



面向21世纪课程教材

材料结构表征 及应用

吴刚 主编



化学工业出版社
教材出版中心

面向 21 世纪课程教材

材料结构表征及应用

吴 刚 主 编

化学工业出版社
教材出版中心

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

材料结构表征及应用/吴刚主编. —北京:化学工业出版社, 2001. 9

面向 21 世纪课程教材

ISBN 7-5025-3340-0

I. 材… II. 吴… III. ①金属材料-性能实验-高等学校-教材②非金属材料-性能实验-高等学校-教材③高分子材料-性能实验-高等学校-教材 IV. TB302

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2001) 第 049004 号

面向 21 世纪课程教材
材料结构表征及应用

吴 刚 主编

责任编辑: 杨 菁

责任校对: 顾淑云

封面设计: 蒋艳君

*

化学工业出版社 出版发行
教材出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64918013

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市燕山印刷厂印刷

三河市前程装订厂装订

开本 787×960 毫米 1/16 印张 29 1/4 字数 535 千字

2002 年 1 月第 1 版 2002 年 1 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-3340-0/G·893

定 价: 39.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

材料的发明与使用曾是人类进步里程的重要标志之一。今天，材料既是一切产业部门的物质基础，也是现代文明的重要支柱，所以世界各国无不对材料研究给予足够的重视。中国历来把材料的研制生产放在十分重要的位置，从而保证了国家工业生产水平的提高与国防科技工业的不断发展。在 20 世纪末，人们普遍认识到信息、材料和能源已成为现代科学技术重点发展的三大领域。传统的金属材料、无机非金属材料、有机高分子材料和复合材料、以及近年来相继问世的具有特殊功能的新材料不仅为工业生产和国民经济发展提供了重要保证，而且与其他领域的新发现相互促进，推动了一波又一波的新技术革命。基于此，国家最近又把基础材料作为国民经济发展的重点，把新材料定为中国高技术领域的主要领域之一，这必将对今后科学技术的进步和国民经济的发展起到关键的促进作用。

材料的设计、制备和表征是材料研究这一整体工作中鼎立的三足。材料设计的重要依据来源于对材料的结构分析，材料制备的实际效果必须通过材料结构分析的检验。因此可以说材料科学的进展极大地依赖于对材料结构分析表征的水平。《材料结构表征及应用》便是基于这样一种认识而编写出来的。

在教育部“面向 21 世纪高等工程教育教学内容和课程体系改革计划”的指导下，作为由四川大学牵头，北京化工大学、华东理工大学、东北大学、武汉理工大学主持，东华大学和吉林工业大学参加的“材料类专业人才培养方案及教学内容体系改革的研究与实践”这一教改项目的成果之一，由北京化工大学主编、武汉理工大学和华东理工大学参编，撰写了《材料结构表征及应用》一书。本书已获得教育部批准列入“面向 21 世纪课程教材”。它是面向大材料公共课程平台的系列教材之一，比较系统地介绍了材料结构表征的主要方法、原理及应用。该课程与专业实验课相结合，是培养学生深入理解材料结构与性能关系的重要课程。本教材是在部分院校相关内容同类教材或讲义多届试用基础上经项目组和执笔人员反复讨论、修改后确定的版本。我们希望本教材的出版能够适应材料类专业教育改革的要求，能够满足材料类专业本科生和研究生学习和科研活动的需要。

本书主要介绍了 X 射线衍射分析方法；扫描和透射电子显微分析方法；红外光谱、核磁共振、质谱等谱学方法；各种热分析方法；以及 X 射线光

电子能谱等技术的基本原理、所能解决的主要结构方面的问题及在材料研究各领域的应用实例。在内容的组织上力求少而精，在基本满足材料研究的主要手段的前提下，内容上力求删繁就简、尽量做到理论与实际应用的密切结合，在实例方面，尽量兼顾不同材料类别。

