

材料的微观结构 (Microstructure of Materials)

决定材料性质最为本质的内在因素：组成材料各元素原子结构，原子间相互作用，相互结合，原子或分子在空间的排列，运动规律，以及原子集合体的形貌特征

第一章原子结构和键合

Atomic Structure and Interatomic Bonding

物质 (Substance) 是由原子 (atom) 组成
在材料科学中，最为关心原子的电子结构
原子的电子结构—原子间键合本质

决定材料分类：金属 陶瓷 高分子

材料性能：物 化 力学

※1原子结构 (Atomic Structure)

一、物质的组成 (Substance Construction)

物质由无数微粒 (Particles) 聚集而成

分子 (Molecule)：单独存在 保存物质化学特性

原子 (Atom)：化学变化中最小微粒

$d_{H_2O}=0.2nm$ $M(H_2)$ 为2 $M(\text{protein})$ 为百万

二、原子的结构

- 1879年 J. J Thomson 发现电子 (electron), 揭示了原子内部秘密
- 1911年 E. Rutherford 提出原子结构有核模型
- 1913年 N. Bohr 将 $\left\{ \begin{array}{l} \text{M. Plank 和 A. Einstein 量子论} \\ \text{Rutherford 原子有核模型} \end{array} \right\}$ 原子结构的量子理论

- Bohr atomic model

原子 (atom)

$$r_H = 3.7 \times 10^{-2} \text{ nm}$$

$$r_{Al} = 1.43 \times 10^{-1} \text{ nm}$$

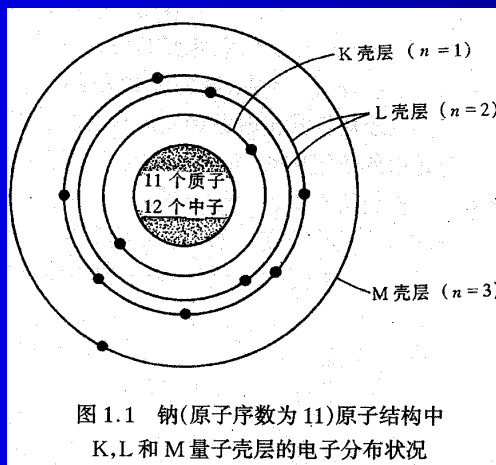


图 1.1 钠(原子序数为 11)原子结构中
K, L 和 M 量子壳层的电子分布状况

- $\left\{ \begin{array}{l} \text{原子核 (nucleus): 位于原子中心、带正电} \left\{ \begin{array}{l} \text{质子 (proton): 正电荷 } m = 1.6726 \times 10^{-27} \text{ kg} \\ \text{中子 (neutron): 电中性 } m = 1.6748 \times 10^{-27} \text{ kg} \end{array} \right. \\ \text{电子 (electron): 核外高速旋转, 带负电, 按能量高低排列, 如电子云 (electron cloud)} \\ m = 9.1095 \times 10^{-31} \text{ kg, 约为质子的 } 1/1836 \end{array} \right.$

● 描述原子中一个电子的空间和能量，可用四个量子数 (quantum numbers) 表示

主量子数 n_i : 决定原子中电子能量和核间距离，即量子壳层，取正整数K、L、M、N、O、P、Q
electron shell

轨道动量量子数 l_i : 与电子运动的角动量有关，取值为0, 1, 2, ..., $n-1$, s, p, d, f
shape of the electron subshell

磁量子数 m_i : 决定原子轨道或电子云在空间的伸展方向，取值为 $-l_i, -(l_i-1), \dots, -1, 0, 1, \dots, l_i$
spatial orientation of an electron cloud

