



材料研究方法

绪论



教学目的

- 认识研究材料结构与性能的相关性；
- 了解常见材料研究方法的基本原理；
- 掌握常见仪器的测试方法。

教学目标

- 能够根据研究对象，选择正确的材料分析、测试方法；
- 能够看懂或简单分析测试结果。

课时安排：2学分/32学时

**教材：“材料研究方法”王培铭,许乾慰
主编,科学出版社,2012。**

材料研究的意义和内容

任何材料都有一定的性能，材料的不同性能是**材料内部因素**（物质的组成和结构）**在某些外界因素作用下**的综合反映。

从原子级结构来说，材料的不同性能主要由**化学键的差异**决定。

材料的结构及层次

结构：材料内各组成单元之间的相互联系和相互作用方式。

基于存在形式：晶体结构、非晶体结构、多孔结构及不同结构的组合或复合。

基于尺度：微观结构、亚微观结构、显微结构和宏观结构。

结构层次按观察工具或设备分辨率范围来划分。

宏观结构是影响材料性能的重要因素

- 材料的宏观结构不同，即使组成与微观结构相同，材料的性质与用途也不同。

玻璃与泡沫玻璃

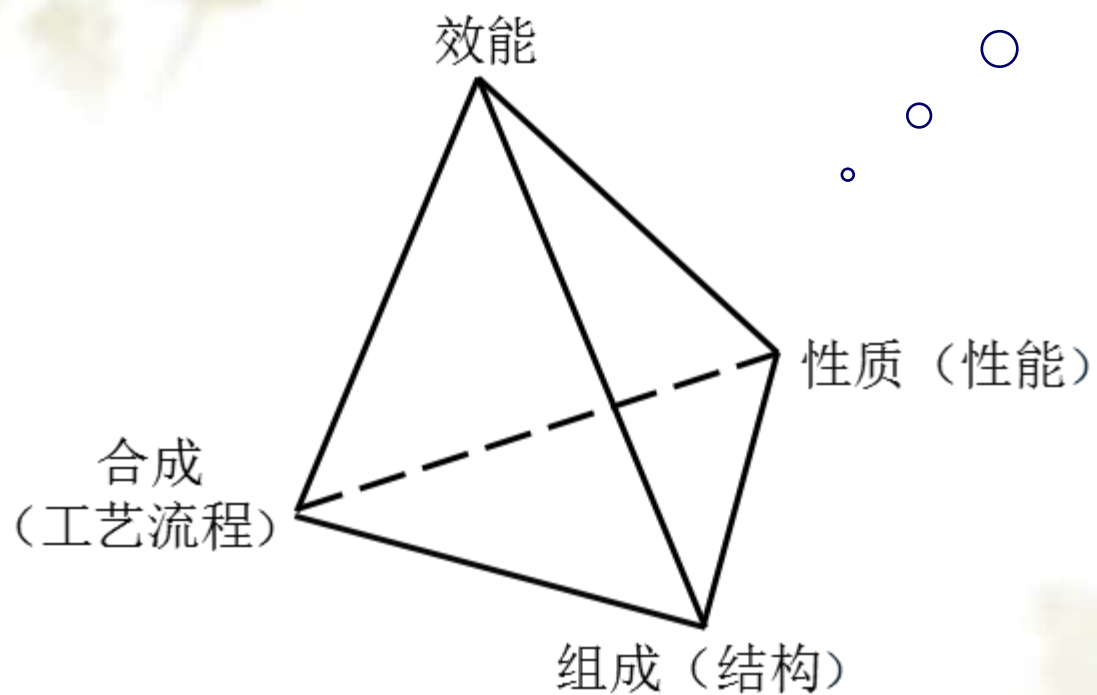
- 材料的宏观结构相同或相似，即使材料的组成或微观结构不同，材料也具有某些相同或相似的性质与用途。

