

材料现代分析方法试题 1

材料学院 材料科学与工程 专业 年级 班级 材料现代分析方法 课程

200 — 200 学年 第 学期 () 卷 期末考试题 (120 分钟)

考生姓名 学 号 考试时间

题 号											得 分
分 数											

主考教师 : 阅卷教师 :

一、基本概念题 (共 10 题 , 每题 5 分)

1. X射线的本质是什么?是谁首先发现了 X射线,谁揭示了 X射线的本质?

2. 下列哪些晶面属于 $[\bar{1}11]$ 晶带?

$(\bar{1}\bar{1}1)$ 、 $(\bar{2}\bar{3}1)$ 、 (231) 、 (211) 、 (101) 、 $(\bar{1}01)$ 、 $(1\bar{3}3)$ 、

$(\bar{1}\bar{1}0)$ 、 $(1\bar{1}2)$ 、 $(1\bar{3}2)$ 、 $(0\bar{1}1)$ 、 (212) 、为什么?

3. 多重性因子的物理意义是什么?某立方晶系晶体,其 $\{100\}$ 的多重性因子是多少?如该晶体转变为四方晶系,这个晶面族的多重性因子会发生什么变化?为什么?

4. 在一块冷轧钢板中可能存在哪几种内应力?它们的衍射谱有什么特点?

5. 透射电镜主要由几大系统构成?各系统之间关系如何?

6. 透射电镜中有哪些主要光阑?分别安装在什么位置?其作用如何?

7. 什么是消光距离?影响晶体消光距离的主要物性参数和外界条件是什么?

8. 倒易点阵与正点阵之间关系如何?画出 fcc 和 bcc 晶体的倒易点阵,并标出基本矢量 a^* 、 b^* 、 c^* 。

9. 红外测试样品需尽可能把游离水驱除干净。含游离水样品的红外谱图中在哪两个波数范围会出现吸收峰?

10. 一种化合物含有两个基团与各含一个基团的两种化合物的混合物,其红外谱图有大的差别吗?为什么?一种化合物含有两个基团与各含一个基团的两种化合物的混合物,其红外谱图有大的差别吗?为什么?

二、综合及分析题 (共 5 题 , 每题 10 分)

1. 决定 X 射线强度的关系式是

$$I = I_0 \frac{\lambda^3}{32\pi R} \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{V}{V_c^2} P |F|^2 \phi(\theta) A(\theta) e^{-2M}$$

试说明式中各参数的物理意义？

2. 比较物相定量分析的外标法、内标法、K 值法、直接比较法和全谱拟合法的优缺点？

3. 请导出电子衍射的基本公式，解释其物理意义，并阐述倒易点阵与电子衍射图之间有何对应关系？解释为何对称入射(B//[uvw])时，即只有倒易点阵原点在爱瓦尔德球面上，也能得到除中心斑点以外的一系列衍射斑点？

4. 单晶电子衍射花样的标定有哪几种方法？图 1 是某低碳钢基体铁素体相的电子衍射花样，请以尝试—校核法为例，说明进行该电子衍射花样标定的过程与步骤。

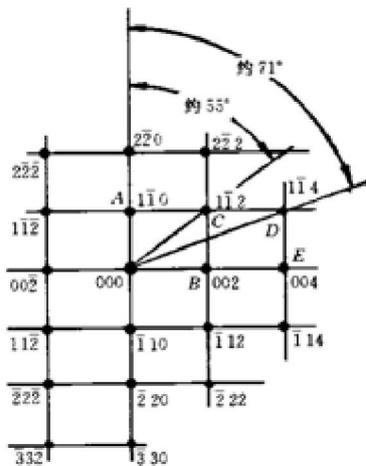
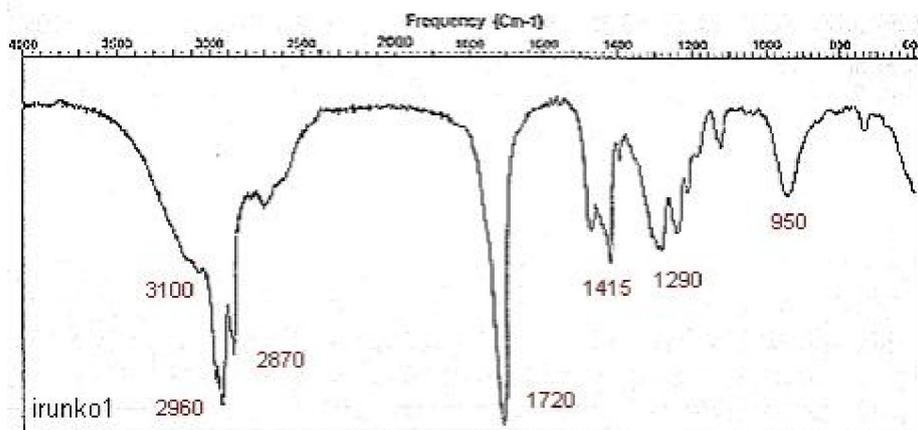


图 1 某低碳钢基体铁素体相的电子衍射花样

5. 分别指出谱图中标记的各吸收峰所对应的基团及振动？



材料现代分析方法试题 1(参考答案)

一、基本概念题 (共 10 题 , 每题 5 分)

1. X射线的本质是什么?是谁首先发现了 X射线,谁揭示了 X射线的本质?

答: X射线的本质是一种横电磁波?伦琴首先发现了 X射线,劳厄揭示了 X射线的本质?

2. 下列哪些晶面属于 $[\bar{1}11]$ 晶带?

$(\bar{1}\bar{1}1)$ 、 $(\bar{2}\bar{3}1)$ 、 (231) 、 (211) 、 (101) 、 $(\bar{1}01)$ 、 $(1\bar{3}3)$ 、 $(\bar{1}\bar{1}0)$ 、 $(1\bar{1}2)$ 、 $(1\bar{3}2)$ 、 $(0\bar{1}1)$ 、 (212) 、为什么?

答: $(\bar{1}\bar{1}0)$ 、 $(\bar{2}\bar{3}1)$ 、 (211) 、 $(1\bar{1}2)$ 、 $(\bar{1}01)$ 、 $(0\bar{1}1)$ 晶面属于 $[\bar{1}11]$ 晶带,因为它们符合晶带定律: $hu+kv+lw=0$ 。

3. 多重性因子的物理意义是什么?某立方晶系晶体,其 $\{100\}$ 的多重性因子是多少?如该晶体转变为四方晶系,这个晶面族的多重性因子会发生什么变化?为什么?

答:多重性因子的物理意义是等同晶面个数对衍射强度的影响因数叫作多重性因子。

某立方晶系晶体,其 $\{100\}$ 的多重性因子是 6?如该晶体转变为四方晶系多重性因子是 4;这个晶面族的多重性因子会随对称性不同而改变。

4. 在一块冷轧钢板中可能存在哪几种内应力?它们的衍射谱有什么特点?

答：在一块冷轧钢板中可能存在三种内应力，它们是：第一类内应力是在物体较大范围内或许多晶粒范围内存在并保持平衡的应力。称之为宏观应力。它能使衍射线产生位移。

第二类应力是在一个或少数晶粒范围内存在并保持平衡的内应力。它一般能使衍射峰宽化。

第三类应力是在若干原子范围存在并保持平衡的内应力。它能使衍射线减弱。

5. 透射电镜主要由几大系统构成？各系统之间关系如何？

答：四大系统：电子光学系统，真空系统，供电控制系统，附加仪器系统。

其中电子光学系统是其核心。其他系统为辅助系统。

6. 透射电镜中有哪些主要光阑？分别安装在什么位置？其作用如何？

答：主要有三种光阑：

聚光镜光阑。在双聚光镜系统中，该光阑装在第二聚光镜下方。作用：限制照明孔径角。

物镜光阑。安装在物镜后焦面。作用：提高像衬度；减小孔径角，从而减小像差；进行暗场成像。

选区光阑。放在物镜的像平面位置。作用：对样品进行微区衍射分析。

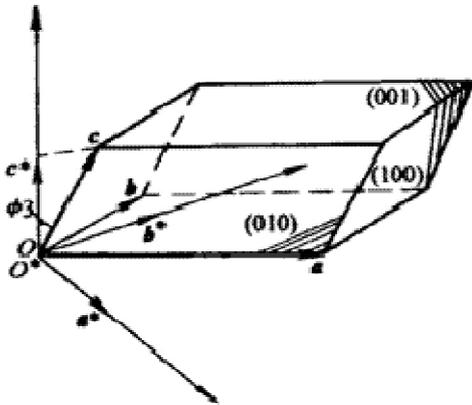
7. 什么是消光距离？影响晶体消光距离的主要物性参数和外界条件是什么？

答：消光距离：由于透射波和衍射波强烈的动力学相互作用结果，使 I_0 和 I_g 在晶体深度方向上发生周期性的振荡，此振荡的深度周期叫消光距离。

影响因素：晶胞体积，结构因子，Bragg角，电子波长。

8. 倒易点阵与正点阵之间关系如何？画出 fcc 和 bcc 晶体的倒易点阵，并标出基本矢量 a^* ， b^* ， c^* 。

答：倒易点阵与正点阵互为倒易。



9. 红外测试样品需尽可能把游离水驱除干净。含游离水样品的红外谱图中在哪两个波数范围会出现吸收峰？

答：把样品放入 110 烘箱中干燥至少 2 小时，并抽真空；含游离水样品的红外谱图在 $3000-3800\text{cm}^{-1}$ $1590-1690\text{cm}^{-1}$ 存在吸收峰。

10. 一种化合物含有两个基团与各含一个基团的两种化合物的混合物，其红外谱图有大的差别吗？为什么？

答：若该化合物中的两个基团是孤立的，通常两种测试样品的红外谱图没有大的差别，因此测试红外光谱时应尽可能把样品的各组份完全分离后测试。

二、综合及分析题（共 5 题，每题 10 分）

1. 决定 X 射线强度的关系式是

$$I = I_0 \frac{\lambda^3}{32\pi R^2} \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{V}{V_c^2} P |F|^2 \phi(\theta) A(\theta) e^{-2M}$$

试说明式中各参数的物理意义？

答： I_0 为入射 X 射线的强度；

λ 为入射 X 射线的波长

R 为试样到观测点之间的距离；

V 为被照射晶体的体积

V_c 为单位晶胞体积

P 为多重性因子，表示等晶面个数对衍射强度的影响因子；

F 为结构因子，反映晶体结构中原子位置、种类和个数对晶面的影响因子；

$\phi(\theta)$ 为角因子，反映样品中参与衍射的晶粒大小，晶粒数目和衍射线位置对衍射强度的影响；

$A(\theta)$ 为吸收因子，圆筒状试样的吸收因子与布拉格角、试样的线吸收系数 μ_1 和试样圆柱体的半径有关；平板状试样吸收因子与 μ 有关， $A(\theta) \propto \frac{1}{2\mu}$ 而与 θ 角无关。

e^{-2M} 表示温度因子。

$$e^{-2M} = \frac{\text{有热振动影响时的衍射强度}}{\text{无热振动理想情况下的衍射强度}}$$

2. 比较物相定量分析的外标法、内标法、K 值法、直接比较法和全谱拟合法的优缺点？

答：外标法就是待测物相的纯物质作为标样以不同的质量比例另外进行标定，并作曲线图。外标法适合于特定两相混合物的定量分析，尤其是同质多相（同素异构体）混合物的定量分析。

内标法是在待测试样中掺入一定量试样中没有的纯物质作为标准进行定量分析，其目的是为了消除基体效应。内标法最大的特点是通过加入内标来消除基体效应的影响，它的原理简单，容易理解。但它也是要作标准曲线，在实践起来有一定的困难。

K 值法是内标法延伸。K 值法同样要在样品中加入标准物质作为内标，人们经常也称之为清洗剂。K 值法不作标准曲线，而是选用刚玉 Al_2O_3 作为标准物质，并在 JCPDS 卡片中，进行参比强度比较，K 值法是一种较常用的定量分析方法。

直接比较法通过将待测相与试样中存在的另一个相的衍射峰进行对比，求得含量的。直接法好处在于它不要纯物质作标准曲线，也不要标准物质，它适合于金属样品的定量测量。

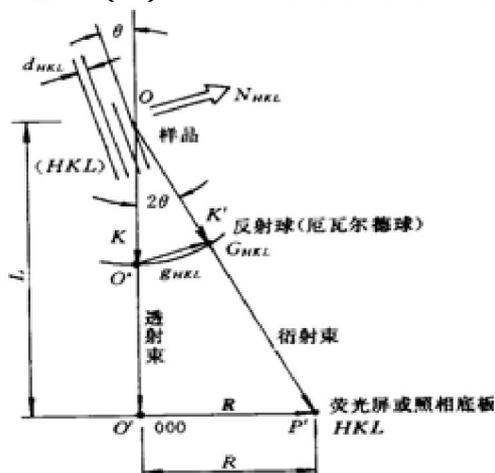
以上四种方法都可能存在因择优取向造成强度问题。

Rietveld 全谱拟合定量分析方法。通过计算机对试样图谱每个衍射峰的形状和宽度，进行函数模拟。全谱拟合定量分析方法，可避免择优取向，获得高分辨高准确的数字粉末衍射图谱，是目前 X射线衍射定量分析精度最高的方法。

不足之处是：必须配有相应软件的衍射仪。

3. 请导出电子衍射的基本公式，解释其物理意义，并阐述倒易点阵与电子衍射图之间有何对应关系？解释为何对称入射($B//[uvw]$)时，即只有倒易点阵原点在爱瓦尔德球面上，也能得到除中心斑点以外的一系列衍射斑点？

答：(1) 由以下的电子衍射图可见



$$R = L \cdot \tan 2\theta$$

2 很小，一般为 $1 \sim 2^\circ$

$$\operatorname{tg} 2\theta = 2 \sin \theta \quad \left(\operatorname{tg} 2\theta = \frac{\sin 2\theta}{\cos 2\theta} = \frac{2 \sin \theta \cos \theta}{\cos 2\theta} \right)$$

由 $2d \sin \theta = \lambda$ 代入上式

$$R = L \cdot 2 \sin \theta = \frac{L\lambda}{d}$$

即 $Rd = L\lambda$, L为相机裹度

这就是电子衍射的基本公式。

令 $L\lambda = k$ 一定义为电子衍射相机常数

$$R = \frac{k}{d} = kg$$

(2)、在 0 附近的低指数倒易阵点附近范围, 反射球面十分接近一个平面, 且衍射角度非常小 $< 1^\circ$, 这样反射球与倒易阵点相截是一个二维倒易平面。这些低指数倒易阵点落在反射球面上, 产生相应的衍射束。因此, 电子衍射图是二维倒易截面在平面上的投影。

(3) 这是因为实际的样品晶体都有确定的形状和有限的尺寸, 因而, 它的倒易点不是一个几何意义上的点, 而是沿着晶体尺寸较小的方向发生扩展, 扩展量为该方向实际尺寸的倒数的 2 倍。

4. 单晶电子衍射花样的标定有哪几种方法? 图 1 是某低碳钢基体铁素体相的电子衍射花样, 请以尝试—校核法为例, 说明进行该电子衍射花样标定的过程与步骤。

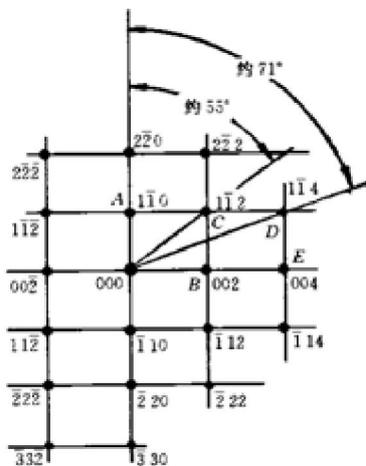


图 1 某低碳钢基体铁素体相的电子衍射花样

答：一般, 主要有以下几种方法：

$$R = \lambda L \frac{1}{d}$$

- 1) 当已知晶体结构时，有根据面间距和面夹角的尝试校核法；根据衍射斑点的矢径比值或 N 值序列的 R 比值法
- 2) 未知晶体结构时，可根据系列衍射斑点计算的面间距来查 JCPDS (PDF) 卡片的方法。
- 3) 标准花样对照法
- 4) 根据衍射斑点特征平行四边形的查表方法

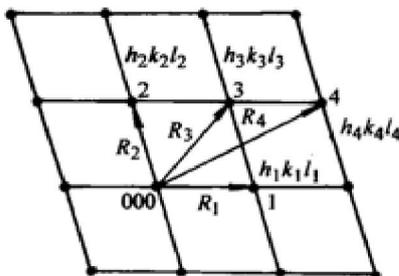
过程与步骤：

(1) 测量靠近中心斑点的几个衍射斑点至中心斑点距离 R_1, R_2, R_3, R_4 等 (见图)

(2) 根据衍射基本公式

求出相应的晶面间距 d_1, d_2, d_3, d_4 等

(3) 因为晶体结构是已知的，某一 d 值即为该晶体某一晶面族的晶面间距，故可根据 d 值定出相应的晶面族指数 $\{hkl\}$ ，即由 d_1 查出 $\{h_1 k_1 l_1\}$ ，由 d_2 查出 $\{h_2 k_2 l_2\}$ ，依次类推。



(4) 测定各衍射斑点之间的夹角。

(5) 决定离开中心斑点最近衍射斑点的指数。若 R 最短，则相应斑点的指数应为 $\{h_1 k_1 l_1\}$ 面族中的一个。

对于 h, k, l 三个指数中有两个相等的晶面族 (例如 $\{112\}$)，就有 24 种标法；

两个指数相等、另一指数为 0 的晶面族 (例如 $\{110\}$) 有 12 种标法；

三个指数相等的晶面族 (如 $\{111\}$) 有 8 种标法；

两个指数为 0 的晶面族有 6 种标法，因此，第一个指数可以是等价晶面中的任意一个。

(6) 决定第二个斑点的指数。

第二个斑点的指数不能任选，因为它和第 1 个斑点之间的夹角必须符合夹角公式。对立方晶系而言，夹角公式为

$$\cos \phi = \frac{h_1 k_2 + k_1 l_2 + l_1 h_2}{\sqrt{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2} \sqrt{h_2^2 + k_2^2 + l_2^2}}$$

决定了两个斑点后，其它斑点可以根据矢量运算求得

$$\vec{R}_3 = \vec{R}_1 + \vec{R}_2$$

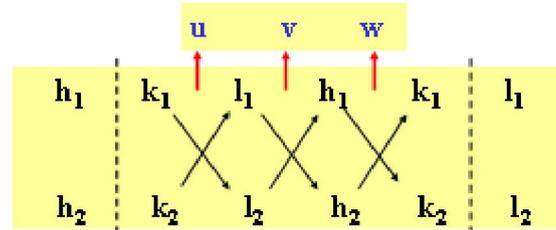
$$\text{即 } h_3 = h_1 + h_2$$

$$k_3 = k_1 + k_2$$

$$l_3 = l_1 + l_2$$

根据晶带定律求零层倒易截面的法线方向，即晶带轴的指数。

$$[uvw] = \vec{g}_{h_1 k_1 l_1} \times \vec{g}_{h_2 k_2 l_2}$$



5. 分别指出谱图中标记的各吸收峰所对应的基团及振动？

答:3100 cm^{-1} —宽而强的吸收,可能是羧基二聚体的 O-H 伸缩振动, 2960 --脂肪族的 C-H 反对称伸缩振动, 2870--脂肪族的 C-H 对称伸缩振动, 1720-羰基伸缩振动, 1415- 甲基的弯曲振动, 1290 –可能是 C-O 伸缩振动, 950 – O-H 面外弯曲振动。

材料现代分析方法试题 2

材料学院 材料科学与工程 专业 年级 班级 材料现代分析方法 课程

200 — 200 学年 第 学期 () 卷 期末考试题 (120 分钟)

考生姓名 学 号 考试时间

题 号										得 分
分 数										

主考教师 : 阅卷教师 :

一、基本概念题 (共 10 题 , 每题 5 分)

1. 实验中选择 X 射线管以及滤波片的原则是什么 ? 已知一个以 Fe 为主要成分的样品 , 试选择合适的 X 射线管和合适的滤波片 ?

2. 下面是某立方晶系物质的几个晶面 , 试将它们的面间距从大到小按次序重新排列 : $(12\bar{3})$, (100) , (200) , $(\bar{3}11)$, (121) , (111) , $(\bar{2}10)$, (220) , (130) , (030) , $(2\bar{2}1)$, (110) 。

3. 衍射线在空间的方位取决于什么 ? 而衍射线的强度又取决于什么 ?

4. 罗伦兹因子是表示什么对衍射强度的影响 ? 其表达式是综合了哪几方面考虑而得出的 ?

5. 磁透镜的像差是怎样产生的 ? 如何来消除和减少像差 ?

6. 别从原理、衍射特点及应用方面比较 X 射线衍射和透射电镜中的电子衍射在材料结构分析中的异同点。

7. 子束入射固体样品表面会激发哪些信号 ? 它们有哪些特点和用途 ?

8. 为波谱仪和能谱仪 ? 说明其工作的三种基本方式 , 并比较波谱仪和能谱仪的优缺点。

9. 如何区分红外谱图中的醇与酚羟基的吸收峰 ?

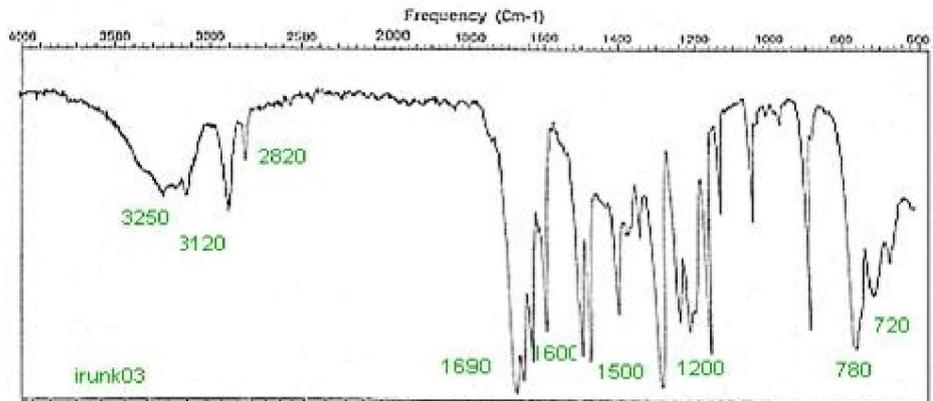
10. 紫外光谱常用来鉴别哪几类有机物 ?

二、综合分析题 (共 5 题 , 每题 10 分)

1. 试比较衍射仪法与德拜法的优缺点 ?

2. 试述 X 射线衍射单物相定性基本原理及其分析步骤 ?

3. 扫描电镜的分辨率受哪些因素影响? 用不同的信号成像时, 其分辨率有何不同? 所谓扫描电镜的分辨率是指用何种信号成像时的分辨率?
4. 举例说明电子探针的三种工作方式(点、线、面)在显微成分分析中的应用。
5. 分别指出谱图中标记的各吸收峰所对应的基团?



材料现代分析方法试题 2(参考答案)

一、基本概念题 (共 10题 , 每题 5分)

1 实验中选择 X射线管以及滤波片的原则是什么? 已知一个以 Fe 为主要成分的样品, 试选择合适的 X 射线管和合适的滤波片?

