

X 射线技术

X 射线的历史：

- 1895 年，著名的德国物理学家伦琴发现了 X 射线；
- 1912 年，德国物理学家劳厄等人发现了 X 射线在晶体中的衍射现象，确证了 X 射线是一种电磁波。
- 1912 年,英国物理学家 Bragg 父子利用 X 射线衍射测定了 NaCl 晶体的结构,从此开创了 X 射线晶体结构分析的历史.

X 射线的物理基础

X 射线是一种电磁波(电场强度, 磁场强度), 具有波粒二象性, 波长为 0.01~10nm, 介于紫外线和γ射线之间, 但它们之间没有明显的界限, 其能量和动量分别为:

$$E = h \cdot \nu = \frac{hc}{\lambda}, P = h \cdot \bar{k} = \frac{h}{\lambda}$$

h 为普朗克常数, \bar{k} 为沿传播方向的矢量, 称为波矢。

h 为普朗克常数, \bar{k} 为沿传播方向的矢量, 称为波矢。

X 射线的性质

X 射线具有很强的穿透本领, 能透过许多对可见光不透明的物质, 如黑纸、木料等; 肉眼看不见的 X 射线也可以使很多固体材料发出可见的荧光, 使照相底片感光及空气电离。

X 射线最初用于医学成像诊断和 X 射线结晶学。X 射线也是一类对人体有危害的射线。

X 射线与物质可以产生物理、化学和生化作用, 引起各种效应。

X 射线的产生

X 射线是高速运动的粒子与物质相撞击后骤然减速, 且与该物质中的内层电子相互作用产生的。

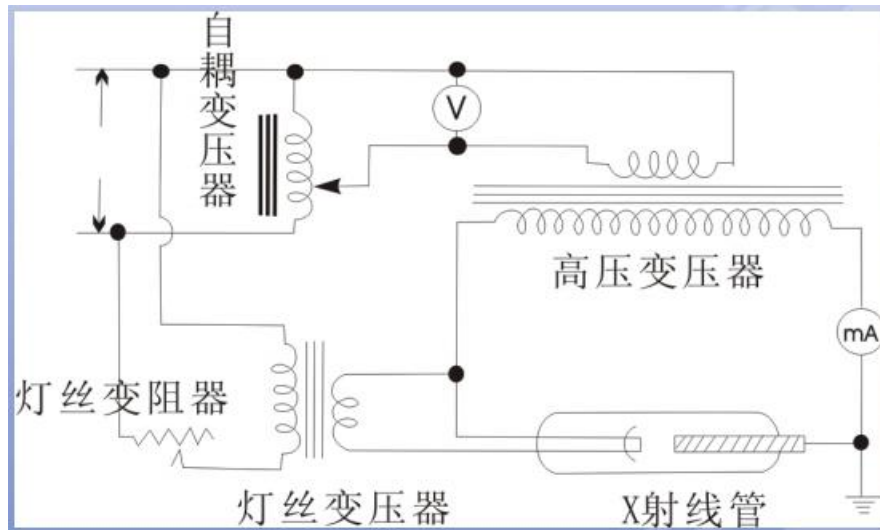
产生 X 射线最简单方法是用加速后的电子撞击金属靶。撞击过程中, 电子突然减速, 其损失的动能会以光子形式放出, 形成连续 X 射线。

可以利用 X 射线源 (X 射线机)、同步辐射源 (产生特别高的 X 射线)、放射性 X 射线源来产生 X 射线。

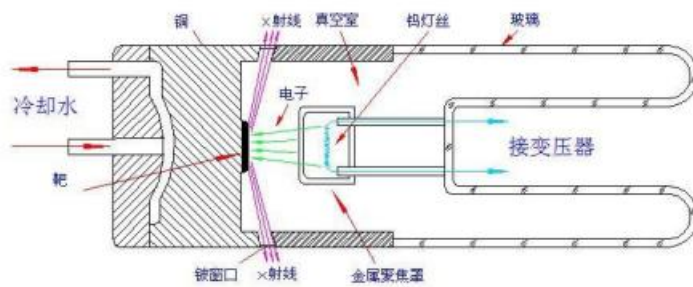
原理 (条件): 高速运动的自由电子被突然减速便产生 X 射线。

X 射线机的结构

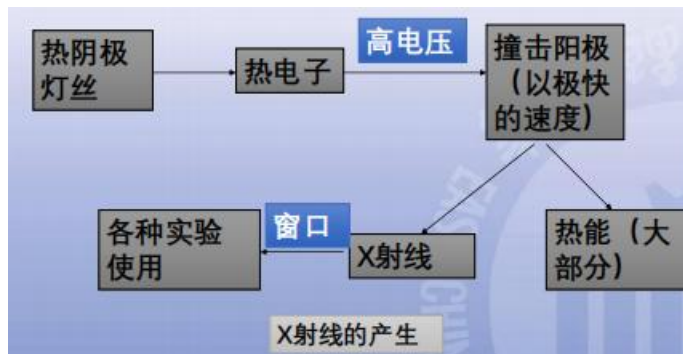
X 射线管、高压变压器、电压电流调节稳定系统，另有辅助设备及电路，以确保其工作稳定、可靠与安全。



X 射线管



- 使用最广泛的是封闭式热阴极 X 射线管，包括一个热阴极（绕成螺线形的钨丝）和一个阳极（靶），窗口，管内高真空（ 10^{-7} Torr）
- 阳极：铜质底座上镶以阳极靶材料——W、Ag、Mo、Cu、Ni、Fe、Cr 等，产生不同的特征 X 射线
- 窗口：用对 X 射线吸收极少的材料。如 Be、Al、轻质玻璃等制成。

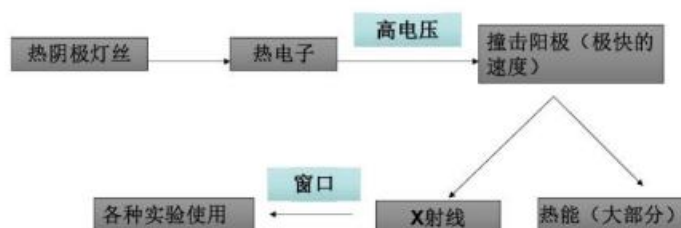


X 射线的强度与阴阳极之间的电压及管电流有关。

如何获得实验用的 X 射线？

整个 X 射线管处于真空状态。当阴极和阳极间加数十千伏高电压时，阴极灯丝产生的电子在电场的作用下被加速，并以高速射向阳极靶，经高速电子与阳极靶相碰撞，从阳极靶产生 X 射线，X 射线通过用金属铍（厚度约 0.2mm）做成的窗口射出，提供实验所用。

为得到较强的连续 X 射线，除加大电压和管电流之外，尽量采用原子序数较大的阳极材料，通常为钨。

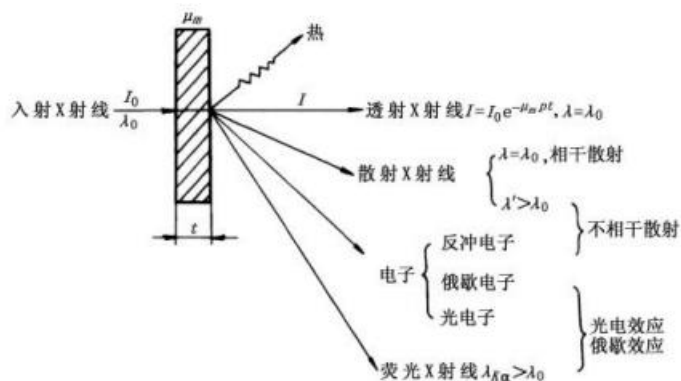


X射线的产生

X 射线的强度与阴阳极之间的电压及管电流有关。

一般用于晶体分析的 X 射线仪，电压：30~50KV，电流：20~40mA。

X 射线与物质相互作用



X 射线谱

- X 射线强度 I 随波长 λ 的变化曲线称为 X 射线谱，可分为连续 X 射线和特征 X 射线。
- 连续 X 射线：白色 X 射线
 - 由连续的各种波长组成，其波长与工作条件（ v 、 i ）无关。

$$I_{\text{连续}} = k \cdot i \cdot Z \cdot V^m$$

k 为常数, m 约等于

k 为常数 $1.1 \sim 1.4 \times 10^{-9}$, m 约等于 2

- 任何高速运动的带电粒子突然减速时, 都会产生电磁辐射, 由于热阴极灯丝产生的热电子高速撞击阳极时间和条件各不相同, 部分还多次撞击, 逐步转移(或释放)其能量, 从而产生各种不同波长的 X 射线, 构成连续的 X 射线谱。
- 为了得到较强的连续 X 射线, 除了采用加大电压和管电流之外, 还尽量采用原子序数较大的阳极材料, 通常用钨。

一般用于晶体分析的 X 射线机, 其电压为 30~50KV, i 为 20~40mA

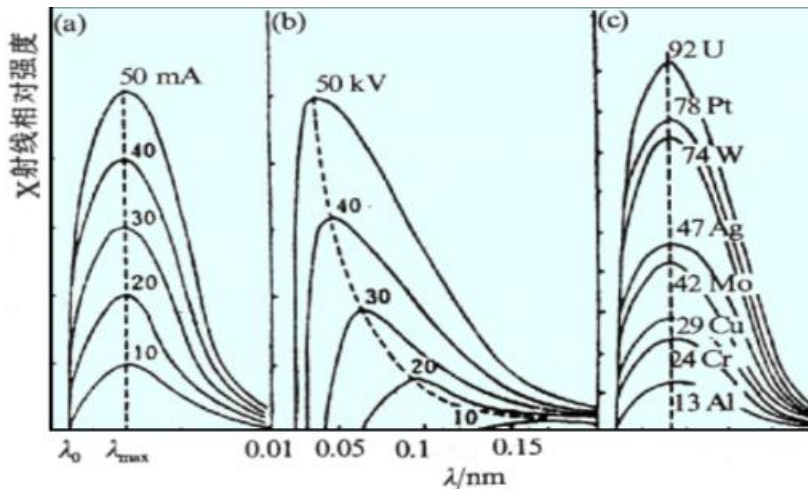
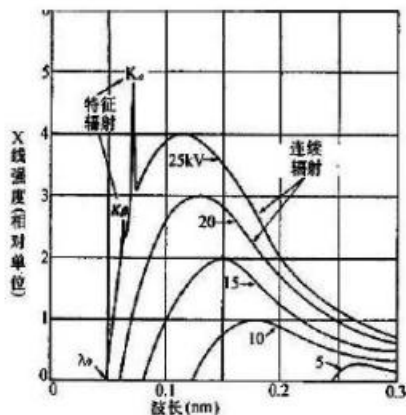
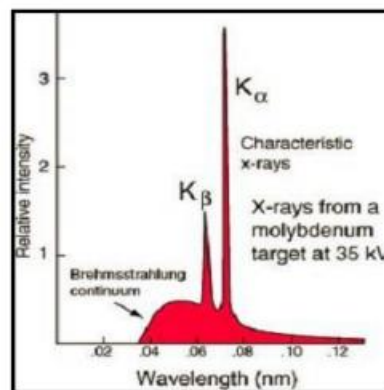


图 X 射线管电流、电压和靶材的改变对连续光谱的影响
(a)管压、靶材(原子序数 Z)固定时, 连续光谱强度 $I \propto i$
(b)管流、靶材(原子序数 Z)固定时, 连续光谱强度 $I \propto U^2$
(c)管压、管流固定时, 连续光谱强度 $I \propto Z$

管电压超过某临界值时, 特征谱出现, 该临界电压称激发电压。



连续X-射线谱



钼靶X-射线管在35KV电压下的谱线
特征X-射线位于0.63Å和0.71Å处(钼的K系标识X-射线)

连续谱: 强度随波长连续变化。

管电压升高, X 射线强度增强。

有极值，且电压升高最大波长向短波方向移动。

特征谱：波长一定，强度很强。特征谱只有当管电压超过一定值（激发电压）才会产生，只取决于阳极靶材。特征谱又称为标识谱。

管电压增加时，连续谱和特征谱强度都增加，但特征谱对应的波长保持不变。

特征 X 射线：标识 X 射线

- 作为阳极材料的特征或标识，当管电压超过 V_k （激发电压）后才产生。
- 利用原子结构观点解释：当管电压大于 V_k 时，可将阳极材料中 k 层电子撞击出来，在 k 层中形成一个空位，这个过程称为激发， V_k 为 k 系得激发电压。
- 根据能量最低原理， L 、 M 、 N 、.....中的电子跃迁进入 k 层空位，多余的能量以 X 射线光子形式释放，X 射线的频率由两者的能级差决定，

根据能量最低原理， L 、 M 、 N 、.....中的电子跃迁进入 k 层空位，多余的能量以 X 射线的频率由两者的能级差决定， $E = h \cdot \nu_{n2-n1}$

- 对 L 、 M 、 N 、.....各层中电子跃入 K 层空位时发出的 X 射线分别称为 $K\alpha$ 、 $K\beta$ 、 $K\gamma$ 、.....谱线，并组成 K 系标识 X 射线，同样有 L 系、 M 系等标识 X 射线，并共同构成该原子的标识 X 射线谱，但 L 系、 M 系等标识 X 射线波长都很长，强度弱，易被物质吸收，主要使用的是 K 系 X 射线。

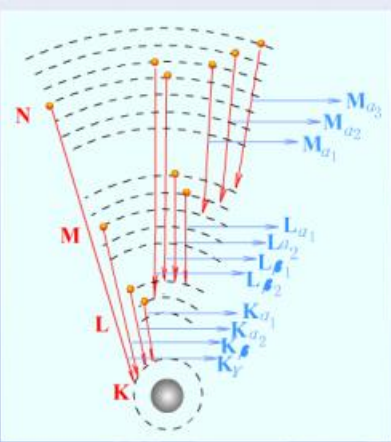
$$\lambda = \frac{1}{c^2(Z - \sigma)^2}$$

波长与原子序数的平方近似成反比关系——莫塞莱定律

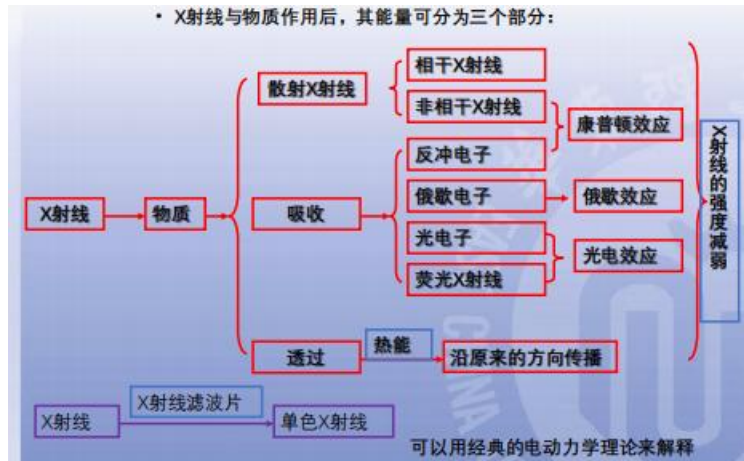
跃迁定则：

(1)主量子数 $\Delta n \neq 0$
(2)角量子数 $\Delta L = \pm 1$
(3)内量子数 $\Delta J = \pm 1, 0$
 J 为 L 与磁量子数矢量和 S ;
 $\Delta n=1,2,3$, α 线系, β 线系, γ 线系;