泡沫玻璃与泡沫塑料

- 物质的组成和结构取决于材料的制备和使用条件。
- 物质的组成和结构直接决定材料的性能和效能。

效能：是指事物所蕴藏的有力作用。

材料科学四 要素关系



研究方法的分类

- 广义研究方法：技术路线，实验方法、数据分析等。
- 狭义研究方法：测试材料组成和结构的仪器方法。

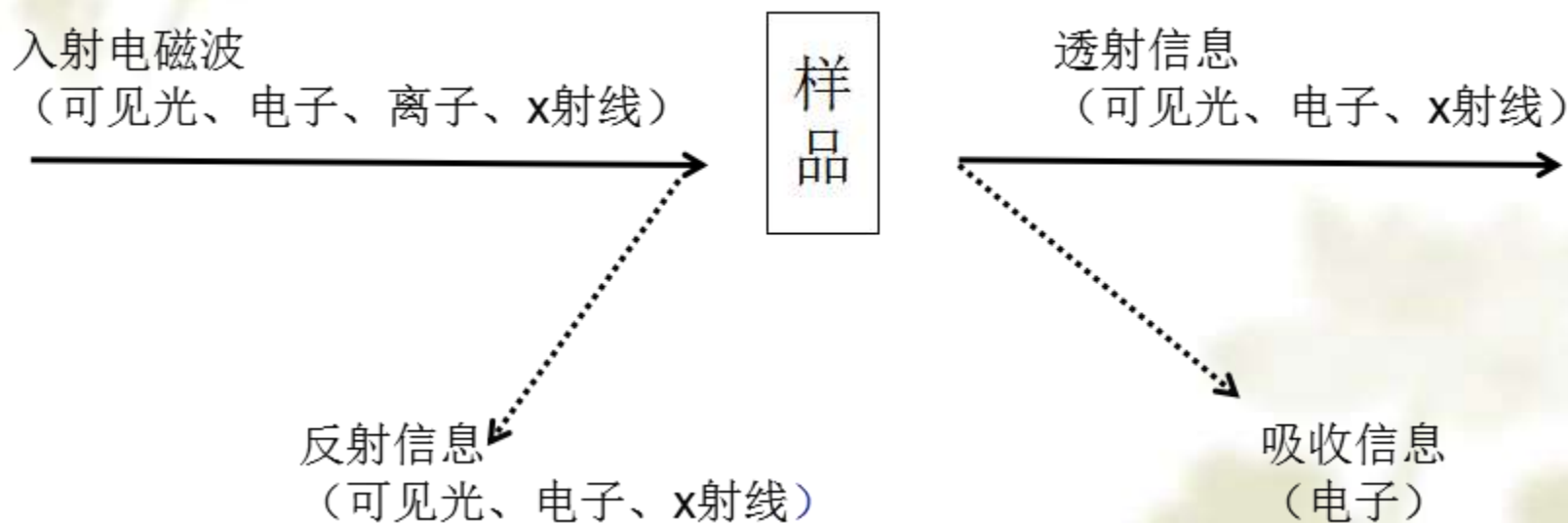
狭义研究方法：仪器分析方法

按信息形式分为图像分析法和非图像分析法；按工作原理，前者主要是显微技术，后者主要是衍射法和成分谱分析。

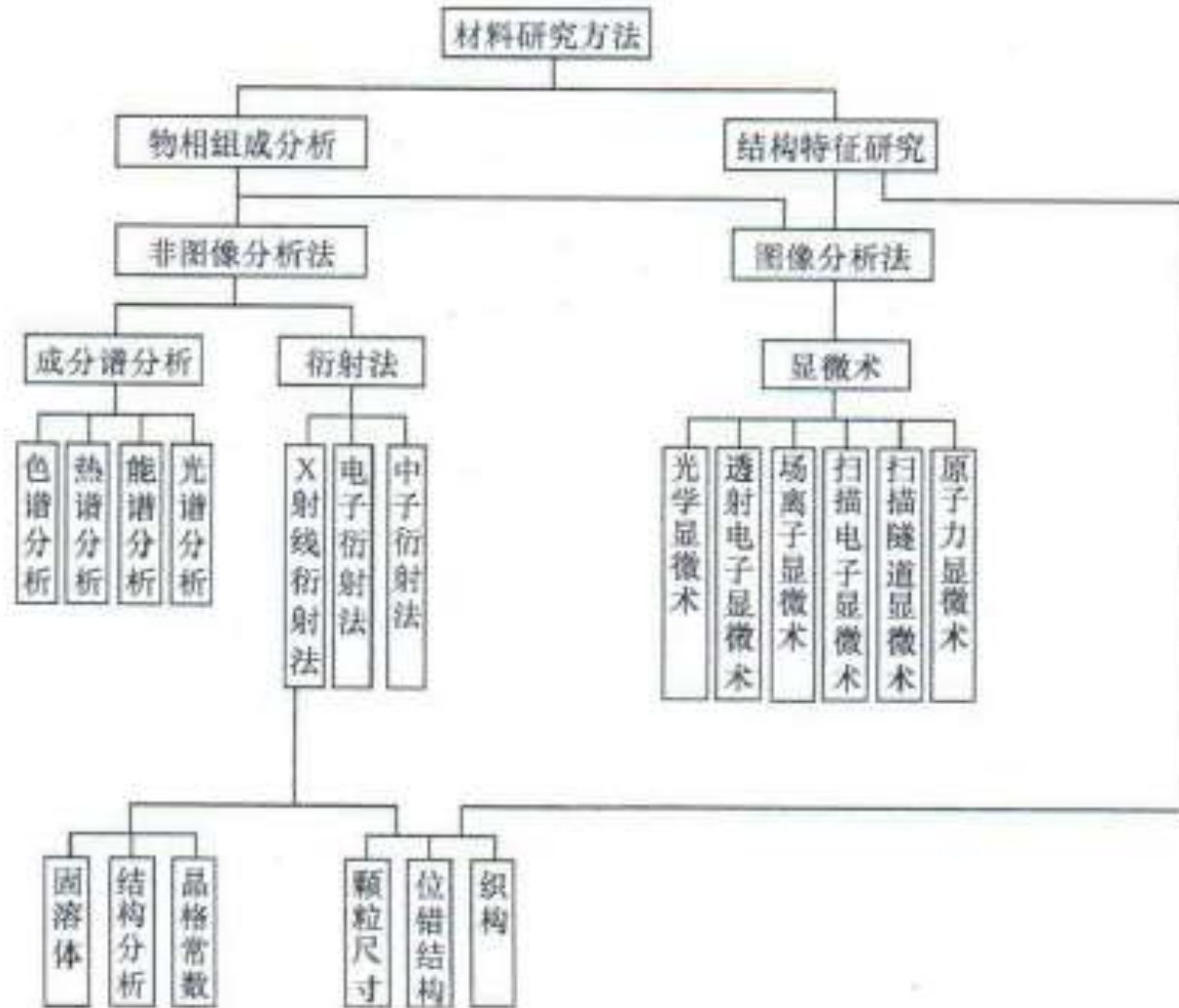
显微技术和衍射法均基于物理方法，工作原理是以电磁波（可见光、电子、离子和X射线等）轰击样品激发产生特征的**物理信息**。

信息包括电磁波的透射、反射和吸收信息；将其收集、加以分析，确定物质的组成和结构。

基于物理原理的仪器有光学显微镜、电子显微镜、场离子显微镜、X-射线衍射仪、电子衍射仪、中子衍射仪等。



特征物理信息示意图



教学内容

- **光谱分析**：红外光谱、拉曼光谱、紫外-可见光谱
- **核磁共振谱**
- **质谱**
- **X-射线衍射分析**：X-射线衍射、X-射线荧光光、X-射线光电子能谱
- **电子显微镜**：扫描电镜、透射电镜、电子探针
- **热分析**：差热、差示扫描量热、热重