自旋角动量量子数 s_i : 表示电子自旋 (spin moment) 的方向，取值为 $+\frac{1}{2}$ 或 $-\frac{1}{2}$

● 核外电子的排布 (electron configuration) 规律

能量最低原理 (Minimum Energy principle) 电子总是占据能量最低的壳层

1s-2s-2p-3s-3p-4s-3d-4p-5s-4d-5p-

Pauli不相容原理 (Pauli Exclusion principle): $2n^2$

Hund原则 (Hund' Rule) $\left\{ \begin{array}{l} \text{全充满} \\ \text{半充满} \\ \text{全空} \end{array} \right.$ 自旋方向相同



三、元素周期表 (periodic Table of the Elements)

- 元素 (Element)：具有相同核电荷的同一类原子总称，共116种，核电荷数是划分元素的依据
 - 同位素 (Isotope)：具有相同的质子数和不同中子数的同一元素的原子
 - C_6^{12} C_6^{13} C_6^{14}
 - 元素有两种存在状态：游离态和化合态 (Free State & Combined Form)
-
- 7个横行 (Horizontal rows) 周期 (period) 按原子序数 (Atomic Number) 递增的顺序从左至右排列
 - 18个纵行 (column) 16族 (Group)，7个主族、7个副族、1个Ⅷ族、1个零族 (Inert Gases) 最外层的电子数相同，按电子壳层数递增的顺序从上而下排列。
-

原子序数 = 核电荷数

周期序数 = 电子壳层数

主族序数 = 最外层电子数

零族元素最外层电子数为8 (氦为2)

价电子数 (Valence electron)

同周期元素：左 $\xrightarrow[\text{电离能}\uparrow, \text{失电子能力}\downarrow, \text{得电子能力}\uparrow]{\text{核电荷}\uparrow, \text{原子半径}\downarrow}$ 右，金属性 \downarrow ，非金属性 \uparrow

同主族元素：上 $\xrightarrow[\text{电离能}\downarrow, \text{失电子能力}\uparrow, \text{得电子能力}\downarrow]{\text{最外层电子数相同, 电子层数}\uparrow, \text{原子半径}\uparrow}$ 下，金属性 \uparrow ，非金属性 \downarrow

元素周期表

	IA			碱金属		碱土金属		过渡元素										0	
1	H	IIA		主族金属		非金属		稀有气体						IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	He
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
3	Na	Mg	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIII B			IB	IIB	Al	Si	P	S	Cl	Ar	
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
7	Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Uun	Uuu	Uub							

镧系	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
锕系	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

● ※2原子间的键合 (Bonding type with other atom)

化学键 (Chemical bonding) { 金属键 (Metallic bonding)
离子键 (Ionic bonding) 主价键 primary interatomic bonds
共价键 (covalent bonding)
物理键 (physical bonding), 次价键 (Secondary bonding), 亦称 Van der Waals bonding
氢键 (Hydrogen-bonding) 介于化学键和 范德华力之间

● 一、金属键 (Metallic bonding)

典型金属原子结构：最外层电子数很少，即价电子 (valence electron) 极易挣脱原子核之束缚而成为自由电子 (Free electron)，形成电子云 (electron cloud) 金属中自由电子与金属正离子之间构成键合称为金属键

- 特点：电子共有化，既无饱和性又无方向性，形成低能量密堆结构
- 性质：良好导电、导热性能，延展性好

- 二、离子键 (Ionic bonding)

多数盐类、碱类和金属氧化物

实质: $\left[\begin{array}{l} \text{金属原子} \longrightarrow \text{带正电的正离子 (Cation)} \\ \text{e} \\ \text{非金属原子} \longrightarrow \text{带负电的负离子 (anion)} \end{array} \right\} \text{静电引力 离子键}$

- 特点: 以离子而不是以原子为结合单元, 要求正负离子相间排列, 且无方向性, 无饱和性

性质: 熔点和硬度均较高, 良好电绝缘体

- 三、共价键 (covalent bonding)