$L \rightarrow K$ 层 K_{α} ; $K_{\alpha 1}$ 、 $K_{\alpha 2}$
 $M \rightarrow K$ 层 K_{β} ; $K_{\beta 1}$ 、 $K_{\beta 2}$
 $N \rightarrow K$ 层 K_{γ} ; $K_{\gamma 1}$ 、 $K_{\gamma 2}$
 $M \rightarrow L$ 层 L_{α} ; $L_{\alpha 1}$ 、 $L_{\alpha 2}$
 $N \rightarrow L$ 层 L_{β} ; $L_{\beta 1}$ 、 $L_{\beta 2}$
 $N \rightarrow M$ 层 M_{α} ; $M_{\alpha 1}$ 、 $M_{\alpha 2}$



X 射线与物质的作用



X射线的散射

X射线的强度衰减：吸收+散射；

X射线的 $\lambda \uparrow$ ； $Z \uparrow$ ，越易吸收，吸收 \gg 散射；吸收为主； $\lambda \downarrow$ ， $Z \downarrow$ ；穿透力越强；对轻元素 N、C、O，散射为主；

1. 相干散射（Rayleigh 散射，弹性散射）



E 较小、 λ 较长的 X 射线 \rightarrow 碰撞（原子中束缚较紧、Z 较大电子） \rightarrow 新振动波源群（原子中的电子）；与 X 射线的周期、频率相同，方向不同。

实验可观察到该现象；测量晶体结构的物理基础；

1. 非相干散射

Compton 散射、非弹性散射；Compton-吴有训效应；



$$\Delta\lambda = \lambda' - \lambda = K(1 - \cos\theta)$$

K 与散射体和入射线波长有关的常数；

$Z \downarrow$ ，非相干散射 \uparrow ；

衍射图上出现连续背景。

结果表示：

1. XRD- 图谱：横坐标 - 衍射角 (2θ) / 纵坐标 - 相对强度 I/I_0

XRD-图谱：横坐标-衍射角 (2θ) /纵坐标-相对强度 I/I_0

表格：衍射峰序号-晶面间距 d -相对强度 I/I_0 -晶面指数 (hkl)

1. XRF-图谱：横坐标-波长、能量或原子序数/纵坐标-计数 CPS 或 counts

表格：元素的种类及其质量百分含量 (wt%) 或原子百分含量 (at%)，常以元素的氧化物形式表示。

1. XPS-图谱：横坐标-结合能 (E_k/eV) /纵坐标-计数或强度

- 主要适用对象：晶体
- X 射线对轻元素具有透过性（安检），重元素对 X 射线具有吸收性（防护）
- X 射线衍射常与偏光显微镜配合使用

XRD 的基本原理

基于晶体结构的周期性，晶体中各个原子的散射波可相互干涉而叠加，称之为相干散射或衍射。X 射线在晶体中的衍射现象，实质上是大量原子散射波相互干涉的结果。每种晶体所产生的衍射花样都反映晶体内部原子的分布规律。基于上述原理，晶体衍射花样的特征主要有两个。

1. 衍射方向（空间的分布规律）：与晶体的点阵参数（晶胞大小和形状）、入射线的方位及 X 射线波长有关，具体表现为三个方程式：劳厄方程式、布拉格定律和倒易空间衍射公式（厄瓦尔德图解）。

不同晶体有不同的衍射图谱。

1. 衍射线强度：与晶体结构（包括晶胞中原子的种类、数目及排列方式）、晶体的完整性及参与晶体的体积有关。

根据衍射线强度，可以得到与晶体结构及点阵畸变，多相混合物中各物质的相对含量有关的信息。

X 射线衍射分析的基础

- 光子与电子或原子核相遇，运动方向发生改变，称为散射。
- 入射电子在散射前后的能量不变、只改变方向的散射称为相干散射。
- 如果散射光是相干的，在偏离入射光线方向所观察到的光便称为衍射光。

相干散射是 X 射线在晶体中产生衍射的基础。

X 射线衍射的几何条件

X 射线通过物质（晶体）后衍射特征包括方向（空间的分布规律）和强度，其中衍射线的方向与晶体的点阵参数（晶胞大小和形状）、入射线的方位及 X 射线波长有关，具体表现为 3 个方程式：劳厄方程式、布拉格定律和倒易空间衍射公式（厄瓦尔德图解）。

- 布拉格定律

- 衍射是本质，反射是为方便描述。
- 由一个面上的反射，光程差 $R=0$;
- 相邻面的反射，光程差， d 为相邻间的距离（晶面距）

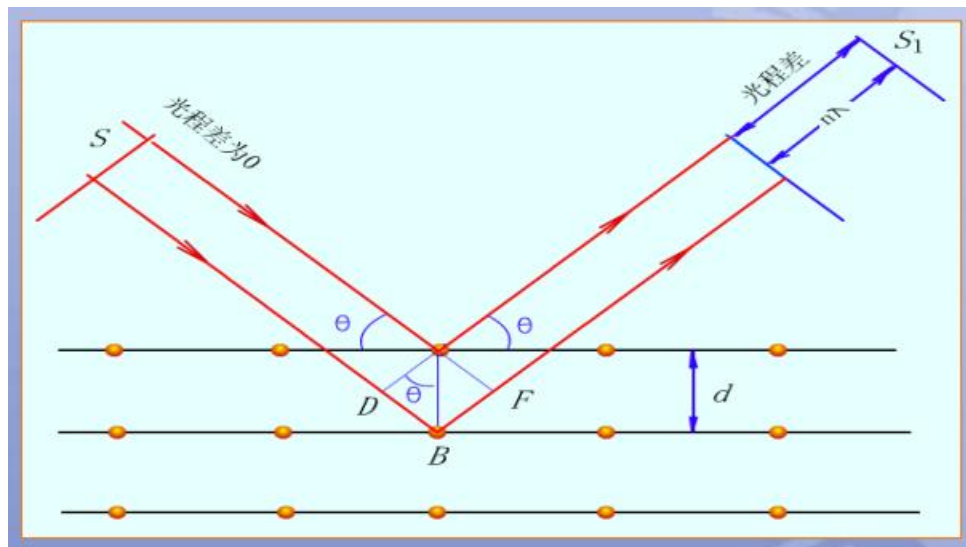
相邻面的反射，光程差 $R = 2d\sin\theta$ ， d 为相邻间的距离（晶面距）

当时，光波加强，形成衍射线

当 $R = n\lambda$ 时，光波加强，形成衍射线

，为衍射条件， θ 为衍射角， n 为衍射（反射）级数。

$R = 2d\sin\theta = n\lambda$ ，为衍射条件， 2θ 为衍射角， n 为衍射（反射）级数



- 任意面间的反射，任意面间的反射， $0-hkl$ 面） $d'=nd$

$$R = 2d'\sin\theta = n\lambda \rightarrow 2nds\sin\theta = n\lambda \rightarrow 2d\sin\theta = \lambda$$

$$\sin\theta = \frac{\lambda}{2d} \leq 1, d \geq \frac{\lambda}{2}$$

- 衍射极限条件——只有晶面间距的晶面才能产生衍射；

衍射极限条件——只有晶面间距 $d \geq \frac{\lambda}{2}$ 的晶面才能产生衍射；

- 对于 d 一定的晶面，才能产生衍射，实际上 λ 与晶格参数差不多。

对于 d 一定的晶面， $\lambda \leq 2d$ 才能产生衍射，实际上 λ 与晶格参数差不多。

- 选择反射——选择条件为布拉格定律，反射是有选择地反射。

Bragg 衍射方程重要作用：

1. 已知 λ ，测角，计算 d ； 已知 λ ，测 θ 角，计算 d ；
2. 已知 d 的晶体，测角，得到特征辐射波长 λ ，确定元素，X 射线荧光分析的基础。

已知 d 的晶体，测 θ 角，得到特征辐射波长 λ ，确定元素，x 射线荧光分析的基础

X 射线衍射束的强度

- X 射线通过晶体材料后衍射线束的强度，主要与晶体结构（包括晶胞中原子的种类、数目及排列方式）、晶体的完整性及参与晶体的体积有关。
- 根据衍射线束强度的测量和分析，可以得到与晶体结构及点阵畸变，多相混合物中各物质的相对含量等有关信息。
- 衍射线束的强度在衍射仪法中是由计数管直接测量，在照相法中用显微黑度计测量照相底片的感光黑度来实现。
- 用

X 射线衍射方法

1. 劳厄法（ λ 变，不变） 劳厄法（ λ 变， θ 不变）

利用连续 X 射线照射固定单晶体，产生衍射的方法，应用最早，实验装置简单。

主要用来测晶体的取向，晶体的对称性，鉴定晶体是否为单晶及粗略观察晶体的完整性。

1. 转动晶体法（转晶法）（ λ 不变，部分变化）

转动晶体法（转晶法）（ λ 不变， θ 部分变化）

又称德拜-谢勒法（Dybye-P.Scherrer）。

1. 粉末照相法（粉末法或粉晶法）（ λ 不变，变）

粉末照相法（粉末法或粉晶法）（ λ 不变， θ 变）

2. 衍射仪法（ λ 不变，变化） 衍射仪法（ λ 不变， θ 变化）

布拉格父子设计的 X 射线衍射装置是衍射仪的早期雏形，目前衍射仪是广泛使用的 X 射线衍射装置。

- X 射线（多晶体）衍射仪是以特征 X-射线照射多晶样品，并以辐射探测器记录衍射信息的衍射实验装置。
- X 射线衍射仪由 X-射线发生器、X-射线测角仪、辐射探测器和辐射探测电路四个基本部分组成，现代 X-射线衍射仪还包括控制操作和运行软件的计算机系统。

X-射线衍射技术的应用

- 物相分析
 - 定性分析
 1. 确定样品是无定型还是晶体
 2. 可以知道样品是由哪些物相组成
 3. 可以定性分析晶胞的膨胀或收缩
 - 定量分析
 1. 平均晶粒尺寸

Scherrer equation:
$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

K 为 Scherrer 方程常数，若 β 为衍射峰的半高宽， $K=0.89$ ；若 β 为衍射峰的积分高宽， $K=1$ ，在计算中需换算为弧度；

1. 结晶度

将最强衍射峰积分所得的面积（ A_s ）与标准物质积分所得面积（ A_g ）进行比较。

$$\text{结晶度} = \frac{A_s}{A_g} \times 100\%$$

1. 物相含量

根据试样中各相物质的衍射线强度确定其相对含量。

分析基础

- 当外层电子跃迁到内层空穴时，所释放的能量以辐射形式放出，产生 X 荧光。
- X 荧光的能量与入射能量无关，其能量等于两能级之间的能量差。
- 能量差完全由该元素壳层电子的能级决定，称为该元素的特征 X-射线，也称为荧光 X-射线或 X 荧光。

荧光 X-射线定性分析的基础：特征 X-射线，与元素有一一对应的关系；通过荧光 X-射线的波长或能量，可以知道元素的种类。

荧光 X-射线定量分析的依据：荧光 X-射线的强度与相应元素的含量有关。



1. 莫塞莱定律 (Moseley' Law)
2. 布拉格定律
3. 琅伯--比尔定律

X-射线荧光光谱仪

两种基本类型：波长色散型和能量色散型。

- 波长色散型
- 能量色散型

利用荧光 X-射线具有不同能量的特点，将其分开，不使用分光晶体，依靠半导体探测器完成。

特点：

1. 同时测定样品中几乎所有的元素；
2. 分析速度快；
3. 没有光谱仪复杂的机械结构、工作稳定，仪器体积小；
4. 缺点是能量分辨率差，探测器须在低温下保存；对轻元素检测困难。

X-射线荧光光谱分析对测试样品的要求

- 固态样品：表面不平整的样品要打磨抛光；粉末样品研磨至 200~400 目；压成圆片后测定，也可放入样品槽中测定。
- 液态样品：可滴在滤纸上，蒸干水分后测定，也可密封在样品槽中测定。
- 注意成分偏析产生的误差。合金中各组成元素在结晶分布不均匀的现象称为偏析。
- 所测样品不能含有水、油和挥发性成分，更不能含有腐蚀性溶剂。

定性分析：

- 根据荧光 X-射线的波长或能量可以确定元素的组成

- 如元素含量过低或存在元素间的谱线干扰时，需人工鉴别
- 在分析未知谱线时，要考虑到样品的来源，性质等因素
- 不同行业所采用的软件不同，分析元素种类不同

定量分析

- 定量分析的依据是元素的荧光 X-射线强度 I_i 与试样中该元素的含量 W_i 成正比。
- 采用标准曲线法、增量法、内标法等进行定量分析，借助于计算机进行分析。

X-射线荧光光谱分析的特点

- 分析元素范围广；
- 谱线简单，相互干扰小，样品不必分离；
- 分析浓度范围较宽，从常量到微量都可以分析；
- 分析样品不被破坏，分析快速，准确，便于自动化。

X-射线光电子能谱法（X-Ray Photoelectron Spectroscopy），最初以化学领域应用为主要目标，又称为化学分析电子能谱 Electron Spectroscopy for Chemical Analysis（ESCA）

主要优点：

1. 用量小，不需前处理，避免引入或丢失元素造成的误差
2. 表面灵敏度高，一般信息深度 $<10\text{nm}$
3. 可以给出元素信息，分析元素的化学态或官能团
4. 样品不受导体、半导体、绝缘体的限制
5. 非破坏性分析方法，结合离子溅射，可作深度剖析

基本原理

结合能（Binding Energy）：原子能级中电子的结合能，其值等于把电子从所在的能级转移到 Fermi 能级所需的能量。

化学位移（Chemical shift）：原子的内壳层电子结合能随原子周围化学环境变化的现象。

化合物中元素种类的分析——全谱分析

对于一个化学成分未知的样品，首先作全谱扫描，初步判定表面的化学成分。全谱能量扫描范围一般取 $0\sim120\text{eV}$ 。根据谱峰的位置（结合能）鉴定元素种类。

化学态与化学结构分析——窄区扫描（高分辨率）

同一元素，化学环境不同，谱峰出现化学位移。窄扫描宽度应足以使峰的两边完整，通常为 $10\sim30\text{eV}$ 。

- X 射线光电子能谱可分析除氢、氦以外的所有元素，测量深度为几埃到几十埃，对多组分样品，元素的检测限为 0.1%（原子百分数）。
- X-射线光电子能谱谱线强度反映原子的含量或相对浓度；测定谱线强度可进行定量分析。