为了满足当前高新技术发展的需要，编者在总结个人多年工作的基础上，广泛收集有关文献资料，编写了此书。书中比较全面地介绍了有关表征技术的基本原理、主要用途及研究对象、样品的制备方法及其具体的应用实例等。本书在组织选材方面，注意将基础知识与应用实例结合起来，力求每章内容独立、完整而又互相衔接。在写作方面尽量做到通俗易懂，由浅入深，以使读者阅后有一个清晰的概念，对于已具备基础知识的读者，也能从中得到新的启发。

本书由北京化工大学吴刚主编，武汉理工大学赵青南和华东理工大学杲云任副主编。第1章由北京化工大学余鼎声编写，第2章和第8章由武汉理工大学赵青南编写，第3章由北京化工大学张权编写，第4章由北京化工大学张美珍编写，第5章和第6章由北京化工大学严宝珍编写，第7章由华东理工大学杲云编写。全书各章由北京化工大学吴刚负责初审，并由武汉理工大学孙文华和赵修建分别对第2、8章；北京化工研究院陈立清对第3章；北京化工大学柯以侃对第4章；中国科学院感光化学研究所俞珺对第5、6章；中国科学院硅酸盐研究所陈玮对第7章的内容进行二审。

对教育部教改项目领导小组，对参与或支持本书编写的武汉理工大学、华东理工大学、北京化工大学、北京化工研究院、中科院感光化学所和硅酸盐研究所的同仁表示深切的感谢，对书中所引用资料的作者表示感谢。

材料的发展日新月异，材料科学与技术的内容也在不断更新，因此本书的内容不可能一成不变，今后势必要不断更新、补充与修订，希望广大读者对其内容予以建议和批评指正。

编者

2001年1月

内 容 提 要

本书主要介绍了红外光谱及激光拉曼光谱、核磁共振波谱、质谱、X射线衍射分析、电子显微镜技术、X射线光电子能谱分析、材料热分析，并附有原子的弛豫能量表、元素的电负性表、元素的有分析意义的俄歇线、电子结合能标示元素表、顺磁态与逆磁态离子、原子灵敏度因子、表面分析用元素周期表等。

本教材可供有关专业的本科生、研究生、教师和科研人员参考。

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 材料结构与材料性能的关系	1
1.2 材料结构表征的基本方法	3
1.2.1 化学成分分析	3
1.2.2 结构测定	4
1.2.3 形貌观察	5
参考文献	8
第 2 章 红外光谱及激光拉曼光谱	9
2.1 红外光谱的基本原理	9
2.1.1 双原子分子的振动——谐振子和非谐振子	9
2.1.2 多原子分子的简正振动	12
2.1.3 红外光谱的吸收和强度	14
2.2 红外光谱与分子结构	15
2.2.1 基团振动与红外光谱区域的关系	15
2.2.2 影响基团频率的因素	17
2.3 红外光谱图的解析方法	21
2.3.1 谱带的三个重要特征	21
2.3.2 解析技术	22
2.3.3 影响谱图质量的因素	24
2.4 红外光谱仪及制样技术	24
2.4.1 红外光谱仪的进展	24
2.4.2 傅里叶变换红外光谱仪原理	25
2.4.3 傅里叶变换红外光谱法的主要优点	27
2.4.4 红外光谱的表示方法	28
2.4.5 样品的制备技术	29
2.5 红外光谱在材料研究领域中的应用	31
2.5.1 高分子材料的研究	31
2.5.2 材料表面的研究	37
2.5.3 无机材料的研究	38
2.5.4 有机金属化合物的研究	40