- 亚金属 (C、Si、Sn、Ge), 聚合物和无机非金属材料

- 实质: 由二个或多个电负性差不大的原子间通过共用电子对而成

{ 极性键(Polar bonding): 共用电子对偏于某成键原子
非极性键 (Nonpolar bonding): 位于两成键原子中间

- 特点: 饱和性 配位数较小, 方向性 (s电子除外)
- 性质: 熔点高、质硬脆、导电能力差

四、范德华力 (Van der waals bonding)

近邻原子相互作用 → 电荷位移 →

偶极子(dipoles) $\xrightarrow{\text{电偶极矩的感应作用}}$ 范德华力

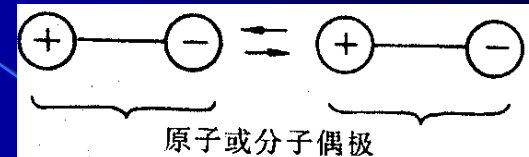


图 1.7 极性分子间的范德华力示意图

- 包括：静电力(electrostatic)、诱导力(induction)和色散力(dispersive force)
- 属物理键，系次价键，不如化学键强大，但能很大程度改变材料性质

五、氢键 (Hydrogen bonding)

极性分子键 存在于HF、H₂O、NH₃中，在 高分子中占重要地位，
氢原子中唯一的电子被其它原子所共有（共价键结合），裸露原子核
将与近邻分子的负端相互吸引——氢桥

介于化学键与物理键之间，具有饱和性

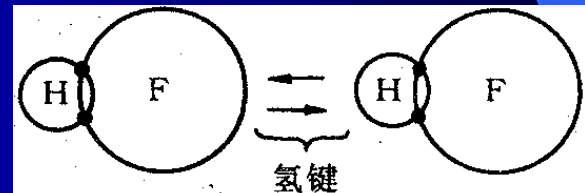


图 1.8 HF 氢键示意图

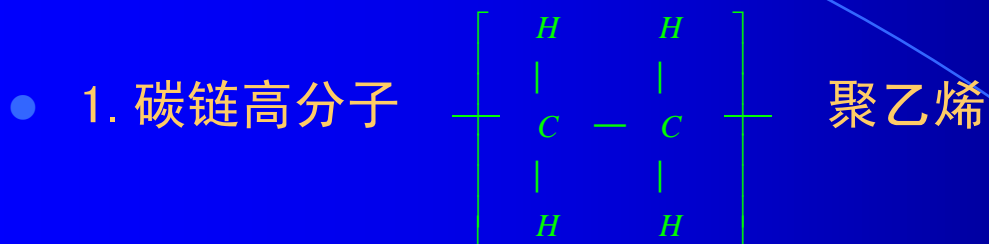
● ※3高分子链 (High polymer Chain)

高分子结构 { 链结构 (Chain Structure)
聚集态结构 (Structure of aggregation state)

单体—聚合反应 { 加聚反应 添加引发剂通过共价键将单分子聚合
(polyaddition)
缩聚反应 化学反应，释放出副产品
(polycondensation)

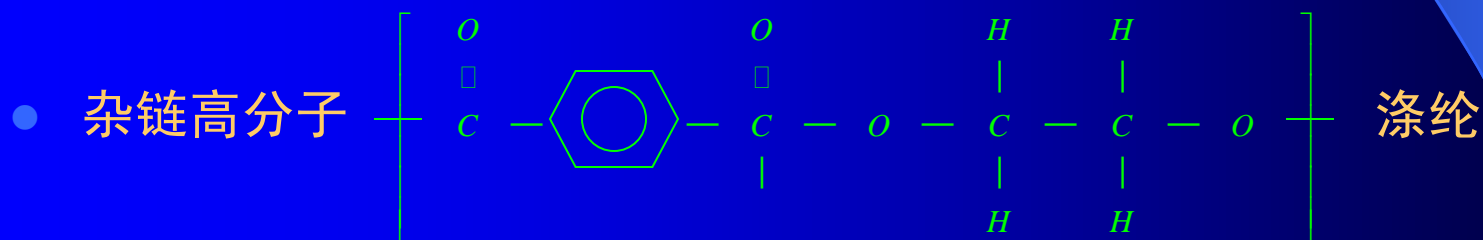
链结构 { 近程结构：一次结构 属于化学结构
远程结构：二次结构 分子量、形态、链的柔顺性、构象