电子显微技术

光学显微镜的发展历史

- 15 世纪中叶：放大镜（单式显微镜）
- 1590

光学显微镜分类

- 几何光学显微镜
- 物理光学显微镜
- 信息转换显微镜
- 特种光学显微镜

分辨本领：显微镜能分辨的样品上两点间最小距离

人眼能观察到的最小物体：

人眼能观察到的最小物体：0.2mm

光学显微镜的极限分辨率：**光学显微镜的极限分辨率：0.2 μ m**

如何提高显微镜的分辨率？

——选择比可见光波长更短的照明源！

比可见光波长更短的有：

1. 紫 外 线 （ ） —— 会 被 物 体 强 烈 吸 收 ；

紫外线（13~390nm）——会被物体强烈吸收；

2. X 射 线 （ ） —— 无 法 使 其 会 聚 ；

x射线（0.1~10nm）——无法使其会聚；

3. 电子波——不仅波长短，还可以发生折射聚焦。

- 电子显微镜是根据电子光学原理，用电子束和电磁透镜代替光束和光学透镜，使物质的细微结构在非常高的放大倍数下成像的仪器。
- 电子显微分析是利用聚焦电子束与试样物质相互作用产生的各种物理信号，分析试样的微区形貌、晶体结构和化学组成
- 主要有透射电镜、扫描电镜、电子探针等。

材料的结构层次及观测设备

结构层次	尺度	研究对象	观测设备
宏观结构			
显微结构			
亚微观结构			
微观结构			

- 电子波可以凭借轴对称的非均匀电场、磁场，从而产生电子束的会聚，达到成像的目的。
- 带有极靴的软铁壳电磁透镜可使有效磁场集中到沿透镜轴向几毫米的范围之内，提高分辨率。

电磁透镜的像差及其对分辨率的影响

光学透镜：可以采用凸透镜和凹透镜组合等办法矫正像差，使之对分辨本领的影响远小于衍射效应的影响。

电磁透镜的像差：

球差、像差、色差。

球差不可消除且对电镜分辨率影响最显著

1. 球差
2. 像散

可由附加磁场的电磁消像散器来校正。

1. 色差

由入射电子波长（或能量）不一造成的，能量不同的电子束将沿不同的轨迹运动。

引起电子束能量变化的原因：

1. 电子的加速电压不稳定；

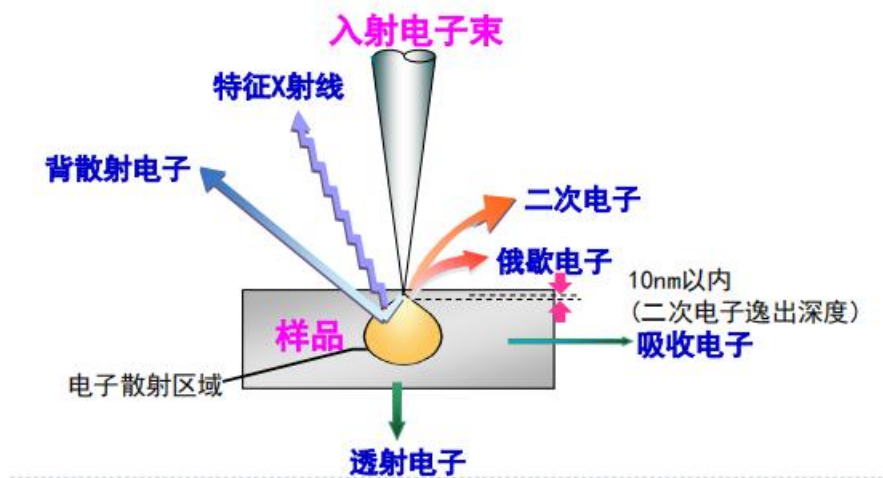
2. 电子束照射到试样时，和试样相互作用，一部分电子发生非弹性散射，致使电子的能量发生变化。

使用薄试样和小孔径光阑将散射角大的非弹性散射电子挡掉，将有助于减小色差。

电磁透镜的特点：

分辨本领大，景深大，焦长长。

电子束与样品作用时产生的各种信号



- 透射电子
- 二次电子
 - 扫描电镜成像的主要信号来源。
- 背散射电子
 - 能量较高，散射强度与原子的原子序数有关。
 - 单独成像可获得原子序数的衬度像，但像的分辨率较低。
- 吸收电子特征 X 射线
- 俄歇电子

电子显微分析仪器的分类

- 投射电子显微镜 (Transmission Electron Microscopes) 简称透射电镜 TEM: 微区微观结构与物相分析。
- 扫描电子显微镜 (Scanning Electron Microscope) 简称扫描电镜 SEM: 表面微观形貌
- 电子探针 X 射线显微分析仪简称电子探针 (EPA 或 EPMA): 波谱仪 (波长色散谱仪, WDS) 与能谱仪 (能量色散谱仪, EDS), 进行微区成分分析。

电子束与样品作用产生各种信号的特点与应用

信号种类	与表面距离 /nm	特点	应用
透射电子			相貌、物相结构分析 (TEM, SAED)
背散射电子	几百	产额随原子序数的增大而增多	微区成分分析 (SEM)
二次电子	5~10	对表面形貌特别敏感	表面形貌分析 (SEM)
吸收电子		背散射和二次电子数量越少, 则吸收电子越多	微区成分分析 (SEM)
特征 X 射线	<1000	含原子的特征信息	微区成分分析 (EPA: EDS, WDS)
俄歇电子	1	含原子的特征信息	表面成分分析 (AES)

透射电镜 (TEM)

透射电镜的发展历史

透射电镜的工作原理

其成像原理与光学显微镜相似

- 透射
- 透射

透射电镜的结构

- 镜筒
- 聚光镜
- 样品室
- 成像系统
- 物镜 (Objective lens)
- 中间镜 (Intermediate lens)
- 投影镜 (Projector lens)
- 观察记录系统

透射电镜与光学显微镜的比较

透射电镜的工作模式

- 1. 成像模式
- 2. 衍射模式

主要性能与指标

- 分辨率
- 放大倍数
- 图像衬度
 - 质厚衬度：非晶样品衬度的主要来源
 - 与下列因素有关：
 - 1. 样品越厚，图像越暗；
 - 2. 原子序数越大，图像越暗；
 - 3. 密度越大，图像越暗。
 - 衍射衬度：晶体样品衬度的主要来源
 - 相位差衬度
 - 1. 质厚衬度
 - 2. 衍射衬度

3. 相位差衬度

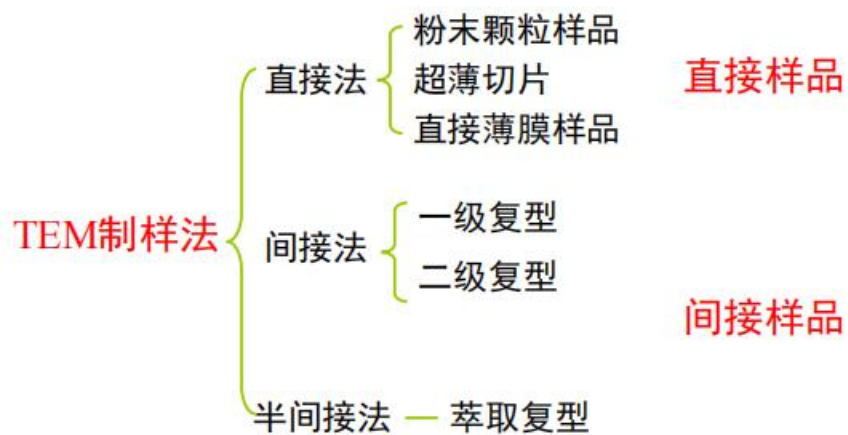
衬度与试样的关系

质厚衬度	粉末、切片、复型等
衍射衬度	结晶性试样、晶粒界面、晶界缺陷
相位差衬度	周期结构、高分辨率支持膜、菲尼尔条纹

透射电镜的制样方法

TEM 样品要求：

1. 供 TEM



透射样品的三种形式：超细粉末、超薄切片（膜）、复型膜

- 直接法
 - 1. 粉末样品
 - 1. 支持膜分散粉末法（常用）
 - 2. 胶粉混合法
 - 2. 薄膜样品的制备——减薄
 - 1. 超薄切片法
- 间接法
 - 复型法
 - 1. 塑料一级复型
 - 2. 碳一级复型
 - 3. 塑料—碳二级复型
 - 4. 萃取复型

透射电镜的主要用途

- 分析

透射电镜的应用实例

1. 高分子材料
 1. 结晶结构
 2. 液晶结构
 3. 一维材料
 4. 多相高分子体系
2. 无机材料
3. 生物材料

扫描电镜的发展历史

扫描电镜的概述

扫描电镜的特点

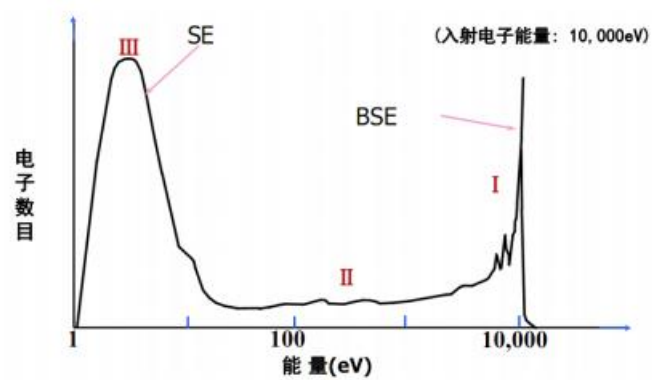
- 分辨本领高
- 放大倍数变化范围大
- 景深大

扫描电镜的工作原理

- 逐点逐行扫描。简单归纳为“光栅扫描，逐点成像”。
- 由

SEM 的主要成像信号

- 二次电子
- 背散射电子
- 吸收电子



扫描电镜的结构

1. 电子光学系统（镜筒）
2. 扫描系统
3. 信号收集及显示系统
4. 图像显示与记录系统
5. 电源系统
6. 真空系统

扫描电镜的主要性能

1. 放大倍数
2. 分辨本领
 1. 入射电子束束斑直径
 2. 入射束在样品中的扩展效应
3. 景深

扫描电镜图像衬度

SEM 图像衬度包括：形貌衬度、原子序数（成分）衬度和电位衬度。

- 形貌衬度
- 原子序数衬度
- 电位衬度
 1. 二次电子扫描图像
 2. 背散射电子图像
 3. 吸收电子图像

扫描电镜的样品制备

- 扫描电镜的样品制备一般是非常方便，样品大小不应超过样品座尺寸，
 1. 块状、薄膜试样
 2. 粉末试样

特殊处理

- 对于非导电样品，则需要镀膜：

扫描电镜在材料研究中的应用

- 分析颗粒的形状、大小及
 1. 高分子材料
 1. 结晶结构
 2. 液晶结果

3. 一维材料
 4. 二维膜材料
 5. 复合体系
2. 无机材料
 3. 金属材料

扫描电镜与透射电镜的比较

相同点：

均为观察材料形貌结构的测试手段。

不同点：

- 扫描

电子探针的发展历史

电子探针实物图



电子探针的工作原理

电子探针的优点

1. 可进行微区结构及成分分析
2. 元素分析范围广
3. 定性、定量分析准确度高

特征 X 射线的检测（WDS 和 EDS）

1. 波长分散谱仪（WDS，简称波谱仪）

2. 能量色散谱仪（EDS，简称能谱仪）

相同点：

1. 都是

不同点：

1. 能谱

比较内容	WDS	EDS
元素分析范围		
定量分析速度		
分辨率		
检测极限		
定量分析准确度		
X 射线收集效率		
峰背比（WDS/EDS）		

现在大部分扫描电镜都配能谱仪，使成分分析更方便。

电子探针的样品制备

电子探针的分析方法

三种工作方式：

1. 定点分析（定性或定量）
2. 线扫描分析
3. 面扫描分析

电子探针的应用

- 广泛应用于
- 对于

电子探针能谱分析与 X 射线荧光光谱分析的比较

相同点：

- 均利用特征 X 射线进行样品的化学成分分析。

不同点：

- 激发源不同：
- 分析类型不同：

- 制样方法不同：

热分析

概述

高分子结构组成与热分析结果的关系

- $T < T_g$ ：主链的链段均被冻结，外力作用只能引起侧基、链长链角的变化；

$T < T_g$ ：主链的链段均被冻结，外力作用只能引起侧基、链长链角的变化；

- $T > T_g$ ：形变剧增，部分链段冻结，链段运动是可逆的；

$T > T_g$ ：形变剧增，部分链段冻结，链段运动是可逆的；

- $T > T_f$ ：主链受力的作用发生了不可逆的主链的形变。

$T > T_f$ ：主链受力的作用发生了不可逆的主链的形变。

结晶高分子

- $T < T_m$ ：高分子因受晶格束缚，链段和分子链都不能运动

$T < T_m$ ：高分子因受晶格束缚，链段和分子链都不能运动

- $T > T_m$ ：结晶熔化，晶格突然崩溃，分子链立即在外力作用较快移动，仅只存在熔化温度

$T > T_m$ ：结晶熔化，晶格突然崩溃，分子链立即在外力作用较快移动，仅只存在熔化温度

- 熔化温度可定为高分子的熔点

熔化温度 T_m 可定为高分子的熔点

- 但对于一般可聚物是两种类型的结合

热固性高分子

热固性高分子是体型结构，分子链间受化学键的连接，但其局部链节当温度足够时（），在外力作用下仍能做一定运动。当温度再升高时，因热固性高分子的分子链相互连接，不可能发生整个分子链的移动，所以没有黏流态。相反如进一步交联则曲线状态反而斜率下降。

热固性高分子是体型结构，分子链间受化学键的连接，但其局部链节当温度足够时（），在外力作用下仍能做一定运动。当温度再升高时，因热固性高分子的分子链相互连接，不可能发生整个分子链的移动，所以没有黏流态。相反如进一步交联则曲线状态反而斜率下降。

DTA、DSC、(D)TG、T/DMA

- 用于研究物质的晶型转变、融化、升华、吸附等物理现象以及脱水、分解、氧化、还原等化学现象。
- 快速提供被研究物质的热稳定性、热分解产物、热变化过程的焓变、各种类型的相变点、玻璃化温度、软化点、比热、纯度、爆破温度和高聚物的表征及结构性能等。

热分析仪器的主要组成部分：

- 程序温度控制
- 气氛控制
- 物性测量单元
- 显示记录

热分析仪器测试满足条件

1. 有足够的均温区；
2. 炉子的热容量要小，升降温要快；
3. 炉温控制精度要高，以保证样品线性升温或降温。

热分析的应用要求：

1. 具有可测的物性；
2. 所测的量必须直接或间接的与温度有关；
3. 必须在控制温度下进行测量。

热分析方法在材料研究中的应用

1. 物质热性质的测定
2. 热性能参数的测定
3. 定量分析
4. 材料制备与加工工艺
5. 材料的应用条件
6. 理论研究

发展趋势

1. 小型化、范围广、测温精度高
2. 与其他具有不同功能的仪器联用
3. DTA(DSC)-TG, IR-DSC
4. 自动化程度更高，数据处理更方便

差热分析 (Differential Thermal Analysis, DTA)