答: 实验中选择 X 射线管的原则是为避免或减少产生荧光辐射, 应当避免使用比样品中主元素的原子序数大 2~6 (尤其是 2) 的材料作靶材的 X 射线管。

选择滤波片的原则是 X 射线分析中, 在 X 射线管与样品之间一个滤波片, 以滤掉 K 线。滤波片材料依靶的材料而定, 一般采用比靶材的原子序数小 1 或 2 的材料。

分析以铁为主的样品, 应该选用 Co 或 Fe 靶的 X 射线管, 它们的分别相应选择 Fe 和 Mn 为滤波片。

2. 下面是某立方晶系物质的几个晶面, 试将它们的面间距从大到小按次序重新排列: $(12\bar{3})$, (100) , (200) , $(\bar{3}11)$, (121) , (111) , $(\bar{2}10)$, (220) , (130) , (030) , $(2\bar{2}1)$, (110) 。

答：它们的面间距从大到小按次序是： (100) 、 (110) 、 (111) 、 (200) 、 $(\bar{2}10)$ 、 (121) 、 (220) 、 $(2\bar{2}1)$ 、 (030) 、 (130) 、 $(\bar{3}11)$ 、 $(12\bar{3})$ 。

3. 衍射线在空间的方位取决于什么？而衍射线的强度又取决于什么？

答：衍射线在空间的方位主要取决于晶体的面网间距，或者晶胞的大小。衍射线的强度主要取决于晶体中原子的种类和它们在晶胞中的相对位置。

4. 罗伦兹因数是表示什么对衍射强度的影响？其表达式是综合了哪几方面考虑而得出的？

答：罗伦兹因数是三种几何因子对衍射强度的影响，第一种几何因子表示衍射的晶粒大小对衍射强度的影响，罗伦兹第二种几何因子表示晶粒数目对衍射强度的影响，罗伦兹第三种几何因子表示衍射线位置对衍射强度的影响。

5. 磁透镜的像差是怎样产生的？如何来消除和减少像差？

答：像差分为球差、像散、色差。

球差是磁透镜中心区和边沿区对电子的折射能力不同引起的。增大透镜的激磁电流可减小球差。

像散是由于电磁透镜的周向磁场不非旋转对称引起的。可以通过引入一强度和方位都可以调节的矫正磁场来进行补偿。

色差是电子波的波长或能量发生一定幅度的改变而造成的。稳定加速电压和透镜电流可减小色差。

6. 别从原理、衍射特点及应用方面比较 X 射线衍射和透射电镜中的电子衍射在材料结构分析中的异同点。

答：原理：X射线照射晶体，电子受迫振动产生相干散射；同一原子内各电子散射波相互干涉形成原子散射波；晶体内原子呈周期排列，因而各原子散射波间也存在固定的位相关系而产生干涉作用，在某些方向上发生相长干涉，即形成衍射。

特点：1) 电子波的波长比 X射线短得多

2) 电子衍射产生斑点大致分布在一个二维倒易截面内

3) 电子衍射中略偏离布拉格条件的电子束也能发生衍射

4) 电子衍射束的强度较大，拍摄衍射花样时间短。

应用：硬 X射线适用于金属部件的无损探伤及金属物相分析，软 X射线可用于非金属的分析。透射电镜主要用于形貌分析和电子衍射分析（确定微区的晶体结构或晶体学性质）

7. 子束入射固体样品表面会激发哪些信号？它们有哪些特点和用途？

答：主要有六种：

1)背散射电子 能量高；来自样品表面几百 nm深度范围；其产额随原子序数增大而增多 用作形貌分析、成分分析以及结构分析。

2)二次电子 能量较低；来自表层 5— 10nm深度范围；对样品表面化状态十分敏感。

不能进行成分分析 主要用于分析样品表面形貌。

3)吸收电子 其衬度恰好和 SE或 BE信号调制图像衬度相反；与背散射电子的衬度互补。

吸收电子能产生原子序数衬度，即可用来进行定性的微区成分分析。

4)透射电子：透射电子信号由微区的厚度、成分和晶体结构决定 可进行微区成分分析。

5)特征 X射线：用特征值进行成分分析，来自样品较深的区域

6)俄歇电子 各元素的俄歇电子能量值很低；来自样品表面 1— 2nm范围。它适合做表面分析。

8. 为波谱仪和能谱仪？说明其工作的三种基本方式，并比较波谱仪和能谱仪的优缺点。

答：波谱仪：用来检测 X射线的特征波长的仪器

能谱仪：用来检测 X射线的特征能量的仪器

优点：1) 能谱仪探测 X射线的效率高。

2) 在同一时间对分析点内所有元素 X射线光子的能量进行测定和计数，在几分钟内可得到定性分析结果，而波谱仪只能逐个测量每种元素特征波长。

3) 结构简单，稳定性和重现性都很好

4) 不必聚焦，对样品表面无特殊要求，适于粗糙表面分析。

缺点：1) 分辨率低。

2) 能谱仪只能分析原子序数大于 11的元素；而波谱仪可测定原子序数从 4 到 92间的所有元素。

3) 能谱仪的 Si (Li)探头必须保持在低温态，因此必须时时用液氮冷却。

9. 如何区分红外谱图中的醇与酚羟基的吸收峰？

答：它们的吸收峰的峰位不同。酚羟基在 3610cm^{-1} 和 1200cm^{-1} 存在吸收峰，醇羟基则分别在 $3620-3640$ 和 $1050-1150\text{cm}^{-1}$ 范围内存在吸收；而且含酚羟基的物质存在苯环的特征吸收峰。

10. 紫外光谱常用来鉴别哪几类有机物？

答：普通紫外光谱用来鉴别具有共轭双键、电荷迁移跃迁和配位场跃迁的物质。但紫外光谱常作为辅助的鉴别手段。

二、综合分析题（共 5 题，每题 10 分）

1. 试比较衍射仪法与德拜法的优缺点？

答：与照相法相比，衍射仪法在一些方面具有明显不同的特点，也正好是它的优缺点。

(1) 简便快速：衍射仪法都采用自动记录，不需底片安装、冲洗、晾干等手续。可在强度分布曲线图上直接测量 2θ 和 I 值，比在底片上测量方便得多。衍射仪法扫描所需的时间短于照相曝光时间。一个物相分析样品只需约 15 分钟即可扫描完毕。此外，衍射仪还可以根据需要选择地扫描某个小范围，可大大缩短扫描时间。

(2) 分辨能力强：由于测角仪圆半径一般为 185mm 远大于德拜相机的半径 (57.3/2mm)，因而衍射法的分辨能力比照相法强得多。如当用 CuK α 辐射时，从 $2\theta = 30^\circ$ 左右开始，K 双重线即能分开；而在德拜照相中 $2\theta < 90^\circ$ 时 K 双重线不能分开。

(3) 直接获得强度数据：不仅可以得出相对强度，还可测定绝对强度。由照相底片上直接得到的是黑度，需要换算后才得出强度，而且不可能获得绝对强度值。

(4) 低角度区的 2θ 测量范围大：测角仪在接近 $2\theta = 0^\circ$ 附近的禁区范围要比照相机的盲区小。一般测角仪的禁区范围约为 $2\theta < 3^\circ$ （如果使用小角散射测角仪则更可小到 $2\theta = 0.5 \sim 0.6^\circ$ ），而直径 57.3mm 的德拜相机的盲区，一般为 $2\theta > 8^\circ$ 。这相当于使用 CuK 辐射时，衍射仪可以测得面网间距 d 最大达 3nm 的反射（用小角散射测角仪可达 1000nm），而一般德拜相机只能记录 d 值在 1nm 以内的反射。

(5) 样品用量大：衍射仪法所需的样品数量比常用的德拜照相法要多得多。后者一般有 5~10mg 样品就足够了，最少甚至可以少到不足 1mg。在衍射仪法中，如果要求能够产生最大的衍射强度，一般约需有 0.5g 以上的样品；即使采用薄层样品，样品需要量也在 100mg 左右。

(6) 设备较复杂，成本高。

显然，与照相法相比，衍射仪有较多的优点，突出的是简便快速和精确度高，而且随着电子计算机配合衍射仪自动处理结果的技术日益普及，这方面的优点将更为突出。所以衍射仪技术目前已为国内外所广泛使用。但是它并不能完全取代照相法。特别是它所需样品的数量很少，这是一般的衍射仪法远不能及的。

2. 试述 X射线衍射单物相定性基本原理及其分析步骤？

答：X 射线物相分析的基本原理是每一种结晶物质都有自己独特的晶体结构，即特定点阵类型、晶胞大小、原子的数目和原子在晶胞中的排列等。因此，从布拉格公式和强度公式知道，当 X 射线通过晶体时，每一种结晶物质都有自己独特的衍射花样，衍射花样的特征可以用各个反射晶面的晶面间距值 d 和反射线的强度 I 来表征。其中晶面网间距值 d 与晶胞的形状和大小有关，相对强度 I 则与质点的种类及其在晶胞中的位置有关。通过与物相衍射分析标准数据比较鉴定物相。

单相物质定性分析的基本步骤是：

(1) 计算或查找出衍射图谱上每根峰的 d 值与 I 值；

(2) 利用 I 值最大的三根强线的对应 d 值查找索引，找出基本符合的物相名称及卡片号；

(3) 将实测的 d 、 I 值与卡片上的数据一一对照，若基本符合，就可定为该物相。

3. 扫描电镜的分辨率受哪些因素影响？用不同的信号成像时，其分辨率有何不同？所谓扫描电镜的分辨率是指用何种信号成像时的分辨率？

答：影响因素：电子束束斑大小、检测信号类型、检测部位原子序数。

SE和 HE信号的分辨率最高，BE其次，X射线的最低。

扫描电镜的分辨率是指用 SE和 HE信号成像时的分辨率。

4. 举例说明电子探针的三种工作方式(点、线、面)在显微成分分析中的应用。

答：(1). 定点分析：

将电子束固定在要分析的微区上用波谱仪分析时，改变分光晶体和探测器的位置，即可得到分析点的 X射线谱线；

用能谱仪分析时，几分钟内即可直接从荧光屏（或计算机）上得到微区内全部元素的谱线。

(2). 线分析：

将谱仪（波、能）固定在所要测量的某一元素特征 X射线信号（波长或能量）的位置把电子束沿着指定的方向作直线轨迹扫描，便可得到这一元素沿直线的浓度分布情况。

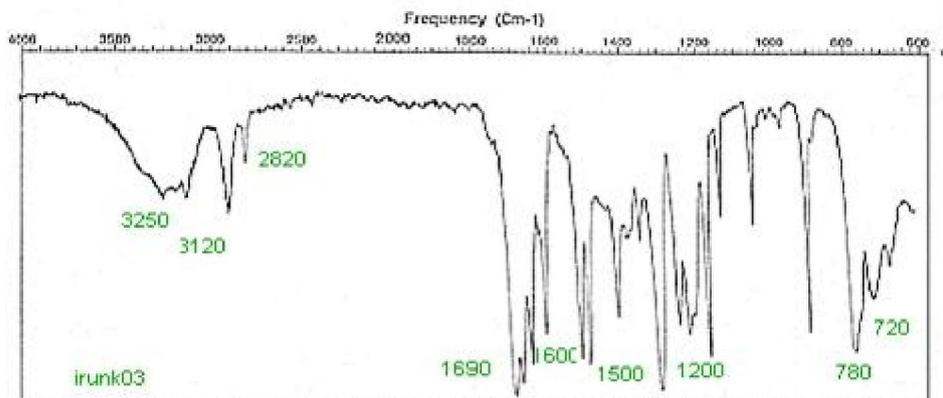
改变位置可得到另一元素的浓度分布情况。

(3). 面分析：

电子束在样品表面作光栅扫描，将谱仪（波、能）固定在所要测量的某一元素特征 X射线信号（波长或能量）的位置，此时，在荧光屏上得到该元素的面分

布图像。改变位置可得到另一元素的浓度分布情况。也是用 X射线调制图像的方法。

5. 分别指出谱图中标记的各吸收峰所对应的基团？



答：3250—含氢键的 O-H. 伸缩振动，2820—可能是醛的 C-H，1690—对应 C=O 但存在共轭，3120 和 1200—分别是芳香族 C-H 和酚 C-O 吸收带，1600 & 1500 对应芳香核，780 和 720 对应取代基定位峰。

材料现代分析方法试题 3

材料学院 材料科学与工程 专业 年级 班级 材料现代分析方法 课程

200 — 200 学年 第 学期 () 卷 期末考试题 (120 分钟)

考生姓名 学 号 考试时间

题 号											得 分
分 数											

主考教师 : 阅卷教师 :

一、基本概念题 (共 10 题 , 每题 5 分)

1. 什么是光电效应? 光电效应在材料分析中有哪些用途?
2. 当波长为 λ 的 X 射线在晶体上发生衍射时, 相邻两个 (hkl) 晶面衍射线的波程差是多少? 相邻两个 HKL 干涉面的波程差又是多少?
3. 测角仪在采集衍射图时, 如果试样表面转到与入射线成 30° 角, 则计数管与入射线所成角度为多少? 能产生衍射的晶面, 与试样的自由表面是何种几何关系?
4. 宏观应力对 X 射线衍射花样的影响是什么? 衍射仪法测定宏观应力的方法有哪些?
5. 薄膜样品的基本要求是什么? 具体工艺过程如何? 双喷减薄与离子减薄各适用于制备什么样品?
6. 图说明衍衬成像原理, 并说明什么是明场像、暗场像和中心暗场像。
7. 说明透射电子显微镜成像系统的主要构成、安装位置、特点及其作用。
8. 何为晶带定理和零层倒易截面? 说明同一晶带中各晶面及其倒易矢量与晶带轴之间的关系。
9. 含苯环的红外谱图中, 吸收峰可能出现在哪 4 个波数范围?
10. 陶瓷纳米 / 微米颗粒的红外光谱的分析样品该如何制, 为什么?

二、综合及分析题 (共 5 题 , 每题 10 分)

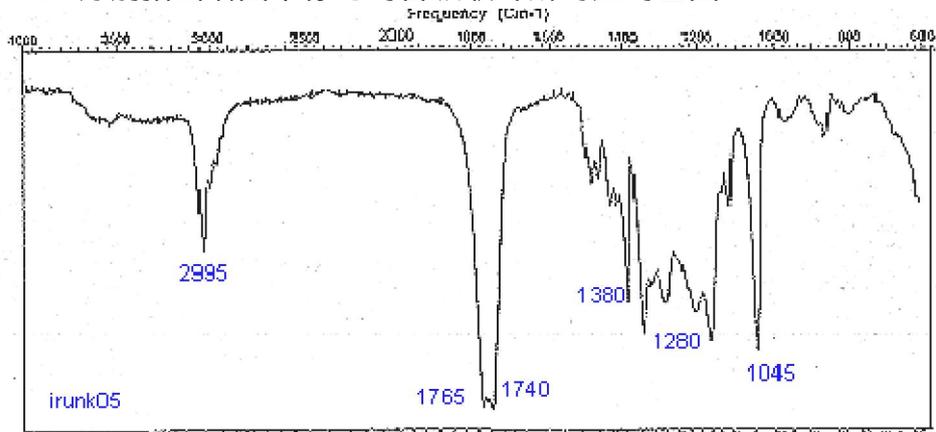
1. 请说明多相混合物物相定性分析的原理与方法?

2. 对于晶粒直径分别为 100, 75, 50, 25nm 的粉末衍射图形, 请计算由于晶粒细化引起的衍射线宽化幅度 B (设 $\theta = 45^\circ$, $\lambda = 0.15\text{nm}$)。对于晶粒直径为 25nm 的粉末, 试计算 $\theta = 10^\circ$ 、 45° 、 80° 时的 B 值。

3. 二次电子像和背散射电子像在显示表面形貌衬度时有何相同与不同之处?

4. 何为波谱仪和能谱仪? 说明其工作的三种基本方式及其典型应用, 并比较波谱仪和能谱仪的优缺点。要分析钢中碳化物成分和基体中碳含量, 应选用哪种电子探针仪? 为什么?

5. 分别指出谱图中标记的各吸收峰所对应的基团?



材料现代分析方法试题 3(参考答案)

一、基本概念题 (共 10题 , 每题 5分)

1. 什么是光电效应? 光电效应在材料分析中有哪些用途?

答: 光电效应是指: 当用 X射线轰击物质时, 若 X射线的能量大于物质原子对其内层电子的束缚力时, 入射 X射线光子的能量就会被吸收, 从而导致其内层电子被激发, 产生光电子。材料分析中应用光电效应原理研制了光电子能谱仪和荧光光谱仪, 对材料物质的元素组成等进行分析。

2. 什么叫干涉面? 当波长为 λ 的 X射线在晶体上发生衍射时, 相邻两个 (hkl) 晶面衍射线的波程差是多少? 相邻两个 HKL干涉面的波程差又是多少?

答: 晶面间距为 d_{hkl} 、干涉指数为 nh 、 nk 、 nl 的假想晶面称为干涉面。当波长为 λ 的 X射线照射到晶体上发生衍射, 相邻两个 (hkl) 晶面的波程差是 $n\lambda$, 相邻两个 (HKL) 晶面的波程差是 λ 。

3. 测角仪在采集衍射图时，如果试样表面转到与入射线成 30° 角，则计数管与入射线所成角度为多少？能产生衍射的晶面，与试样的自由表面是何种几何关系？

答：当试样表面与入射 X 射线束成 30° 角时，计数管与入射 X 射线束的夹角是 60° 。能产生衍射的晶面与试样的自由表面平行。

4. 宏观应力对 X 射线衍射花样的影响是什么？衍射仪法测定宏观应力的方法有哪些？

答：宏观应力对 X 射线衍射花样的影响是造成衍射线位移。衍射仪法测定宏观应力的方法有两种，一种是 $0^\circ - 45^\circ$ 法。另一种是 \sin^2 法。

5. 薄膜样品的基本要求是什么？具体工艺过程如何？双喷减薄与离子减薄各适用于制备什么样品？

答：样品的基本要求：

- 1) 薄膜样品的组织结构必须和大块样品相同，在制备过程中，组织结构不变化；
- 2) 样品相对于电子束必须有足够的透明度
- 3) 薄膜样品应有一定强度和刚度，在制备、夹持和操作过程中不会引起变形和损坏；
- 4) 在样品制备过程中不允许表面产生氧化和腐蚀。

样品制备的工艺过程

- 1) 切薄片样品
- 2) 预减薄
- 3) 终减薄

离子减薄：

- 1) 不导电的陶瓷样品
- 2) 要求质量高的金属样品
- 3) 不宜双喷电解的金属与合金样品

双喷电解减薄：

- 1) 不易于腐蚀的裂纹端试样
- 2) 非粉末冶金试样
- 3) 组织中各相电解性能相差不大的材料
- 4) 不易于脆断、不能清洗的试样

6. 图说明衍射成像原理，并说明什么是明场像、暗场像和中心暗场像。

答：设薄膜有 A、B 两晶粒

B 内的某(hkl)晶面严格满足 Bragg 条件，或 B 晶粒内满足“双光束条件”，则通过(hkl)衍射使入射强度 I_0 分解为 I_{hkl} 和 $I_0 - I_{hkl}$ 两部分

A 晶粒内所有晶面与 Bragg 角相差较大，不能产生衍射。

在物镜背焦面上的物镜光阑，将衍射束挡掉，只让透射束通过光阑孔进行成像（明场），此时，像平面上 A 和 B 晶粒的光强度或亮度不同，分别为

$$I_A \approx I_0$$

$$I_B \approx I_0 - I_{hkl}$$

B 晶粒相对 A 晶粒的像衬度为

$$\left(\frac{AI}{I}\right)_B = \frac{I_A - I_B}{I_A} \approx \frac{I_{hkl}}{I_0}$$

明场成像：只让中心透射束穿过物镜光阑形成的衍衬像称为明场镜。

暗场成像：只让某一衍射束通过物镜光阑形成的衍衬像称为暗场像。

中心暗场像：入射电子束相对衍射晶面倾斜角，此时衍射斑将移到透镜的中心位置，该衍射束通过物镜光阑形成的衍衬像称为中心暗场成像。

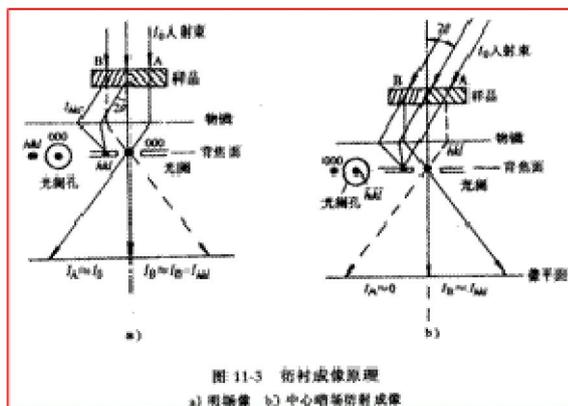


图 11-3 衍衬成像原理
a) 明场像 b) 中心暗场衍射成像

7. 说明透射电子显微镜成像系统的主要构成、安装位置、特点及其作用。

答：主要由物镜、物镜光阑、选区光阑、中间镜和投影镜组成。

1) 物镜：强励磁短焦透镜 ($f=1-3\text{mm}$)，放大倍数 100—300 倍。

作用：形成第一幅放大像

2) 物镜光阑：装在物镜背焦面，直径 20—120 μm ，无磁金属制成。

作用：a.提高像衬度，b.减小孔径角，从而减小像差。C.进行暗场成像

3) 选区光阑：装在物镜像平面上，直径 20-400 μm ，

作用：对样品进行微区衍射分析。

4) 中间镜：弱压短透镜，长焦，放大倍数可调节 0—20 倍

作用 a.控制电镜总放大倍数。 B.成像/衍射模式选择。

5) 投影镜：短焦、强磁透镜，进一步放大中间镜的像。投影镜内孔径较小，使电子束进入投影镜孔径角很小。

小孔径角有两个特点：

a. 景深大，改变中间镜放大倍数，使总倍数变化大，也不影响图象清晰度。

焦深长，放宽对荧光屏和底片平面严格位置要求。

8. 何为晶带定理和零层倒易截面？说明同一晶带中各晶面及其倒易矢量与晶带轴之间的关系。

答：晶体中，与某一晶向 $[uvw]$ 平行的所有晶面（HKL）属于同一晶带，称为 $[uvw]$ 晶带，该晶向 $[uvw]$ 称为此晶带的晶带轴，它们之间存在这样的关系：

$$Hu + Kv + Lw = 0$$

取某点 O^* 为倒易原点，则该晶带所有晶面对应的倒易矢（倒易点）将处于同一倒易平面中，这个倒易平面与 Z 垂直。由正、倒空间的对应关系，与 Z 垂直的倒易面为 $(uvw)^*$ ，即 $[uvw] \perp (uvw)^*$ ，因此，由同晶带的晶面构成的倒易面就可以用 $(uvw)^*$ 表示，且因为过原点 O^* ，则称为 0 层倒易截面 $(uvw)^*$ 。

9. 含苯环的红外谱图中，吸收峰可能出现在哪 4 个波数范围？

答：3000-3100 cm^{-1} ；1660-2000 cm^{-1} ；1450-1600 cm^{-1} ；650-900 cm^{-1}

10. 陶瓷纳米 微米颗粒的红外光谱的分析样品该如何制，为什么？

答：陶瓷纳米 微米颗粒与 KBr 压片制备测试样品，也可采用红外光谱的反射式测试方法直接测试粉状样品。

二、综合及分析题（共 5 题，每题 10 分）

1. 请说明多相混合物物相定性分析的原理与方法？

答：多相分析原理是：晶体对 X 射线的衍射效应是取决于它的晶体结构的，不同种类的晶体将给出不同的衍射花样。假如一个样品内包含了几种不同的物相，则各个物相仍然保持各自特征的衍射花样不变。而整个样品的衍射花样则相当于它们的迭合，不会产生干扰。这就为我们鉴别这些混合物样品中和各个物相提供了可能。关键是如何将这几套衍射线分开。这也是多相分析的难点所在。

多相定性分析方法

(1) 多相分析中若混合物是已知的，无非是通过 X 射线衍射分析方法进行验证。在实际工作中也能经常遇到这种情况。

(2) 若多相混合物是未知且含量相近。则可从每个物相的 3 条强线考虑, 采用单物相鉴定方法。

1) 从样品的衍射花样中选择 5 相对强度最大的线来, 显然, 在这五条线中至少有三条是肯定属于同一个物相的。因此, 若在此五条线中取三条进行组合, 则共可得出十组不同的组合。其中至少有一组, 其三条线都是属于同一个物相的。当逐组地将每一组数据与哈氏索引中前 3 条线的数据进行对比, 其中必可有一组数据与索引中的某一组数据基本相符。初步确定物相 A。

2) 找到物相 A 的相应衍射数据表, 如果鉴定无误, 则表中所列的数据必定可为实验数据所包含。至此, 便已经鉴定出了一个物相。

3) 将这部分能核对上的数据, 也就是属于第一个物相的数据, 从整个实验数据中扣除。

4) 对所剩下的数据中再找出 3 条相对强度较强的线, 用哈氏索引进比较, 找到相对应的物相 B, 并将剩余的衍射线与物相 B 的衍射数据进行对比, 以最后确定物相 B。

假若样品是三相混合物, 那么, 开始时应选出七条最强线, 并在此七条线中取三条进行组合, 则在其中总会存在有这样一组数据, 它的三条线都是属于同一物相的。对该物相作出鉴定之后, 把属于该物相的数据从整个实验数据中除开, 其后的工作便成为一个鉴定两相混合物的工作了。

假如样品是更多相的混合物时, 鉴定方法原理仍然不变, 只是在最初需要选取更多的线以供进行组合之用。

在多相混合物的鉴定中一般用芬克索引更方便些。

(3) 若多相混合物中各种物相的含量相差较大, 就可按单相鉴定方法进行。因为物相的含量与其衍射强度成正比, 这样占大量的那种物相, 它的一组衍射线强度明显地强。那么, 就可以根据三条强线定出量多的那种物相。并属于该物相的数据从整个数据中剔除。然后, 再从剩余的数据中, 找出在条强线定出含量较从的第二相。其他依次进行。这样鉴定必须是各种间含量相差大, 否则, 准确性也会有问题。

(4) 若多相混合物中各种物相的含量相近, 可将样品进行一定的处理, 将一个样品变成二个或二个以上的样品, 使每个样品中有一种物相含量大。这样当把处

理后的各个样品分析作 X 射线衍射分析。其分析的数据就可按 (3) 的方法进行鉴定。

样品的处理方法有磁选法、重力法、浮选, 以及酸、碱处理等。

(5) 若多相混合物的衍射花样中存在一些常见物相且具有特征衍射线, 应重视特征线, 可根据这些特征性强线把某些物相定出, 剩余的衍射线就相对简单了。

(6) 与其他方法如光学显微分析、电子显微分析、化学分析等方法配合。

2. 对于晶粒直径分别为 100, 75, 50, 25nm 的粉末衍射图形, 请计算由于晶粒细化引起的衍射线宽化幅度 B (设 $\theta = 45^\circ$, $\lambda = 0.15\text{nm}$)。对于晶粒直径为 25nm 的粉末, 试计算 $\theta = 10^\circ, 45^\circ, 80^\circ$ 时的 B 值。

答: 对于晶粒直径为 25nm 的粉末, 试计算: $\theta = 10^\circ, 45^\circ, 80^\circ$ 时的 B 值。

t	B	θ	B
100	0.11°	10°	0.31°
75	0.14°	45°	0.43°
50	0.22°	80°	1.76°
25	0.43°		

答案:

1. 请说明多相混合物物相定性分析的原理与方法?