- 近程结构 (short-range Structure)
- 一、结构单元的化学组成 (the Chemistry of mer unit)



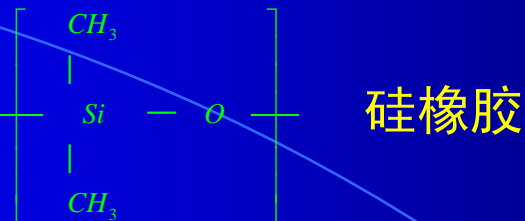
- 主链以C原子间共价键相联结 加聚反应制得

- 如 聚乙烯, 聚氯乙烯, 聚丙烯, 聚甲基丙烯酸甲酯, 聚丙烯



- 主链除C原子外还有其它原子如O、N、S等, 并以共价键联接, 缩聚反应而得, 如聚对苯二甲酸乙二酯 (涤纶) 聚酯聚胺、聚甲醛、聚苯醚、聚酚等

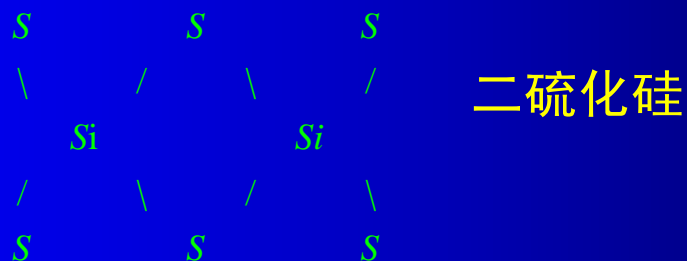
- 3. 元素有机高分子



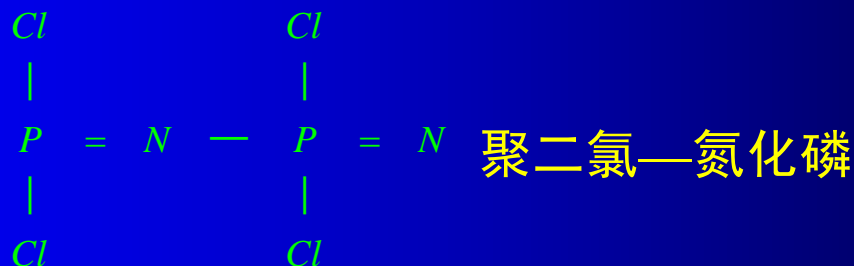
硅橡胶

- 主链中不含C原子，而由Si、B、P、Al、Ti、As等元素与O组成，其侧链则有机基团，故兼有无机高分子和有机高分子的特性，既有很高耐热和耐寒性，又具有较高弹性和可塑性，如硅橡胶