2.6	红外光谱新技术及其应用	41
2.6.1	时间分辨光谱	41
2.6.2	红外光热光声光谱技术	43
2.6.3	气相色谱-红外光谱及热重分析-红外光谱联用技术	44
2.6.4	傅里叶变换红外光谱显微技术	50
2.6.5	傅里叶变换红外发射光谱技术	53
2.7	激光拉曼光谱	56
2.7.1	基本概念	56
2.7.2	实验方法	59
2.7.3	在材料结构研究中的应用	61
	参考文献	72
第3章	核磁共振波谱	73
3.1	核磁共振的基本原理和谱线的精细结构	73
3.1.1	核磁共振的基本原理	73
3.1.2	原子核的弛豫	76
3.1.3	化学位移	78
3.1.4	偶合常数	91
3.2	脉冲傅里叶变换核磁共振实验	96
3.2.1	脉冲傅里叶变换核磁共振原理	96
3.2.2	^{13}C 核磁共振谱	97
3.2.3	脉冲傅里叶变换核磁共振实验方法	109
3.2.4	解析核磁共振时的注意事项	119
3.3	二维核磁共振波谱	125
3.3.1	二维核磁共振的概述	125
3.3.2	二维谱的实验过程	126
3.3.3	二维核磁共振的分类	128
3.3.4	二维NMR谱的类型	128
3.4	高分辨固体核磁共振	130
3.4.1	高分辨固体的NMR基本原理	130
3.4.2	高分辨固体NMR的基本实验	131
3.5	核磁共振在材料科学研究中的应用	132
3.5.1	宽谱线核磁共振	132
3.5.2	溶液高分辨NMR波谱的应用	135
3.5.3	固体高分辨NMR谱在材料结构研究中的应用	160
3.5.4	核磁共振波谱在无机和金属化合物方面的应用	168

第4章 质谱	172
4.1 质谱的基本知识	173
4.1.1 质谱仪的基本原理	173
4.1.2 质谱的表示法	175
4.2 离子的主要类型	175
4.2.1 分子离子	176
4.2.2 同位素离子	176
4.2.3 碎片离子	178
4.2.4 亚稳离子	180
4.2.5 多电荷离子	181
4.3 质谱碎裂的一般机制	181
4.3.1 α 与 σ 碎裂	181
4.3.2 i 碎裂	181
4.3.3 γ H 重排	182
4.3.4 γ d 过程	182
4.4 质谱的辅助技术	182
4.4.1 常见的几种“软电离的方法”	184
4.4.2 气相色谱-质谱及液相色谱-质谱联用 (GC/MS, LC/MS)	186
4.5 质谱的应用	188
4.5.1 分子式的确定	188
4.5.2 质谱技术在高聚物分析中的应用	190
4.5.3 质谱学在无机材料分析中的应用	202
4.5.4 质谱的新进展	206
参考文献.....	207
第5章 X射线衍射分析	209
5.1 X射线的产生及其性质	209
5.1.1 X射线的发现和X射线学的发展过程	209
5.1.2 X射线与电磁波谱	211
5.1.3 X射线的产生及X射线谱	211
5.1.4 X射线与物质的相互作用	216
5.2 X射线衍射原理	221
5.2.1 晶体学基础	221
5.2.2 布拉格定律	226
5.2.3 衍射矢量方程及厄瓦尔德 (P.P.Ewald) 图解	229

5.2.4	X射线衍射线束的强度	232
5.3	X射线衍射分析方法	237
5.3.1	粉晶法成相原理	237
5.3.2	德拜照相法	238
5.3.3	衍射仪法	241
5.4	粉晶X射线物相分析	246
5.4.1	物相的定性分析	247
5.4.2	物相的定量分析	253
5.5	一些X射线衍射分析方法的应用	262
5.5.1	多晶体点阵常数的精确测定	262
5.5.2	晶面取向度的测定	270
5.5.3	晶体结晶度的测定	271
5.5.4	转动晶体法测聚合物结构	273
5.5.5	晶粒尺寸的测定	277
5.5.6	膜厚的测量	278
	参考文献	278
第6章	电子显微技术	279
6.1	透射电子显微镜	279
6.1.1	电子与物质的相互作用	279
6.1.2	透射电镜的成像原理	280
6.1.3	透射电镜的构造	292
6.1.4	电子衍射	299
6.1.5	电子衍射谱举例	308
6.1.6	试样的制备方法	309
6.1.7	透射电镜在材料科学研究中的应用	312
6.2	扫描电子显微镜 (SEM)	321
6.2.1	工作原理	322
6.2.2	性能和特点	322
6.2.3	扫描电镜的结构	323
6.2.4	衬度和分辨率	324
6.2.5	扫描电镜在材料科学研究中的应用	329
6.3	X射线显微分析	336
6.3.1	X射线能谱仪 (EDS)	336
6.3.2	X射线波谱仪 (WDS)	341
6.3.3	波谱仪与能谱仪的比较	344