答: 多相分析原理是: 晶体对 X 射线的衍射效应是取决于它的晶体结构的, 不同种类的晶体将给出不同的衍射花样。假如一个样品内包含了几种不同的物相, 则各个物相仍然保持各自特征的衍射花样不变。而整个样品的衍射花样则相当于它们的迭合, 不会产生干扰。这就为我们鉴别这些混合物样品中和各个物相提供了可能。关键是如何将这几套衍射线分开。这也是多相分析的难点所在。

多相定性分析方法

(1) 多相分析中若混合物是已知的, 无非是通过 X 射线衍射分析方法进行验证。在实际工作中也能经常遇到这种情况。

(2) 若多相混合物是未知且含量相近。则可从每个物相的 3 条强线考虑, 采用单物相鉴定方法。

1) 从样品的衍射花样中选择 5 相对强度最大的线来, 显然, 在这五条线中至少有三条是肯定属于同一个物相的。因此, 若在此五条线中取三条进行组合, 则共可得出十组不同的组合。其中至少有一组, 其三条线都是属于同一个物相的。当逐组地将每一组数据与哈氏索引中前 3 条线的数据进行对比, 其中必可有一组数据与索引中的某一组数据基本相符。初步确定物相 A。

2) 找到物相 A 的相应衍射数据表, 如果鉴定无误, 则表中所列的数据必定可为实验数据所包含。至此, 便已经鉴定出了一个物相。

3) 将这部分能核对上的数据, 也就是属于第一个物相的数据, 从整个实验数据中扣除。

4) 对所剩下的数据中再找出 3 条相对强度较强的线, 用哈氏索引进比较, 找到相对应的物相 B, 并将剩余的衍射线与物相 B 的衍射数据进行对比, 以最后确定物相 B。

假若样品是三相混合物, 那么, 开始时应选出七条最强线, 并在此七条线中取三条进行组合, 则在其中总会存在有这样一组数据, 它的三条线都是属于同一物相的。对该物相作出鉴定之后, 把属于该物相的数据从整个实验数据中除开, 其后的工作便成为一个鉴定两相混合物的工作了。

假如样品是更多相的混合物时, 鉴定方法原理仍然不变, 只是在最初需要选取更多的线以供进行组合之用。

在多相混合物的鉴定中一般用芬克索引更方便些。

(3) 若多相混合物中各种物相的含量相差较大, 就可按单相鉴定方法进行。因为物相的含量与其衍射强度成正比, 这样占大量的那种物相, 它的一组衍射线强度明显地强。那么, 就可以根据三条强线定出量多的那种物相。并属于该物相的数据从整个数据中剔除。然后, 再从剩余的数据中, 找出在条强线定出含量较从的第二相。其他依次进行。这样鉴定必须是各种间含量相差大, 否则, 准确性也会有问题。

(4) 若多相混合物中各种物相的含量相近, 可将样品进行一定的处理, 将一个样品变成二个或二个以上的样品, 使每个样品中有一种物相含量大。这样当把处理后的各个样品分析作 X 射线衍射分析。其分析的数据就可按 (3) 的方法进行鉴定。

样品的处理方法有磁选法、重力法、浮选, 以及酸、碱处理等。

(5) 若多相混合物的衍射花样中存在一些常见物相且具有特征衍射线, 应重视特征线, 可根据这些特征性强线把某些物相定出, 剩余的衍射线就相对简单了。

(6) 与其他方法如光学显微分析、电子显微分析、化学分析等方法配合。

2. 对于晶粒直径分别为 100, 75, 50, 25nm 的粉末衍射图形, 请计算由于晶粒细化引起的衍射线宽化幅度 B (设 $\theta = 45^\circ$, $\lambda = 0.15\text{nm}$)。对于晶粒直径为 25nm 的粉末, 试计算 $\theta = 10^\circ, 45^\circ, 80^\circ$ 时的 B 值。

答: 对于晶粒直径为 25nm 的粉末, 试计算: $\theta = 10^\circ, 45^\circ, 80^\circ$ 时的 B 值。

t	B	θ	B
100	0.11°	10°	0.31°
75	0.14°	45°	0.43°
50	0.22°	80°	1.76°
25	0.43°		

答案:

3. 二次电子像和背散射电子像在显示表面形貌衬度时有何相同与不同之处?

答: 二次电子像:

1) 凸出的尖棱, 小粒子以及比较陡的斜面处 SE 产额较多, 在荧光屏上这部分的亮度较大。

2) 平面上的 SE 产额较小, 亮度较低。

3) 在深凹槽底部尽管能产生较多二次电子, 使其不易被控制到, 因此相应衬度也较暗。

背散射电子像:

1) 用 BE 进行形貌分析时, 其分辨率远比 SE 像低。

2) BE 能量高, 以直线轨迹逸出样品表面, 对于背向检测器的样品表面, 因检测器无法收集到 BE 而变成一片阴影, 因此, 其图象衬度很强, 衬度太大会失去细节的层次, 不利于分析。因此, BE 形貌分析效果远不及 SE, 故一般不用 BE 信号。

4. 何为波谱仪和能谱仪? 说明其工作的三种基本方式及其典型应用, 并比较波谱仪和能谱仪的优缺点。要分析钢中碳化物成分和基体中碳含量, 应选用哪种电子探针仪? 为什么?

答: 波谱仪: 用来检测 X 射线的特征波长的仪器

能谱仪: 用来检测 X 射线的特征能量的仪器

实际中使用的谱仪布置形式有两种:

直进式波谱仪: X 射线照射分光晶体的方向固定, 即出射角 θ 保持不变, 聚焦园园心 O 改变, 这可使 X 射线穿出样品表面过程中所走的路线相同也就是吸收条件相等

回转式波谱仪: 聚焦园的园心 O 不动, 分光晶体和检测器在聚焦园的园周上以 1:2 的角速度转动, 以保证满足布拉格条件。这种波谱仪结构较直进式简单, 但出

射方向改变很大，在表面不平度较大的情况下，由于 X 射线在样品内行进的路线不同，往往会造成分析上的误差

优点:1) 能谱仪探测 X 射线的效率高。

2) 在同一时间对分析点内所有元素 X 射线光子的能量进行测定和计数，在几分钟内可得到定性分析结果，而波谱仪只能逐个测量每种元素特征波长。

3) 结构简单，稳定性和重现性都很好

4) 不必聚焦，对样品表面无特殊要求，适于粗糙表面分析。

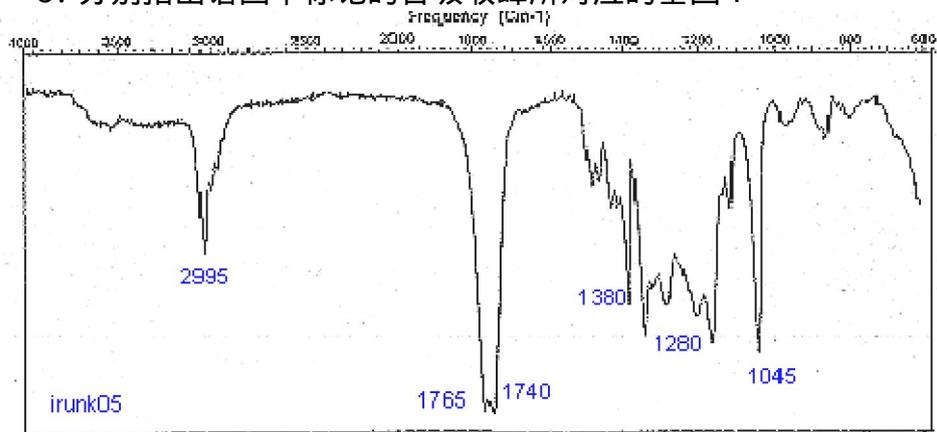
缺点：1) 分辨率低。

2) 能谱仪只能分析原子序数大于 11 的元素；而波谱仪可测定原子序数从 4 到 92 间的所有元素。

3) 能谱仪的 Si(Li)探头必须保持在低温态，因此必须时时用液氮冷却。

分析钢中碳化物成分可用能谱仪；分析基体中碳含量可用波谱仪。

5. 分别指出谱图中标记的各吸收峰所对应的基团？



答：2995 --脂肪族的 C-H 伸缩振动，1765 和 1740 --两个 C=O 吸收峰，1380 --甲基亚甲基的振动吸收峰，1280 -不对称的 C-O-C，1045 --对称 C-O-C 吸收峰。

材料现代分析方法试题 4

材料学院 材料科学与工程 专业 年级 班级 材料现代分析方法 课程

200 — 200 学年 第 学期 () 卷 期末考试题 (120 分钟)

考生姓名 学 号 考试时间

题 号										得 分
分 数										

主考教师 : 阅卷教师 :

一、基本概念题 (共 10 题 , 每题 5 分)

1. 实验中选择 X 射线管以及滤波片的原理是什么 ? 已知一个以 Fe 为主要成分
的样品 , 试选择合适的 X 射线管和合适的滤波片
2. 试述获取衍射花样的三种基本方法及其用途 ?
3. 原子散射因数的物理意义是什么 ? 某元素的原子散射因数与其原子序数有
何关系 ?
4. 用单色 X 射线照射圆柱多晶体试样 , 其衍射线在空间将形成什么图案 ? 为
摄取德拜图相 , 应当采用什么样的底片去记录 ?
5. 什么是缺陷不可见判据 ? 如何用不可见判据来确定位错的布氏矢量 ?
6. 二次电子像和背散射电子像在显示表面形貌衬度时有何相同与不同之处 ?
说明二次电子像衬度形成原理。
7. 简要说明多晶 (纳米晶体) 、单晶及非晶衍射花样的特征及形成原理。
8. 什么是双光束衍射 ? 电子衍射分析时 , 为什么要求在近似双光束条件下
进行 ?
9. 红外谱图在 $1600-1700\text{ cm}^{-1}$ 有吸收峰 , 则可能含有几种什么基团 ?
10. 你如何用学过的光谱来分析确定乙炔是否已经聚合成为聚乙炔 ?

二、综合及分析题 (共 5 题 , 每题 10 分)

1. 多晶体衍射的积分强度表示什么 ? 今有一张用 CuK 摄得的钨 (体心立方)
的德拜图相 , 试计算出头 4 根线的相对积分强度 (不计算 $A(\quad)$ 和 e^{-2M} , 以最
强线的强度为 100) 。头 4 根线的 \quad 值如下 :

线 条

1	20.2°
2	29.2°
3	36.7°
4	43.6°

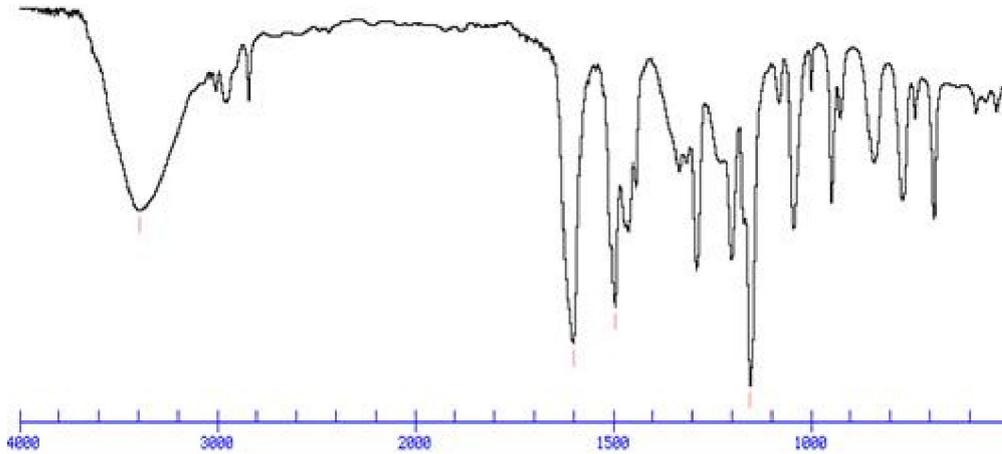
2. 试总结衍射花样的背底来源，并提出一些防止和减少背底的措施。

3. 什么是衍射衬度？画图说明衍衬成像原理，并说明什么是明场像、暗场像和中心暗场像。

4. (1) 为什么 f.c.c. 和 b.c.c. 结构发生二次衍射时不产生额外的衍射斑点？

(2) 当两相共存且具有对称取向关系时，其一幅衍射花样中常常出现许多斑点群，这时，可能怀疑其为二次衍射，请问应该如何鉴定其为二次衍射。

5. 推断谱图中可能含有什么基团？



材料现代分析方法试题 4(参考答案)

一、基本概念题 (共 10 题，每题 5 分)

1. 实验中选择 X 射线管以及滤波片的原则是什么？已知一个以 Fe 为主要成分样品，试选择合适的 X 射线管和合适的滤波片

答：实验中选择 X 射线管的原则是为避免或减少产生荧光辐射，应当避免使用比样品中主元素的原子序数大 2~6 (尤其是 2) 的材料作靶材的 X 射线管。

选择滤波片的原则是 X 射线分析中，在 X 射线管与样品之间一个滤波片，以滤掉 K 线。滤波片材料依靶的材料而定，一般采用比靶材的原子序数小 1 或 2 的材料。

以分析以铁为主的样品，应该选用 Co 或 Fe 靶的 X 射线管，同时选用 Fe 和 Mn 为滤波片。

2. 试述获取衍射花样的三种基本方法及其用途？

答：获取衍射花样的三种基本方法是劳埃法、旋转晶体法和粉末法。劳埃法主要用于分析晶体的对称性和进行晶体定向；旋转晶体法主要用于研究晶体结构；粉末法主要用于物相分析。

3. 原子散射因数的物理意义是什么？某元素的原子散射因数与其原子序数有何关系？

答：原子散射因数 f 是以一个电子散射波的振幅为度量单位的一个原子散射波的振幅。也称**原子散射波振幅**。它表示一个原子在某一方向上散射波的振幅是一个电子在相同条件下散射波振幅的 f 倍。它反映了原子将 X 射线向某一个方向散射时的**散射效率**。

原子散射因数与其原子序数有何关系， Z 越大， f 越大。因此，重原子对 X 射线散射的能力比较轻原子要强。

4. 用单色 X 射线照射圆柱多晶体试样，其衍射线在空间将形成什么图案？为摄取德拜图相，应当采用什么样的底片去记录？

答：用单色 X 射线照射圆柱多晶体试样，其衍射线在空间将形成一组锥心角不等的圆锥组成的图案；为摄取德拜图相，应当采用带状的照相底片去记录。

5. 什么是缺陷不可见判据？如何用不可见判据来确定位错的布氏矢量？

答：缺陷不可见判据是指： $\vec{g} \cdot \vec{R} = 0$ 。确定位错的布氏矢量可按如下步骤：找到两个操作发射 g_1 和 g_2 ，其成像时位错均不可见，则必有 $g_1 \cdot b = 0$ ， $g_2 \cdot b = 0$ 。这就是说， b 应该在 g_1 和 g_2 所对应的晶面 $(h_1 k_1 l_1)$ 和 $(h_2 k_2 l_2)$ 内，即 b 应该平行于这两个晶面的交线， $b = g_1 \times g_2$ ，再利用晶面定律可以求出 b 的指数。至于 b 的大小，通常可取这个方向上的最小点阵矢量。

6. 二次电子像和背散射电子像在显示表面形貌衬度时有何相同与不同之处？说明二次电子像衬度形成原理。

答：二次电子像：

- 1) 凸出的尖棱，小粒子以及比较陡的斜面处 SE 产额较多，在荧光屏上这部分的亮度较大。
- 2) 平面上的 SE 产额较小，亮度较低。
- 3) 在深的凹槽底部尽管能产生较多二次电子，使其不易被控制到，因此相应衬度也较暗。

背散射电子像

- 1) 用 BE 进行形貌分析时，其分辨率远比 SE 像低。

2) BE能量高,以直线轨迹逸出样品表面,对于背向检测器的样品表面,因检测器无法收集到BE而变成一片阴影,因此,其图象衬度很强,衬度太大会失去细节的层次,不利于分析。因此,BE形貌分析效果远不及SE,故一般不用BE信号。

二次电子像衬度形成原理:

成像原理为:二次电子产额对微区表面的几何形状十分敏感。

如图所示,随入射束与试样表面法线夹角增大,二次电子产额增大。

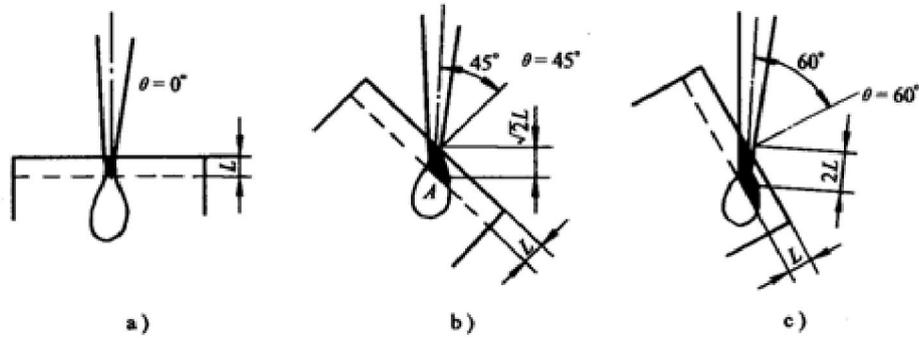


图 13-8 二次电子成像原理图

因为电子束穿入样品激发二次电子的有效深度增加了,使表面 5-10 nm 作用体积内逸出表面的二次电子数量增多。

7. 简要说明多晶(纳米晶体)、单晶及非晶衍射花样的特征及形成原理。

答:单晶花样是一个零层二维倒易截面,其倒易点规则排列,具有明显对称性,且处于二维网络的格点上。因此表达花样对称性的基本单元为平行四边形。单晶电子衍射花样就是 $(uvw)_0^*$ 零层倒易截面的放大像。

多晶面的衍射花样为:各衍射圆锥与垂直入射束方向的荧光屏或照相底片的相交线,为一系列同心圆环。每一族衍射晶面对应的倒易点分布集合而成一半径为 $1/d$ 的倒易球面,与Ewald球的相贯线为圆环,因此,样品各晶粒 $\{hkl\}$ 晶面族晶面的衍射线轨迹形成以入射电子束为轴、 2θ 为半锥角的衍射圆锥,不同晶面族衍射圆锥 2θ 不同,但各衍射圆锥共顶、共轴。

非晶的衍射花样为一个圆斑。

8. 什么是双光束衍射?电子衍射分析时,为什么要求在近似双光束条件下进行?

案答:双光束衍射:倾斜样品,使晶体中只有一个晶面满足 Bragg 条件,从而产生衍射,其它晶面均远离 Bragg 位置,衍射花样中几乎只存在大的透射斑点和一个强衍射斑点。

原因:在近似双光束条件下,产生强衍射,有利于对样品的分析

9. 红外谱图在 $1600-1700\text{ cm}^{-1}$ 有吸收峰,则可能含有几种什么基团?

答:可能含有碳碳双键,或碳氧双键,或碳氮双键,或水等。

10. 你如何用学过的光谱来分析确定乙炔是否已经聚合成为聚乙炔?

答：可采用红外光谱测试，观察是否有共轭双键生成；可采用紫外光谱测定，以确定是否有共轭双键生成，以及一些共轭双键长度的信息。

二、综合及分析题（共 5 题，每题 10 分）

1. 多晶体衍射的积分强度表示什么？今有一张用 CuK 摄得的钨（体心立方）的德拜图相，试计算出头 4 根线的相对积分强度（不计算 $A(\theta)$ 和 e^{-2M} ，以最强线的强度为 100）。头 4 根线的 θ 值如下：

线条	θ
1	20.2°
2	29.2°
3	36.7°
4	43.6°

答：多晶体衍射的积分强度表示晶体结构与实验条件对衍射强度影响的总和。

$$I = I_0 \frac{\lambda^3}{32\pi R} \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{V}{V_c^2} P |F|^2 \varphi(\theta) A(\theta) e^{-2M}$$

即：

查附录 F (P314)，可知：

$$20.2^\circ \quad I_r = P |F|^2 \left(\frac{1 + \cos 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right) = 14.12$$

$$29.2^\circ \quad I_r = P |F|^2 \left(\frac{1 + \cos 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right) = 6.135$$

$$36.7^\circ \quad I_r = P |F|^2 \left(\frac{1 + \cos 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right) = 3.777$$

$$43.6^\circ \quad I_r = P |F|^2 \left(\frac{1 + \cos 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right) = 2.911$$

不考虑 $A(\theta)$ 、 e^{-2M} 、 P 和 $|F|^2$

$$I_1 = 100$$

$$I_2 = 6.135 / 14.12 = 43.45$$

$$I_3 = 3.777 / 14.12 = 26.75$$

$$I_4 = 2.911 / 14.12 = 20.62$$

头 4 根线的相对积分强度分别为 100、43.45、26.75、20.62。

2. 试总结衍射花样的背底来源，并提出一些防止和减少背底的措施。

答：（1）靶材的选用影响背底；

（2）滤波片的作用影响到背底；

（3）样品的制备对背底的影响。

措施：(1) 选靶，靶材产生的特征 X 射线（常用 K 射线）尽可能小地激发样品的荧光辐射，以降低衍射花样背底，使图像清晰。

(2) 滤波，K 系特征辐射包括 K α 和 K β 射线，因两者波长不同，将使样品的产生两套方位不同的衍射花样；选择滤波片材料，使 $k_{\text{靶}} < k_{\text{滤}} < k_{\text{afc}}$ ，K β 射线因激发滤波片的荧光辐射而被吸收。

(3) 样品，样品晶粒为 5 μm 左右，长时间研究，制样时尽量轻压，可减少背底。

3. 什么是衍射衬度？画图说明衍衬成像原理，并说明什么是明场像、暗场像和中心暗场像。

答：衍射衬度：由样品各处衍射束强度的差异形成的衬度。
衍射衬度成像原理如下图所示。

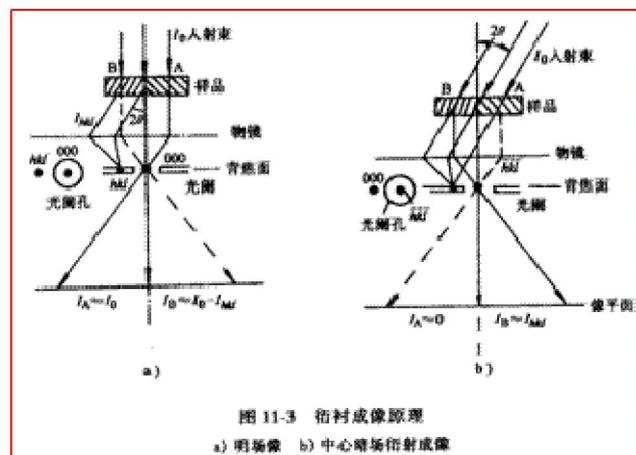


图 11-3 衍衬成像原理
a) 明场像 b) 中心暗场衍射成像

设薄膜有 A、B 两晶粒

B 内的某(hkl)晶面严格满足 Bragg 条件，或 B 晶粒内满足“双光束条件”，则通过(hkl)衍射使入射强度 I_0 分解为 I_{hkl} 和 $I_0 - I_{hkl}$ 两部分