- 4. 无机高分子



二硫化硅



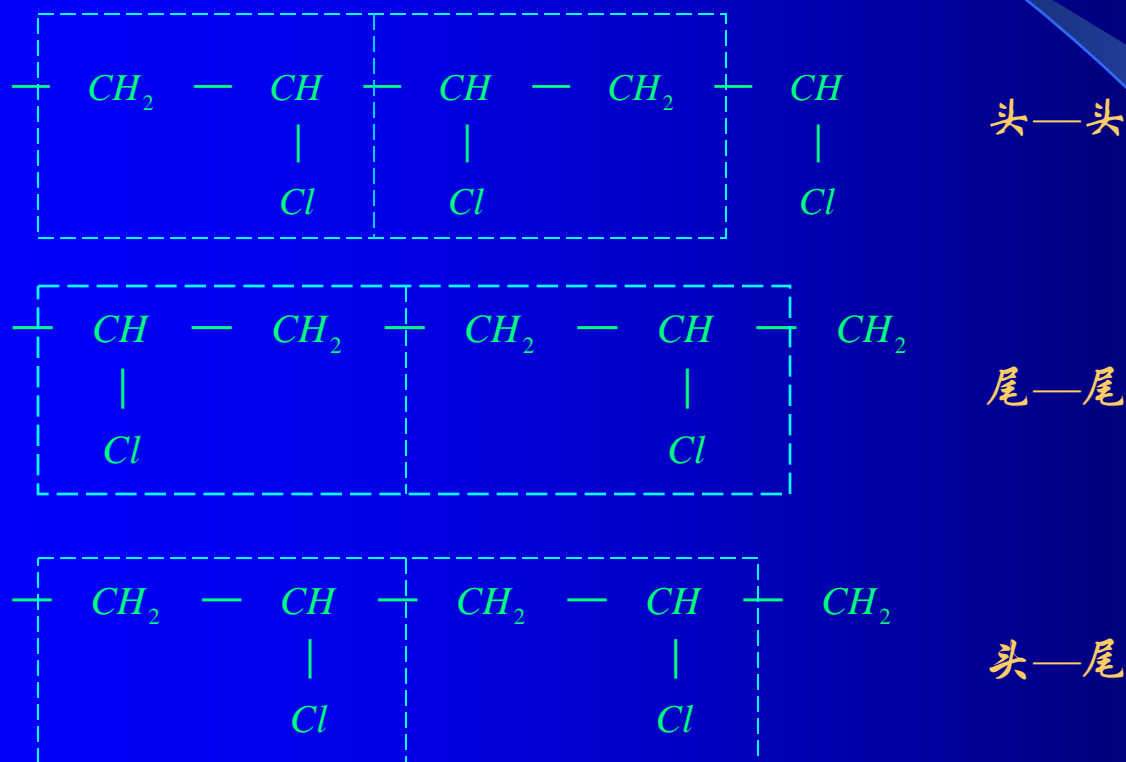
聚二氯—氮化磷

- 主链既不含C原子，也不含有机基团，而完全由其它元素所组成，这类元素的成链能力较弱，故聚合物分子量不高，并易水解

二、高分子链结构单元的键合方式 (bonding tape)

1. 均聚物结构单元键接顺序

单烯类单体中 除乙烯分子是完全对称的，其结构单元在分子链中的键接方法只有一种外，其它单体因有不对称取代，故有三种不同的键接方式（以氯乙烯为例）：



双烯类高聚物中，则更复杂，除有上述三种，还依双键开启位置而不同

2. 共聚物的序列结构 (Copolymers)

按结构单元在分子链内排列方式的不同分为

无规共聚物 (Random copolymer)

交替共聚物 (alternating copolymer)

嵌段共聚物 (block copolymer)

接枝共聚物 (graft copolymer)