6.3.4 X射线显微分析在材料科学研究中的应用	344
参考文献	346
第7章 X射线光电子能谱分析	347
7.1 X射线光电子能谱分析的基本原理	347
7.1.1 X射线光电子能谱分析的创立和发展	347
7.1.2 光电效应	348
7.1.3 原子能级的划分	349
7.1.4 电子结合能 E_b	351
7.1.5 XPS 信息深度	356
7.1.6 化学位移	357
7.2 光电子能谱实验技术	360
7.2.1 光电子能谱仪	360
7.2.2 待测样品制备方法	364
7.2.3 XPS 谱图解释	365
7.2.4 XPS 谱图能量校正	379
7.2.5 XPS 谱图定性和定量分析	380
7.3 X射线光电子能谱的应用	383
7.3.1 表面元素全分析	383
7.3.2 元素窄区谱分析	383
参考文献	393
第8章 材料热分析	394
8.1 热分析技术的概述	394
8.2 热重分析法	396
8.2.1 热重分析基本原理	396
8.2.2 影响热重分析的因素	397
8.2.3 热重分析的应用	398
8.3 差热分析法 (DTA)	403
8.3.1 差热分析基本原理	403
8.3.2 影响差热分析的因素	407
8.3.3 差热分析的应用	408
8.3.4 其他类型的差热分析	421
8.4 示差扫描量热分析法	423
8.4.1 示差扫描量热分析基本原理	423
8.4.2 影响示差扫描量热分析的因素	425
8.4.3 示差扫描量热分析的应用	426

8.5 动态热机械分析	432
8.5.1 粘弹仪和动态热机械分析仪基本原理	432
8.5.2 粘弹仪和动态热机械分析仪的应用	434
8.6 热分析技术的发展趋势及一些先进技术介绍	437
8.6.1 热分析仪器的的发展趋势	437
8.6.2 一些先进的热分析技术介绍	438
参考文献	445
附录 1 MgK_{α} (1254eV) 激发时各元素的光电截面	447
附录 2 原子的弛豫能量	453
附录 3 元素的电负性	454
附录 4 元素的有机分析意义的俄歇线	455
附录 5-1 电子结合能标识元素表 (以 MgK_{α} 为激发源)	456
附录 5-2 电子结合能标识元素表 (以 AlK_{α} 为激发源)	458
附录 6 顺磁态与逆磁态离子	460
附录 7 原子灵敏度因子 (ASF)	461
附录 8 表面分析用元素周期表	463

第 1 章 绪 论

材料就是用以制造有用物件的物质。历史上，人们把材料作为人类进步的里程碑。从早期的石器时代、青铜器时代、铁器时代，经过数千年的发展，逐渐进步到现代的金属与合金的冶炼、无机非金属材料、有机高分子材料、复合材料、生物材料和光电子材料等。现在，人们已把材料、信息与能源誉为当代文明的三大支柱。同时，又把新材料、信息技术和生物技术看做是新技术革命的主要标志。世界上先进的工业国家都把材料作为 21 世纪优先发展的领域。

材料重要，发展也很快，现已成为一门科学。但是材料学作为学科来说，与其他学科最大的不同点是其本身就是多学科交叉的新兴学科。对每一类材料来说，各自早就是一门学科，例如与金属材料有关的冶金学，与有机高分子材料相关的有机化学，与陶瓷材料相关的无机化学，还有与材料表征有关的分析化学等。所以材料科学工作者必须具有广泛而坚实的跨学科基础知识，才能适应材料科学不断地向前发展的需要。