光谱分析的基础

光谱：复色光经过色散系统(如棱镜、光栅)分光后，被色散开的单色光按波长(或频率)大小依次排列的图案，全称为**光学频谱**。

光谱中最大的一部分可见光谱是电磁波谱中人眼可见的一部分。**光谱并没有包含人类大脑视觉所能区别的所有颜色，譬如褐色和粉红色。**

光谱分析依赖样品对电磁辐射的吸收或发射。

光谱实验通常测定两个参数：样品吸收或发射电磁辐射的**频率或强度**。

对定性、定量分析来说，主要考虑吸收光谱。

电磁波谱？

电磁辐射具有广泛的波长（或频率、能量）分布，将电磁辐射按其波长（或频率、能量）顺序排列，即为电磁波谱。

电磁波包括无线电波、微波、红外光、可见光、紫外光、X-射线等。

电磁波谱的主要性能参数

波谱区域	波长范围	波数 $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	频率范围 MHz	光子能量 eV	主要跃迁能级类型
γ 射线	5~140pm	$2 \times 10^{10} \sim 7 \times 10^7$	$6 \times 10^{14} \sim 2 \times 10^{12}$	$2.5 \times 10^6 \sim 8.3 \times 10^3$	核能级
X 射线	$10^{-3} \sim 10\text{nm}$	$10^{10} \sim 10^6$	$3 \times 10^{14} \sim 3 \times 10^{10}$	$1.2 \times 10^6 \sim 1.2 \times 10^2$	内层电子能级
远紫外光	10~200nm	$10^6 \sim 5 \times 10^4$	$3 \times 10^{10} \sim 1.5 \times 10^9$	125~6	
近紫外光	200~400nm	$5 \times 10^4 \sim 2.5 \times 10^4$	$1.5 \times 10^9 \sim 7.5 \times 10^8$	6~3.1	
可见光	400~750nm	$2.5 \times 10^4 \sim 1.3 \times 10^4$	$7.5 \times 10^8 \sim 4.0 \times 10^8$	3.1~1.7	原子及分子的价电子或成键电子能级
近红外光	0.75~2.5 μm	$1.3 \times 10^4 \sim 4 \times 10^3$	$4.0 \times 10^8 \sim 1.2 \times 10^8$	1.7~0.5	分子振动能级
中红外光	2.5~50 μm	4000~200	$1.2 \times 10^8 \sim 6.0 \times 10^6$	0.5~0.02	
远红外光	50~1000 μm	200~10	$6.0 \times 10^6 \sim 10^5$	$2 \times 10^{-2} \sim 4 \times 10^{-4}$	分子转动能级 电子自旋
微波	0.1~100cm	10~0.01	$10^5 \sim 10^2$	$4 \times 10^{-4} \sim 4 \times 10^{-7}$	
射频	1~1000m	$10^{-2} \sim 10^{-5}$	$10^2 \sim 0.1$	$4 \times 10^{-7} \sim 4 \times 10^{-10}$	核自旋

电磁辐射的性质

• 波动性

波动性用经典的正弦波描述，通常用周期、波长、频率和波数等表征。

电磁辐射可以在空间进行传播，传播速率等于光速 ($3 \times 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$)。

$$\lambda \nu = c$$

● 微粒性

电磁辐射的能量不是均匀连续分布在它传播的空间，而是集中在辐射产生的微粒上。

电磁辐射不仅有广泛的波长（或频率、能量）分布，而且由于波长和频率的不同而具有不同的能量和动量。

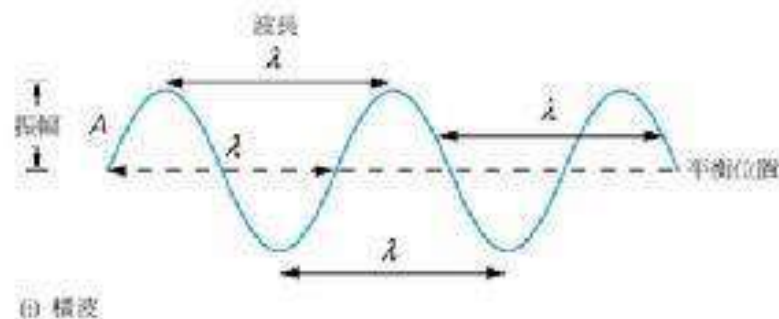
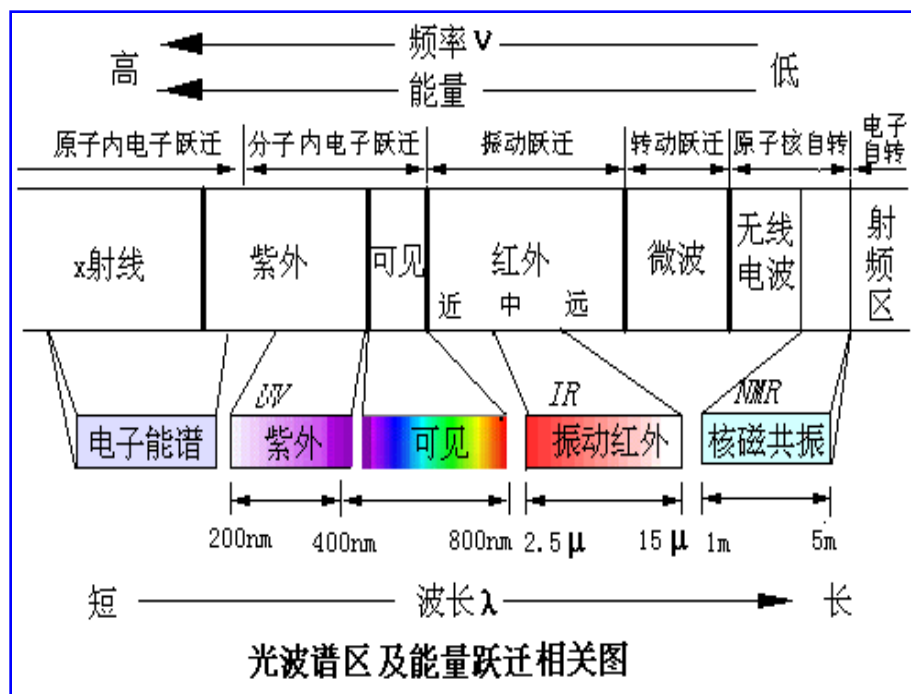
$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