原理

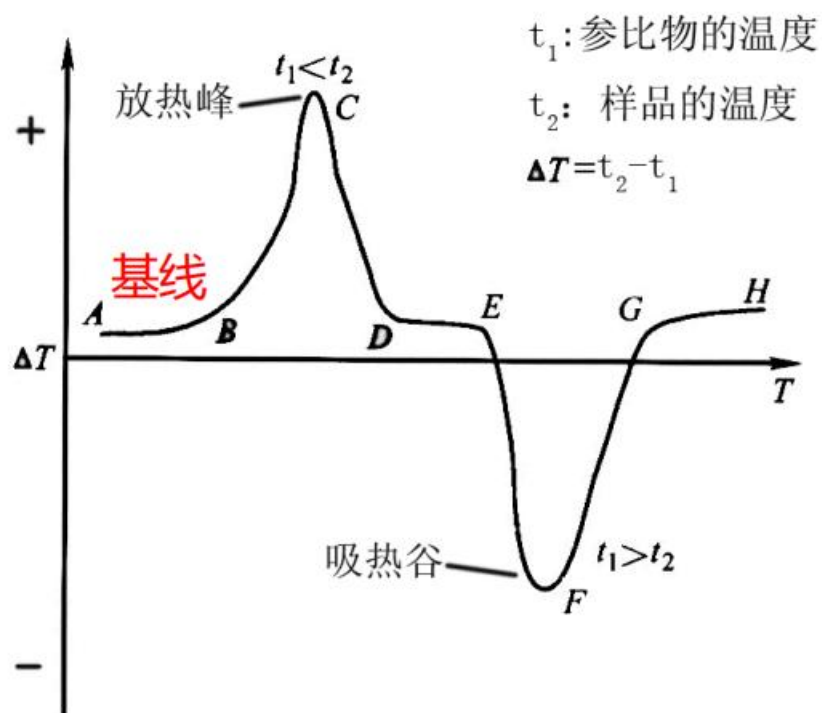
在程序温度控制（升温或降温）下，利用热电偶技术测量在升温过程中，试样与参比物（热惰性物质）之间的温度差与温度关系的一种技术。

热电偶测温技术

将温差热电偶的一个热端插在被测试样中，另一个热端接在待测温度区间内不发生热效应参比物中，试样和参比物同时升温，测定升温过程中两者温度差。

差热分析仪的组成

- 加热炉
- 温度控制系统
- 信号放大系统
- 记录系统



DTA 测试中三条假设：

1. 试样和参比物内部不存在温度分布，试样和参比物与各自的容器温度都相等，因而热电偶测温点在试样中的任何位置或接触容器外侧，其效果都一样。

2. 试样的热容，参比物热容，均不随温度变化。

试样的热容 C_s ，参比物热容 C_r ，均不随温度变化。

3. 两容器和热源的热传导与温度差成正比，比例系数（即传热系数）均为 k ，而且 k 不随温度变化。

存在缺陷：

1. DTA 测量的温差除与试样热量变化有关外，尚与体系的热阻有关。

DTA测量的温差 ΔT 除与试样热量变化有关外，尚与体系的热阻有关。

2. 差热分析难以定量。
3. 降低热效应测量的灵敏度和精确度。

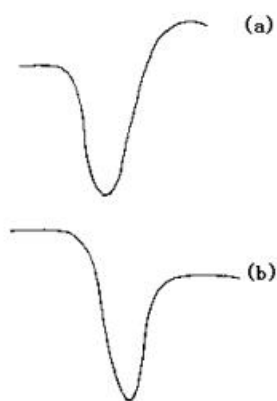
仪器影响因素：

1. 炉子温度——均温区与温度梯度的控制；
2. 坩埚材料和形状——热传导性控制；
3. 差热电偶性能——材质、尺寸、形状、灵敏度选择；
4. 热电偶与试样相对位置——热电偶热端应置于试样中心；
5. 记录系统精度。

试样影响因素：

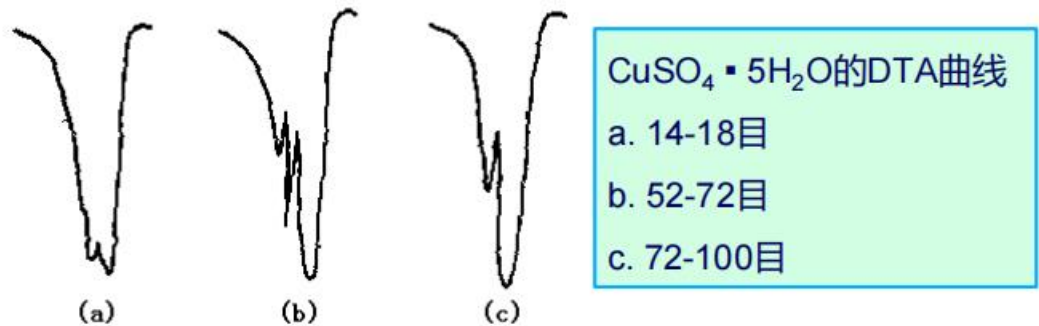
1. 热容量和热导率的变化

应选择热容量及热导率和试样相近的作为参比物



1. 反应后试样热容减小，反应前基线低于反应后基线。
2. 反应后试样热容增大，反应前基线高于反应后基线。
1. 试样的颗粒度

- 试样颗粒越大，峰形趋于扁而宽。反之，颗粒越小，热效应温度偏低，峰形变小。
- 颗粒度要求：较细，紧密装填



1. 试样的用量与装填

1. 试样用量多，热效应大，峰顶温度滞后，容易掩盖临近小峰谷。
2. 以少为原则。
3. 硅酸盐试样用量：0.2~0.3 克。
4. 装填要求：薄而均匀。
5. 试样和参比物的装填情况一致。

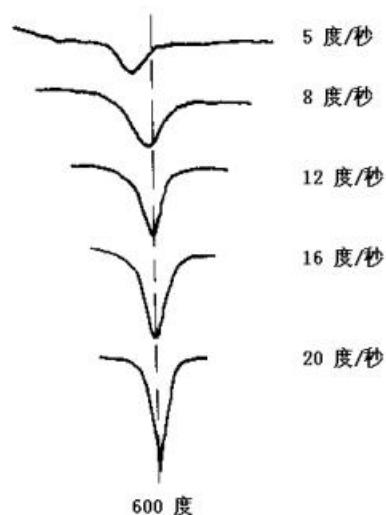
参比物的影响：

- 整个测温范围无热反应；
- 比热与导热性与试样相近；
- 粒度与试样相近（100~300 目筛）

常用参比物： **常用参比物：** $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$

影响 DTA 曲线的操作因素：

1. 加热速度：
 - 加热速度快，峰尖而窄，形状拉长，甚至相邻峰重叠。
 - 加热速度慢，峰宽而矮，形状扁平，热效应起始温度超前。



1. 压力和气氛

- 对体积变化大试样，外界压力增大，热反应温度向高温方向移动。
- 气氛会影响差热曲线形态，一般采用动态气氛。

差示扫描量热（Differential Scanning Calorimetry, DSC）

原理：

在程序温度控制下，测量输入到物质和参比物之间的功率差与温度的关系的一种技术。

- 无温差、无热传递，热损失小，检测信号大。灵敏度和精度大有提高，可进行定量分析。

DSC 的仪器分类

差示扫描量热法

1. 功率补偿型；

2. 热流型；

1. 差示扫描量热法

2. 热通式

- 功率补偿型差示扫描量热法是通过功率补偿使试样与参比物温度始终处于动态零位平衡状态。
- 热流型差示扫描量热法主要通过测量加热过程中试样吸收或放出的热量的流量达到热分析的目的，有热反应时试样与参比物仍存在温差。该法包括热流式和热通量式，两者都是采用差热分析的原理。

DTA：定性分析、测温范围大（1650℃），灵敏度精度较差

DSC: 定量分析、测温范围 800°C以下

DSC 的温度、能量和量程校正

- 利用标准物质的熔融转变温度进行温度校正
- 利用高纯金属标准熔融热容进行能量校正
- 利用铟进行量程校正

电炉要求

1. 炉内应有均匀的温度区，以使试样受热均匀；
2. 能一定速率的均匀升（降）温，控温精度要高；
3. 电炉的热容量要小，以便于调节升降温速度；
4. 炉子线圈应无感应现象，以防对电热偶产生电流干扰；
5. 炉子体积要小，质量要轻，以便于操作和维修。

电炉的分类：

按发热体

- 电热丝炉
- 红外加热炉
- 高频感应加热炉

炉膛形式

- 箱式炉
- 球形炉
- 管状炉

炉子使用温度从 900°C~2000°C，常用炉管和发热体材料：镍铬丝、钹钛丝、铂丝、铂铑丝、钼丝、硅碳棒、钨丝。

坩埚

- 陶瓷质
- 石英玻璃
- 刚玉质和钼、铂、钨

加热炉常用发热体及炉管材料

发热体材料	常用温度范围 (°C)	最高使用温 度 (°C)	炉芯管材料 及使用条件
镍铬丝	900-1000	1100	耐火黏土管材
糠铜丝	1200	1300	耐火黏土管材
铂丝	1350-1400	1500	刚玉质材料
铂铑丝	1400-1500	1600(1750)	刚玉质材料
钼丝	>1500	1700(2000)	需保护气体
硅碳棒	>1300	1400	碳硅棒管材
碳粒石墨	<2000	2200	石墨管材或坩埚
钨丝	<2000	2800	钨管

45

热电偶要求：

1. 热电偶材料能产生较高的温差电动势，并与温度呈线性关系，测温范围大；
2. 在高温下不受氧化及腐蚀；
3. 电阻温度变化要小，导电率高；
4. 物理稳定性好，能长期使用；
5. 便于制造，机械强度高，价格便宜。

温度控制系统

- 加热器
- 冷却器
- 温控元件
- 程序温度控制器

信号放大系统的作用是：

将温差热电偶所产生的微弱温差电势放大，增幅后输送到显示记录系统。

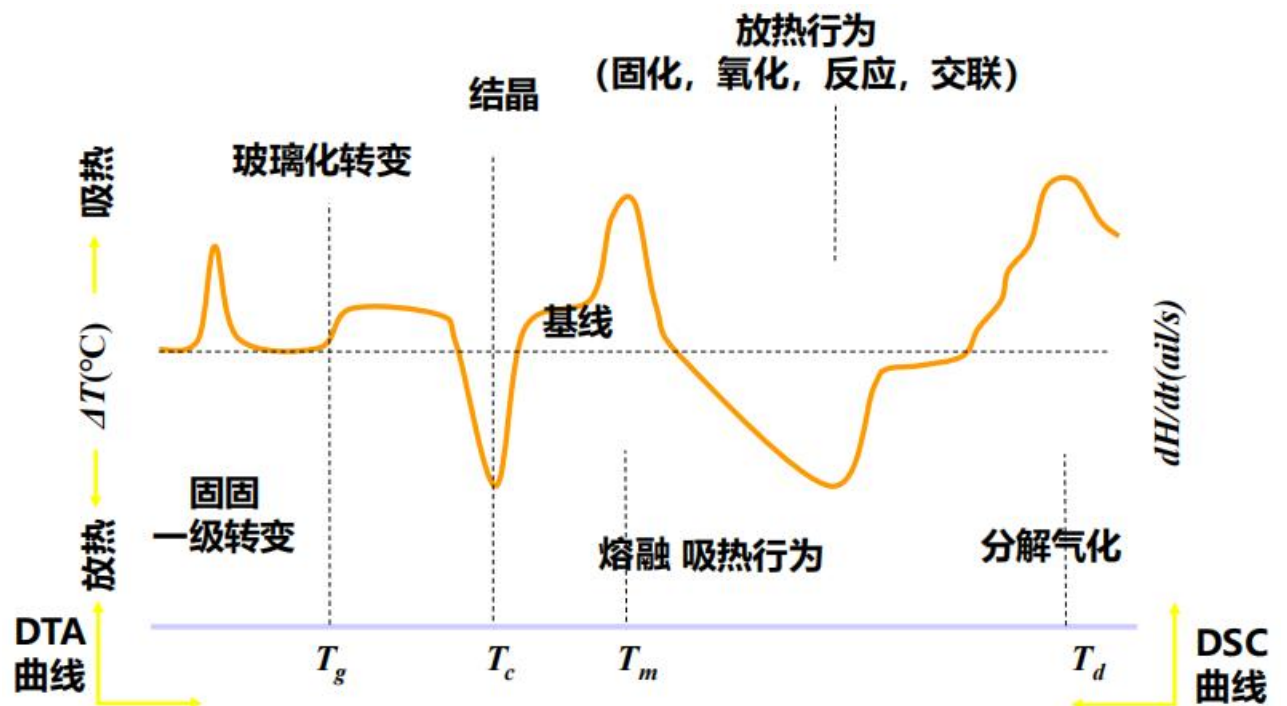
显示记录系统的作用：

把信号放大系统所检测到的物理参数对温度作图。

采用

- 电子电位差记录仪
- 电子平衡电桥记录仪
- 示波器
- X-Y 函数记录仪

DTA, DSC 曲线图谱的物理意义



图谱分析曲线

纵：温度差/热焓

横：时间或温度

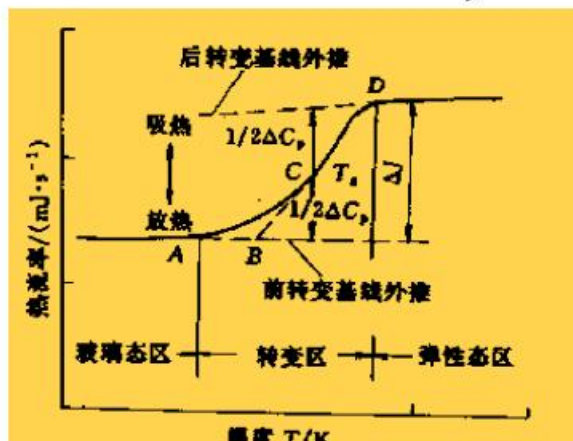
基线

峰

峰宽峰面积

外延起始点温度

(ICTA推荐反应起始)



差示扫描量热分析的影响因素

1. 仪器方面

1. 炉子的结构和尺寸：炉膛直径↓长度↑均温区↑，均温区温度梯度↓。

2. 坩埚材料和形状：

材料：

1. 金属热导性好，基线偏离小，但灵敏度较低，峰谷较小。

2. 非金属热导性能差，容易引起基线偏离。但灵敏度高，少样品大峰谷。

形状：

坩埚直径大，高度小，试样容易反应，灵敏度高，峰形也尖锐。

1. 热电偶性能与位置

置于物料中心点，插入试样和参比物应具有相同深度。

1. 试样方面

1. 热容量和热导率变化

1. 在反应前后，试样的热容量和热导率变化

2. 在加热时，两者也会变。加热速率↑，灵敏度↑，差热曲线随温度升高偏高。

2. 试样的颗粒度，用量及装填密度

1. 颗粒度↓反应速度↑峰温↓

2. 用量:

1. 样品量多: 两个峰易重叠, 分辨率降低, 灵敏度上升。

2. 两个峰分开, 分辨率升高, 灵敏度下降。

样品量: 3~5mg

1. 装填疏密: 影响产物扩散速度和试样传热快慢, 因而影响曲线形态, 因而采用紧密装填方式。

1. 试样结晶, 纯度:

- 结晶度↑峰形更尖锐

- 高岭土高结晶 600°C脱结晶水, 低结晶 560°C

2. 参比物: 选择与试样导热系数尽可能相近的参比物。

1. 实验条件

1. 升温速度

- 升温速度↑更多反应将发生在相同的时间内, 峰高↑峰温↑峰形状尖锐, 灵敏度↑分辨率↓

- 升温速度↓使相邻峰易于分开

2. 炉内压力和气氛

- 外界压力↑热反应温度↑

- 炉内气体与试样的热分解产物一致时

- 分解反应温度↑

- 静态气氛和动态气氛

DSC/DTA 在高聚物研究中的应用

1. 鉴定高聚物的组成 (共聚物、共混物、交联、加入物等)

2. 测定高聚物的玻璃化温度, 熔点等转变温度及其转变潜热, 从而测算分子的结构参数

3. 化学动力学的研究: 物质的化学反应速度, 反应活化能等。为研究聚合物的热降解热老化, 聚合物反应的动力学。

4. 高聚物超分子结构的研究: 如序态、取向、黏弹性。

5. 评定材料耐热性及探索热稳定性与结构的关系。

6. 与其他分析仪器联用, 研究物质结构和反应机理等。

温度:

1. 结晶转变温度;

2. 玻璃化转变温度;

3. 结晶温度;
4. 熔融温度;
5. 氧化、分解温度。

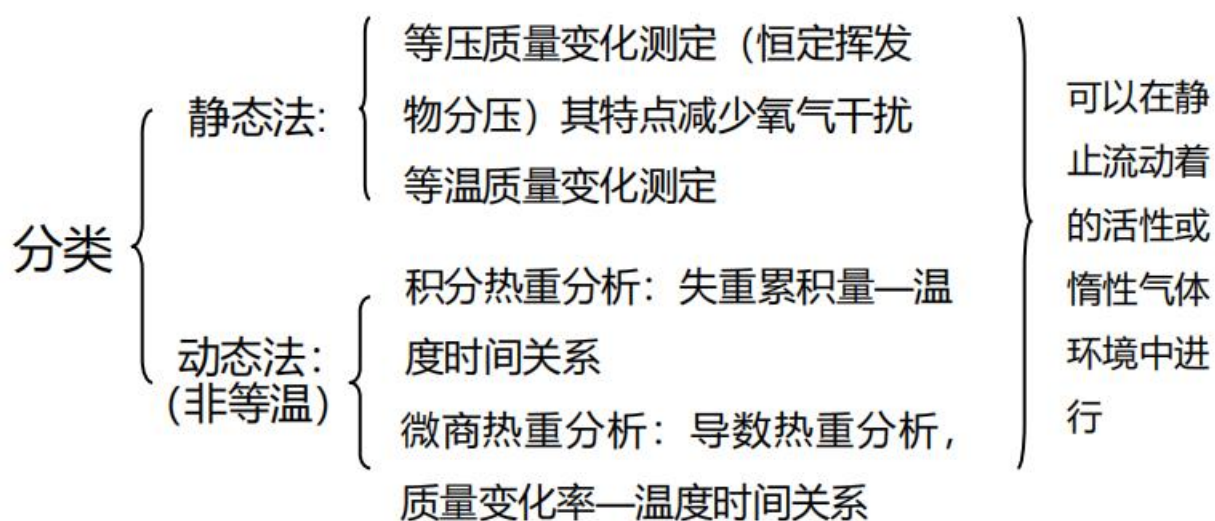
热化学数据:

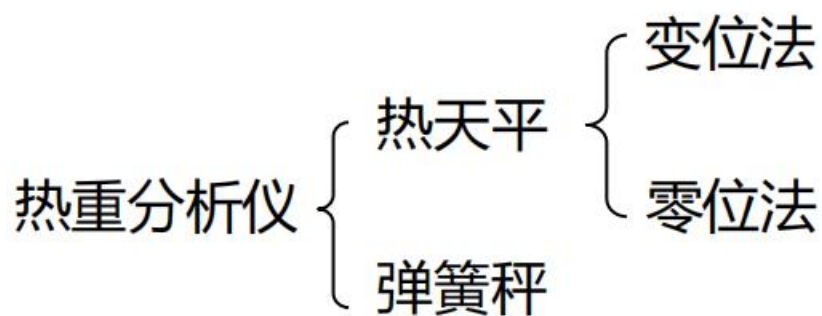
1. 比热容;
2. 结晶热;
3. 熔化热;
4. 分解热;
5. 蒸发热;
6. 溶解热;
7. 吸附与解吸附;
8. 反应热。

热重分析 (Thermogravimetry, TG)

定义:

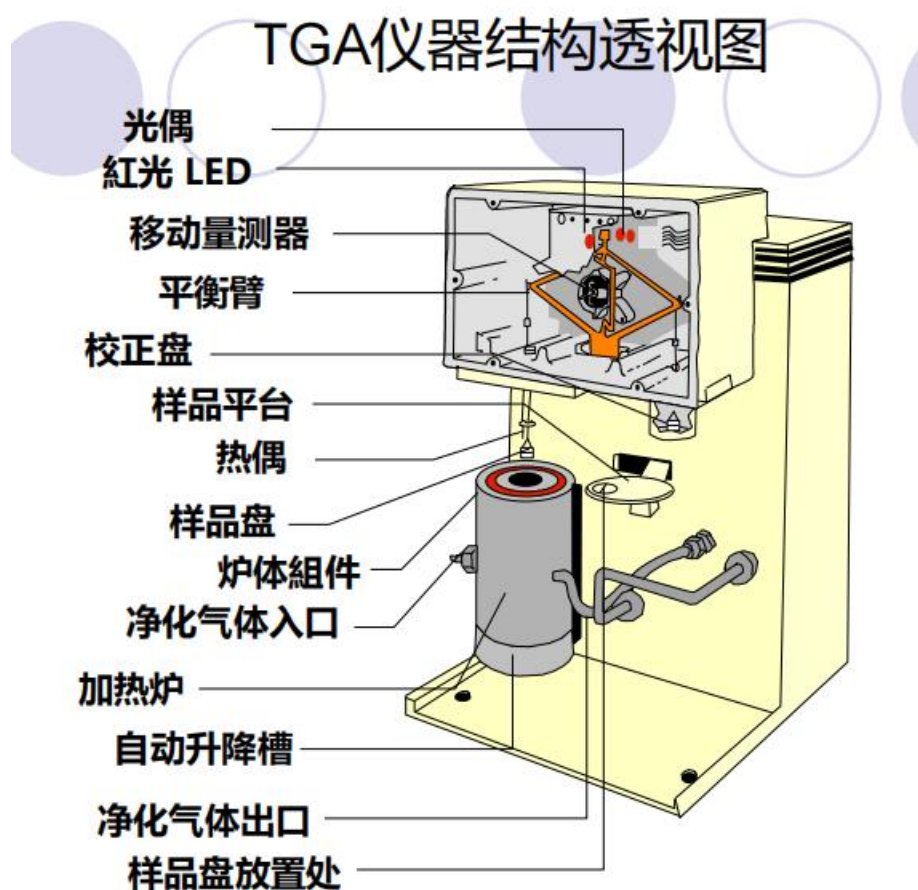
在程序控温下测量获得物质的质量与温度关系的一种技术。



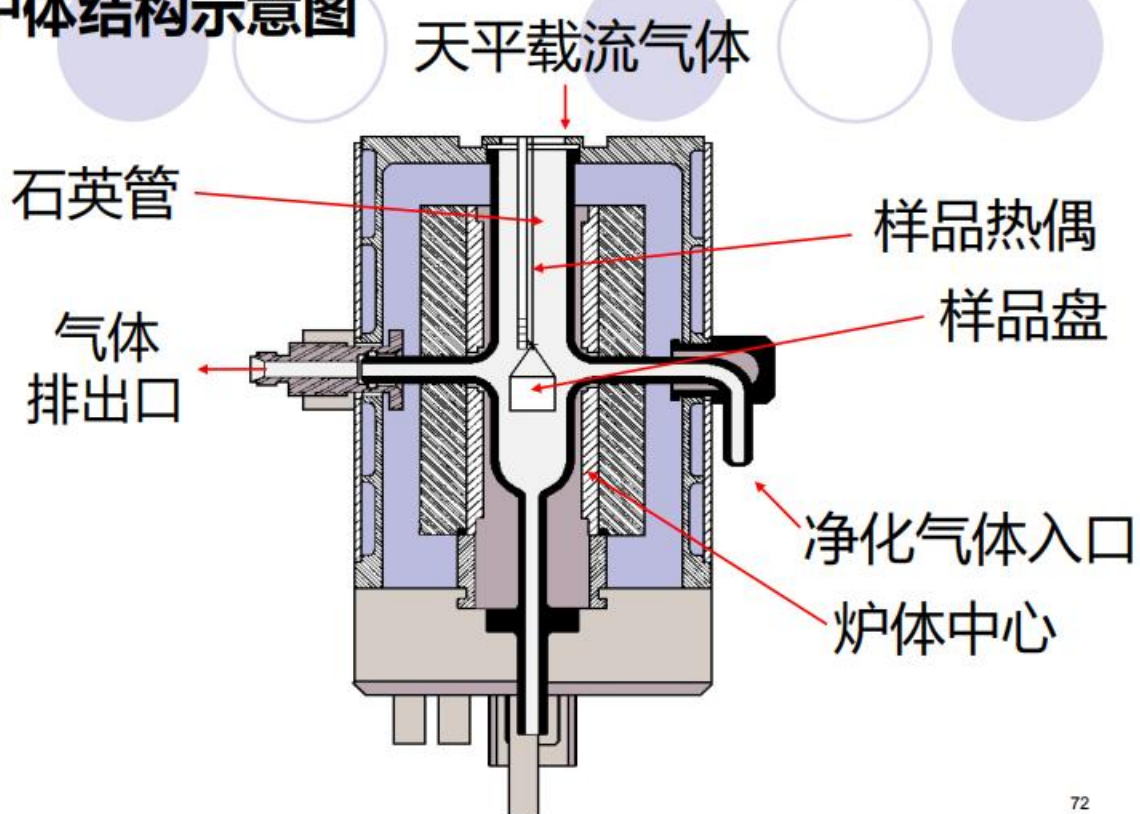


热天平由精密天平和线性程序控温加热炉组成。

- 变位法：
主要利用质量变化与天平梁的倾斜成正比关系。
- 零位法：
由重量变化引起天平梁的倾斜，靠电磁作用力使天平恢复到原来的平衡位置，所施加的力与重量变化成正比。



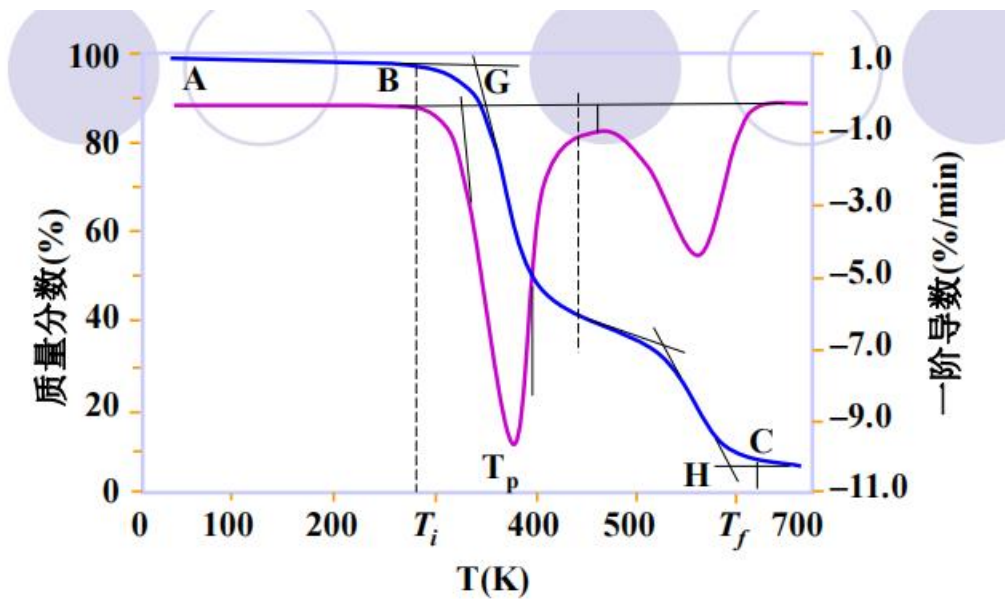
炉体结构示意图



72

热重曲线

- 积分型热重曲线
 - 横坐标：温度或时间
 - 纵坐标：质量失重累积量
- 微熵热重曲线
 - 横坐标：温度或时间
 - 纵坐标：质量随时间的变化率 dw/dt



- DTG 曲线上出现的峰指示质量发生变化，峰的面积与试样的质量变化成正比，峰顶与失重变化速率最大处相对应。
- TG 曲线上质量基本不变的部分为平台，两平台之间的部分为台阶。
 - T_i 为反应起始温度
 - T_f 为反应终了温度
 - T_p 为最大失重速率温度
 两温度间为反应区间。

影响热重曲线的因素

1. 实验条件

1. 升温速率：升温速率上升，滞后现象↑，反应起始温度和终了温度↑，反应温度区间越宽

无机材料：无机材料： $10 \sim 20 K \cdot \min^{-1}$

高分子材料：高分子材料： $5 \sim 10 K \cdot \min^{-1}$

1. 气氛样品所处气氛的不同导致反应机理不同。气氛与样品发生反应，TG 曲线受到影响。

例：PP 使用氮气时，无氧化增重。气氛为空气时，在 $150 \sim 180^\circ\text{C}$ 出现氧化增重。

静态：

可逆反应影响反应速率。

动态：

氮气控制气氛有助于深入了解反应过程的本质，易于识别反应类型和释放的气体。

浮力及对流的影响

1. 仪器

基线漂移

减少热重曲线漂移的方法：

采取对称加热方式（采用水平式热天平，减少迎风面积、增加热屏蔽装置以及空白热重基线校正等。）

热电偶的位置

○ 坩埚

• 材质

1. 对于碱性试样不能使用石英和陶瓷样长盘；
2. 铂对许多有机化合物和某些无机化合物有催化作用。

• 形式

- 深而大坩埚（迷宫式）：气体扩散困难，TG 曲线向高温侧平移，主要加热发生爆裂或发泡外溢的试样
- 浅坩埚（多层板式坩埚）：受热试样均匀，试样与气氛之间有较大接触面积。热重分析比较准确。

1. 试样

1. 试样量：量↑热传导↓热效应引起温度差↑气体扩散↓温度梯度↑
2. 粒度：粒度↓反应速度↑起始终了温度↓反应空间变窄
3. 装填方式：紧密，利于热传导不利于气体的扩散逸出，薄而均匀。
4. 试样物化性质：反应热、导热性、比热容影响