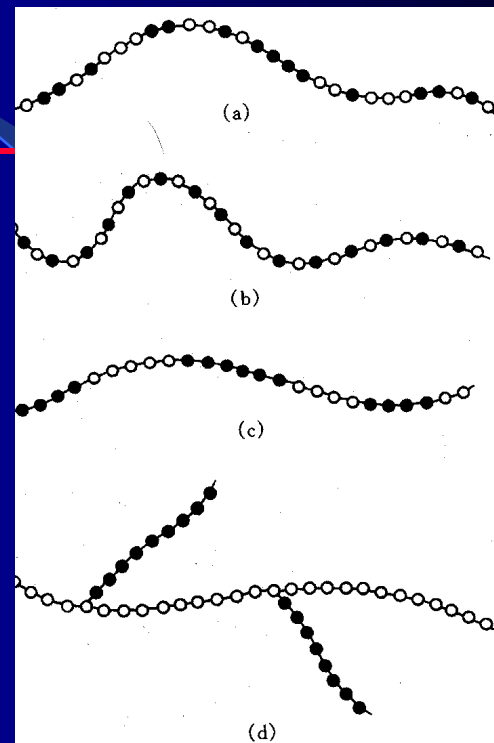


图 1.12 无规(a)、交替(b)、嵌段(c)和接枝共聚物(d)示意图

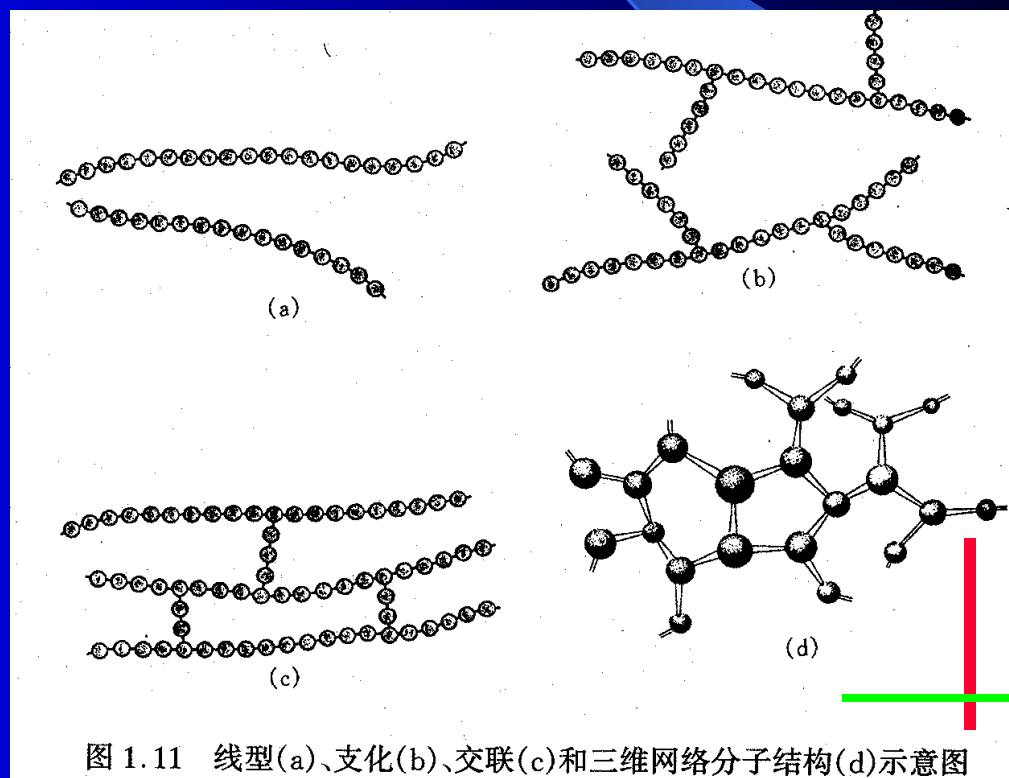
三、高分子链的结构 (structure)

线性高分子 (linear polymers): 加热后变软, 甚至流动, 可反复加工—
热塑性 (thermoplastic)

支链高分子 (branched polymers):

交联高分子 (crosslinked polymer): 线性天然橡胶用S交联后变强韧耐磨
体型 (立体网状) 高分子 (network on three-dimensional polymer)

不溶于任何溶剂,
也不能熔融,
一旦受热固化便
不能改变形状—
热固性 (thermosetting)



四、高分子链的构型 (Molecular configurations)