A 晶粒内所有晶面与 Bragg 角相差较大，不能产生衍射。

在物镜背焦面上的物镜光阑，将衍射束挡掉，只让透射束通过光阑孔进行成像（明场），此时，像平面上 A 和 B 晶粒的光强度或亮度不同，分别为

$$I_A \approx I_0$$

$$I_B \approx I_0 - I_{hkl}$$

B 晶粒相对 A 晶粒的像衬度为

$$\left(\frac{\Delta I}{I}\right)_B = \frac{I_A - I_B}{I_A} \approx \frac{I_{hkl}}{I_0}$$

明场成像：只让中心透射束穿过物镜光阑形成的衍衬像称为明场像。

暗场成像：只让某一衍射束通过物镜光阑形成的衍衬像称为暗场像。

中心暗场像：入射电子束相对衍射晶面倾斜角，此时衍射斑将移到透镜的中心位置，该衍射束通过物镜光栏形成的衍射像称为中心暗场成像。

4. (1) 为什么 f.c.c.和 b.c.c.结构发生二次衍射时不产生额外的衍射斑点？
 (2) 当两相共存且具有对称取向关系时，其一幅衍射花样中常常出现许多斑点群，这时，可能怀疑其为二次衍射，请问应该如何鉴定其为二次衍射。

答：(1) Bcc结构， $F \neq 0$ 的条件：

$$h + k + l = \text{偶数}$$

若 $(h_1 k_1 l_1)$ 和 $(h_2 k_2 l_2)$ 之间发生二次衍射，二次衍射斑点

$$(h_3 k_3 l_3) = (h_1 k_1 l_1) + (h_2 k_2 l_2)$$

$$h_3 + k_3 + l_3 = \text{偶数}$$

$(h_3 k_3 l_3)$ 本身 $F_{h_3 k_3 l_3} \neq 0$ ，即应该出现的。

即不会出现多余的斑点，仅是斑点强度发生了变化。

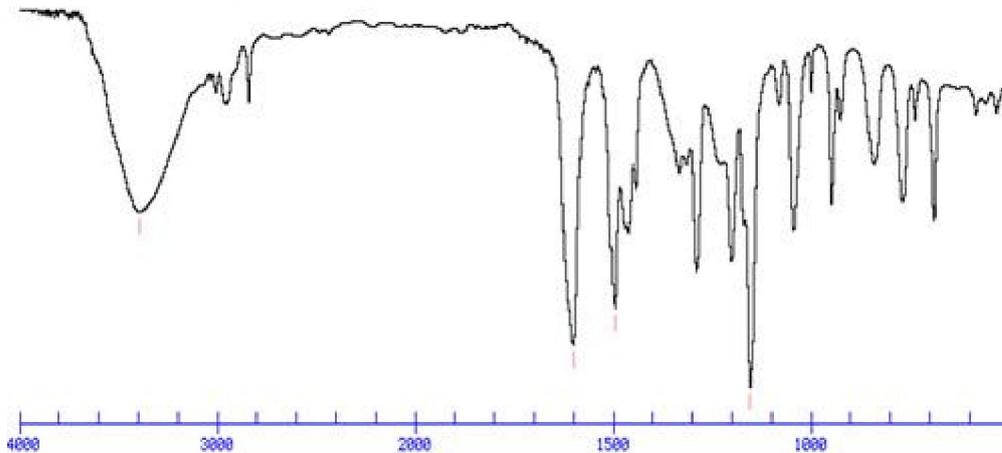
fcc结构， $F \neq 0$ 的条件是：h, k, l 全奇数或全偶数

$$(h_3 k_3 l_3) = (h_1 k_1 l_1) + (h_2 k_2 l_2)$$

显然 h_3, k_3, l_3 为全奇数或全偶数，本身是存在的。

因此，不会出现多余的斑点，仅是斑点强度发生了变化

5. 推断谱图中可能含有什么基团？



答：(1) 酚羟基，因为 3000-3800 宽峰强吸收和 1150 存在吸收峰；(2) 存在苯环，因为 3000-3100, 1500 和 1600 附近有吸收峰，以及 600-1000 存在定位峰；(3) 存在烷基，2800-3000 有吸收。

材料现代分析方法试题 5

材料学院 材料科学与工程 专业 年级 班级 材料现代分析方法 课程

200 — 200 学年 第 学期 () 卷 期末考试题 (120 分钟)

考生姓名 学 号 考试时间

题 号											得 分
分 数											

主考教师 : 阅卷教师 :

一、基本概念题 (共 10 题 , 每题 5 分)

1. 若 X 射线管的额定功率为 1.5kW, 在管电压为 35kV 时 , 容许的最大电流是多少 ?

2. 证明 $(\bar{1}\bar{1}0)$ 、 $(\bar{1}\bar{2}1)$ 、 $(\bar{3}21)$ 、 $(0\bar{1}1)$ 、 $(1\bar{3}2)$ 晶面属于 $[111]$ 晶带。

3. 当 X 射线在原子例上发射时 , 相邻原子散射线在某个方向上的波程差若不为波长的整数倍 , 则此方向上必然不存在放射 , 为什么 ?

4. 某一粉末相上背射区线条与透射区线条比较起来 , 其 d 较高抑或较低 ? 相应的 d 较大还是较小 ?

5. 已知 Cu_3Au 为面心立方结构 , 可以以有序和无序两种结构存在 , 请画出其有序和无序结构 $[001]$ 晶带的电子衍射花样 , 并标定出其指数。

6. (1) 试说明电子束入射固体样品表面激发的主要信号、主要特点和用途。
(2) 扫描电镜的分辨率受哪些因素影响 ? 给出典型信号成像的分辨率 , 并说明原因。
(3) 二次电子 (SE) 信号主要用于分析样品表面形貌 , 说明其衬度形成原理。
(4) 用二次电子像和背散射电子像在显示表面形貌衬度时有何相同与不同之处 ?

7. 何为偏离参量 S ? 试分别画出 $s_{+g} = s_{-g}$, $s_{+g} = 0$ 以及 $s_{+g} > 0$ 时产生电子衍射的厄瓦尔德球构图。

8. 请说明层错的一般衬度特征。

9. 若只含碳氢两种元素的一种不饱和有机物有三个双键 , 如何用一种光谱来确定其双键可能的排列类型 ?

10. 红外谱图在 $2100\text{-}2400\text{ cm}^{-1}$ 有吸收峰 , 则可能含有几种什么基团 ?

二、综合及分析题（共 5 题，每题 10 分）

1. 试从入射光束、样品形状、成相原理、衍射线记录、衍射花样、样品吸收与衍射强度（公式）、衍射装备及应用等方面比较衍射仪法与德拜的异同点。

2. 试述 X 射线衍射物相分析步骤？及其鉴定时应注意问题？

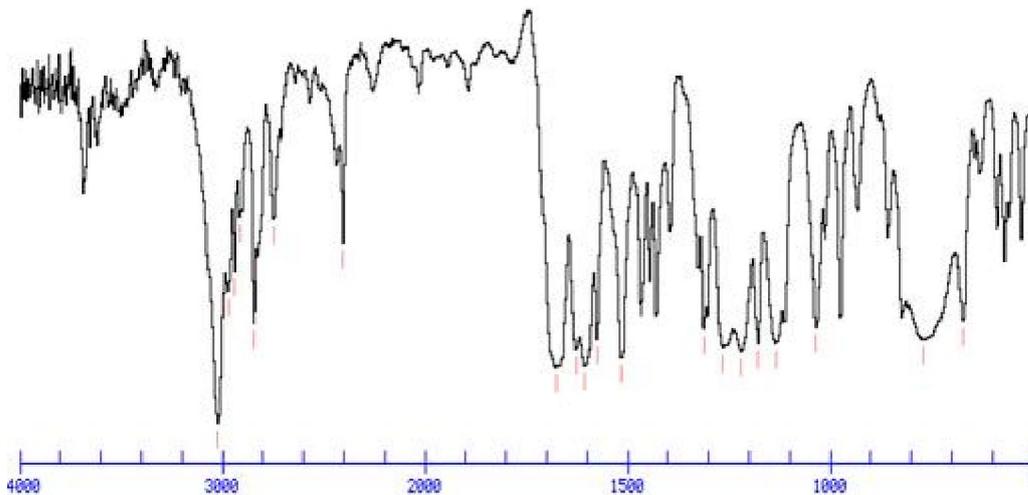
3. 菊池线产生的原因是什么？表现出什么样的几何特征？请画出不同取向条件下发生菊池线衍射和斑点衍射的厄瓦尔德球构图，以及菊池线对与衍射斑点的相对位置图。

4. 已知衍射动力学理论的衍射强度表达式为

$$I_D = \left(\frac{\pi}{\xi} \right)^2 \frac{\sin^2(\pi \xi s_{eff})}{(\pi \xi s_{eff})^2}$$
$$I_T = 1 - I_D$$

式中， $s_{eff} = \sqrt{s^2 + \xi^2}$ ，其中 s 为偏移参量， ξ 为消光距离，请讨论等厚消光与等倾消光现象，并与运动学理论比较。

5. 推断谱图中可能含有什么基团？



材料现代分析方法试题 5(参考答案)

一、基本概念题（共 10 题，每题 5 分）

1. 若 X 射线管的额定功率为 1.5kW, 在管电压为 35kV 时，容许的最大电流是多少？

答：1.5kW/35kV=0.043A

2. 证明 $(\bar{1}\bar{1}0)$ 、 $(\bar{1}\bar{2}1)$ 、 $(\bar{3}21)$ 、 $(0\bar{1}1)$ 、 $(1\bar{3}2)$ 晶面属于 $[111]$ 晶带。

答：根据晶带定律公式 $Hu+Kv+Lw=0$ 计算

$$(\bar{1}\bar{1}0) \text{ 晶面: } 1 \times 1 + 1 \times \bar{1} + 0 \times 1 = 1 - 1 + 0 = 0$$

$$(\bar{1}\bar{2}1) \text{ 晶面: } 1 \times 1 + 1 \times \bar{2} + 1 \times 1 = 1 - 2 + 1 = 0$$

$$(\bar{3}21) \text{ 晶面: } \bar{3} \times 1 + 2 \times 1 + 1 \times 1 = (-3) + 2 + 1 = 0$$

$$(0\bar{1}1) \text{ 晶面: } 0 \times 1 + \bar{1} \times 1 + 1 \times 1 = 0 + (-1) + 1 = 0$$

$$(1\bar{3}2) \text{ 晶面: } 1 \times 1 + \bar{3} \times 1 + 1 \times 2 = 1 + (-3) + 2 = 0$$

因此，经上五个晶面属于 $[111]$ 晶带。

3. 当 X 射线在原子例上发射时，相邻原子散射线在某个方向上的波程差若不为波长的整数倍，则此方向上必然不存在放射，为什么？

答：因为 X 射线在原子上发射的强度非常弱，需通过波程差为波长的整数倍而产生干涉加强后才可能有反射线存在，而干涉加强的条件之一必须存在波程差，且波程差需等于其波长的整数倍，不为波长的整数倍方向上必然不存在反射。

4. 某一粉末相上背射区线条与透射区线条比较起来，其 较高抑或较低？相应的 d 较大还是较小？

答：背射区线条与透射区线条比较 较高， d 较小。

产生衍射线必须符合布拉格方程 $2d\sin\theta = \lambda$ ，对于背射区属于 2θ 高角度区，根据 $d = a/\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$ ，越大 d 越小。

5. 已知 Cu_3Au 为面心立方结构，可以以有序和无序两种结构存在，请画出其有序和无序结构 $[001]$ 晶带的电子衍射花样，并标定出其指数。

答：如图所示：

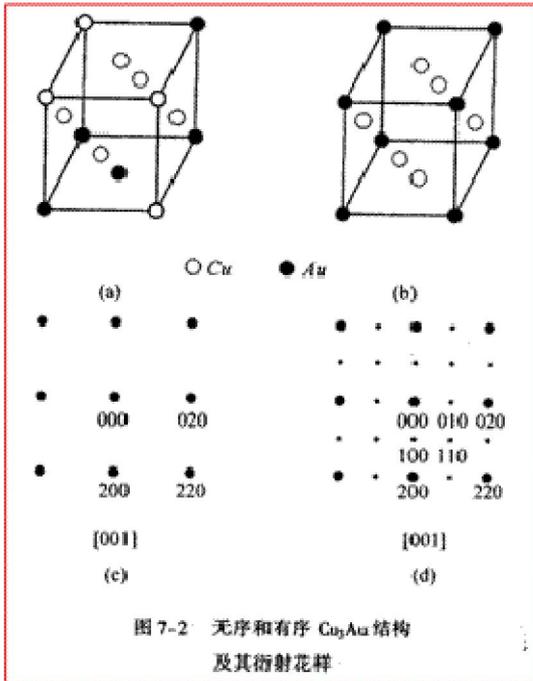


图 7-2 无序和有序 Cu_3Au 结构及其衍射花样

6. (1) 试说明电子束入射固体样品表面激发的主要信号、主要特点和用途。
 (2) 扫描电镜的分辨率受哪些因素影响? 给出典型信号成像的分辨率, 并说明原因。
 (3) 二次电子 (SE) 信号主要用于分析样品表面形貌, 说明其衬度形成原理。
 (4) 用二次电子像和背散射电子像在显示表面形貌衬度时, 有何相同与不同之处?

答: (1) 背散射电子: 能量高; 来自样品表面几百 nm 深度范围; 其产额随原子序数增大而增多, 用作形貌分析、成分分析以及结构分析。

二次电子: 能量较低; 来自表层 5-10nm 深度范围; 对样品表面状态十分敏感, 不能进行成分分析, 主要用于分析样品表面形貌。

吸收电子: 其衬度恰好和 SE 或 BE 信号调制图像衬度相反; 与背散射电子的衬度互补, 吸收电子能产生原子序数衬度, 即可用来进行定性的微区成分分析。

透射电子: 透射电子信号由微区的厚度、成分和晶体结构决定, 可进行微区成分分析。

特征 X 射线: 用特征值进行成分分析, 来自样品较深的区域。

俄歇电子: 各元素的俄歇电子能量值低; 来自样品表面 1-2nm 范围。适合做表面分析。

- (2) 影响因素: 电子束束斑大小, 检测信号类型, 检测部位原子序数。

信号	二次电子	背散射电子	吸收电子	特征 X 射线	俄歇电子
分辨率	5~10	50~200	100~1000	100~1000	5~10

入射电子在被样品吸收或散射出样品表面之前将在这个体积中活动。

对轻元素，电子束与样品作用产生一个滴状作用体积。

AE和 SE因其本身能量较低，平均自由和平度很短，因此，

俄歇电子的激发表层深度：0.5~ 2 nm，激发二次电子的层深：5~ 10 nm，在这个浅层范围，入射电子不发生横向扩展，因此，AE和 SE只能在与束斑直径相当的圆柱体内被激发出来，因为束斑直径就是一个成象检测单元的大小，所以它们的分辨率就相当于束斑直径。

BE在较深的扩展体积内弹射出，其分辨率大为降低。

X射线在更深、更为扩展后的体积内激发，那么其分辨率比 BE更低。

因为 SE或 AE信号分辨率最高，因此，SEM的分辨率是指二次电子像的分辨率。

对重元素样品，作用体积为“半球状”，因此分辨率较低，BE和 SE分辨率差明显变小。

(3) 成像原理为：二次电子产额对微区表面的几何形状十分敏感。

如图所示，随入射束与试样表面法线夹角增大，二次电子产额增大。

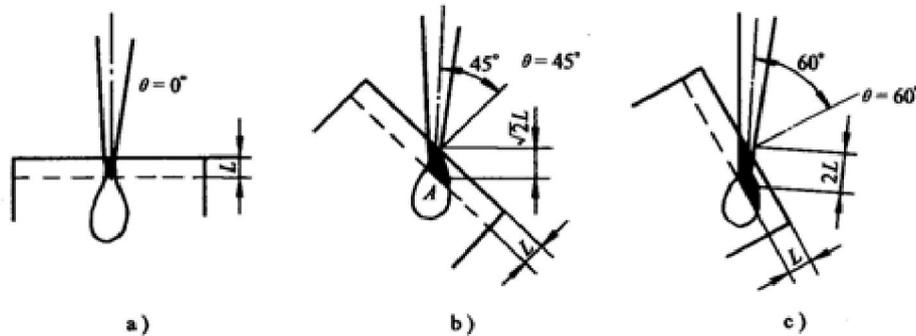


图 13-8 二次电子成像原理图

因为电子束穿入样品激发二次电子的有效深度增加了，使表面 5-10 nm 作用体积内逸出表面的二次电子数量增多。

(4) 都可用于表面形貌分析，但 BE还可用于结构和成分分析

用 BE进行形貌分析时，其分辨率远比 SE像低。

BE 能量高，以直线轨迹逸出样品表面，对于背向检测器的样品表面，因检测器无法收集到 BE而变成一片阴影，因此，其图象衬度很强，衬度太大会失去细节的层次，不利于分析。因此，BE形貌分析效果远不及 SE，故一般不用 BE信号。

7. 何为偏离参数 S？试分别画出 $S_{+g} = S_{-g}$ ， $S_{+g} = 0$ 以及 $S_{+g} > 0$ 时产生电子衍射的厄瓦尔德球构图。

答：偏离矢量 偏离 Δ 时，倒易杆中心至爱瓦尔德球面交截点的距离

下图为 $s = 0$, $s < 0, s > 0$ 三种情况下的爱瓦尔德球图。

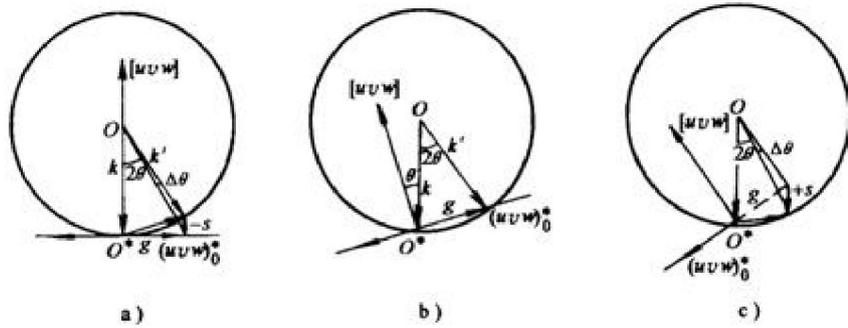


图 3-12 倒易杆和爱瓦尔德球相交时的三种典型情况

8. 请说明层错的一般衬度特征。

答：层错衬度的一般特征：

1) 平行于薄膜表面的层错衬度特征为，在衍衬像中有层错区域和无层错区域将出现不同的亮度，层错区域将显示为均匀的亮区或暗区。

2) 倾斜于薄膜表面的层错，其衬度特征为层错区域出现平行的条纹衬度。

3) 层错的明场像，外侧条纹衬度相对于中心对称，当 $\alpha = \frac{2}{3}\pi$ 时，明场像外侧条纹为亮衬度，当 $\alpha = -\frac{2}{3}\pi$ 时，外侧条纹是暗的；而暗场像外侧条纹相对于中心不对称，外侧条纹一亮一暗。

4) 下表面处层错条纹的衬度明暗场像互补，而上表面处的条纹衬度明暗场不反转。

9. 若只含碳氢两种元素的一种不饱和有机物有三个双键，如何用一种光谱来确定其双键可能的排列类型？

答：三个双键共轭、两个共轭和三个双键孤立三种状况，其紫外光谱吸收峰分别在 177nm, 210-230nm, 260nm, 由于三类物质紫外吸收峰存在很大差别，容易确定其实际的双键排列类型。

10. 红外谱图在 $2100-2400 \text{ cm}^{-1}$ 有吸收峰，则可能含有几种什么基团？

答：碳碳或碳氮三键和各种累积双键、B-H 和 Si-H 等。

二、综合及分析题（共 5 题，每题 10 分）

1. 试从入射光束、样品形状、成相原理、衍射线记录、衍射花样、样品吸收与衍射强度（公式）、衍射装备及应用等方面比较衍射仪法与德拜的异同点。

答：入射 X 射线的光束：都为单色的特征 X 射线，都有光阑调节光束。

不同：衍射仪法：采用一定发散度的入射线，且聚焦半径随 2θ 变化，

德拜法：通过进光管限制入射线的发散度。

试样形状：衍射仪法为平板状，德拜法为细圆柱状。

试样吸收：衍射仪法吸收时间短，德拜法吸收时间长，约为 10~20h。

记录方式：衍射仪法采用计数率仪作图，与计算机连接可实现自动记录和频谱处理，德拜法采用环带形底片成相，而且它们的强度(I)对 (2θ) 的分布(I- 2θ 曲线)也不同，衍射仪图谱中强度或直接测量精度高，且可获得绝对强度；

衍射装备：衍射仪结构复杂成本高，德拜法结构简单造价低；

应用：衍射仪与计算机连接，通过许多软件可获得各种信息而得到广泛应用。

2. 试述 X 射线衍射物相分析步骤？及其鉴定时应注意问题？

答：单相物质定性分析的基本步骤是：

- (1) 计算或查找出衍射图谱上每根峰的 d 值与 I 值；
- (2) 利用 I 值最大的三根强线的对应 d 值查找索引，找出基本符合的物相名称及卡片号；
- (3) 将实测的 d 、I 值与卡片上的数据一一对照，若基本符合，就可定为该物相。

鉴定时应注意的问题：

- (1) d 的数据比 I/I_0 数据重要。
- (2) 低角度线的数据比高角度线的数据重要。
- (3) 强线比弱线重要，特别要重视 d 值大的强线。
- (4) 应重视特征线。
- (5) 应尽可能地先利用其他分析、鉴定手段，初步确定出样品可能是什么物相，将它局限于一定的范围内。

3. 菊池线产生的原因是什么？表现出什么样的几何特征？请画出不同取向条件下发生菊池线衍射和斑点衍射的厄瓦尔德球构图，以及菊池线对与衍射斑点的相对位置图。

答 (1) 原因：非弹性散射的电子发生弹性相干散射的结果。

(2) 菊池线对的几何特征：

菊池线对间距等于相应衍射斑点 to 中心斑点的距离；

菊池线对的中线可视为是 (hkl) 晶面与底片的交线；

$$I_T = 1 - I_D$$

- 线对公垂线与相应的斑点坐标矢量平行；
- 菊池线对在衍射图中的位置对样品晶体的取向非常敏感；
- 对称入射，即 $B // [uvw]$ 时，线对对称分布于中心斑点两侧；
- 双光束条件，即 $s=0$ ，亮线通过 (hkl) 斑点，暗线通过中心斑点；
- $s_g > 0$ 时，菊池线对分布于中心斑点的同一侧；
- $s_g < 0$ 时，菊池线对分布于中心斑点的两侧。

如图所示：

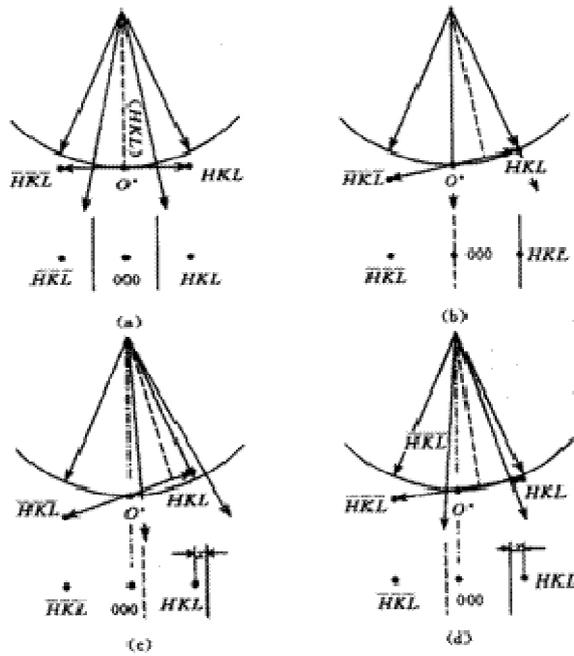


图 9-12 不同入射条件下，菊池线对的位置
 (a) 对称入射, $s_x = s_g$ (b) $s_x = 0$ (c) $s_x > 0$ (d) $s_x < 0$

4. 已知衍射动力学理论的衍射强度表达式为

$$I_D = \left(\frac{\pi}{\xi_g} \right)^2 \frac{\sin^2(\pi \xi_g s_{eff})}{(\pi \xi_g s_{eff})^2}$$

式中， $s_{eff} = \sqrt{s^2 + \xi_g^{-2}}$ ，其中 s 为偏移参量， ξ_g 为消光距离，请讨论等厚消光与等倾消光现象，并与运动学理论比较。

答：等厚条纹：

当 $S \ll C$ 时

$$I_E = \frac{1}{(s\xi_E)^2} \sin^2(\pi s t)$$

式 (4-1) 可改写为

显然, 当 $t = n/s$ (n 为整数) 时, $I_E = 0$

$$I_E = I_{\text{max}} = \frac{1}{(s\xi_E)^2}$$

当 $t = (n + 1/2)/s$ 时,

用 I_E 随 t 周期性振荡这一运动学结果, 定性解释以下两种衍射现象。

晶体样品楔形边缘处出现的厚度消光条纹, 也叫等厚消光条纹。

晶体中倾斜晶界的晶界条纹

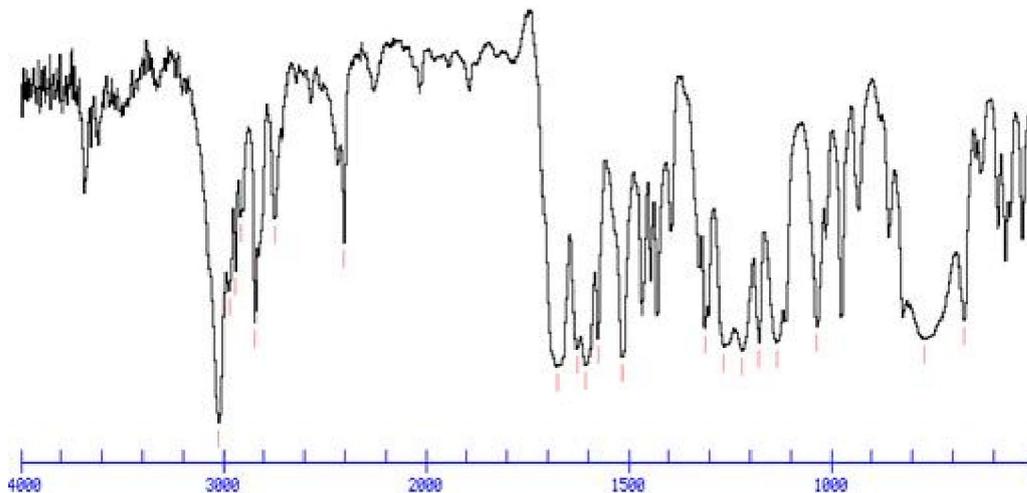
利用等厚消光条纹的根数以及所选用的反射对应的消光距离, 可近似计算样品的厚度, $t = n\xi_E$

等倾条纹:

当 $t = c$ 时, 式 (4-1) 可改写为

$$I_E = \frac{(\pi)^2}{\xi_E^2} \cdot \frac{\sin^2(\pi s c)}{(\pi s c)^2}$$

5. 推断谱图中可能含有什么基团?