TG 应用

1. 化学变化

1. 热稳定
2. 热分解
3. 氧化降解

2. 化学过程

1. 测定水分、挥发物、残渣
2. 吸附、吸收、解吸
3. 气化速度和气化热
4. 升华速度和升华热

3. 高分子材料

1. 固化反应程度
 2. 添加剂含量和水分量
 3. 鉴定分析共混和共聚高聚物
 4. 研究高聚物裂解反应动力学测定活化能
 5. 估算高聚物热老化寿命及建立热老化方程
4. 无机材料
1. 水矿物的结构及热反应过程
 2. 测定强磁性物质的居里点温度
 3. 测定计算热分解反应的反应级数和活化能

热老化性能的测定

热机械分析技术		
热膨胀法	静态热机械分析	动态热机械分析
<ul style="list-style-type: none"> ● 体热膨胀测试; ● 线热膨胀测试; 	<ul style="list-style-type: none"> ● 拉伸法; ● 压缩法; ● 针入度法; ● 弯曲法; ● 膨胀法; 	<ul style="list-style-type: none"> ● 动态热机械分析;
● 零负荷下测定	● 静态负荷下测定	● 动态负荷下测定

线膨胀系数

为温度升高 1℃时，沿试样某一方向上的相对伸长（或收缩）量。

体膨胀系数

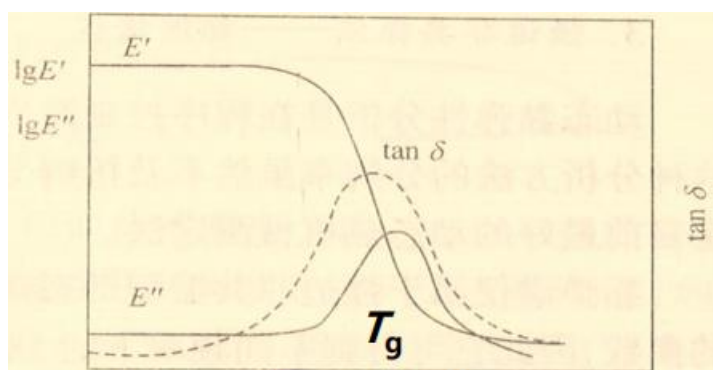
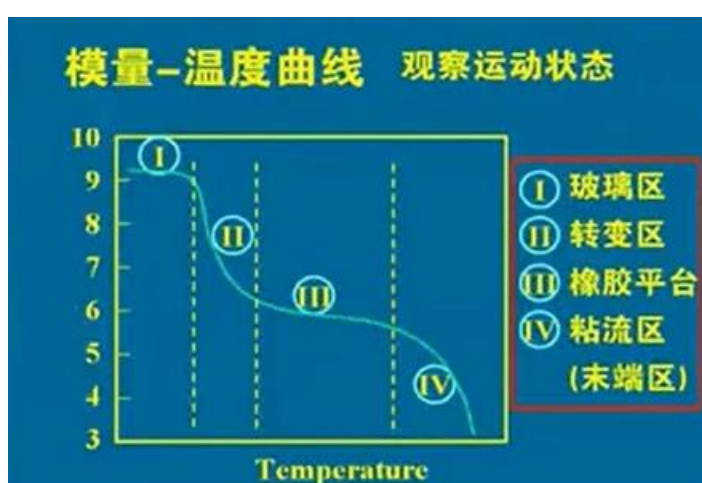
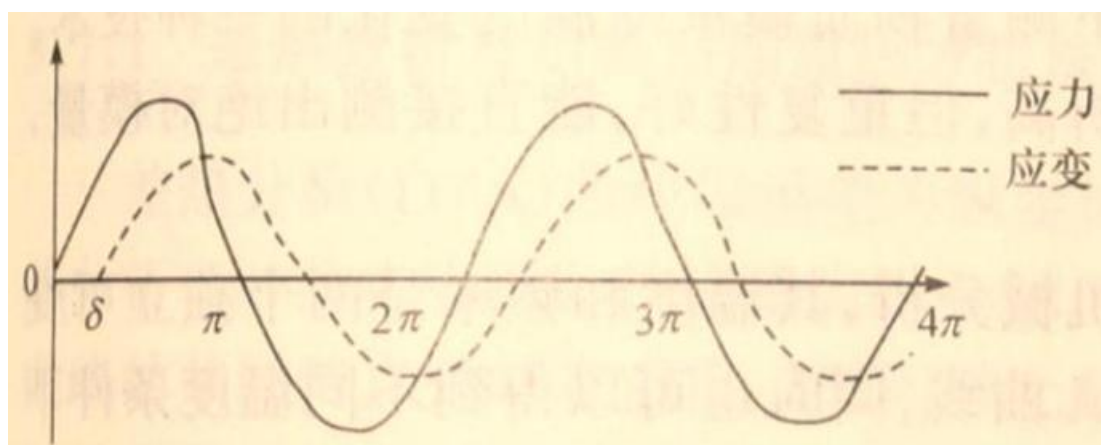
为温度升高 1℃时，试样体积膨胀（或收缩）的相对量。

静态热机械分析（TMA）

动态热机械分析（DMA）

损失角正切：表示损耗黏弹性物质在正弦交变载荷下的应力应变的相应关系：

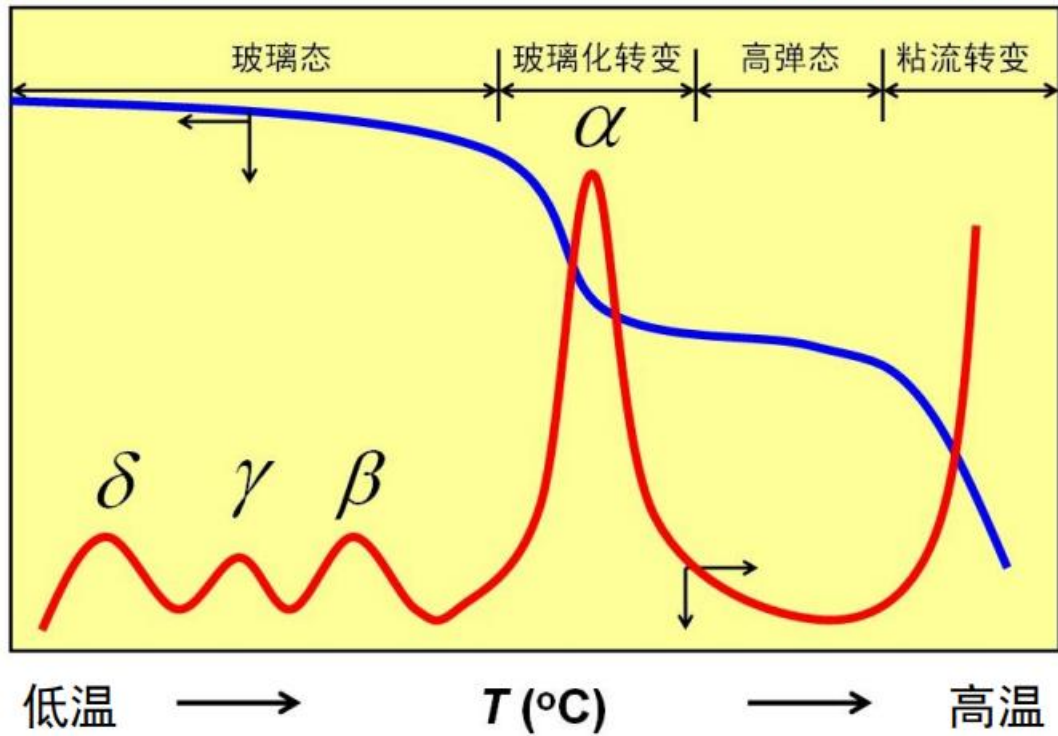
$\tan\delta$ 损失角正切：表示损耗黏弹性物质在正弦交变载荷下的应力应变的相应关系：



典型的高聚物动态力学—温度图谱

贮能模量 E'

力学损耗 $\tan \delta$



聚合物作为减震或隔音材料使用时，则主要利用它们的黏性，在一定的频率范围内有较高的损耗模量。

分类：

1. 自由振动法
2. 强迫振动法
3. 强迫非振动法

应用

1. 很小的样品即可在很宽的温度或频率范围测定材料的动态力学性能；
2. 简单高效地研究高分子结构变化、运动、性能三者间的关系；
3. 适合于在动态载荷下工作的产品设计

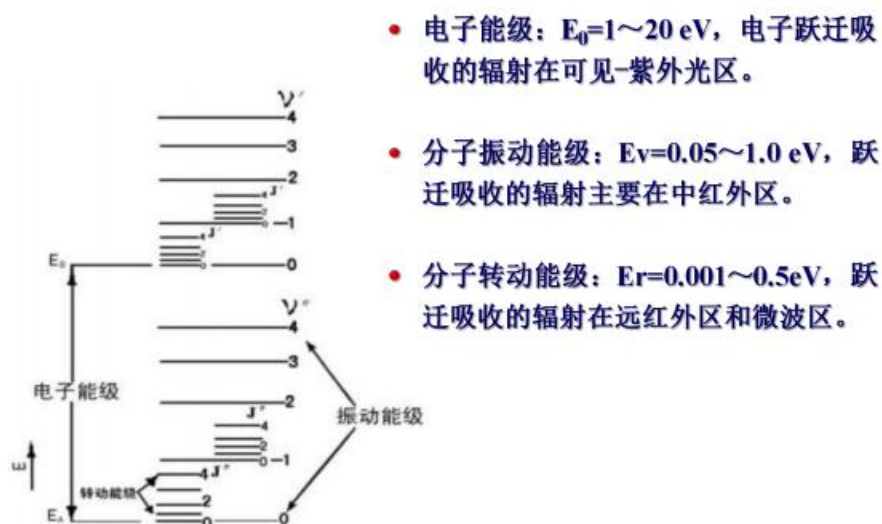
光谱分析

区域名称		波长(μm)	波数(cm^{-1})	能级跃迁类型
近红外区	泛频区	0.75-2.5	13158-4000	OH、NH、CH键的倍频吸收
中红外区	基本振动区	2.5-25	4000-400	分子振动/伴随转动
远红外区	分子转动区	25-300	400-10	分子转动

组成化学键或官能团的原子处于不断振动（或转动）的状态，其振动频率与红外光的振动频率相当。

分子运动有平动、转动、振动和电子运动四种，其中后三种为量子运动。分子吸收一个能量为 $h\nu$ 的光子，可以从较低的能级 E_1 跃迁到较高的能级 E_2 ，整个运动过程满足能量守恒定律。能级之间相差越小，分子所吸收光的频率约低，波长越长。

分子运动有平动、转动、振动和电子运动四种，其中后三种为量子运动。分子吸收较低的能级 E_1 跃迁到较高的能级 E_2 ，整个运动过程满足能量守恒定律 $E_2 - E_1 = h\nu$ 。收光的频率约低，波长越长。



分子中电子能级、振动能级和转动能级示意图

红外光谱的基本原理

红外光谱产生的条件

1. 红外辐射的能量等于分子振动能级的能量差

当一定频率（一定能量）的红外光照射分子时，如果分子中某个基团的振动频率和外界红外辐射的频率一致，就满足了第一个条件。

1. 振动过程中偶极矩的变化不等于 0。

$$\mu = q \cdot r \quad \Delta\mu \neq 0$$

只有发生偶极矩变化的振动才能引起可观测的红外吸收谱带。

红外吸收峰的位置、峰的数目以及强度反映了分子的结构特点，可用来鉴定未知物的结构组成或确定其化学基团；而吸收谱带的吸收强度与分子组成或化学基团的含量有关，可以进行定量分析和纯度鉴定。

气态、液态、固态样品均可进行红外光谱测定。

拉曼光谱与红外光谱的关系

拉曼光谱是入射光子和分子想碰撞时，分子的振动能量或转动能量与光子能量叠加的结果，利用拉曼光谱可以把处于红外区的分子能谱转移到可见光区来观测。

一些在红外光谱中为弱吸收的谱带，在拉曼光谱中可能为强谱带，从而有利于这些基团的检出。

共同点：

- 都反映分子振动的信息。对于一个给定的化学键，其红外吸收频率与拉曼位移相等。

不同点：

1. 拉曼光谱是发射光谱，红外光谱是吸收光谱。
2. 拉曼光谱源于分子在振动跃迁过程中有极化率的改变；红外光谱源于分子在振动跃迁过程中有偶极矩的改变。

3. 拉 曼 光 谱 ： ， 红 外 光 谱 ：

拉曼光谱：40~4000 cm^{-1} ，红外光谱：400~4000 cm^{-1}

4. 拉曼光谱适用于研究水溶液体系；但红外光谱中，水不能作为试样的溶剂。
5. 固体样品可直接测定拉曼光谱，红外光谱需要研磨制成 KBr 压片。
6. 拉曼光谱的样品可盛于玻璃瓶、毛细管等容器中直接测定，红外光谱不可以。

红外活性和拉曼活性

红外活性振动

- i 永久偶极矩；极性基团
- ii 瞬间偶极矩；非对称分子

红外活性振动—伴有偶极矩变化的振动可以产生红外吸收谱带。

拉曼活性振动

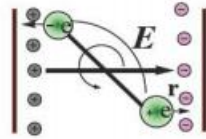
诱导偶极矩 $\rho = \alpha E$

非极性基团，对称分子

拉曼活性振动—伴随有极化率变化的振动。

对称分子：对称振动→拉曼活性

不对称振动→红外活性



红外光谱：分子在振动跃迁过程中有偶极矩的改变。

拉曼光谱：分子在振动跃迁过程中有极化率的改变。

拉曼光谱的突出优点：

- 适合水体系的研究（水的拉曼散射极其微弱），尤其对生物样品和无机物的研究较红外吸收光谱更方便。
- 拉曼光谱低波数方向的测定范围宽，有利于提供重原子的振动信息。

拉曼光谱研究高分子样品的最大缺点是荧光散射。

高分子样品在拉曼光谱测试中，往往会遇到荧光的干扰，由于拉曼散射光极弱，一旦样品或杂质产生荧光，拉曼信号就会被荧光所淹没。

常用的抑制或消除荧光的方法如下

1. 纯化样品；
2. 强激光长时间照射样品；
3. 加荧光猝灭剂：如硝基苯、KBr 和 AgI 等；
4. 利用脉冲激光光源：产生荧光和拉曼散射光的时间不同，用脉冲激光照射样品，在内产生拉曼散射光，而荧光是在后才出现；

利用脉冲激光光源：产生荧光和拉曼散射光的时间不同，用脉冲激光照射样品，拉曼散射光，而荧光是在 $10^{-7} \sim 10^{-9}$ 后才出现；

5. 改变激发光的波长，以避开荧光干扰；
6. 不同激发光拉曼谱带的相对位移是不变的，荧光则不然，对于不同的激发光，荧光的相对位移不同。

拉曼光谱的应用

- 高分子材料、天然及合成橡胶、有机化合物的研究；
结晶度、立构性、分子取向、分子结构等；

- 生物化学及生物领域研究；
蛋白质二级结构；DNA 结构研究等；
- 无机化合物研究；
配合物、生物无机化合物等；
- 催化剂的表征；
拉曼光谱应用最广泛的领域。