- 链的构型系指分子中原子在空间的几何排列，稳定的，欲改变之须通过化学键断裂才行

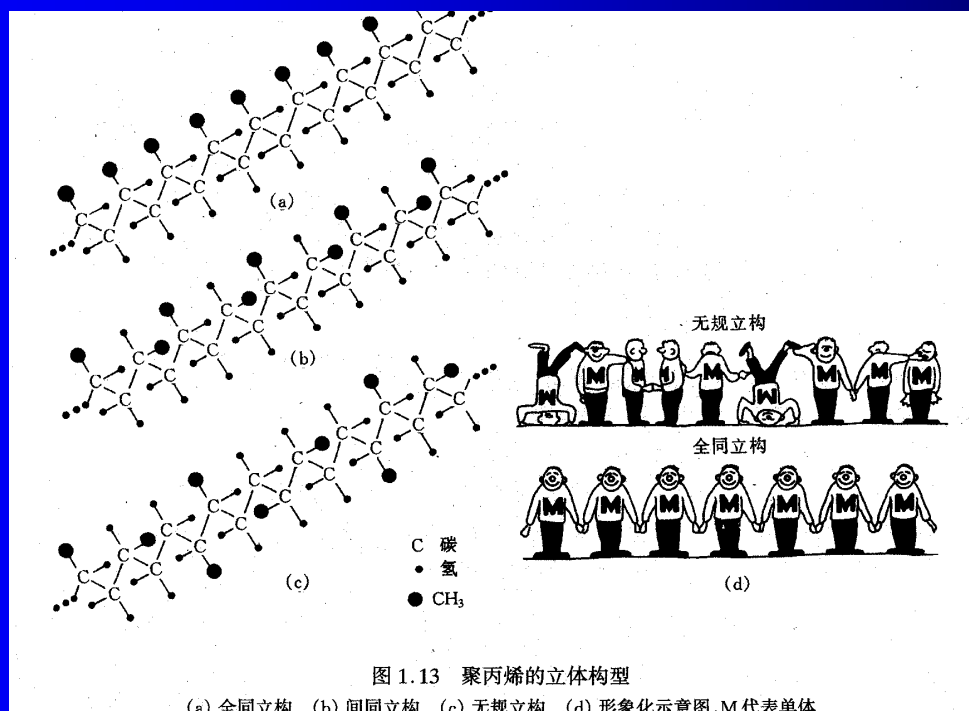
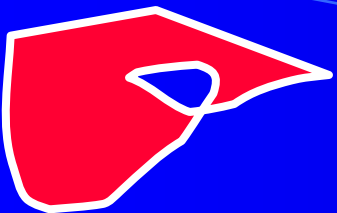


图 1.13 聚丙烯的立体构型

(a) 全同立构 (b) 间同立构 (c) 无规立构 (d) 形象化示意图, M 代表单体



- 旋光异构体 (stereoisomerism)

- 由烯烃单体合成的高聚物 $\left[\text{CH}_2 - \text{CHR} \right]_n$
在其结构单元中有一不对称C原子，故存在
两种旋光异构单元，有三种排列方式

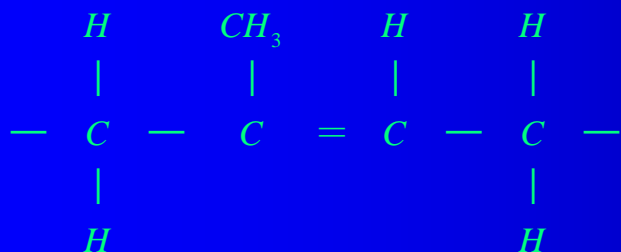
- 间同立构 (syndiotactic configurations): R取代基交替地处在主链平面两
即两旋光异构单元交替
- 全同立构 (isotactic configurations): R取代基全处在主链平面一边，
即全部由一种旋光异构体
- 无规立构 (atactic configurations): R取代基在主链平面两侧不规则排列

几何异构 (Geometrical isomerism)

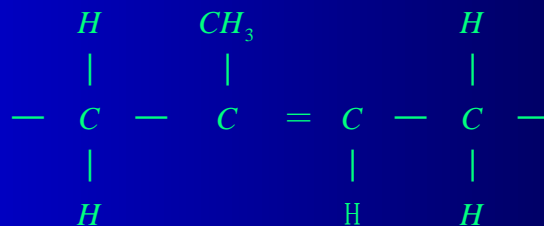
双烯类单体定向聚合时，可得到有规立构聚合物。但由于含有双键，且双键

不能旋转，从而每一双就可能有 $\begin{cases} \text{顺式 (cis-structure)} \\ \text{反式 (trans-structure)} \end{cases}$ 两种异构体之分，称为几何异构