$$p = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda}$$

Planck常数: $h=6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}^{-1}$

eV表示电磁辐射的能量，1 eV为一个电子通过1V电压降时所具有的能量。

与不同量子跃迁对应的电磁辐射具有不同的波长（或频率、能量）区域，而且产生的机理也不相同。通常以一种量子跃迁为基础可以建立一种电磁波谱方法。



波长 (λ): 指波在一个振动周期内传播的距离，单位为 μm 。

频率 (ν): 在1s内完成周期性变化的次数叫做频率，单位 s^{-1} 或Hz。

波数 (σ): 即波长的倒数，或在光的传播方向上每单位长度内的光波数，单位 cm^{-1} 。

- 按波长区域不同：红外光谱、可见-紫外光谱
- 按表观形态不同：线光谱、带光谱、连续光谱
- 按产生本质不同：原子光谱、分子光谱
- 按产生方式不同：发射光谱、吸收光谱、散射光谱

线光谱： 又称原子光谱，反映原子的内部结构，每种原子都有自己特殊的光谱系列。

通过对原子光谱的研究可了解原子内部的结构，
或对样品所含成分进行定性和定量分析。

带光谱： 又称为分子光谱。利用高分辨率光谱仪观察时，每条谱带实际上是由许多紧挨着的谱线组成。带光谱是分子在其振动和转动能级间跃迁时产生的，通常位于红外或远红外区。

连续光谱：连续分布的包含有从红光到紫光各种色光的光谱。连续光谱实际上是无数谱线紧密排列在一起形成的。

炽热的固体、液体和高压气体的发射光谱是连续光谱。

原子光谱： 原子核外电子在不同能级间跃迁而产生的光谱称为原子光谱；表现形式为线状光谱。

分子光谱： 在辐射能作用下，因分子内能级间的跃迁而产生的光谱称为分子光谱。由于分子中各质点运动所涉及的能级变化比较复杂，分子光谱比原子光谱复杂得多。

吸收光谱： 当电磁辐射通过某些物质时，物质的原子或分子吸收与其能级跃迁相对应的能量，由基态或低能态跃迁到较高的能态，这种基于物质对辐射能的选择性吸收而得到的原子或分子光谱称为吸收光谱。

发射光谱： 物质的分子、原子或离子接受外界能量，使其由基态或低能态跃迁到高能态（激发态），再由高能态跃迁回低能态或基态，而产生的光谱称为发射光谱。

散射光谱：当物质分子吸收了频率较低的光能后，并不足以使分子中的电子跃迁到电子的激发态，而只是上升到基态中较高的振动能级上去，若在 10^{-15} - 10^{-12} s返回到原能级，此时辐射出和激发光相同波长的光，称为瑞利散射；若返回到较原能级稍高或稍低的振动能级上，辐射出较激发光稍长或稍短的光，称为拉曼散射光谱。

光谱分析方法涉及不同能级之间的跃迁，由此建立了基于**外层电子能级跃迁**的光谱法、基于**转动及振动能级跃迁**的光谱法、基于**内层电子能级跃迁**的光谱法、基于**原子核能级跃迁**的光谱法，以及**拉曼散射**光谱法。