1.1 材料结构与材料性能的关系

现代材料科学的发展在很大程度上依赖对材料性能和其他成分结构及微观组织关系的理解。因此，对材料性能的各种测试技术；对材料在微观层次上的表征技术，构成了材料科学的一个重要组成部分。宏观上的性能测试和微观上的成分、结构、组织的表征。这两个方面构成了材料的检测评价技术。在材料的发展过程中可以清楚地看到测试评价新技术所起的重要作用。

曾有人提出材料研究的四大要素是材料的固有性质、材料的结构与成分、材料的使用性能和材料的合成与加工，并认为要解决材料科学问题，这 4 个方面缺一不可。这个分析还是比较精辟的。材料的固有性质可以罗列数百种之多，但对通常的材料研究来说不必一一通晓，而且基本上可以把这些材料性质归结为三类：化学性质、物理性质和力学性质。对于金属、聚合物、陶瓷材料来说各自的这三类性质除物理性质外所包含的内容的侧重点有所不同可以归纳在图 1-1 中。应当了解，没有归入此图中的性质则还很多。

使用性能是材料在使用状态下表现出的行为。使用性能基本依据就是材料的固有性质，如有超导性才有超导材料，有导电性才有导电高分子材料，有高热稳定性才有阻燃高分子材料等。但使用性能还和设计、加工条件和工

程环境密切相关，有些材料的固有性质很好，但在复杂的使用条件下，如在氧化与腐蚀、疲劳及其他复杂载荷条件下就不能令人满意。使用性能要包括可靠性、耐用性、寿命预测和延寿措施等。通过优化设计和改变加工制备的条件等措施，可以提高材料的使用性能。

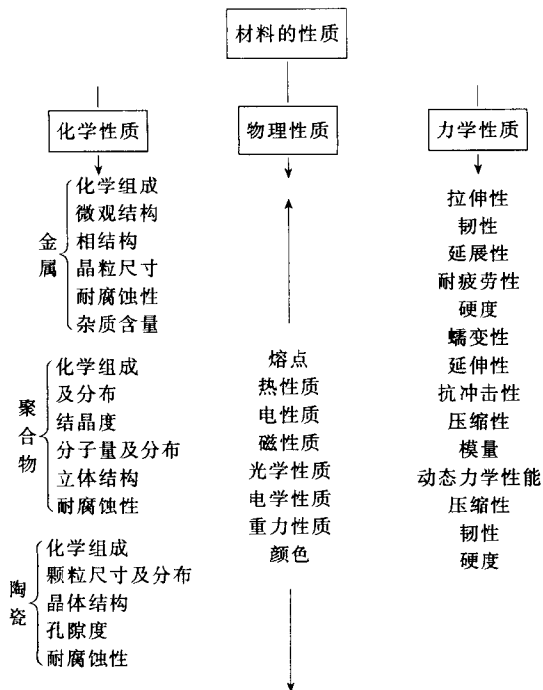


图 1-1 材料的性质

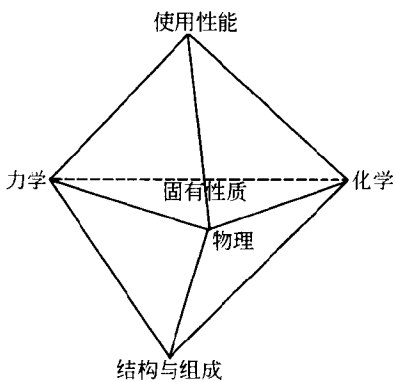


图 1-2 材料结构与性能关系

材料的固有性质大都取决于物质的电子结构、原子结构和化学键结构。这就是通常所说的“结构与性能的关系”的基础。用图 1-2 的四面体可以清楚地表示结构与性能之间的依存关系。

了解这些基本关系就可以在材料研究中改变传统的“炒菜”法，而进入“材料设计”的新研究方式。材料设计简单地说是指按指定性能“定做”新材料，按生产要求“设计”最佳的制备和加工方法。需要指出的是材料设计是一门边缘学术领域，目前还仅仅处于初级阶段。