对于大分子链而言就有 $\begin{cases} \text{顺反无序} \\ \text{顺反交替} \\ \text{全顺} \\ \text{全反} \end{cases}$



顺式 二甲基丁二烯



反式 二甲基丁二烯

远程结构 (Long-range Structure)

- 一、高分子的大小 (Molecular Size)
- 高分子的相对分子质量M不是均一的, 具有多分散性
- 平均相对分子质量

数均相对分子质量 $\bar{M}_n = \sum x_i M_i$, x_i 为分子数分数
number-average molecular weight

重均相对分子质量 $\bar{M}_w = \sum w_i M_i$, w_i 为 量分数
weight-average molecular weight

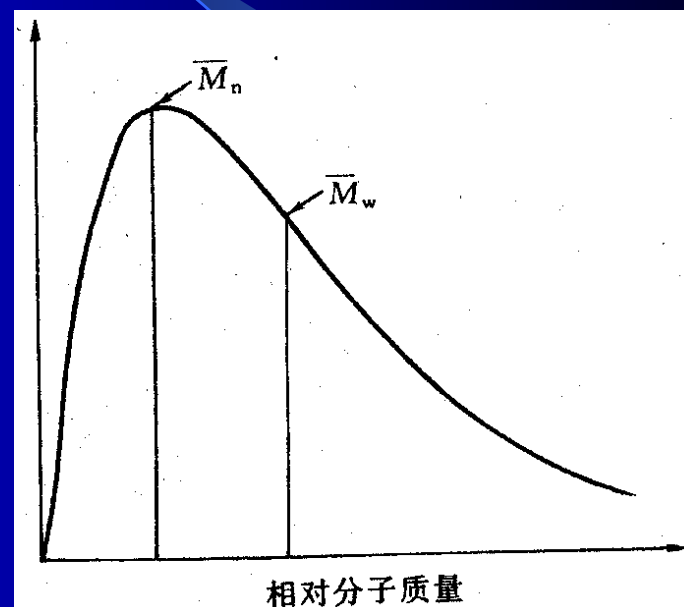


图 1.15 典型高分子的
相对分子质量分布图

- 
- 高分子链中重复单元数目称为聚合度 $n = \frac{\overline{M}_n}{m}$ 数均相对分子量
每链节的质量

$\overline{M}_n(\overline{M}_w)$ 不仅影响高分子溶液和熔体的流变性质，
对力学性能 σ_b, HV, E, a_k 起决定作用，

对加工和使用也有很大影响。



● 二、高分子的形状 (Molecular shape)

- 主链以共价键联结，有一定键长 d 和键角 θ ，每个单键都能内旋转 (Chain twisting) 故高分子在空间形态有 m^{n-1} (m 为每个单键内旋转可取的位置数， n 为单键数目)
- 统计学角度高分子链取 伸直 (straight) 构象几率极小，呈卷曲 (zigzag) 构象几率极大
- 高分子链的总链长 $L = nd \sin \frac{\theta}{2}$
- 均方根 $r = d\sqrt{n}$

三、影响高分子链柔性的主要因素

(the main influencing factors on the molecular flexibility)

高分子链能改变其构象的性质称为柔性 (Flexibility)

主链结构的影响：起决定性作用， $C-O$, $C-N$, $Si-O$ 内旋的势垒比 $C-C$ 低，从而使聚酯，聚酰胺、聚胺酯，聚二甲基硅氧烷等柔性好

取代基的影响：取代基的极性，沿分子链排布距离，在主链上对 性，体积均有影响

交联的影响：因交联附近的单 旋转受阻碍，交联度大时，柔性 $\downarrow\downarrow$