答: (1) 存在苯环, 因为 3000-3100, 1450-1600 之间多个吸收峰, 以及 600-1000 存在定位峰, 1660-2000 存在泛频峰 (2) 存在烷基, 因为 2800-3000 和 1350-1500 都存在吸收峰; (2) 存在醛基, 因为 2700 附近有醛基的特征吸收和略低于 1700 存在 C=O 吸收峰, 此羰基可能与双键或孤对电子共轭而吸收往低波数移动。

材料现代分析方法试题 6

材料学院 材料科学与工程 专业 年级 班级 材料现代分析方法 课程

200 — 200 学年 第 学期 () 卷 期末考试题 (120 分钟)

考生姓名 学 号 考试时间

题 号										得 分
分 数										

主考教师 : 阅卷教师 : .

一、基本概念题 (共 10 题 , 每题 5 分)

1. 试述获取衍射花样的三种基本方法及其用途 ?
2. 试述布拉格公式 $2d\sin\theta = n\lambda$ 中各参数的含义 , 以及该公式有哪些应用 ?
3. 试述罗伦兹三种几何因子各表示什么 ?
4. 在一块冷轧钢板中可能存在哪几种内应力 ? 它们的衍射谱有什么特点 ?
5. 设 $[uvw]$ 是 (hkl) 的法线 , 用正、倒空间的变换矩阵写出它们之间的指数互换关系。
6. 给出简单立方、面心立方、体心立方以及密排六方晶体结构电子衍射发生消光的晶面指数规律。
7. 假定需要衍射分析的区域属于未知相 , 但根据样品的条件可以分析其为可能的几种结构之一 , 试根据你的理解给出衍射图标定的一般步骤。
8. 衍射运动学的基本假设及其意义是什么 ? 怎样做才能满足或接近基本假设 ?
9. 如何用红外光谱跟踪二氧化硅湿凝胶变为干凝胶的过程 ?
10. 如何进行紫外光谱的定量分析 ?

二、综合及分析题 (共 5 题 , 每题 10 分)

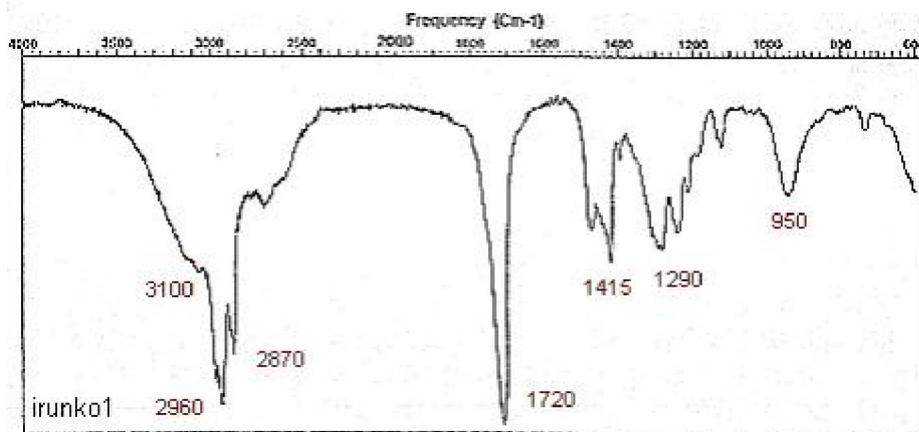
1. 多晶体衍射的积分强度表示什么 ? 今有一张用 CuK 摄得的钨 (体心立方) 的德拜图相 , 试计算出头 4 根线的相对积分强度 (不计算 $A(\)$ 和 e^{-2M} , 以最强线的强度为 100) 。头 4 根线的 θ 值如下 :

线 条

- | | |
|---|--------------|
| 1 | 20.2° |
| 2 | 29.2° |

- | | |
|---|----------------|
| 3 | 36.7° |
| 4 | 43.6° |

- 物相定量分析的原理是什么？试述用 K 值法进行物相定量分析的过程。
- 请导出电子衍射的基本公式，解释其物理意义，并阐述倒易点阵与电子衍射图之间有何对应关系？解释为何对称入射($B//[uvw]$)时，即只有倒易点阵原点在爱瓦尔德球面上，也能得到除中心斑点以外的一系列衍射斑点？
- 如果将 $\vec{g} \cdot \vec{b} = 0$ 作为位错消光的有效判据，那么，在进行位错 Burgers 矢量测定时，只要找到产生该位错消光的两个操作反射 g_1 和 g_2 ，即可确定 $\vec{b} = \vec{g}_1 \times \vec{g}_2$ ，请分析为什么？
- 分别指出谱图中标记的各吸收峰所对应的基团及振动？



材料现代分析方法试题 6(参考答案)

一、基本概念题 (共 10 题，每题 5 分)

- 试述获取衍射花样的三种基本方法及其用途？

答：获取衍射花样的三种基本方法是劳埃法、旋转晶体法和粉末法。劳埃法主要用于分析晶体的对称性和进行晶体定向；旋转晶体法主要用于研究晶体结构；粉末法主要用于物相分析。

- 试述布拉格公式 $2d \sin \theta = n\lambda$ 中各参数的含义，以及该公式有哪些应用？

答： d_{HKL} 表示 HKL 晶面的面网间距， θ 角表示掠过角或布拉格角，即入射 X 射线或衍射线与面网间的夹角， λ 表示入射 X 射线的波长。

该公式有二个方面用途：

(1) 已知晶体的 d 值。通过测量 θ ，求特征 X 射线的 λ ，并通过 λ 判断产生特征 X 射线的元素。这主要应用于 X 射线荧光光谱仪和电子探针中。

(2) 已知入射 X 射线的波长，通过测量 θ ，求晶面间距。并通过晶面间距，测定晶体结构或进行物相分析。

3. 试述罗伦兹三种几何因子各表示什么？

答：洛伦兹因数第一种几何因子是表示样品中参与衍射的晶粒大小对衍射强度的影响，第二种几何因子是表示样品中参与衍射的晶粒的数目对衍射强度的影响，第三种几何因子是表示样品中衍射线位置对衍射强度的影响。

4. 在一块冷轧钢板中可能存在哪几种内应力？它们的衍射谱有什么特点？

答：在一块冷轧钢板中可能存在三种内应力，它们是：第一类内应力是在物体较大范围内或许多晶粒范围内存在并保持平衡的应力。称之为宏观应力。它能使衍射线产生位移。

第二类应力是在一个或少数晶粒范围内存在并保持平衡的内应力。它一般能使衍射峰宽化。

第三类应力是在若干原子范围存在并保持平衡的内应力。它能使衍射线减弱。

5. 设 $[uvw]$ 是 (hkl) 的法线，用正、倒空间的变换矩阵写出它们之间的指数互换关系。

答： $[uvw] = [G] [u^* v^* w^*]$

$$\text{其中 } [G] = \begin{bmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{13} \\ A_{21} & A_{22} & A_{23} \\ A_{31} & A_{32} & A_{33} \end{bmatrix}, \quad \vec{a}_i \cdot \vec{a}_j^* = \begin{cases} 0 (i \neq j) \\ 1 (i = j) \end{cases}$$

6. 给出简单立方、面心立方、体心立方以及密排六方晶体结构电子衍射发生消光的晶面指数规律。

答：常见晶体的结构消光规律

简单立方 对指数没有限制（不会产生结构消光）

f. c. c h. k. L. 奇偶混合

b. c. c $h+k+L=$ 奇数

h. c. p $h+2k=3n$, 同时 $L=$ 奇数

体心四方 $h+k+L=$ 奇数

7. 假定需要衍射分析的区域属于未知相，但根据样品的条件可以分析其为可能的几种结构之一，试根据你的理解给出衍射图标定的一般步骤。

答：(1) 测定低指数斑点的 R 值。应在几个不同的方位摄取衍射花样，保证能测出最前面的 8 个 R 值。

(2) 根据 R，计算出各个对应得到 d 值。

(3) 查 JCPDS (ASTM) 卡片和各 d 值都相符的物相即为待测的晶体。如果电子衍射的精度有限，有可能出现几张卡片上 d 值均和测定的 d 值相近，此时，应根据待测晶体的其它信息，例如化学成分等来排除不可能出现的物相。

8. 衍射运动学的基本假设及其意义是什么？怎样做才能满足或接近基本假设？

答：(1)、忽略样品对电子束的吸收和多重散射。

(2)、不考虑衍射束和透射束间的交互作用。即对衬度有贡献的衍射束，其强度相对于入射束强度是非常小的。

(3)、双光束近似意味着：a) 存在一个 S 值； b) 具有互补性

基本假设： $I_0 = I_g + I_T = 1$

(4) 柱体近似。试样下表面某点所产生的衍射束强度近似为以该点为中心的一个小柱体衍射束的强度，柱体与柱体间互不干扰。

9. 如何用红外光谱跟踪二氧化硅湿凝胶变为干凝胶的过程？

答：可采用在线跟踪测试，分别测试不同时间样品的红外谱图；其次，若变化过程很慢，可采用不同时间取样来测试，综合图谱以获得跟踪结果。

10. 如何进行紫外光谱的定量分析？

答：首先确定定量时的紫外吸收峰波长，然后需要配制一系列不同浓度的标准溶液并测定其吸光度数据，获得工作曲线。测试待测样品获得吸光度数据，对比工作曲线计算得到待测样品的浓度。

二、综合及分析题（共 5 题，每题 10 分）

1. 多晶体衍射的积分强度表示什么？今有一张用 CuK 摄得的钨（体心立方）的德拜图相，试计算出头 4 根线的相对积分强度（不计算 $A(\)$ 和 e^{-2M} ，以最强线的强度为 100）。头 4 根线的 θ 值如下：

线 条

1	20.2°
2	29.2°
3	36.7°
4	43.6°

答：多晶体衍射的积分强度表示晶体结构与实验条件对衍射强度影响的总和。

$$I = I_0 \frac{\lambda^3}{32\pi R} \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{V}{V_c^2} P |F|^2 \varphi(\theta) A(\theta) e^{-2M}$$

即：

查附录 F (P314) , 可知：

$$20.2^\circ \quad I_r = P |F|^2 \left(\frac{1 + \cos 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right) = 14.12$$

$$29.2^\circ \quad I_r = P |F|^2 \left(\frac{1 + \cos 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right) = 6.135$$

$$36.7^\circ \quad I_r = P |F|^2 \left(\frac{1 + \cos 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right) = 3.777$$

$$43.6^\circ \quad I_r = P |F|^2 \left(\frac{1 + \cos 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right) = 2.911$$

不考虑 $A(\quad)$ 、 e^{-2M} 、 P 和 $|F|^2$

$$I_1 = 100$$

$$I_2 = 6.135 / 14.12 = 43.45$$

$$I_3 = 3.777 / 14.12 = 26.75$$

$$I_4 = 2.911 / 14.12 = 20.62$$

头 4 根线的相对积分强度分别为 100、43.45、26.75、20.62。

2. 物相定量分析的原理是什么？试述用 K 值法进行物相定量分析的过程。

答：X 射线定量分析的任务是：在定性分析的基础上，测定多相混合物中各相的含量。定量分析的基本原理是物质的衍射强度与参与衍射的该物质的体积成正比。

K 值法是内标法延伸。从内标法我们知道，通过加入内标可消除基体效应的影响。K 值法同样要在样品中加入标准物质作为内标，人们经常也称之为清洗剂。K 值法不须作标准曲线得出而能求得 K 值。

1) 对待测的样品。找到待测相和标准相的纯物质，配二者含量为 1 : 1 混合样，并用实验测定二者某一对衍射线的强度，它们的强度比 K_{is} 。

2) 在待测样品中掺入一定量 w_s 的标准物质。并测定混合样中二个相的同一对衍射线的强度 I_i/I_s 。

$$W_i = \frac{w_i}{1 - w_s}$$

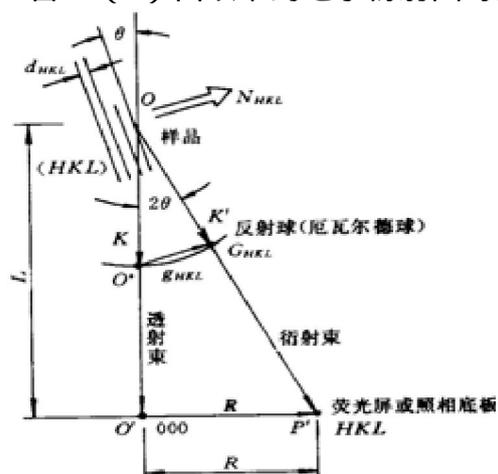
3) 代入上一公式求出待测相 i 在混合样中的含量 w_{i0} 。

4) 求 i 相有原始样品中的含量 W_i 。

由于 JCPDS 卡片中已选用刚玉 Al_2O_3 作为标准物质。测定许多物质与刚玉以 1:1 比例混合后，二者最强衍射峰之间的比值。因此可选用刚玉作为标准物质，得出二者强峰的强度比，查 JCPDS 卡片计算可求得。

3. 请导出电子衍射的基本公式，解释其物理意义，并阐述倒易点阵与电子衍射图之间有何对应关系？解释为何对称入射(B//[uvw])时，即只有倒易点阵原点在爱瓦尔德球面上，也能得到除中心斑点以外的一系列衍射斑点？

答：(1) 由以下的电子衍射图可见



$$R = L \cdot \tan 2\theta$$

2 很小，一般为 1~2°

$$\tan 2\theta = 2 \sin \theta \quad \left(\tan 2\theta = \frac{\sin 2\theta}{\cos 2\theta} = \frac{2 \sin \theta \cos \theta}{\cos 2\theta} \right)$$

由 $2d \sin \theta = \lambda$ 代入上式

$$R = L \cdot 2 \sin \theta = \frac{L\lambda}{d}$$

即 $Rd = L\lambda$ ，L 为相机常数

以上就是电子衍射的基本公式。

令 $L\lambda = k$ 一定义为电子衍射相机常数

$$R = \frac{k}{d} = k\mathbf{g}$$

把电子衍射基本公式写成矢量表达式

$$\vec{R} = k\vec{g}$$

(2)、在 0^* 附近的低指数倒易阵点附近范围，反射球面十分接近一个平面，且衍射角度非常小 \angle^0 ，这样反射球与倒易阵点相截是一个二维倒易平面。这些低指数倒易阵点落在反射球面上，产生相应的衍射束。

因此，电子衍射图是二维倒易截面在平面上的投影。

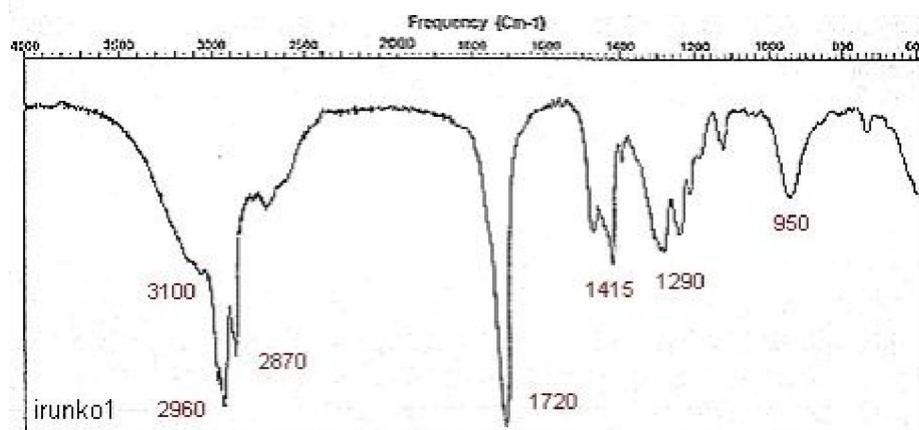
(3) 这是因为实际的样品晶体都有确定的形状和有限的尺寸，因而，它的倒易点不是一个几何意义上的点，而是沿着晶体尺寸较小的方向发生扩展，扩展量为该方向实际尺寸的倒数的 2 倍。

4. 如果将 $\vec{g} \cdot \vec{b} = 0$ 作为位错消光的有效判据，那么，在进行位错 Burgers 矢量测定时，只要找到产生该位错消光的两个操作反射 g_1 和 g_2 ，即可确定 $\vec{b} = \vec{g}_1 \times \vec{g}_2$ ，请分析为什么？

答：这是因为，如果能找到两个操作发射 g_1 和 g_2 ，其成像时位错均不可见，则必有 $g_1 \cdot b = 0$ ， $g_2 \cdot b = 0$ 这就是说， b 应该在 g_1 和 g_2 所对应的晶面 $(h_1 k_1 l_1)$ 和 $(h_2 k_2 l_2)$ 内，即 b 应该平行于这两个晶面的交线， $b = g_1 \times g_2$ ，再利用晶面定律可以求出 b 的指数。至于 b 的大小，通常可取这个方向上的最小点阵矢量。

5. 分别指出谱图中标记的各吸收峰所对应的基团及振动？

答: 3100 cm^{-1} —宽而强的吸收, 可能是羧基二聚体的 O-H 伸缩振动, 2960 -- 脂肪族的 C-H 反对称伸缩振动, 2870--脂肪族的 C-H 对称伸缩振动, 1720- 羰基伸缩振动, 1415- 甲基的弯曲振动, 1290 –可能是 C-O 伸缩振动, 950 – O-H 面外弯曲振动



材料现代分析方法试题 7

材料学院 材料科学与工程 专业 年级 班级 材料现代分析方法 课程

200 — 200 学年 第 学期 () 卷 期末考试题 (120 分钟)

考生姓名 学 号 考试时间

题 号											得 分
分 数											

主考教师 : 阅卷教师 : .

一、基本概念题 (共 10 题 , 每题 5 分)

1. 欲用 Mo 靶 X 射线管激发 Cu 的荧光 X 射线辐射 , 所需施加的最低管电压是多少 ? 激发出的荧光辐射的波长是多少 ?

2. 判别下列哪些晶面属于 $[\bar{1} 11]$ 晶带 : $(\bar{1} \bar{1} 0)$, $(\bar{2} \bar{3} 1)$, (231) , (211) , $(\bar{1} 01)$, $(\bar{1} \bar{3} 3)$, $(\bar{1} \bar{1} 2)$, $(\bar{1} \bar{3} 2)$, $(0\bar{1} 1)$, (212) 。

3. 用单色 X 射线照射圆柱多晶体试样 , 其衍射线在空间将形成什么图案 ? 为摄取德拜图相 , 应当采用什么样的底片去记录 ?

4. 洛伦兹因数是表示什么对衍射强度的影响 ? 其表达式是综合了哪几方面考虑而得出的 ?

5. 给出简单立方、面心立方、体心立方以及密排六方晶体结构电子衍射发生消光的晶面指数规律。

6. 透射电镜的成像系统的主要构成及特点是什么 ?

7. 说明多晶、单晶及非晶衍射花样的特征及形成原理。

8. 试述用合成电子衍射图法如何确定两相间的取向关系 ?

9. 解释红外光谱图的一般程序是什么 ?

10. 红外光谱的近期发展有哪些 ?