1.2 材料结构表征的基本方法

材料的结构可按尺寸分为不同层次。最基本的是原子-电子层次（以0.1nm为尺度），其次是以大量原子、电子运动为基础的微观结构（大约为1 μ m为尺度）。材料的成分即其组成原子种类和数量（包括微量杂质）。

材料结构的表征方法相当多，而且新的表征方法层出不穷，本书中只介绍经常遇到的基本方法。而这些表征方法对于材料工作者来说是必须要掌握的。其他方法，特别是一些新出现的方法，所用的检测仪器十分昂贵，通常只设置在国家的少数几个检测中心内。例如，用同步辐射进行的广延X射线吸收精细结构测量、中子活化谱仪、毫微秒激光管光分析、超高压透射电子显微镜等。材料工作者可以通过委托分析或合作研究的方法获得必要的测试数据。

材料结构的表征就其任务来说主要有三个，即成分分析、结构测定和形貌观察。

1.2.1 化学成分分析

材料的化学成分分析除了传统的化学分析技术外，还包括质谱、紫外、可见光、红外光谱分析，气、液相色谱，核磁共振，电子自旋共振、X射线荧光光谱、俄歇与X射线光电子谱、二次离子质谱，电子探针、原子探针（与场、离子显微镜联用）、激光探针等。在这些成分分析方法中有一些已经有很长的历史，并且已经成为普及的常规的分析手段。如质谱已是鉴定未知有机化合物的基本手段之一，其重要贡献是能够提供该化合物的分子量和元素组成的信息。色谱中特别是裂解气相色谱（PGC）能较好显示高分子类材料的组成特征，它和质谱、红外光谱、薄层色谱、凝胶色谱等的联用，大大地扩展了其使用范围。红外光谱在分子材料的表征上有着特殊重要地位。红外光谱测试不仅方法简单，而且也由于积累了大量的已知化合物的红外谱图及各种基团的特征频率等数据资料而使测试结果的解析更为方便。核磁共振谱虽然经常是作为红外光谱的补充，但其对聚合物的构型及构象的分析，对于立构异构体的鉴定，对于共聚物的组成定性、定量及序列结构测定有着独特的长处。许多信息是其他方法难以提供的。

需要特别提及的是，近年来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。一种以X射线光电子能谱、俄歇电子能谱、低能离子散射谱仪为代表的分析系统的使用日益重要。其中X射线光电子能谱（XPS）也称为化学分析光电子能谱（ESCA），是用单色的软X射线轰击样品导致电子的逸出，通过测定逸出的光电子可以无标样直接确定元素及元素含量。对于固体样品，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。由于电子束的高分辨率, 故可以进行三维区域的微观分析。二次离子质谱 (SIMS) 是采用细离子束轰击固体样品, 它们有足够能量使样品产生离子化的原子或原子团, 这些离子化物质就称为二次离子。二次离子被加速后在质谱仪中根据荷质比不同分类, 从而提供包含样品表面各种官能团和各种化合物的离子质谱。二次离子质谱又分为静态和动态二次离子质谱两种, 前者可以保证样品表面化学的完整性, 可以完成样品外层的化学分析, 而动态二次离子谱破坏样品表面的完整性, 但是可以迅速得到样品的成分的分布和成分随着轰击时间 (表示距样品深度) 的变化情况。在无法利用上述手段进行材料表面成分表征的情况下, 可以尝试采用红外光谱的衰减全反射 (ATR) 技术进行测试。ATR 技术的优点是不需要进行复杂的分离, 不破坏材料的表面结构, 而且制样方法简单易行, 可以得到高质量的表面红外谱图, 是一种对材料特别是高分子材料很实用的表面成分分析技术。