核磁共振分析

NMR：核磁共振（Nuclear Magnetic Resonance）

MRI：磁共振成像（Magnetic Resonance Imaging）

原子核自旋，无线电波和射频区之间

概述

核磁共振含义

用频率为兆赫数量级，波长很长（约 0.6-10m），能量很低的电磁波照射分子，使磁性的原子核在外磁场中发生磁能级的共振跃迁，从而产生吸收信号。

发展历史

NMR 法的分类

- 按测定技术
- 按照测定对象

基本原理

- 原子核的自旋

大多数原子核都围绕着某个轴自身作旋转运动，称为自旋运动。

表：核自旋量子数、质量数和原子序数的关系

质量数	原子序数	自旋量子数	例
奇数	奇数或偶数	半整数（1/2, 3/2, 5/2）	$^1\text{H}, ^{13}\text{C}, ^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}$
偶数	奇数	整数（1, 2, 3）	$^{14}\text{N}, ^2\text{H}(\text{D})$

偶数	偶数	0	$^{16}\text{O}, ^{12}\text{C}$
----	----	---	--------------------------------

自旋量子数为 1/2 时，等，核电荷均匀球体分布，可以自旋，形成磁矩。

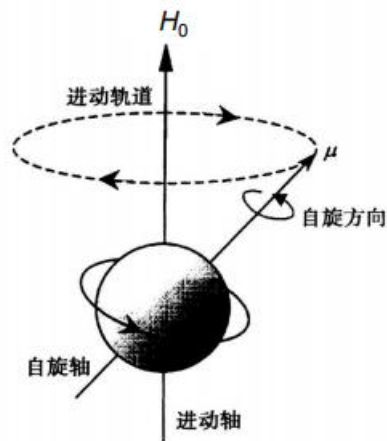
自旋量子数为 1/2 时， ^1H , ^{13}C , ^{31}P , ^{19}F 等，核电荷均匀球体分布，可以自旋

- 原子核的回旋（拉摩尔进动）

核自旋产生的磁场与外磁场发生相互作用，因此原子核运动状态除了自旋外，还要附加一个以外磁场方向为轴线的回旋，它一面自旋，一面围绕着磁场方向发生回旋，这种回旋运动称拉摩尔进动。

拉摩尔方程：**拉摩尔方程：** $\omega_0 = 2\pi\nu_0 = \gamma H_0$

原子核在外磁场中的运动情况——原子核的自旋与回旋（拉摩尔进动）

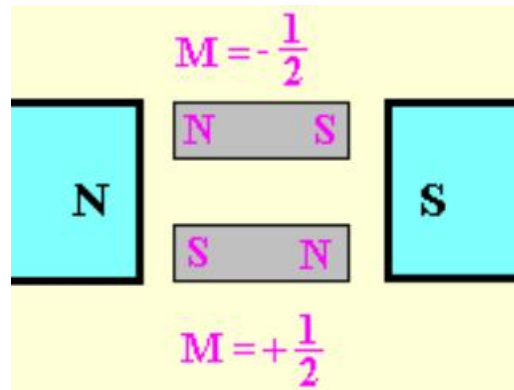


- 原子核的自旋与回旋引起能级裂分——核磁共振产生的基础

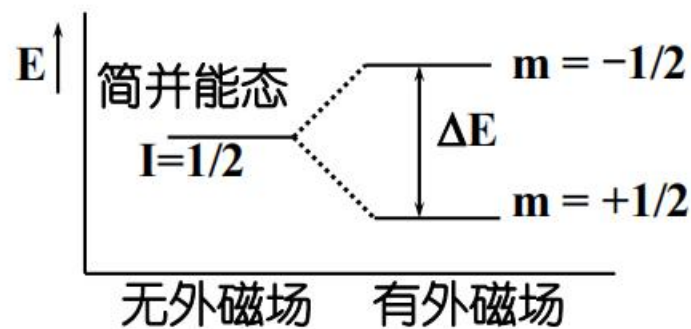
- 原子核的能级的分裂

自旋核置于外磁场中，对于外加磁场可以有 $(2I+1)$ 种取向。

- $I=1/2$ 的自旋核，在外磁场中只有两种取向： $m=1/2$ 和 $m=-1/2$ 。前者相当于核与外磁场顺向排列，处于能量较低的状态；后者相当于核与外磁场逆向排列，处于能量较高的状态。从低能态跃迁到高能态所需的能量对应的波长相当于无线电波。
- 氢自旋核置于外磁场中，对于外加磁场可以有两种取向。



1. 与外磁场平行，能量低，磁量子数 $m=+1/2$;
2. 与外磁场相反，能量高，磁量子数 $m=-1/2$ 。



$$\Delta E = \frac{\mu H_0}{I}$$

对于氢核，能级差： $\Delta E = 2\mu H_0$ (μ 磁矩)

- 核磁共振的条件

1. 核有自旋（磁性核）
2. 外磁场，能级裂分；
3. 辐射频率与外磁场的比值

辐射频率与外磁场的比值 $\frac{\nu_0}{H_0} = \frac{\gamma}{2\pi}$

- 首要条件：首先有磁矩
自旋角动量不为 0
自旋量子数不为 0
- 在静磁场中的核自旋体系，当其拉摩尔进动频率与作用于该体系的射频场频率相等时，即发生共振。

在静磁场中的核自旋体系，当其拉摩尔进动频率与作用于该体系的射频场频率

$$\nu_0 = \frac{\gamma H_0}{2\pi}$$

○ 共振条件 $\nu_0 = \frac{\gamma H_0}{2\pi}$

1. 对于一种核，磁旋比为定值，变，射频频率变

对于一种核，磁旋比 γ 为定值， H_0 变，射频频率 ν 变

2. 不同原子核，磁旋比不同，产生共振条件不同

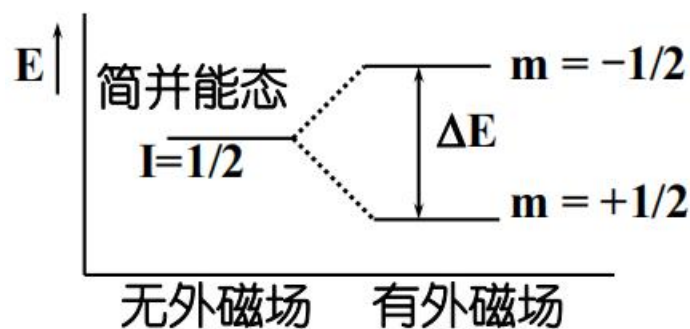
不同原子核，磁旋比 γ 不同，产生共振条件不同

3. 固定，改变（扫频），不同原子核在不同频率处发生共振。也可固定，改变（扫场）。扫场方式应用较多。

固定 H_0 ，改变 ν （扫频），不同原子核在不同频率处发生共振。也可固定 ν ，改变 H_0 （扫场）。扫场方式应用较多。

• 弛豫过程

处于低能态的核仅比高能态的核，多百万分之十。



○ 随着跃迁的进行，能量的净吸收减少，饱和。

○ 能量差很小，不能通过发射谱线，回到低能态。

○ 高能态的原子核通过非辐射形式放出能量而回到低能态的过程。在核磁共振中存在两种弛豫过程。

1. 自旋 - 晶格弛豫（纵向弛豫）

高能态的原子核将能量以热能形式传递给周围的离子（固体为晶格原子，液体为周围的溶剂分子或同类分子）变成热运动而回到低能态的过程。

1. 自旋 - 自旋弛豫（横向弛豫）

核自旋之间进行内部的能量交换，两个进动频率相同、进动取向不同的磁性核，即能态不同的相同核相互交换能量，改变进动方向的过程。

质子的化学位移

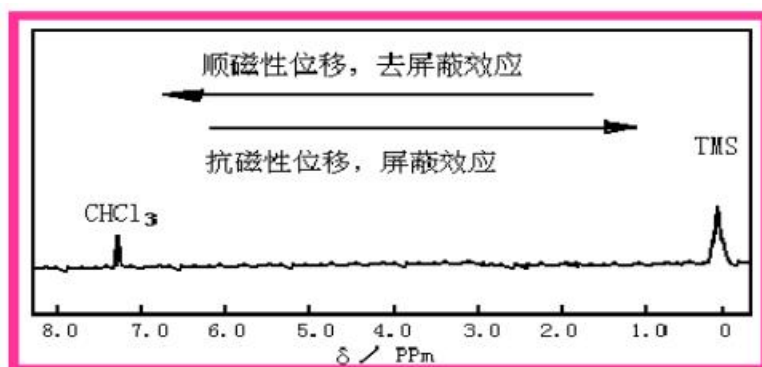
• 屏蔽作用

当原子核处于外磁场中，核外电子运动要产生感应磁场，核外电子对原子核的这种作用就是屏蔽作用。

- 成键电子的电子云密度不同——局部屏蔽作用
- 分子中其他质子或基团的核外电子的屏蔽作用不同——远程屏蔽效应
- 化学位移

处于不同化学环境的氢核，屏蔽常数不同，共振峰将分别出现在核磁共振谱图中不同磁场区域（或不同频率区域）。这种由于所处化学环境不同，而在不同磁场下显示吸收峰的现象称为化学位移。

- 采用化学位移相对值来代替测定绝对值。以四甲基硅氧烷 TMS 为标准。
 - 采用 TMS 作基准的原因
 1. 12 核氢完全处于相同的化学环境，只产生一个尖峰；
 2. 屏蔽强烈，位移最小。与有机化合物中的质子峰不重叠；
 3. 化学惰性；易溶于有机溶剂；沸点低。易回收。



小，屏蔽强，共振需要的磁场强度大，在高场出现，图右侧；

δ 小，屏蔽强，共振需要的磁场强度大，在高场出现，图右侧；

大，屏蔽弱，共振需要的磁场强度小，在低场出现，图左侧。

δ 大，屏蔽弱，共振需要的磁场强度小，在低场出现，图左侧。

- 质子的化学位移与分子结构关系

1. 诱导效应

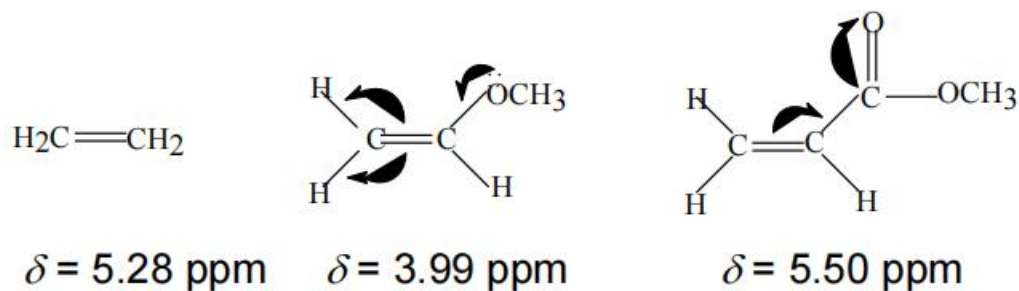
氢核相连的 C 原子上电负性基团（如—X，—NO₂，—CN 等）

吸电能力↑，电子云密度↓，共振信号向低场移动，

↑

**氢核相连的C原子上电负性基团（如—X，—NO₂，—CN等）吸电
共振信号向低场移动， δ ↑**

1. 共轭效应



1. 磁各向异性效应

1. 三键的磁各向异性效应

H 核处于电子云屏蔽区，化学位移处于高场，化学位移数值减少。

1. 双键的磁各向异性效应

烯氢或醛基氢都位于去屏蔽区，故化学位移处于低场，化学位移数值增大，都有同等效应。

烯氢或醛基氢都位于去屏蔽区，故化学位移处于低场，化学位移数值增大，都有同等效应。

1. 苯的磁各向异性效应

外磁场方向垂直于苯环平面，苯环上 6 个氢处于去屏蔽区，化学位移向低场移动，化学位移数值向高值。

1. 单键的各向异性效应

电子环流所产生的磁各向异性效应更强，C—C 单键的电子所产生的更弱。

π 电子环流所产生的磁各向异性效应更强，C—C 单键的 σ 电子所产生的更弱。

1. 氢键效应

形成氢键，使质子周围电子云密度降低，产生去屏蔽作用而使化学位移移向低场。形成氢键趋势大，化学位移越显著。

1. 溶剂效应

自旋偶合

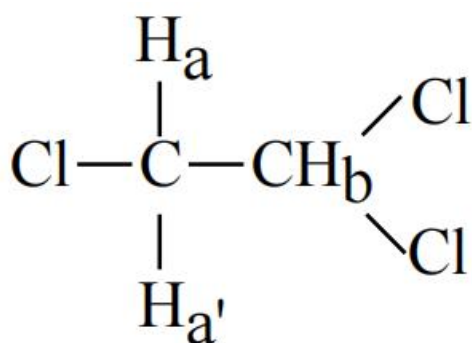
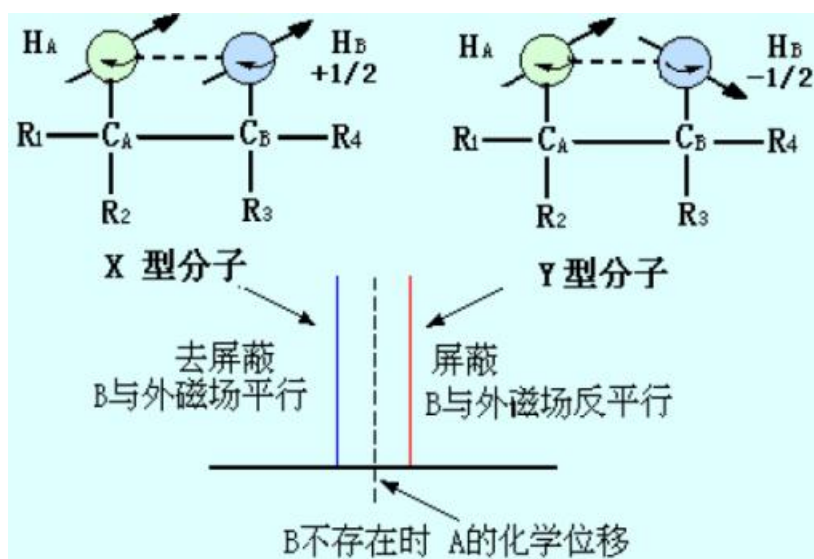
由于分子内部临近氢核自旋的相互干扰引起的，相邻氢核自旋之间的相互干扰作用称为自旋偶合

自旋裂分

由自旋偶合引起的谱线增多现象

偶合常数 J

分裂峰之间的距离，表征核之间偶合强弱，说明它们之间相互作用的能量，它是化合物的属性，不随外加磁场的改变而该变。



上例中-CH₂-的质子在外场作用下自旋组合：

H _a	H _{a'}	氢核的 局部 磁场	H _b 实际所受 到的磁场	裂 分	δ	谱线强度 比例
↑	↑	2H	$H_0 + 2H$	三重峰	低场	1
↑	↓	0	H_0		不变	2
↓	↑	0	H_0		不变	
↓	↓	2H	$H_0 - 2H$		高场	1