二、综合及分析题 (共 5 题 , 每题 10 分)

1. 讨论下列各组概念中二者之间的关系 :

1) 同一物质的吸收谱和发射谱 ;

2) X 射线管靶材的发射谱与其配用的滤波片的吸收谱。

3) X 射线管靶材的发射谱与被照射试样的吸收谱。

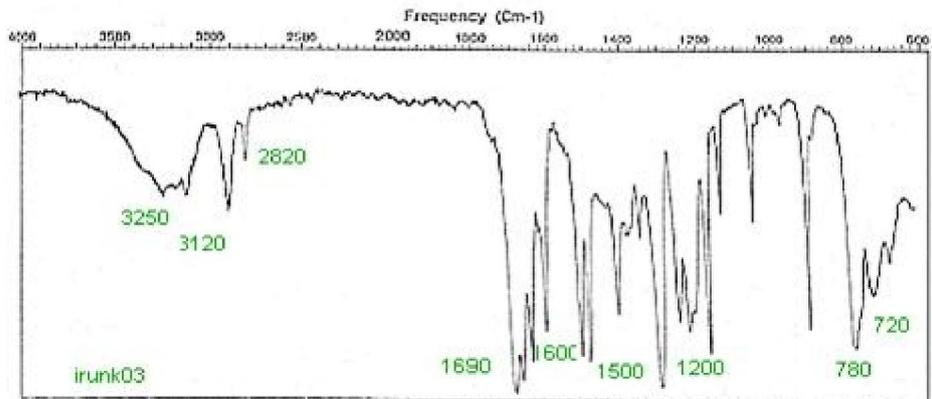
2. 叙述 X射线物相分析的基本原理，试比较衍射仪法与德拜法的优缺点？叙述 X射线物相分析的基本原理，试比较衍射仪法与德拜法的优缺点？

3. (1) 为什么 f.c.c.和 b.c.c.结构发生二次衍射时不产生额外的衍射斑点？

(2) 当两相共存且具有对称取向关系时，其一幅衍射花样中常常出现许多斑点群，这时，可能怀疑其为二次衍射，请问应该如何鉴定其为二次衍射。

4. 说明孪晶与层错的衬度特征，并用各自的衬度形成原理加以解释。

5. 分别指出谱图中标记的各吸收峰所对应的基团？



材料现代分析方法试题 7(参考答案)

一、基本概念题 (共 10题 , 每题 5分)

1. 欲用 Mo靶 X射线管激发 Cu的荧光 X射线辐射，所需施加的最低管电压是多少？激发出的荧光辐射的波长是多少？

答：欲使 Cu 样品产生荧光 X 射线辐射，

$$\lambda \leq \frac{hc}{eV_k} \quad V = 1240 / \lambda \quad \text{Cu} = 1240 / 0.15418 = 8042 \text{ V} \quad \text{Cu} = 1240 / 0.1392218 = 8907$$

$$\lambda_k = \frac{hc}{eV_k} = \frac{1.24}{V_k}$$

激发出荧光辐射的波长是 0.15418nm

激发出荧光辐射的波长是 0.15418nm

2. 判别下列哪些晶面属于 $[\bar{1} 11]$ 晶带： $(\bar{1} \bar{1} 0)$ ， $(\bar{2} \bar{3} 1)$ ， (231) ， (211) ， $(\bar{1} 01)$ ， $(\bar{1} \bar{3} 3)$ ， $(\bar{1} \bar{1} 2)$ ， $(\bar{1} \bar{3} 2)$ ， $(0\bar{1} 1)$ ， (212) 。

答： $(\bar{1}\bar{1}0)$ ($\bar{2}\bar{3}1$)、 (211) 、 $(1\bar{1}2)$ 、 $(\bar{1}01)$ 、 $(0\bar{1}1)$ 晶面属于 $[\bar{1}11]$ 晶带，因为它们符合晶带定律： $hu+kv+lw=0$ 。答： $(\bar{1}\bar{1}0)$ ($\bar{2}\bar{3}1$)、 (211) 、 $(1\bar{1}2)$ 、 $(\bar{1}01)$ 、 $(0\bar{1}1)$ 晶面属于 $[\bar{1}11]$ 晶带，因为它们符合晶带定律： $hu+kv+lw=0$ 。

3. 用单色 X 射线照射圆柱多晶体试样，其衍射线在空间将形成什么图案？为摄取德拜图相，应当采用什么样的底片去记录？

答：用单色 X 射线照射圆柱多晶体试样，其衍射线在空间将形成一组锥心角不等的圆锥组成的图案；为摄取德拜图相，应当采用带状的照相底片去记录。

4. 洛伦兹因数是表示什么对衍射强度的影响？其表达式是综合了哪几方面考虑而得出的？

答：洛伦兹因数是表示掠射角对衍射强度的影响。洛伦兹因数表达式是综合了样品中参与衍射的晶粒大小，晶粒的数目和衍射线位置对衍射强度的影响。

5. 给出简单立方、面心立方、体心立方以及密排六方晶体结构电子衍射发生消光的晶面指数规律。

答：常见晶体的结构消光规律

简单立方 对指数没有限制（不会产生结构消光）

f. c. c h. k. L. 奇偶混合

b. c. c $h+k+L=$ 奇数

h. c. p $h+2k=3n$, 同时 $L=$ 奇数

体心四方 $h+k+L=$ 奇数

6. 透射电镜的成像系统的主要构成及特点是什么？

答：透射电镜的成像系统由物镜、物镜光栏、选区光栏、中间镜（1、2）和投影镜组成。各部件的特点如下：

1) 物镜：强励磁短焦透镜 ($f=1-3\text{mm}$)，放大倍数 100—300 倍。

作用：形成第一幅放大像

2) 物镜光栏：装在物镜背焦面，直径 20—120 μm ，无磁金属制成。

作用：a.提高像衬度，b.减小孔径角，从而减小像差。C.进行暗场成像

3) 选区光栏：装在物镜像平面上，直径 20-400 μm ，

作用：对样品进行微区衍射分析。

4) 中间镜：弱压短透镜，长焦，放大倍数可调节 0—20 倍

作用 a.控制电镜总放大倍数。B.成像/衍射模式选择。

5) 投影镜：短焦、强磁透镜，进一步放大中间镜的像。投影镜内孔径较小，使电子束进入投影镜孔径角很小。

小孔径角有两个特点：

a.景深大，改变中间镜放大倍数，使总倍数变化大，也不影响图象清晰度。

b.焦深长，放宽对荧光屏和底片平面严格位置要求。

并且有些电镜还装有附加投影镜，用以自动校正磁转角。

7. 说明多晶、单晶及非晶衍射花样的特征及形成原理。

答：单晶衍射的特点：

- 1) 电子束方向 B 近似平行于晶带轴 $[uvw]$ ，因为 θ 很小，即入射束近似平行于衍射晶面，
- 2) 反射球很大， θ 很小，在 O 附近反射球近似为平面。
- 3) 倒易点阵的扩展。（因为使用薄晶体样品）

因此，不难看出，单晶电子衍射花样就是 $(uvw)^*_0$ 零层倒易截面的放大像。

成像原理图和单晶电子衍射花样见下图。

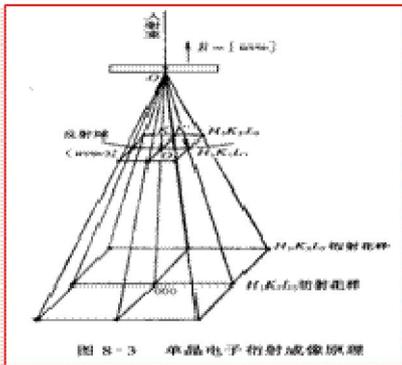


图 8-3 单晶电子衍射成像原理

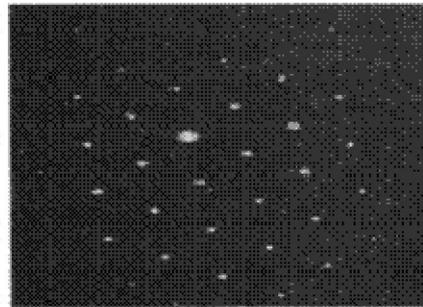
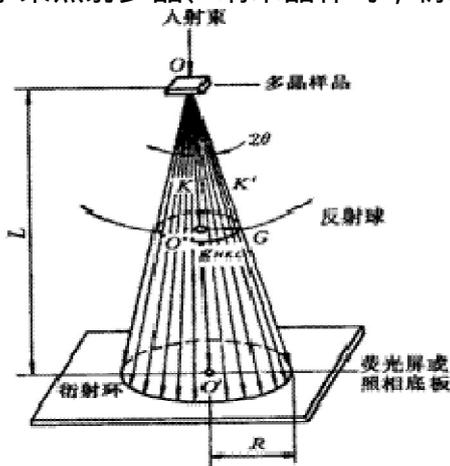


图 8-4 $\alpha\text{-ZrO}_2$ 单晶电子衍射花样

电子束照射多晶、纳米晶体时，衍射成像原理与多晶 X 射线衍射相似，如图



多晶的衍射花样为：各衍射圆锥与垂直入射束方向的荧光屏或照相底片的相交线，为一系列同心圆环。

8. 试述用合成电子衍射图法如何确定两相间的取向关系？

答：用合成电子衍射图法确定两相间的取向关系的步骤如下：

(1) 从合成的电子衍射图中分离出两套衍射斑点，分别标定两套衍射斑点指数，并确定晶带轴指数 $[uvw]_A$ 和 $[u'v'w']_B$

(2) 找出互相平行的两相的矢量 R_A 和 R_B ，指数分别为 $(hkl)_A$ 和 $(h'k'l')_B$ 。

(3) 可以确定两相的取向关系为 $(hkl)_A // (h'k'l')_B$

$$[uvw]_A // [u'v'w']_B$$

9. 解释红外光谱图的一般程序是什么？

答：运用红外光谱解谱的四要素，分析吸收峰对应的基团；若是单纯物质可对照 SADLTER 标准图谱；还可从数据库查相应发表文献的红外光谱信息。

10. 红外光谱的近期发展有哪些？

答：付立叶红外及差谱技术，红外二向色性，二维相关红外，动态红外光谱和表面红外技术等。

二、综合及分析题（共 5 题，每题 10 分）

1. 讨论下列各组概念中二者之间的关系：

1) 同一物质的吸收谱和发射谱；

答： k 吸收 k 发射 k 发射

2) X 射线管靶材的发射谱与其配用的滤波片的吸收谱。

答： k 发射(靶) k 吸收(滤波片) k 发射(靶)。任何材料对 X 射线的吸收都有一个 K_{α} 线和 K_{β} 线。如 Ni 的吸收限为 0.14869 nm。也就是说它对 0.14869 nm 波长及稍短波长的 X 射线有强烈的吸收。而对比 0.14869 稍长的 X 射线吸收很小。Cu 靶 X 射线: $K_{\alpha} = 0.15418 \text{ nm}$ $K_{\beta} = 0.13922 \text{ nm}$ 。

3) X 射线管靶材的发射谱与被照射试样的吸收谱。

答： Z 靶 Z 样品+1 或 Z 靶 \gg Z 样品

X 射线管靶材的发射谱稍大于被照射试样的吸收谱，或 X 射线管靶材的发射谱大大小于被照射试样的吸收谱。在进行衍射分析时，总希望试样对 X 射线应尽可能少被吸收，获得高的衍射强度和低的背底。

2. 叙述 X 射线物相分析的基本原理，试比较衍射仪法与德拜法的优缺点？

叙述 X 射线物相分析的基本原理，试比较衍射仪法与德拜法的优缺点？

答：X 射线物相分析的基本原理是每一种结晶物质都有自己独特的晶体结构，即特定点阵类型、晶胞大小、原子的数目和原子在晶胞中的排列等。因此，从布拉格公式和强度公式知道，当 X 射线通过晶体时，每一种结晶物质都有自己独特的衍射花样，衍射花样的特征可以用各个反射晶面的晶面间距值 d 和反射线的强

度 I 来表征。其中晶面网间距值 d 与晶胞的形状和大小有关，相对强度 I 则与质点的种类及其在晶胞中的位置有关。通过与衍射分析标准数据比较鉴定物相。

与照相法相比，衍射仪法的优缺点。

(1) 简便快速：衍射仪法都采用自动记录，不需底片安装、冲洗、晾干等手续。可在强度分布曲线图上直接测量 2θ 和 I 值，比在底片上测量方便得多。衍射仪法扫描所需的时间短于照相曝光时间。一个物相分析样品只需约 15 分钟即可扫描完毕。此外，衍射仪还可以根据需要选择地扫描某个小范围，可大大缩短扫描时间。

(2) 分辨能力强：由于测角仪圆半径一般为 185mm 远大于德拜相机的半径 (57.3/2mm)，因而衍射法的分辨能力比照相法强得多。如当用 CuK α 辐射时，从 $2\theta = 30^\circ$ 左右开始，K 双重线即能分开；而在德拜照相中 $2\theta < 90^\circ$ 时 K 双重线不能分开。

(3) 直接获得强度数据：不仅可以得出相对强度，还可测定绝对强度。由照相底片上直接得到的是黑度，需要换算后才得出强度，而且不可能获得绝对强度值。

(4) 低角度区的 2θ 测量范围大：测角仪在接近 $2\theta = 0^\circ$ 附近的禁区范围要比照相机的盲区小。一般测角仪的禁区范围约为 $2\theta < 3^\circ$ (如果使用小角散射测角仪则更可小到 $2\theta = 0.5 \sim 0.6^\circ$)，而直径 57.3mm 的德拜相机的盲区，一般为 $2\theta > 8^\circ$ 。这相当于使用 CuK 辐射时，衍射仪可以测得面网间距 d 最大达 3nm 的反射 (用小角散射测角仪可达 1000nm)，而一般德拜相机只能记录 d 值在 1nm 以内的反射。

(5) 样品用量大：衍射仪法所需的样品数量比常用的德拜照相法要多得多。后者一般有 5~10mg 样品就足够了，最少甚至可以少到不足 1mg。在衍射仪法中，如果要求能够产生最大的衍射强度，一般约需有 0.5g 以上的样品；即使采用薄层样品，样品需要量也在 100mg 左右。

(6) 设备较复杂，成本高。

显然，与照相法相比，衍射仪有较多的优点，突出的是简便快速和精确度高，而且随着电子计算机配合衍射仪自动处理结果的技术日益普及，这方面的优点将更为突出。所以衍射仪技术目前已为国内外所广泛使用。但是它并不能完全取代照相法。特别是它所需样品的数量很少，这是一般的衍射仪法远不能及的。

3. (1) 为什么 f.c.c.和 b.c.c.结构发生二次衍射时不产生额外的衍射斑点？
 (2) 当两相共存且具有对称取向关系时，其一幅衍射花样中常常出现许多斑点群，这时，可能怀疑其为二次衍射，请问应该如何鉴定其为二次衍射。

答：(1) 对于 bcc 结构 $F \neq 0$ 的条件：

$$h + k + l = \text{偶数}$$

若 $(h_1k_1l_1)$ 和 $(h_2k_2l_2)$ 之间发生二次衍射，二次衍射斑点

$$(h_3k_3l_3) = (h_1k_1l_1) + (h_2k_2l_2)$$

$$h_3 + k_3 + l_3 = \text{偶数}$$

$(h_3k_3l_3)$ 本身 $F_{h_3k_3l_3} \neq 0$ ，即应该出现的。

即不会出现多余的斑点，仅是斑点强度发生了变化。

对于 fcc 结构 $F \neq 0$ 的条件是：h, k, l 全奇数或全偶数

$$(h_3k_3l_3) = (h_1k_1l_1) + (h_2k_2l_2)$$

显然 h_3 、 k_3 、 l_3 为全奇数或全偶数，本身是存在的。

因此，不会出现多余的斑点，仅是斑点强度发生了变化。

4. 说明孪晶与层错的衬度特征，并用各自的衬度形成原理加以解释。

答：孪晶的衬度特征是：孪晶的衬度是平直的，有时存在台阶，且晶界两侧的晶粒通常显示不同的衬度，在倾斜的晶界上可以观察到等厚条纹。

层错的衬度是电子束穿过层错区时电子波发生位相改变造成的。其一般特征是：

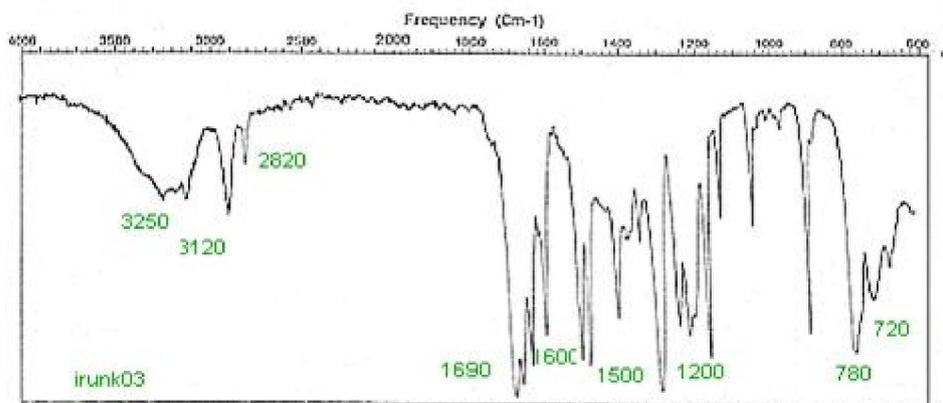
1) 平行于薄膜表面的层错衬度特征为，在衍衬像中有层错区域和无层错区域将出现不同的亮度，层错区域将显示为均匀的亮区或暗区。

2) 倾斜于薄膜表面的层错，其衬度特征为层错区域出现平行的条纹衬度。

3) 层错的明场像，外侧条纹衬度相对于中心对称，当 $\alpha = \frac{2}{3}\pi$ 时，明场像外侧条纹为亮衬度，当 $\alpha = -\frac{2}{3}\pi$ 时，外侧条纹是暗的；而暗场像外侧条纹相对于中心不对称，外侧条纹一亮一暗。

4) 下表面处层错条纹的衬度明暗场像互补，而上表面处的条纹衬度明暗场不反转。

5. 分别指出谱图中标记的各吸收峰所对应的基团？



答：3250 – 含氢键的 O-H. 伸缩振动， 2820 – 可能是醛的 C-H, 1690 – 对应 C=O但共轭存在, 3120和 1200—分别是芳香族 C-H和酚 C-O吸收带, 1600 & 1500 - 芳香核, 780 和 720对应定位取代基。

材料现代分析方法试题 8

材料学院 材料科学与工程 专业 年级 班级 材料现代分析方法 课程

200 — 200 学年 第 学期 () 卷 期末考试题 (120 分钟)

考生姓名 学 号 考试时间

题 号											得 分
分 数											

主考教师 : 阅卷教师 : .

一、基本概念题 (共 10 题 , 每题 5 分)

1. 衍射线在空间的方位取决于什么? 而衍射线的强度又取决于什么?
2. 总结简单点阵、体心点阵和面心点阵衍射线的系统消光规律。
3. 某一粉末相上背射区线条与透射区线条比较起来, 其 d 较高抑或较低? 相应的 d 较大还是较小?
4. 物相定性分析的原理是什么? 对食盐进行化学分析与物相定性分析, 所得信息有何不同?
5. 分析电磁透镜对电子波的聚焦原理, 说明电磁透镜的结构对聚焦能力的影响。
6. 分析电子衍射与 x 射线衍射有何异同?
7. 衍射运动学的基本假设及其意义是什么? 怎样做才能满足或接近基本假设?
8. 产生电子衍射的必要条件与充分条件是什么?
9. 为什么紫外光谱定量分析的准确度比红外光谱高很多?
10. 你如何用学过的光谱来分析确定乙炔是否已经聚合成了聚乙炔?

二、综合及分析题 (共 5 题 , 每题 10 分)

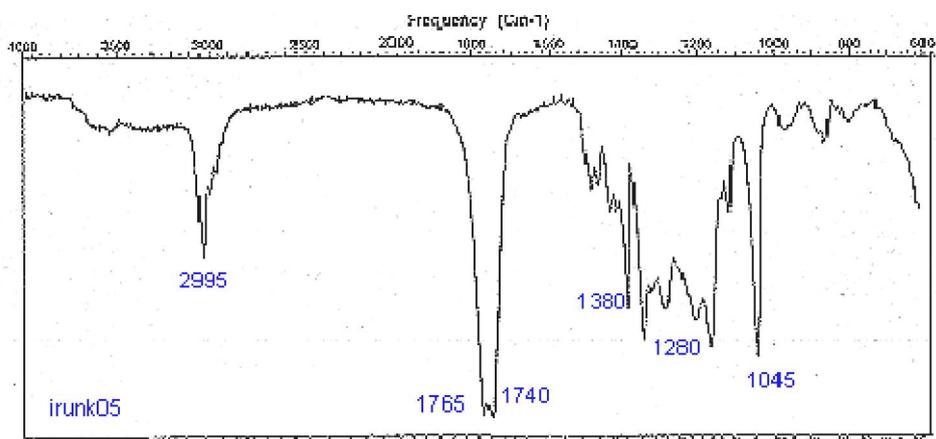
1. 决定 X 射线强度的关系式是

$$I = I_0 \frac{\lambda^3}{32\pi R} \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{V}{V_c} P |F|^2 \phi(\theta) A(\theta) e^{-2M}$$

试说明式中各参数的物理意义?

2. 衍射仪测量在入射光束、试样形状、试样吸收以及衍射线记录等方面与德拜法有何不同?

3. 请导出电子衍射的基本公式，解释其物理意义，并阐述倒易点阵与电子衍射图的关系及其原因。比较与 X 射线衍射的异同点。
4. 说明孪晶与层错的衬度特征，并用各自的衬度形成原理加以解释。
5. 分别指出谱图中标记的各吸收峰所对应的基团？



材料现代分析方法试题 8(参考答案)

一、基本概念题 (共 10 题，每题 5 分)

1. 衍射线在空间的方位取决于什么？而衍射线的强度又取决于什么？

答：衍射线在空间的方位主要取决于晶体的面网间距，或者晶胞的大小。
衍射线的强度主要取决于晶体中原子的种类和它们在晶胞中的相对位置。

2. 总结简单点阵、体心点阵和面心点阵衍射线的系统消光规律。

答：简单点阵不存在系统消光，

体心点阵衍射线的系统消光规律是 $(h+k+l)$ 偶数时出现反射， $(h+k+l)$ 奇数时消光。
面心点阵衍射线的系统消光规律是 h, k, l 全奇或全偶出现反射， h, k, l 有奇有偶时消光。答：简单点阵不存在系统消光，

体心点阵衍射线的系统消光规律是 $(h+k+l)$ 偶数时出现反射， $(h+k+l)$ 奇数时消光。
面心点阵衍射线的系统消光规律是 h, k, l 全奇或全偶出现反射， h, k, l 有奇有偶时消光。

3. 某一粉末相上背射区线条与透射区线条比较起来，其 较高抑或较低？相应的 d 较大还是较小？

答：背射区线条与透射区线条比较 较高， d 较小。

产生衍射线必须符合布拉格方程 $2d\sin \theta = \lambda$ ，对于背射区属于 2θ 高角度区，

根据 $d = a / \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$ ， a 越大 d 越小。

4. 物相定性分析的原理是什么？对食盐进行化学分析与物相定性分析，所得信息有何不同？

答：物相定性分析的原理是根据每一种结晶物质都有自己独特的晶体结构，即特定点阵类型、晶胞大小、原子的数目和原子在晶胞中的排列等。因此，从布拉格公式和强度公式知道，当 X 射线通过晶体时，每一种结晶物质都有自己独特的衍射花样，它们的特征可以用各个反射晶面的晶面间距值 d 和反射线的强度来表征。其中晶面网间距值 d 与晶胞的形状和大小有关，相对强度 I 则与质点的种类及其在晶胞中的位置有关。这些衍射花样有两个用途：一是可以用来测定晶体的结构，这是比较复杂的。二是用来测定物相，所以，任何一种结晶物质的衍射数据 d 和 I 是其晶体结构的必然反映，因而可以根据它们来鉴别结晶物质的物相，这个过程比较简单。分析的思路将样品的衍射花样与已知标准物质的衍射花样进行比较从中找出与其相同者即可。

对食盐进行化学分析与物相定性分析，前者获得食盐化学组成，后者能获得物相组成及晶体结构。

5. 分析电磁透镜对电子波的聚焦原理，说明电磁透镜的结构对聚焦能力的影响。

答：电磁透镜的聚焦原理：

(1) 电荷在磁场中运动时，受到磁场的作用力，即洛仑磁力。

(2) 透射电子显微镜中用磁场来使电子波聚焦成像的装置是电磁透镜。

(3) 电磁透镜实质是一个通电的短线圈，它能造成一种轴对称的分布磁场提高加速电压，缩短电子波长，提高电镜分辨率。

6. 分析电子衍射与 X 射线衍射有何异同？

答：电子衍射与 X 射线衍射相比具有下列特点：

(1) 电子波的波长比 X 射线短得多，因此，在同样满足布拉格条件时，它的衍射角度很小， 10^{-2} rad，而 X 射线最大衍射角可达 $\pi/2$ 。

(2) 电子衍射产生斑点大致分布在一个二维倒易截面内，晶体产生的衍射花样能比较直观地反映晶体内各晶面的位向。因为电子波长短，用 Ewald 图解时，反射球半径很大，在衍射角很小时的范围内，反射球的球面可近似为平面。

(3) 电子衍射用薄晶体样品，其倒易点沿样品厚度方向扩展为倒易杆，增加了倒易点和 Ewald 球相交截面机会，结果使略偏离布拉格条件的电子束也能发生衍射。

(4) 电子衍射束的强度较大，拍摄衍射花样时间短。因为原子对电子的散射能力远大于对 X 射线的散射能力。

7. 衍射运动学的基本假设及其意义是什么?怎样做才能满足或接近基本假设?

答:(1) 忽略样品对电子束的吸收和多重散射。

(2) 不考虑衍射束和透射束间的交互作用。即对衬度有贡献的衍射束,其强度相对于入射束强度是非常小的。

(3) 双光束近似意味着:a) 存在一个S值; b) 具有互补性

基本假设: $I_0 = I_E + I_T = 1$

(4) 柱体近似。试样下表面某点所产生的衍射束强度近似为以该点为中心的一个小柱体衍射束的强度,柱体与柱体间互不干扰。

满足或接近基本假设得做到:

(1) 试样取向应使衍射晶面处于足够偏离布拉格条件的位置,即 $S \neq 0$

(2) 要采用足够薄的样品

8. 产生电子衍射的必要条件与充分条件是什么?

答:产生电子衍射的充分条件是 $F_{hkl} \neq 0$,

产生电子衍射必要条件是满足或基本满足布拉格方程 $2d \sin \theta = \lambda$ 。

9. 为什么紫外光谱定量分析的准确度比红外光谱高很多?

答:因为紫外光谱的能级差比红外光谱大很多,好仪器外界因素对测试的干扰相对很小。

10. 你如何用学过的光谱来分析确定乙炔是否已经聚合成了聚乙烯?

答:可采用红外光谱测试,观察是否有共轭双键生成;可采用紫外光谱测定,以确定是否有共轭双键生成,以及一些共轭双键长度的信息。

二、综合及分析题(共5题,每题10分)

1. 决定X射线强度的关系式是

$$I = I_0 \frac{\lambda^3}{32\pi R} \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{V}{V_c^2} F|F|^2 \phi(\theta) A(\theta) e^{-2M}$$

试说明式中各参数的物理意义?