1.2.2 结构测定

材料结构的测定仍以衍射方法为主。衍射方法主要有 X 射线衍射、电子衍射、中子衍射、穆斯堡谱、 γ 射线衍射等。应用最多最普遍的是 X 射线衍射, 这一技术包括德拜粉末照相分析、高温、常温、低温衍射仪、背反射和透射劳厄照相, 测定单晶结构的四联衍射仪等。在 X 射线衍射仪中, 一束平行的波长为 $\lambda = 0.05 \sim 0.2 \text{ nm}$ 的 X 射线射到样品上时, 将被样品中各种晶体相所衍射, 衍射遵循 Bragg 公式, $2d \sin \theta = \lambda$, 其中 d 是晶面间距。X 射线的衍射强度是晶胞参数、衍射角和样品取向度的函数。衍射图用以确定样品的晶体相和测量结构性质, 包括应变、外延织构和晶粒的尺寸和取向。X 射线也能确定非晶材料和多层膜的成分深度分布、膜的厚度和原子排列。但是 X 射线不能在电磁场作用下汇聚, 所以要分析尺寸在微米量级的单晶晶体材料需要更强的 X 射线源。这种源可以通过同步辐射得到。由于电子与物质的相互作用比 X 射线强四个数量级, 而且电子束可以汇聚得很小, 所以电子衍射特别适用于测定细微晶体或材料的亚微米尺度结构, 如电子衍射图可以用来分析表面或涂层的结构, 对衍射强度的分析可以确定表面原子之间的相对位置及它们相对下层原子的位置。对不同角度的衍射束的分析可以提供表面无序程度的分析。

中子是组成原子核的基本成分之一, 除了 ^1H 原子之外, 地球上所有元素

的原子核都有不同数量的中子。中子衍射技术经过 50 年的发展,特别是 20 世纪 70 年代以后,随着高通量核反应堆的建成及电子计算机技术的飞速发展,已经成为更加完善的结构分析手段,它与 X 射线衍射和电子衍射及多种能谱分析结合起来,相互补充,使材料结构研究取得了更为精确的结果。由于中子可以穿透厘米量级的厚度,测定结果的统计性要远优于能穿透微米量级的 X 射线。中子衍射用途是测定材料(主要是金属、合金材料)的缺陷、空穴、位错、沉淀相、磁不匀性的大小和分布。此外它还可以研究生物大分子在空间的构型。

在结构测定方法中,值得特别一提的是热分析技术。热分析技术虽然不属于衍射法的范畴,但它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、导热系数等)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。目前热分析已经发展成为系统的分析方法,是高分子材料研究的一种极为有用的工具,它不但能获得结构方面的信息,而且还能测定一些物理性能。

1.2.3 形貌观察

主要是依靠显微镜,光学显微镜是在微米尺度上观察材料的普及方法。扫描电子显微镜与透射电子显微镜则把观察的尺度推进到亚微米和微米以下的层次。扫描电镜在材料的断口形貌分析上很有用处。由于近年来扫描电镜的分辨率的提高,所以可以直接观察部分结晶高聚物的球晶大小完善程度、共混物中分散相的大小、分布与连续相(母体)的混溶关系等。透射电镜的试样制备虽然比较复杂,但是在研究晶体材料的缺陷及其相互作用上是十分有用的。场离子显微镜(FIM)利用半径为 50nm 的探针尖端表面原子层的轮廓边缘电场的不同,借助氦、氖等惰性气体产生的离化,可以直接显示晶界或位错露头处原子排列及气体原子在表面的吸附行为。20 世纪 80 年代初期发展的扫描隧道显微镜(STM)和 20 世纪 80 年代中期发展的原子力显微镜(SFM),克服了透射电子显微镜景深小、样品制备复杂等缺点,借助一根针尖与试样表面之间隧道效应电流的调控,可以在三维空间达到原子分辨率。在探测表面深层次的微观结构上显示了无与伦比的优越性。在有机分子的结构中,应用 STM 已成功观察到苯在 Rh(3+)晶面的单层吸附,并且显示清晰的 Kekule 环状结构。

在选择适当的表征方法时,首先是考虑采用什么方法才能得到所需要的参数,也即一方面要知道探测样品组织的尺度,另一方面需要知道分析方法自身具备的能力。同时还要考虑所需信息是整体统计性还是局域性的,是宏