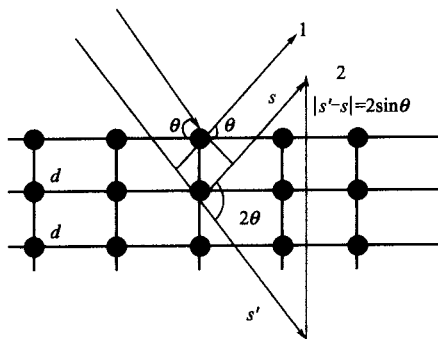


图2-4 X射线衍射示意图



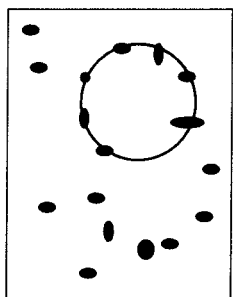


图 2-5 透射衍射花样

程和晶面间距公式联系起来, 就可以得到该晶系的衍射方向表达式。对于立方晶系可以得到

$$\sin^2\theta = \frac{\lambda^2(h^2 + k^2 + l^2)}{4a^2} \quad (2-7)$$

此式就是晶格常数为  $a$  的  $(hkl)$ , 晶面族对波长为  $\lambda$  的 X 射线的衍射方向公式。式(2-7)表明, 衍射方向决定于晶胞的大小与形状。反过来说, 通过测定衍射束的方向, 可以测定晶胞的形状和尺寸。至于原子在晶胞中的位置, 要通过分析衍射线的强度才能确定。

### 3. 晶体衍射图形

对于单晶体的衍射图形, 由于在空间排列的阵点具有与相应正点阵相同的晶系, 因此当有射线入射时, 将得到规则排列的衍射斑点 (图 2-5)。对于多晶体而言, 得到同心衍射环。现在多是用绕试样扫描的计数器接收衍射信号的方法, 因此得到的是一系列的衍射谱线 (图 2-6)。

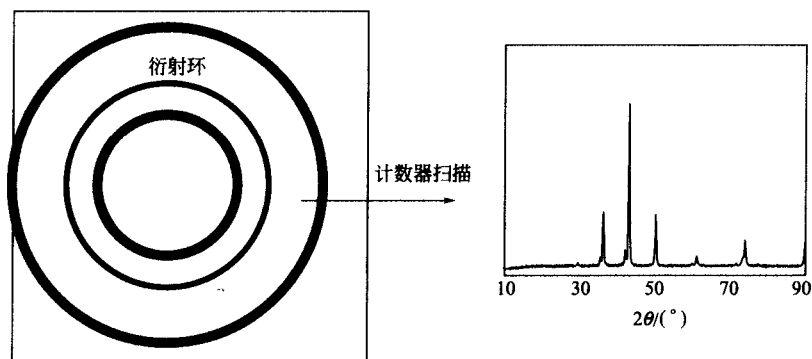


图 2-6 多晶衍射环和衍射谱线

## 2.3.2 X 射线衍射的实验方法简介

X 射线衍射现象只有满足布拉格方程  $\lambda = 2d\sin\theta$  才能发生因此, 不论对于何种晶体的衍射,  $\lambda$  与  $\theta$  的依赖关系是很严格的, 简单地在 X 射线光路上放上单晶体, 一般不会产生衍射现象。因此必须考虑使布拉格方程得到满足的实验方法。

### 1. 针孔法

劳厄的著名实验就是用此法进行。X 射线通过针孔光栅照射到试样上, 用平板底片接收衍射线。实验原理如图 2-7 所示。劳厄法中, 根据 X 射线源、晶体、底片的位置不同可分为透射法 ( $\tan 2\theta = r/D$ ) 和反射法 [ $\tan(180 - 2\theta) = r/D$ ] 两种。当用单色光源时, 多晶体的

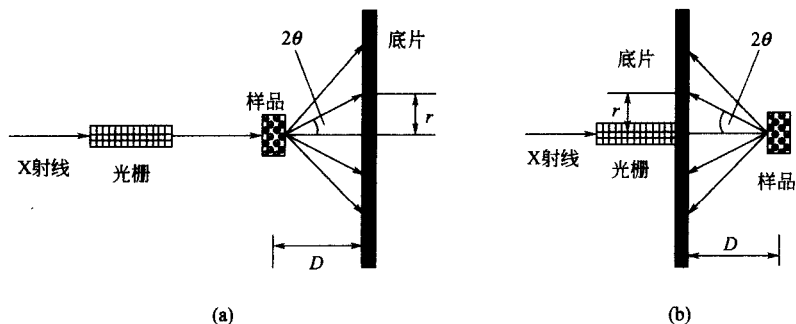


图 2-7 针孔法示意图