答: X射线衍射强度的公式 $I = I_0 \frac{\lambda^3}{32\pi R} \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{V}{V_c^2} F|F|^2 \phi(\theta) A(\theta) e^{-2M}$

式中各参数的含义是:

I_0 为入射X射线的强度;

λ 为入射X射线的波长

R 为试样到观测点之间的距离;

V 为被照射晶体的体积

V_c 为单位晶胞体积

P 为多重性因子，表示等晶面个数对衍射强度的影响因子；

F 为结构因子，反映晶体结构中原子位置、种类和个数对晶面的影响因子；

$A(\theta)$ 为吸收因子，圆筒状试样的吸收因子与布拉格角、试样的线吸收

系数 μ_l 和试样圆柱体的半径有关；平板状试样吸收因子与 μ 有关， $A(\theta) \propto \frac{1}{2\mu}$ 而与 θ 角无关。

V_v 为角因子，反映样品中参与衍射的晶粒大小，晶粒数目和衍射线位置对衍射强度的影响；

$\frac{\text{有热振动影响时的衍射强度}}{\text{无热振动理想情况下的衍射强度}} = e^{-2M}$ 为温度因子

2. 衍射仪测量在入射光束、试样形状、试样吸收以及衍射线记录等方面与德拜法有何不同？

答：入射 X 射线的光束：都为单色的特征 X 射线，都有光阑调节光束。

不同：衍射仪法：采用一定发散度的入射线，且聚焦半径随 2θ 变化，

德拜法：通过进光管限制入射线的发散度。

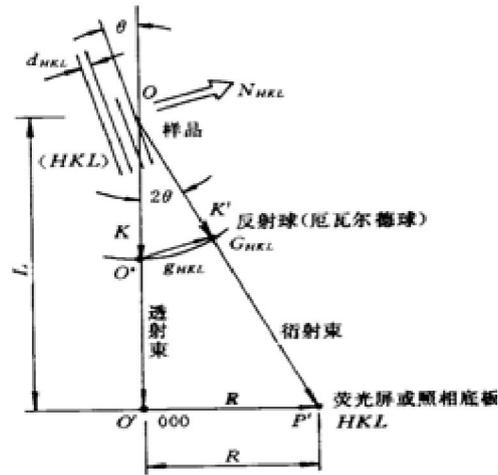
试样形状：衍射仪法为平板状，德拜法为细圆柱状。

试样吸收：衍射仪法吸收时间短，德拜法吸收时间长，约为 10~20h。

记录方式：衍射仪法采用计数率仪作图，德拜法采用环带形底片成相，而且它们的强度 (I) 对 (2θ) 的分布 ($I-2\theta$ 曲线) 也不同；

3. 请导出电子衍射的基本公式，解释其物理意义，并阐述倒易点阵与电子衍射图的关系及其原因。比较与 X 射线衍射的异同点。

答：(1) 由以下的电子衍射图可见



$$R = L \cdot \operatorname{tg} 2\theta$$

2 很小，一般为 $1 \sim 2^\circ$

$$\operatorname{tg} 2\theta = 2 \sin \theta \quad \left(\operatorname{tg} 2\theta = \frac{\sin 2\theta}{\cos 2\theta} = \frac{2 \sin \theta \cos \theta}{\cos 2\theta} \right)$$

由 $2d \sin \theta = \lambda$ 代入上式

$$R = L \cdot 2 \sin \theta = \frac{l\lambda}{d}$$

即 $Rd = L\lambda$ ，L 为相机长度

以上就是电子衍射的基本公式。

令 $l\lambda = k$ 一定义为电子衍射相机常数

$$R = \frac{k}{d} = kg$$

把电子衍射基本公式写成矢量表达式

$$\vec{R} = k\vec{g}$$

这说明 \vec{R} 是相应的 \vec{g} 按比例放大，K 称为电子衍射放大率

(2) 倒易点阵与电子衍射图的关系是电子衍射图是二维倒易截面在平面上的投影，这是因为：在 0^* 附近的低指数倒易阵点附近范围，反射球面十分接近一个平面，且衍射角度非常小 $< 10^\circ$ ，这样反射球与倒易阵点相截是一个二维倒易平面。这些低指数倒易阵点落在反、孪晶的衬度特征是：孪晶的衬度是平直的，有时存在台阶，且晶界两侧的晶粒通常显示不同的衬度，在倾斜的晶界上可以观察到等厚条纹。

4. 说明孪晶与层错的衬度特征，并用各自的衬度形成原理加以解释。

答：层错的衬度是电子束穿过层错区时电子波发生位相改变造成的。其一般特征是：

1) 平行于薄膜表面的层错衬度特征为，在衍衬像中有层错区域和无层错区

域将出现不同的亮度，层错区域将显示为均匀的亮区或暗区。

2) 倾斜于薄膜表面的层错，其衬度特征为层错区域出现平行的条纹衬度。

3) 层错的明场像，外侧条纹衬度相对于中心对称，当 $\alpha = \frac{2}{3}\pi$ 时，明场像外侧条纹为亮衬度，当 $\alpha = -\frac{2}{3}\pi$ 时，外侧条纹是暗的；而暗场像外侧条纹相对于中心不对称，外侧条纹一亮一暗。

4) 下表面处层错条纹的衬度明暗场像互补，而上表面处的条纹衬度明暗场不反转。

射球面上，产生相应的衍射束。

(3) 电子衍射与 X 射线衍射相比具有下列特点：

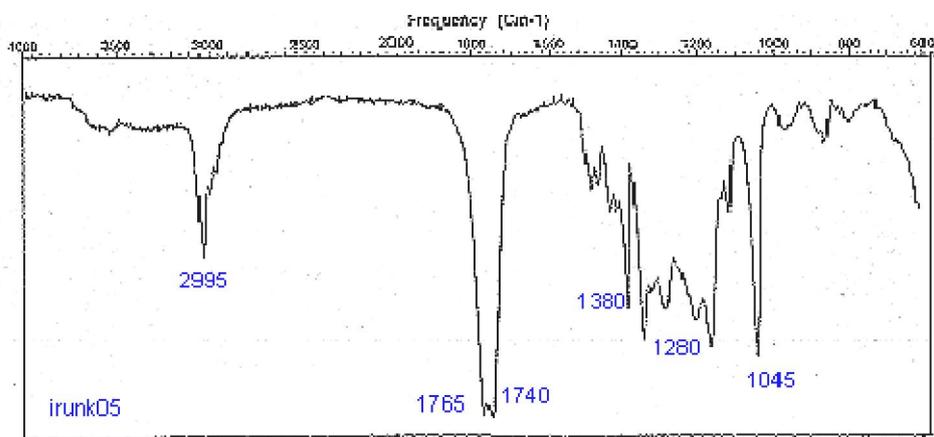
a、电子波的波长比 X 射线短得多，因此，在同样满足布拉格条件时，它的衍射角度很小， 10^{-2} rad，而 X 射线最大衍射角可达 $\pi/2$ 。

b、电子衍射产生斑点大致分布在一个二维倒易截面内，晶体产生的衍射花样能比较直观地反映晶体各晶面的位向。因为电子波长短，用 Ewald 图解时，反射球半径很大，在衍射角很小时的范围内，反射球的球面可近似为平面。

c、电子衍射用薄晶体样品，其倒易点沿样品厚度方向扩展为倒易杆，增加了倒易点和 Ewald 球相交截面机会，结果使略偏离布拉格条件的电子束也能发生衍射。

d、电子衍射束的强度较大，拍摄衍射花样时间短。因为原子对电子的散射能力远大于对 X 射线的散射能力。

5. 分别指出谱图中标记的各吸收峰所对应的基团？



答：2995 - 脂肪族的 C-H 伸缩振动，1765 和 1740 - 两个 C=O 吸收峰，1380 - 甲基亚甲基的振动吸收峰，1280 - 不对称的 C-O-C，1045 - 对称 C-O-C 吸收峰。

材料现代分析方法试题 8(参考答案)

一、基本概念题 (共 10题 , 每题 5分)

1. 衍射线在空间的方位取决于什么 ? 而衍射线的强度又取决于什么 ?

答 : 衍射线在空间的方位主要取决于晶体的面网间距 , 或者晶胞的大小。

衍射线的强度主要取决于晶体中原子的种类和它们在晶胞中的相对位置。

2. 总结简单点阵、体心点阵和面心点阵衍射线的系统消光规律。

答 : 简单点阵不存在系统消光 ,

体心点阵衍射线的系统消光规律是 $(h+k+l)$ 偶数时出现反射 , $(h+k+l)$ 奇数时消光。

面心点阵衍射线的系统消光规律是 h,k,l 全奇或全偶出现反射 , h,k,l 有奇有偶时

消光。答 : 简单点阵不存在系统消光 ,

体心点阵衍射线的系统消光规律是 $(h+k+l)$ 偶数时出现反射 , $(h+k+l)$ 奇数时消光。

面心点阵衍射线的系统消光规律是 h,k,l 全奇或全偶出现反射 , h,k,l 有奇有偶时消光。

3. 某一粉末相上背射区线条与透射区线条比较起来 , 其 较高抑或较低 ? 相应的 d 较大还是较小 ?

答 : 背射区线条与透射区线条比较 较高 , d 较小。

产生衍射线必须符合布拉格方程 $2d\sin \theta = \lambda$, 对于背射区属于 2θ 高角度区 , 根据 $d = \lambda / 2\sin \theta$, 越大 d 越小。

4. 物相定性分析的原理是什么 ? 对食盐进行化学分析与物相定性分析 , 所得信息有何不同 ?

答 : 物相定性分析的原理是根据每一种结晶物质都有自己独特的晶体结构 , 即特定点阵类型、晶胞大小、原子的数目和原子在晶胞中的排列等。因此 , 从布拉格公式和强度公式知道 , 当 X 射线通过晶体时 , 每一种结晶物质都有自己独特的衍射花样 , 它们的特征可以用各个反射晶面的晶面间距值 d 和反射线的强度来表征。其中晶面网间距值 d 与晶胞的形状和大小有关 , 相对强度 I 则与质点的种类及其在晶胞中的位置有关。这些衍射花样有两个用途 : 一是可以用来测定晶体的结构 , 这是比较复杂的。二是用来测定物相 , 所以 , 任何一种结晶物质的衍射数据 d 和 I 是其晶体结构的必然反映 , 因而可以根据它们来鉴别结晶物质的物相 , 这个过程比较简单。分析的思路将样品的衍射花样与已知标准物质的衍射花样进行比较从中找出与其相同者即可。

对食盐进行化学分析与物相定性分析 , 前者获得食盐化学组成 , 后者能获得

物相组成及晶体结构。

5. 分析电磁透镜对电子波的聚焦原理，说明电磁透镜的结构对聚焦能力的影响。

答：电磁透镜的聚焦原理：

(1) 电荷在磁场中运动时，受到磁场的作用力，即洛伦兹力。

(2) 透射电子显微镜中用磁场来使电子波聚焦成像的装置是电磁透镜。

(3) 电磁透镜实质是一个通电的短线圈，它能造成一种轴对称的分布磁场提高加速电压，缩短电子波长，提高电镜分辨率。

6. 分析电子衍射与 X 射线衍射有何异同？

答：电子衍射与 X 射线衍射相比具有下列特点：

(1) 电子波的波长比 X 射线短得多，因此，在同样满足布拉格条件时，它的衍射角度很小， 10^{-2} rad，而 X 射线最大衍射角可达 $\pi/2$ 。

(2) 电子衍射产生斑点大致分布在一个二维倒易截面内，晶体产生的衍射花样能比较直观地反映晶体内各晶面的位向。因为电子波长短，用 Ewald 图解时，反射球半径很大，在衍射角很小时的范围内，反射球的球面可近似为平面。

(3) 电子衍射用薄晶体样品，其倒易点沿样品厚度方向扩展为倒易杆，增加了倒易点和 Ewald 球相交截面机会，结果使略偏离布拉格条件的电子束也能发生衍射。

(4) 电子衍射束的强度较大，拍摄衍射花样时间短。因为原子对电子的散射能力远大于对 X 射线的散射能力。

7. 衍射运动学的基本假设及其意义是什么？怎样做才能满足或接近基本假设？

答：(1) 忽略样品对电子束的吸收和多重散射。

(2) 不考虑衍射束和透射束间的交互作用。即对衬度有贡献的衍射束，其强度相对于入射束强度是非常小的。

(3) 双光束近似意味着：a) 存在一个 S 值； b) 具有互补性

基本假设： $I_0 = I_g + I_r = 1$

(4) 柱体近似。试样下表面某点所产生的衍射束强度近似为以该点为中心的一个小柱体衍射束的强度，柱体与柱体间互不干扰。

满足或接近基本假设得做到：

(1) 试样取向应使衍射晶面处于足够偏离布拉格条件的位置，即 $S \neq 0$

(2) 要采用足够薄的样品

8. 产生电子衍射的必要条件与充分条件是什么？

答：产生电子衍射的充分条件是 $F_{hkl} \neq 0$,

产生电子衍射必要条件是满足或基本满足布拉格方程 $2d \sin \theta = \lambda$ 。

9. 为什么紫外光谱定量分析的准确度比红外光谱高很多？

答：因为紫外光谱的能级差比红外光谱大很多，好仪器外界因素对测试的干扰相对很小。

10. 你如何用学过的光谱来分析确定乙炔是否已经聚合成了聚乙烯？

答：可采用红外光谱测试，观察是否有共轭双键生成；可采用紫外光谱测定，以确定是否有共轭双键生成，以及一些共轭双键长度的信息。

二、综合及分析题（共 5 题，每题 10 分）

1. 决定 X 射线强度的关系式是

$$I = I_0 \frac{\lambda^3}{32\pi R} \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{V}{V_c} P |F|^2 \phi(\theta) A(\theta) e^{-2M}$$

试说明式中各参数的物理意义？

答：X 射线衍射强度的公式
$$I = I_0 \frac{\lambda^3}{32\pi R} \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{V}{V_c} P |F|^2 \phi(\theta) A(\theta) e^{-2M}$$

式中各参数的含义是：

I_0 为入射 X 射线的强度；

λ 为入射 X 射线的波长

R 为试样到观测点之间的距离；

V 为被照射晶体的体积

V_c 为单位晶胞体积

P 为多重性因子，表示等晶面个数对衍射强度的影响因子；

F 为结构因子，反映晶体结构中原子位置、种类和个数对晶面的影响因子；

$A(\theta)$ 为吸收因子，圆筒状试样的吸收因子与布拉格角、试样的线吸收系数 μ_1 和试样圆柱体的半径有关；平板状试样吸收因子与 μ 有关， $A(\theta) \propto \frac{1}{2\mu}$ 而与 θ 角无关。

$\phi(\theta)$ 为角因子，反映样品中参与衍射的晶粒大小，晶粒数目和衍射线位置对衍射强度的影响；

$\frac{\text{有热振动影响时的衍射强度}}{\text{无热振动理想情况下的衍射强度}} = e^{-2M}$ 为温度因子

2. 衍射仪测量在入射光束、试样形状、试样吸收以及衍射线记录等方面与德拜法有何不同？

这说明 \vec{R} 是相应的 \vec{g} 按比例放大，K 称为电子衍射放大率

(2) 倒易点阵与电子衍射图的关系是电子衍射图是二维倒易截面在平面上的投影，这是因为：在 0° 附近的低指数倒易阵点附近范围，反射球面十分接近一个平面，且衍射角度非常小 $< 10^\circ$ ，这样反射球与倒易阵点相截是一个二维倒易平面。这些低指数倒易阵点落在反、孪晶的衬度特征是：孪晶的衬度是平直的，有时存在台阶，且晶界两侧的晶粒通常显示不同的衬度，在倾斜的晶界上可以观察到等厚条纹。

4. 说明孪晶与层错的衬度特征，并用各自的衬度形成原理加以解释。

答：层错的衬度是电子束穿过层错区时电子波发生位相改变造成的。其一般特征是：

1) 平行于薄膜表面的层错衬度特征为，在衍衬像中有层错区域和无层错区域将出现不同的亮度，层错区域将显示为均匀的亮区或暗区。

2) 倾斜于薄膜表面的层错，其衬度特征为层错区域出现平行的条纹衬度。

3) 层错的明场像，外侧条纹衬度相对于中心对称，当 $\alpha = \frac{2}{3}\pi$ 时，明场像外侧条纹为亮衬度，当 $\alpha = -\frac{2}{3}\pi$ 时，外侧条纹是暗的；而暗场像外侧条纹相对于中心不对称，外侧条纹一亮一暗。

4) 下表面处层错条纹的衬度明暗场像互补，而上表面处的条纹衬度明暗场不反转。

射球面上，产生相应的衍射束。

(3) 电子衍射与 X 射线衍射相比具有下列特点：

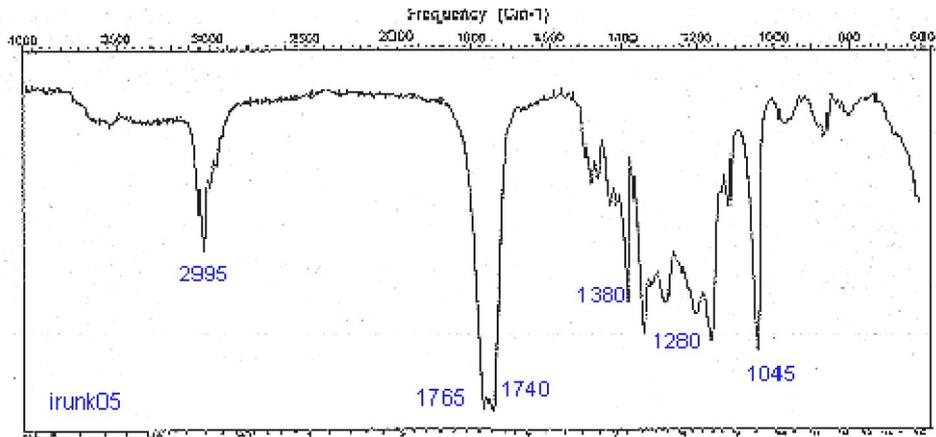
a、电子波的波长比 X 射线短得多，因此，在同样满足布拉格条件时，它的衍射角度很小， 10^{-2} rad，而 X 射线最大衍射角可达 $\pi/2$ 。

b、电子衍射产生斑点大致分布在一个二维倒易截面内，晶体产生的衍射花样能比较直观地反映晶体内各晶面的位向。因为电子波长短，用 Ewald 图解时，反射球半径很大，在衍射角很小时的范围内，反射球的球面可近似为平面。

c、电子衍射用薄晶体样品，其倒易点沿样品厚度方向扩展为倒易杆，增加了倒易点和 Ewald 球相交截面机会，结果使略偏离布拉格条件的电子束也能发生衍射。

d、电子衍射束的强度较大，拍摄衍射花样时间短。因为原子对电子的散射能力远大于对 X 射线的散射能力。

5. 分别指出谱图中标记的各吸收峰所对应的基团？



答：2995 - 脂肪族的 C-H 伸缩振动，1765 和 1740 - 两个 C=O 吸收峰，1380 - 甲基亚甲基的振动吸收峰，1280 - 不对称的 C-O-C，1045 - 对称 C-O-C 吸收峰。

材料现代分析方法试题 9(参考答案)

一、基本概念题 (共 10 题，每题 5 分)

1. 为什么特征 X 射线的产生存在一个临界激发电压？X 射线管的工作电压与其靶材的临界激发电压有什么关系？为什么？

答：要使内层电子受激发，必须给予施加大于或等于其结合能的能量，才能使其脱离轨道，从而产生特征 X 射线，而要施加的最低能量，就存在一个临界激发电压。X 射线管的工作电压一般是其靶材的临界激发电压的 3-5 倍，这时特征 X 射线对连续 X 射线比例最大，背底较低。

2. 布拉格方程 $2d\sin\theta = \lambda$ 中的 d 、 θ 分别表示什么？布拉格方程式有何用途？

答： d_{HKL} 表示 HKL 晶面的面网间距， θ 表示掠过角或布拉格角，即入射 X 射线或衍射线与面网间的夹角， λ 表示入射 X 射线的波长。

该公式有二个方面用途：

(1) 已知晶体的 d 值。通过测量 θ ，求特征 X 射线的 λ ，并通过 λ 判断产生特征 X 射线的元素。这主要应用于 X 射线荧光光谱仪和电子探针中。

(2) 已知入射 X 射线的波长，通过测量 θ ，求晶面间距。并通过晶面间距，测定晶体结构或进行物相分析。

3. 多重性因子的物理意义是什么？某立方晶系晶体，其 {100} 的多重性因子是多少？如该晶体转变为四方晶系，这个晶面族的多重性因子会发生什么变化？

答：多重性因子的物理意义是等同晶面个数对衍射强度的影响因数叫作多重性因子。

某立方晶系晶体，其 {100} 的多重性因子是 6？如该晶体转变为四方晶系多重性因子是 4；这个晶面族的多重性因子会随对称性不同而改变。

4. 什么是丝织构，它的极图有何特点？

答：丝织构是一种晶粒取向轴对称分布的织构，存在于拉、轧或挤压成形的丝、棒材及各种表面镀层中。其特点是多晶体中各种晶粒的某晶向 [uvw] 与丝轴或镀层表面法线平行。

丝织构的极图呈轴对称分布

5. 电磁透镜的像差是怎样产生的？如何来消除和减少像差？

答：电磁透镜的像差包括球差、像散和色差。

球差即球面像差，是磁透镜中心区和边沿区对电子的折射能力不同引起的，其中离开透镜主轴较远的电子比主轴附近的电子折射程度更大，因此设计电镜时应尽量减小球差 C_s ，并提高加速电压以缩短波长 λ ，来提高分辨率。

像散是由于电磁透镜的轴向磁场不对称旋转引起。可以通过引入一强度和方位都可以调节的矫正磁场来进行补偿

色差是电子波的波长或能量发生一定幅度的改变而造成的。稳定加速电压和透镜电流可减小色差。色差系数和球差系数均随透镜激磁电流的增大而减小。

6. 扫描电镜的成像原理与透射电镜有何不同？

答：扫描电子显微镜 (Scanning electron microscope--SEM) 是以类似电视摄影显像的方式，通过细聚焦电子束在样品表面扫描激发出的各种物理信号来调制成像的显微分析技术。

SEM 成像原理与 TEM 完全不同，不用电磁透镜放大成像

7. 二次电子像和背散射电子像在显示表面形貌衬度时有何相同与不同之处？

答：二次电子像显示表面形貌衬度时：

1) 凸出的尖棱，小粒子以及比较陡的斜面处 SE 产额较多，在荧光屏上这部分的亮度较大。

2) 平面上的 SE 产额较小，亮度较低。

3) 在深的凹槽底部尽管能产生较多二次电子，使其不易被控制到，因此相应衬度也较暗。

背散射电子像显示表面形貌衬度时：

1) 用 BE 进行形貌分析时，其分辨率远比 SE 像低。

2) BE 能量高，以直线轨迹逸出样品表面，对于背向检测器的样品表面，因检测器无法收集到 BE 而变成一片阴影，因此，其图象衬度很强，衬度太大会失去细节的层次，不利于分析。因此，BE 形貌分析效果远不及 SE，故一般不用 BE 信号。

8. 要分析钢中碳化物成分和基体中碳含量，应选用哪种电子探针仪？为什么？

答：分析钢中碳化物成分可用能谱仪；分析基体中碳含量可用波谱仪，这是因为与波谱仪相比，能谱仪具有以下优点：

能谱仪探测 X 射线的效率高。其灵敏度比波谱仪高约一个数量级。

在同一时间对分析点内所有元素 X 射线光子的能量进行测定和计数，在几分钟内可得到定性分析结果，而波谱仪只能逐个测量每种元素特征波长。

结构简单，稳定性和重现性都很好（因为无机械传动）

不必聚焦，对样品表面无特殊要求，适于粗糙表面分析。

与波谱仪相比能谱仪具有以下缺点和不足：

分辨率低：Si(Li)检测器分辨率约为 160eV；波谱仪分辨率为 5 - 10eV

能谱仪中因 Si(Li)检测器的铍窗口限制了超轻元素的测量，因此它只能分析原子序数大于 11 的元素；而波谱仪可测定原子序数从 4 到 92 间的所有元素。

能谱仪的 Si(Li)探头必须保持在低温态，因此必须时时用液氮冷却

9. 影响红外光谱吸收峰位置的主要因素有哪些？

答：成键轨道类型，诱导效应，共轭效应，键张力，氢键，振动的耦合，不同物态等。

10. 解释红外光谱图的一般程序是什么？

答：运用红外光谱解谱的四要素，分析吸收峰对应的基团；若是单纯物质可对照 SADLTER标准图谱；还可查该物质相应发表文献的红外光谱信息。

二、综合及分析题（共 5 题，每题 10 分）

1. 试述 X 射线衍射仪结构与工作原理？

答：X 射线衍射仪结构包括：X 射线发生器、测角仪、X 射线探测器、光路系统，主要是滤波片（单色器）和狭缝系统，以及记录和自动保护系统。

X 射线发生器通常是由 X 射线管和高压变压器组成，X 射线管中阴极通电后产生电子云，经高压电给予增加能量形成高速运动的电子撞击阳极金属靶上，经与金属靶材料发生作用而激发出特征 X 射线，经滤波后去掉 K 射线，余下 K 经狭缝后形成近似平行的射线到达样品上，在测角仪转动扫描过程中，若某些晶面