质子偶合常数与分子结构的关系

1. 峰个数=临近质子数+1= $n+1$ 。
2. 若 临 近 不 同 的 氢 时 ， 则 显 示 个 峰 。

若临近不同的氢时，则显示 $(n+1)(n'+1)\dots$ 个峰。

3. 多重峰的中心为化学位移，答题上左右对称，各峰间距相等，等于偶合常数。
4. 各组峰强度比值=多项式展开后各项系数之比，例如：二重峰：1:1；三重峰：1:2:1；
四重峰：1:3:3:1

各组峰强度比值=多项式 $(a+b)^n$ 展开后各项系数之比，例如：二重峰：1:1；
1:3:3:1

核磁共振谱图提供的信息：

1. 核 磁 共 振 峰 组 数 \rightarrow 确 定 化 合 物 有 几 种 核 ；

核磁共振峰组数 \rightarrow 确定化合物有几种 1H 核；

2. 各 峰 的 积 分 曲 线 \rightarrow 确 定 各 种 核 的 个 数 ；

各峰的积分曲线 \rightarrow 确定各种 1H 核的个数；

3. 根据化学位移解析各峰的归属；
4. 各峰的裂分，确定不同氢的排列。

核磁共振仪的基本结构

1. 永久磁铁；
2. 射频振荡器；
3. 射频信号接收器；
4. 样品管；
5. 扫描单元。

核磁共振试样样品的制备

1. 不产生干扰信号；
2. 溶解性能好；
3. 稳定的氕代溶剂（含内标TMS）；

稳定的氕代溶剂 $CDCl_3$ （含内标TMS）；

4. 溶剂的浓度。 溶剂的浓度5%~10%。

NMR 技术的进展

1. 魔角旋转 (MAS) 技术;
2. 交叉极化 (CP) 技术;
3. 高功率去偶 (DD) 技术;
4. 多脉冲技术;
5. 多维谱技术。

核磁共振谱在材料分析研究中的应用:

1. 高分子材料的定性鉴别;
2. 高分子材料数均相对分子质量的测定;
3. 高分子材料共聚物组成的测定;
4. 高分子材料均聚物的链接序列鉴别。

质谱

概述

质谱分析 (Mass Spectrum, MS) 定义:

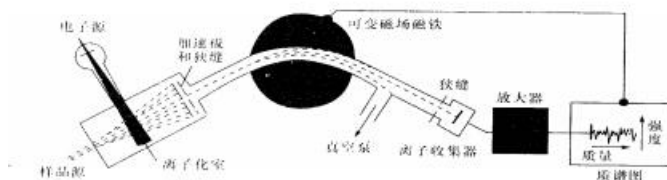
通过对被测样品离子质荷比的测定来进行成分和结构分析的一种方法。

被分析的样品首先要离子化, 然后利用离子在电场或磁场的运动性质, 把离子按质荷比 (m/z) 分开并按照质荷比大小排列成谱图形式, 根据质谱图和相关信息, 可以确定样品的成分、结构和分子量等定性定量结果。

质谱分析的优点:

- 灵敏度高 () : **灵敏度高 ($10^{-7} \sim 10^{-12} g$) ;**
- 唯一可以确定分子式的方法;
- 甚至可以判断元素的组成。

质谱仪的工作原理:



原理过程：

气化(高真空)： 气化 (高真空) : $M(g, l \text{ 或 } s) \rightarrow M(g)$

电离(离子源轰击)： 电离 (离子源轰击) : $M(g) \rightarrow M^+$
或 $M^+ \rightarrow F_1^+, F_2^+$

加速 (电场) : (1)

$$\text{加速 (电场)} : zeU = \frac{mv^2}{2} \quad (1)$$

式中：m 为离子质量，v 为离子运动速度，z 为离子电荷数，e 为电子电荷量，U 为加速电压。

磁质量分析器： (2)

$$\text{磁质量分析器} : Hzev = \frac{mv^2}{R} \quad (2)$$

$$\frac{m}{z} = \frac{H^2 R^2 e}{2U}$$

式中：R 为离子回旋半径，H 为磁场强度

各离子依次按质荷比值大小顺序达到收集器（产生信号）→放大器放大→记录仪→质谱图

质谱仪的结构

- 真 空 系 统 : 离 子 源 , 质 量 分 析 器

真空系统： 离子源 $10^{-5} \sim 10^{-3} Pa$, 质量分析器 $10^{-6} Pa$

- 进样系统：

进样方式：气体扩散、直接进样、气相色谱

- 离子源

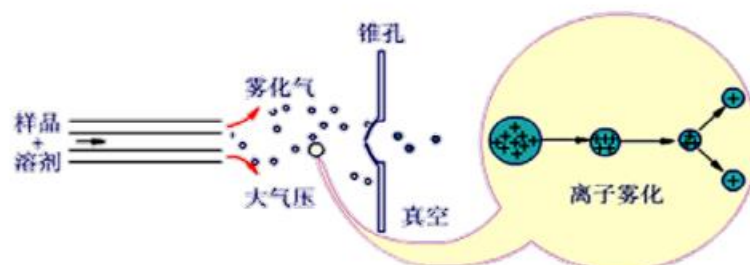
- 质量分析器
- 离子检测器

1. 离子源

1. 电子轰击源 (EI)：电子能量，应用最为广泛的离子源，适合大多数有机化合物分析，不易获得分子离子峰。

电子轰击源 (EI)：电子能量10~70eV，应用最为广泛的离子源，适合化合物分析，不易获得分子离子峰。

2. 化学电离源 (CI)：反应气体（甲烷、异丁烷、氨等）为离子化试剂，准分子离子峰强度高，适用于大多有机化合物。
3. 场解析 (FD)：高电势电极为电离源，适用于难汽化和热稳定差的固体样品分析。
4. 快原子轰击源 (FAB)：轰击原子为氙、氪等重原子，基质为甘油、三乙醇胺等，主要用于极性、分子量大的样品分析。
5. 二次离子源 (SI)：高能离子束为离子源，适用非挥发性及热不稳定样品的分析。
6. 电喷雾源 (ESI)：属于软电离技术，易形成多电荷离子，很少有碎片，只有准分子离子，适合高分子和生物大分子样品分析。



电喷雾电离原理图

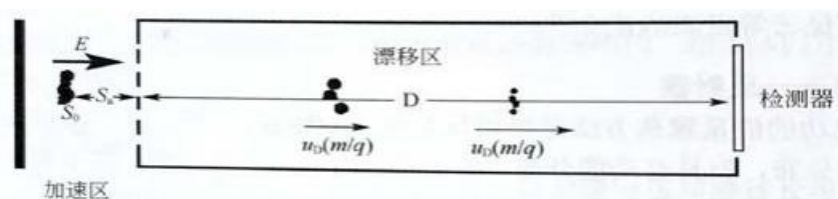
1. 常压化学电离源 (APCI)：主要用来分析中等极性的化合物，APCI 是 ESI 的补充。ESI 和 APCI 用于液相色谱--质谱联用仪 (LC-MS)。
2. 激光解吸源 (LD)：
3. 辉光放电源 (GD)：
4. 火花源 (SS)：
5. 等离子体源 (ICP)：

1. 质量分析器

作用：将离子源产生的离子按 m/z 顺序分离并送入检测器排列成谱。

1. 磁式单聚焦和双聚焦分析器：
2. 四极分析器 (QUAD)：

3. 离子阱分析器：
4. 飞行时间分析器（TOF）：



1. 傅里叶变换离子回旋共振分析器（FT-ICR）：

1. 离子检测器

1. 直接电测法（金属电极检测）：检测速度慢，但测量线性好。
2. 二次效应电测法（电子或光子倍增管）：可快速检测，但检测信号为非线性，定量分析需校正。
3. 照相记录法。

质谱仪的分类：

- 依照质量分析器分类：
 - 磁质谱仪
 - 四极质谱仪
 - 离子阱质谱仪
 - 飞行时间质谱仪
 - 傅里叶变换离子回旋共振质谱仪
- 依照应用分类：
 - 有机质谱仪--测定有机化合物的分子结构
 - 气相色谱--质谱联用仪（GC-MS）
 - 液相色谱--质谱联用仪（LC-MS）
 - 基质辅助激光解吸--飞行时间质谱仪（MALDI-TOF-MS）
 - 傅里叶变换质谱仪（FT-MS）
 - 无机质谱仪--测定无机化合物
 - 火花源双聚焦质谱仪（SSMS）
 - 感应耦合等离子体质谱仪（ICP-MS）
 - 辉光放电质谱（GDMS）
 - 二次离子质谱仪（SIMS）
 - 同位素质谱仪-测同位素丰度

气相色谱--质谱联用技术（GC-MS）

气相

- 分辨率
- 灵敏度
- 质量范围
- 质量精度

横坐标：质荷比 (m/z)

Mass spectrum of compound 10b. The x-axis represents the mass-to-charge ratio (m/z) from 25 to 175, and the y-axis represents the relative intensity from 0 to 100. The base peak is at m/z 105. Other labeled peaks include fragment ions at m/z 51 and 77, and a molecular ion at m/z 182.

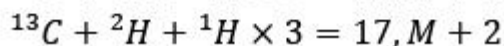
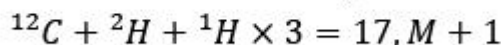
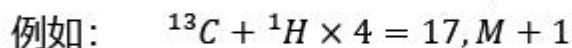
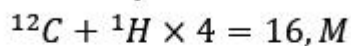
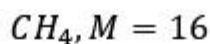
m/z	Relative Intensity (%)	Assignment
51	~15	Fragment ion
77	~45	Fragment ion
105	100	Base peak
182	~35	Molecular ion

m/z (质荷比)	RI (相对强度)
51	17
77	52

- 分子离子：有机化合物失去一个电子所形成的正离子，其质荷比值代表其相对分子质量。
- 准分子离子：由样品分子 **M** 与离子化基质作用后形成，其组成一般较为复杂，简单如。

准分子离子：由样品分子M与离子化基质作用后形成，其组成一般较为复杂， MH^+ 。

- **同位素离子：**含有同位素的离子称为同位素离子。具有同位素的元素的碎片离子在质谱图上不呈现单峰，而是一组峰。一般以最轻的元素组成的峰定义为分子离子峰。

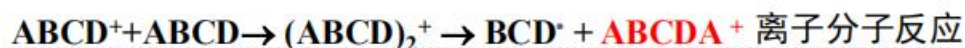
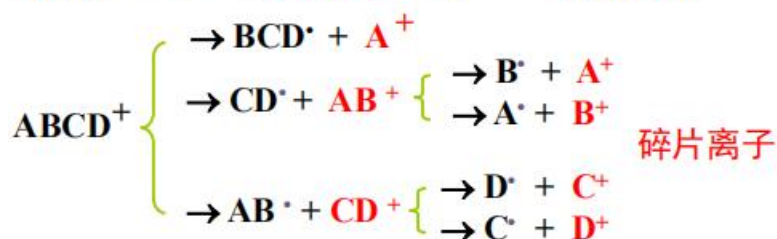


例如:

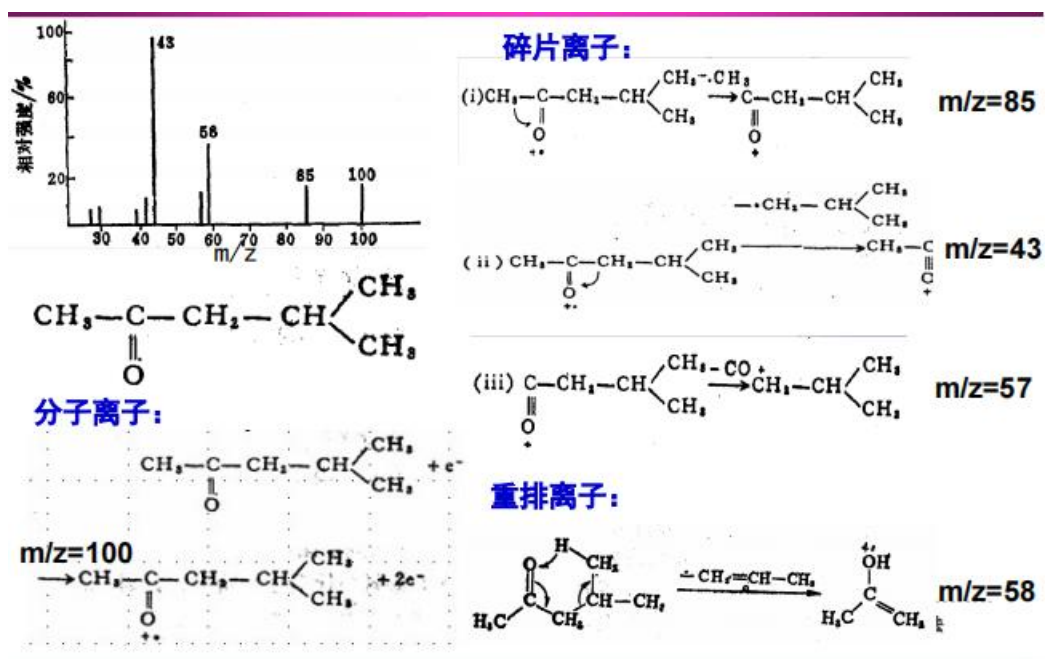
- 碎片离子:
- 重排离子:
- 亚稳离子:
- 多电荷离子:

离子的类型

当有机化合物蒸汽分子进入离子源受到电子轰击时, 按下列方式形成各种类型离子(分子碎片):



举例说明——甲基异丁基甲酮



质谱定性分析及图谱解析

- 分子离子峰和碎片离子峰的解析可提供有关分子结构的信息，因而定性能力强。
- 从分子离子峰可以准确地测定该物质地相对分子质量（即分子量）。

质谱图上质荷比最大地峰一定为分子离子峰吗？如何确定分子离子峰？

1. 相对分子质量（分子量）的测定

1. 分子离子峰应是最高质荷比的离子峰（同位素离子、准分子离子峰、个别重排离子除外）。
2. 分子离子峰质量数的规律（氮规则）
3. 分子离子峰与相邻峰的质量差必须合理

分子离子峰 M 不可能出现 $M-3\sim M-14$ 和 $M-21\sim M-25$ 的碎片峰。

1. $M+1$ 峰：醚、酯、胺、酰胺等化合物的分子离子峰不稳定，会捕获一个 H ， $M+1$ 峰大。
2. $M-1$ 峰：醛等化合物的分子离子不稳定，会裂解一个 H ， $M-1$ 峰大。
3. 降低电子轰击源能量，分子离子峰相对碎片峰相应增加，观察质荷比最大的峰是否最后消失。

1. 分子式的推导

确定分子式合理性原则：

1. 该式的分子量为分子离子峰的质荷比；
2. 同位素峰丰度比合理；
3. 符合氮规则；
4. 不饱和度合理。

1. 查 Beynon 表法确定分子式

2. 利用同位素相对丰度推导分子式

1. 鉴定有机化合物分子结构

质谱在材料研究中的应用

- 质谱在高分子材料中的应用
 - 高分子材料中的添加剂分析
 - 低聚物或易热解聚合物的结构鉴定
 - 难熔、难溶高分子的结构表征
 - 有机高分子分子量及其分布的测定
- 质谱在无机和金属材料分析中的应用
 - 无机高纯固体材料中的微量杂质元素分析