与入射 X射线夹角符合布拉格公式时就产生衍射线,衍射线经狭缝平行化成达到探测器(计数管),探测器将 X射线光子转化为电子,并放大输出到记录仪上记录及保存。由于 X射线管中电子撞击金属靶时产生大量热量,因此需要循环水保护系统。

2. 某淬火后低温回火的碳钢样品,不含碳化物(经金相检验), A(奥氏体)中含有碳 1%, M(马氏体)中含碳量极低,经这衍射测得 A_{220} 峰积分强度为 2.33(任意单位), M_{111} 峰积分强度为 16.32,试计算该钢中残留奥氏体的体积分数(实验条件: FeK 辐射,滤波,室温 20 , -Fe点阵参数 $a=0.2866\text{nm}$, 奥氏体点阵参数 $a=0.3571+0.0044w_c$, w_c 为碳的质量分数)。

解: 根据直接对比法, 有

$$f_M + f_A = 1 \quad \text{且} \quad 2d\sin\theta = \lambda, \quad \lambda_{\text{FeK}} = 0.1937\text{nm}$$

$$\frac{I_A}{I_M} = \frac{C_A}{C_M} \cdot \frac{f_A}{f_M}$$

$$\text{所以} \quad \sin\theta_A = \frac{\lambda\sqrt{H^2 + K^2 + L^2}}{2a} = \text{acrsin} \frac{0.1937 \times \sqrt{8}}{2 \times (0.3571 + 0.0044 \times 1\%)} = 50^\circ$$

$$\text{同理} \quad \sin\theta_M = 56^\circ$$

其中

$$\frac{C_A}{C_M} = \frac{\left[\frac{1}{V_0^2} F_{HKL}^2 P_{HKL} \phi(\theta) e^{-2M} \right]_A}{\left[\frac{1}{V_0^2} F_{HKL}^2 P_{HKL} \phi(\theta) e^{-2M} \right]_M} =$$

$$\frac{\frac{1}{a_A^6} \times 16 f^2 \times 12 \times \frac{1 + \cos^2(2 \times 50^\circ)}{\sin^2 50^\circ \cos 50^\circ} \times \exp \left\{ \frac{-12h^2}{MaK\Theta} \left[\frac{\phi(x)}{x} + \frac{1}{4} \right] \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2 \right\}}{\frac{1}{a_M^6} \times 4 f^2 \times 24 \times \frac{1 + \cos^2(2 \times 56^\circ)}{\sin^2 56^\circ \cos 56^\circ} \times \exp \left\{ \frac{-12h^2}{MaK\Theta} \left[\frac{\phi(x)}{x} + \frac{1}{4} \right] \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2 \right\}} =$$

$$\frac{1}{(0.3571 + 0.0044 \times 1\%)^6} \times 2.731 \times \exp \left\{ \frac{-12 \times (6.626 \times 10^{-34})^2}{55.85 \times 1.66 \times 10^{-27} \times 1.38 \times 10^{-23} \times 453} \times 0.72 \times \left(\frac{\sin 50^\circ}{0.1937 \times 10^{-9}} \right)^2 \right\}$$

$$\frac{1}{0.2866^6} \times 2.967 \times \exp \left\{ \frac{-12 \times (6.626 \times 10^{-34})^2}{55.85 \times 1.66 \times 10^{-27} \times 1.38 \times 10^{-23} \times 453} \times 0.72 \times \left(\frac{\sin 56^\circ}{0.1937 \times 10^{-9}} \right)^2 \right\}$$

$$= 0.5$$

$$\text{故} \quad f_M + f_A = 1 \quad f_M = 77.8\%$$

$$\frac{2.33}{16.32} = 0.5 \times \frac{f_A}{f_M} \quad f_A = 22.2\%$$

3. 扫描电镜的分辨率受哪些因素影响? 用不同的信号成像时,其分辨率有何不同? 所谓扫描电镜的分辨率是指用何种信号成像时的分辨率?

答：影响扫描电镜分辨率的有三大因素：电子束束斑大小，检测信号类型，检测部位原子序数。

用不同的信号成像时，分辨率的大小如下：

信号	二次电子	背散射电子	吸收电子	特征 X 射线	俄歇电子
分辨率	5 ~ 10	50 ~ 200	100 ~ 1000	100 ~ 1000	5 ~ 10

因为 SE 或 AE 信号的分辨率最高，因此，SEM 的分辨率是指二次电子像的分辨率

4. 举例说明电子探针的三种工作方式(点、线、面)在显微成分分析中的应用。

答：(1) 电子探针定点分析：

将电子束固定在要分析的微区上

用波谱仪分析时，改变分光晶体和探测器的位置，即可得到分析点的 X 射线谱线；

用能谱仪分析时，几分钟内即可直接从荧光屏(或计算机)上得到微区内全部元素的谱线

(2) 电子探针线分析：

将谱仪(波、能)固定在所要测量的某一元素特征 X 射线信号(波长或能量)的位置

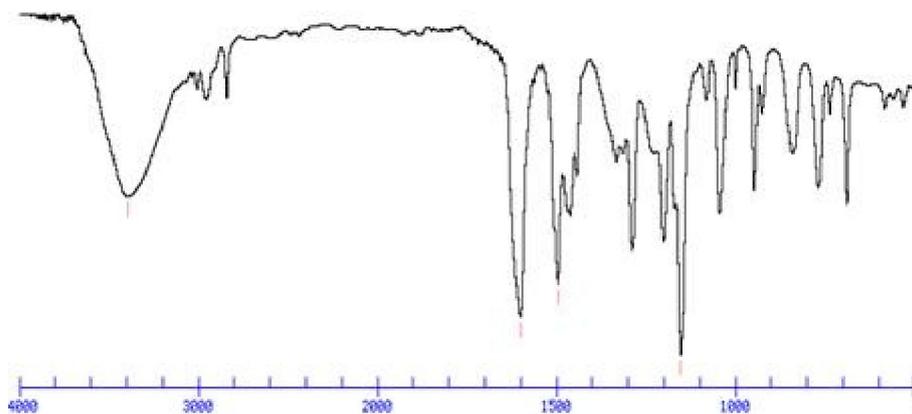
把电子束沿着指定的方向作直线轨迹扫描，便可得到这一元素沿直线的浓度分布情况。

改变位置可得到另一元素的浓度分布情况。

(3) 电子探针面分析：

电子束在样品表面作光栅扫描，将谱仪(波、能)固定在所要测量的某一元素特征 X 射线信号(波长或能量)的位置，此时，在荧光屏上得到该元素的面分布图像。改变位置可得到另一元素的浓度分布情况。也是用 X 射线调制图像的方法

5. 推断谱图中可能含有什么基团？



答：（1）酚羟基，因为 3000-3800 宽峰强吸收和 1150 存在吸收峰；（2）存在苯环，因为 3000-3100，1500 和 1600 附近有吸收峰，以及 600-1000 存在定位峰；（3）存在烷基，2800-3000 有吸收。

材料现代分析方法试题 10

材料学院 材料科学与工程 专业 年级 班级 材料现代分析方法 课程

200 — 200 学年 第 学期 () 卷 期末考试题 (120 分钟)

考生姓名 学 号 考试时间

题 号										得 分
分 数										

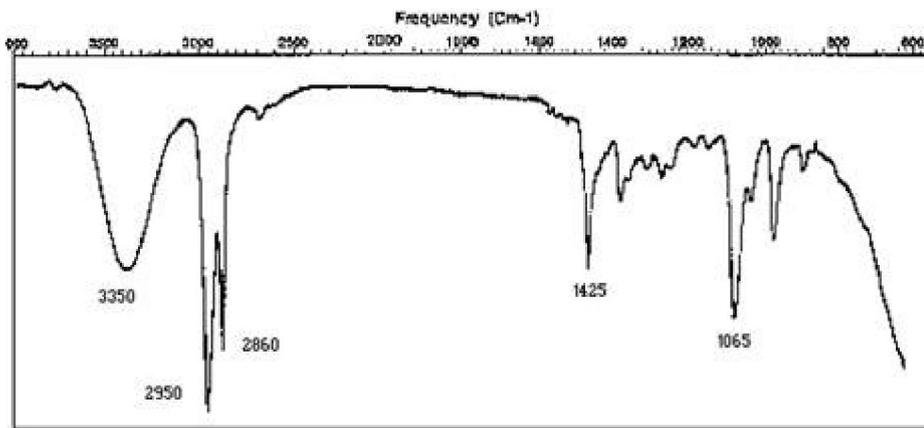
主考教师 : 阅卷教师 : .

一、基本概念题 (共 10 题 , 每题 5 分)

1. “一束 X 射线照射一个原子列 (一维晶体) , 只有镜面反射方向上才有可能产生衍射线 ” , 此种说法是否正确 ?
2. 什么叫干涉面 ? 当波长为 λ 的 X 射线照射到晶体上发生衍射 , 相邻两个 (hkl) 晶面的波程差是多少 ? 相邻两个 (HKL) 晶面的波程差是多少 ?
3. 谢乐公式 $B = k \lambda / t \cos \theta$ 中的 B、 λ 、 t 、 θ 分别表示什么 ? 该公式用于粒径大小测定时应注意哪些问题 ?
4. 试述极图与反极图的区别 ?
5. 什么是衍射衬度 ? 它与质厚衬度有什么区别 ?
6. 给出简单立方、面心立方、体心立方以及密排六方晶体结构电子衍射发生消光的晶面指数规律。
7. 什么是缺陷不可见判据 ? 如何用不可见判据来确定位错的布氏矢量 ?
8. 二次电子像景深很大 , 样品凹坑底部都能清楚地显示出来 , 从而使图像的立体感很强 , 其原因何在 ?
9. 为什么红外光谱吸收峰强度相等时对应的基团含量可差别很大 ?
10. 如何区分红外谱图中的醇与酚羟基的吸收峰 ?

二、综合及分析题 (共 5 题 , 每题 10 分)

1. 试总结衍射花样的背底来源 , 并提出一些防止和减少背底的措施。
2. 叙述 X 射线物相分析的基本原理 , 试比较衍射仪法与德拜法的优缺点 ?
3. 扫描电镜的分辨率受哪些因素影响 ? 用不同的信号成像时 , 其分辨率有何不同 ? 所谓扫描电镜的分辨率是指用何种信号成像时的分辨率 ?



4. 请导出电子衍射的基本公式，解释其物理意义，并阐述倒易点阵与电子衍射图之间有何对应关系？解释为何对称入射($B//[uvw]$)时，即只有倒易点阵原点在爱瓦尔德球面上，也能得到除中心斑点以外的一系列衍射斑点？

5. 分别指出谱图中标记的各吸收峰所对应的基团？

材料现代分析方法试题 10(参考答案)

一、基本概念题 (共 10题，每题 5分)

1. “一束 X射线照射一个原子列 (一维晶体) ，只有镜面反射方向上才有可能产生衍射线 ” ，此种说法是否正确？

答：不正确，因为一束 X 射线照射一个原子列上，原子列上每个原子受迫都会形成新的 X 射线源向四周发射与入射光波长一致的新的 X 射线，只要符合光的干涉三个条件 (光程差是波长的整数倍) ，不同点光源间发出的 X 射线都可产生干涉和衍射。镜面反射，其光程差为零，是特殊情况。

2. 什么叫干涉面？当波长为 λ 的 X射线照射到晶体上发生衍射，相邻两个 (hkl) 晶面的波程差是多少？相邻两个 (HKL) 晶面的波程差是多少？

答：晶面间距为 d' / n 干涉指数为 $nh \quad nk \quad nl$ 的假想晶面称为干涉面。当波长为 λ 的 X射线照射到晶体上发生衍射，相邻两个 (hkl) 晶面的波程差是 $n \lambda$ ，相邻两个 (HKL) 晶面的波程差是 λ 。

3. 谢乐公式 $B=k \lambda / t \cos \theta$ 中的 B、 λ 、 t 、 θ 分别表示什么？该公式用于粒径大小测定时应注意哪些问题？

答：B为半高宽或峰的积分宽度， λ 为入射 X射线波长，t为粒径大小， 2θ 为表示选用 X射线位置

这是运用 X 射线来测定晶粒大小的一个基本公式。B 为衍射峰的宽，t 表示晶粒的大小。可见当晶粒变小时，衍射峰产生宽化。一般当晶粒小于 10^4cm 时，它的衍射峰就开始宽化。因此式适合于测定晶粒 $<10^5\text{cm}$ ，即 100 纳米以下晶粒的粒径。因此，它是目前测定纳米材料颗粒大小的主要方法。虽然精度不很高，但目前还没有其它好的方法测定纳米级粒子的大小。

一般情况下我们的样品可能不是细小的粉末，但实际上理想的晶体是不存在的，即使是较大的晶体，它经常也具有镶嵌结构在，即是由一些大小约在 10^4cm ，取向稍有差别的镶嵌晶块组成。它们也会导到 X 射线衍射峰的宽化。

4. 试述极图与反极图的区别？

答：**极图**是多晶体中某 {hkl} 晶面族的倒易矢量（或晶面法线）在空间分布的极射赤面投影图。它取一宏观坐标面为投影面，对板织构可取轧面，对丝织构取与丝轴平行或垂直的平面。图 7-13 是轧制纯铝 {111} 极图，投影面为轧面。在极图上用不同级别的等密度线表达极点密度的分布，极点密度高的部位就是该晶面极点偏聚的方位。

反极图表示某一选定的宏观坐标（如丝轴、板料的轧面法向 N.D 或轧向 R.D 等）相对于微观晶轴的取向分布，因而反极图是以单晶体的标准投影图为基础坐标的，由于晶体的对称性特点只需取其单位投影三角形，如立方晶体取由 001、011、111 构成的标准投影三角形。

5. 什么是衍射衬度？它与质厚衬度有什么区别？

答：由样品各处衍射束强度的差异形成的衬度称为衍射衬度。或是由样品各处满足布拉格条件程度的差异造成的。

对于晶体薄膜样品而言，厚度大致均匀，原子序数也无差别，因此，不可能利用质厚衬度来获得图象反差，这样，晶体薄膜样品成像是利用衍射衬度成像，简称“衍射衬度”

非晶（复型）样品电子显微图像衬度是由于样品不同微区间存在原子序数或厚度的差异而形成的，即质厚衬度，质厚衬度是建立在非晶样品中原子对电子的散射和透射电子显微镜小孔径成像的基础上的。

6. 给出简单立方、面心立方、体心立方以及密排六方晶体结构电子衍射发生消光的晶面指数规律。

答：常见晶体的结构消光规律

简单立方 对指数没有限制（不会产生结构消光）

- f. c. c h. k. L. 奇偶混合
 b. c. c h+k+L=奇数
 h. c. p h+2k=3n, 同时 L=奇数
 体心四方 h+k+L=奇数

7. 什么是缺陷不可见判据?如何用不可见判据来确定位错的布氏矢量?

答: $\vec{g} \cdot \vec{b} = 0$ 作为位错衬度消失的一个实际可行的有效判据。

要确定位错的布氏矢量,可以按如下步骤进行:

找到两个操作发射 g_1 和 g_2 ,其成像时位错均不可见,则必有 $g_1 \cdot b = 0, g_2 \cdot b = 0$ 这就是说, b 应该在 g_1 和 g_2 所对应的晶面 $(h_1 k_1 l_1)$ 和 $(h_2 k_2 l_2)$ 内,即 b 应该平行于这两个晶面的交线, $b = g_1 \times g_2$,再利用晶面定律可以求出 b 的指数。至于 b 的大小,通常可取这个方向上的最小点阵矢量。

8. 二次电子像景深很大,样品凹坑底部都能清楚地显示出来,从而使图像的立体感很强,其原因何在?

答:二次电子像立体感很强这是因为 1) 凸出的尖棱,小粒子以及比较陡的斜面处 SE 产额较多,在荧光屏上这部分的亮度较大。

2) 平面上的 SE 产额较小,亮度较低。

3) 在深的凹槽底部尽管能产生较多二次电子,使其不易被控制到,因此相应衬度也较暗。

9. 为什么红外光谱吸收峰强度相等时对应的基团含量可差别很大?

答:不同的基团的极性差别较大,能级跃迁时光子效率不同,因此即使红外光谱的吸收峰强度相等,对应基团的含量可差别很大。

10. 如何区分红外谱图中的醇与酚羟基的吸收峰?

答:它们的吸收峰的峰位不同。酚羟基在 3610cm^{-1} 和 1200cm^{-1} 存在吸收峰,醇羟基则分别在 $3620-3640$ 和 $1050-1150\text{cm}^{-1}$ 范围内存在吸收;而且含酚羟基的物质存在苯环的特征吸收峰。

二、综合及分析题(共 5题,每题 10分)

1. 试总结衍射花样的背底来源,并提出一些防止和减少背底的措施。

答:(1) 靶材的选用影响背底;

(2) 滤波片的作用影响到背底;

(3) 样品的制备对背底的影响。

措施:(1) 选靶,靶材产生的特征 X 射线(常用 K 射线)尽可能小地激发样品的荧光辐射,以降低衍射花样背底,使图像清晰。

(2) 滤波, K 系特征辐射包括 K_{α} 和 K_{β} 射线, 因两者波长不同, 将使样品的产生两套方位不同的衍射花样; 选择滤波片材料, 使 $\lambda_{K_{\beta}} < \lambda_{\text{滤}} < \lambda_{K_{\alpha}}$, K_{β} 射线因激发滤波片的荧光辐射而被吸收。

(3) 样品, 样品晶粒为 $5\ \mu\text{m}$ 左右, 长时间研究, 制样时尽量轻压, 可减少背底。

2. 叙述 X 射线物相分析的基本原理, 试比较衍射仪法与德拜法的优缺点?

答: X 射线物相分析的基本原理是每一种结晶物质都有自己独特的晶体结构, 即特定点阵类型、晶胞大小、原子的数目和原子在晶胞中的排列等。因此, 从布拉格公式和强度公式知道, 当 X 射线通过晶体时, 每一种结晶物质都有自己独特的衍射花样, 衍射花样的特征可以用各个反射晶面的晶面间距值 d 和反射线的强度 I 来表征。其中晶面网间距值 d 与晶胞的形状和大小有关, 相对强度 I 则与质点的种类及其在晶胞中的位置有关。

与照相法相比, 衍射仪法的优缺点。

(1) 简便快速: 衍射仪法都采用自动记录, 不需底片安装、冲洗、晾干等手续。可在强度分布曲线图上直接测量 2θ 和 I 值, 比在底片上测量方便得多。衍射仪法扫描所需的时间短于照相曝光时间。一个物相分析样品只需约 15 分钟即可扫描完毕。此外, 衍射仪还可以根据需要选择地扫描某个小范围, 可大大缩短扫描时间。

(2) 分辨能力强: 由于测角仪圆半径一般为 185mm 远大于德拜相机的半径 ($57.3/2\text{mm}$), 因而衍射法的分辨能力比照相法强得多。

如当用 $\text{CuK}\alpha$ 辐射时, 从 $2\theta = 30^\circ$ 左右开始, K_{α} 双重线即能分开; 而在德拜照相中 $2\theta < 90^\circ$ 时 K_{α} 双重线不能分开。

(3) 直接获得强度数据: 不仅可以得出相对强度, 还可测定绝对强度。由照相底片上直接得到的是黑度, 需要换算后才得出强度, 而且不可能获得绝对强度值。

(4) 低角度区的 2θ 测量范围大: 测角仪在接近 $2\theta = 0^\circ$ 附近的禁区范围要比照相机的盲区小。一般测角仪的禁区范围约为 $2\theta < 3^\circ$ (如果使用小角散射测角仪则更可小到 $2\theta = 0.5 \sim 0.6^\circ$), 而直径 57.3mm 的德拜相机的盲区, 一般为 $2\theta > 8^\circ$ 。这相当于使用 $\text{CuK}\alpha$ 辐射时, 衍射仪可以测得面网间距 d 最大达 3nm 的反射 (用小角散射测角仪可达 1000nm), 而一般德拜相机只能记录 d 值在 1nm 以内的反射。

(5) 样品用量大：衍射仪法所需的样品数量比常用的德拜照相法要多得多。后者一般有 5~10mg 样品就足够了，最少甚至可以少到不足 1mg。在衍射仪法中，如果要求能够产生最大的衍射强度，一般约需有 0.5g 以上的样品；即使采用薄层样品，样品需要量也在 100mg 左右。

(6) 设备较复杂，成本高。

显然，与照相法相比，衍射仪有较多的优点，突出的是简便快速和精确度高，而且随着电子计算机配合衍射仪自动处理结果的技术日益普及，这方面的优点将更为突出。所以衍射仪技术目前已为国内外所广泛使用。但是它并不能完全取代照相法。特别是它所需样品的数量很少，这是一般的衍射仪法远不能及的。

3. 扫描电镜的分辨率受哪些因素影响？用不同的信号成像时，其分辨率有何不同？所谓扫描电镜的分辨率是指用何种信号成像时的分辨率？

答：影响扫描电镜分辨率的有三大因素：电子束束斑大小，检测信号类型，检测部位原子序数。

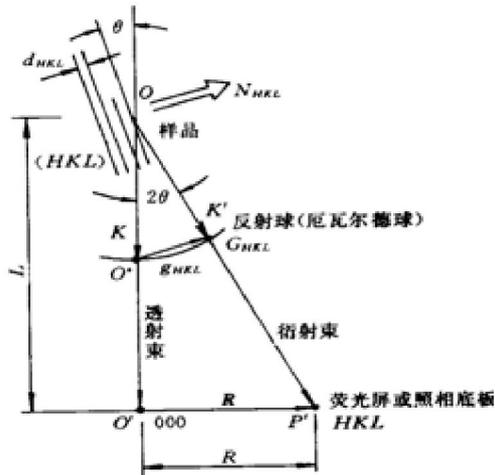
用不同的信号成像时，分辨率的大小如下：

信号	二次电子	背散射电子	吸收电子	特征 X 射线	俄歇电子
分辨率	5~10	50~200	100~1000	100~1000	5~10

因为 SE 或 AE 信号的分辨率最高，因此，SEM 的分辨率是指二次电子像的分辨率

4. 请导出电子衍射的基本公式，解释其物理意义，并阐述倒易点阵与电子衍射图之间有何对应关系？解释为何对称入射($B//[uvw]$)时，即只有倒易点阵原点在爱瓦尔德球面上，也能得到除中心斑点以外的一系列衍射斑点？

答：(1) 由以下的电子衍射图可见



$$R = L \cdot \tan 2\theta$$

2θ 很小，一般为 $1-2^\circ$

$$\tan 2\theta = 2 \sin \theta \quad \left(\tan 2\theta = \frac{\sin 2\theta}{\cos 2\theta} = \frac{2 \sin \theta \cos \theta}{\cos 2\theta} \right)$$

由 $2d \sin \theta = \lambda$ 代入上式

$$R = L \cdot 2 \sin \theta = \frac{l\lambda}{d}$$

即 $Rd = L\lambda$ ，L 为相机长度

以上就是电子衍射的基本公式。

令 $l\lambda = k$ 一定义为电子衍射相机常数

$$R = \frac{k}{d} = kg$$

把电子衍射基本公式写成矢量表达式

$$\vec{R} = k\vec{g}$$

(2)、在 0^* 附近的低指数倒易阵点附近范围，反射球面十分接近一个平面，且衍射角度非常小 $\ll 0$ ，这样反射球与倒易阵点相截是一个二维倒易平面。这些低指数倒易阵点落在反射球面上，产生相应的衍射束。

因此，电子衍射图是二维倒易截面在平面上的投影。

(3) 这是因为实际的样品晶体都有确定的形状和有限的尺寸，因而，它的倒易点不是一个几何意义上的点，而是沿着晶体尺寸较小的方向发生扩展，扩展量为该方向实际尺寸的倒数的 2 倍。

5. 分别指出谱图中标记的各吸收峰所对应的基团？

答：3350 – 宽钝强吸收峰对应 O-H 伸缩振动，2950 – 不对称 C-H 伸缩振动，2860 对称 C-H 伸缩振动，1425 --CH₂ 吸收峰，1065 – C-O- 吸收峰。

