

小角X射线散射

—— 理论、测试、计算及应用

● ——— 朱育平 编著 ——— ●



化学工业出版社

小角X射线散射

——理论、测试、计算及应用

朱育平 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

本书系统、全面地介绍了小角 X 射线散射理论、测试方法、数据处理和应用。内容包括：小角 X 射线散射理论，如 X 射线的基本性质、散射的基本原理、稀疏体系中各种形状粒子的散射公式、稠密体系中粒子之间的散射干涉现象、从统计理论描述各种体系的散射、界面层厚度的计算以及热漫散射（即背景散射）等；仪器装置、测试方法和数据处理，有关参数的计算方法；小角 X 射线散射在各领域研究中的应用实例以及如何从散射曲线中获取形态特征和结构信息。

本书可作为高等院校材料科学、生物科学等专业的高年级本科生和研究生的选修课教学用书，也可供从事 X 射线衍射和小角 X 射线散射方面研究的科研人员参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

小角 X 射线散射——理论、测试、计算及应用/朱育平编著.
北京：化学工业出版社，2008.6

ISBN 978-7-122-02815-0

I. 小… II. 朱… III. X 射线小角散射分析 IV. 0657.39

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 065252 号

责任编辑：刘俊之

文字编辑：林 媛

责任校对：宋 夏

装帧设计：王晓宇

出版发行：化学工业出版社（北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011）

印 刷：北京永鑫印刷有限责任公司

装 订：三河市万龙印装有限公司

720mm×1000mm 1/16 印张 18¼ 字数 365 千字 2008 年 8 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询：010-64518888（传真：010-64519686） 售后服务：010-64518899

网 址：<http://www.cip.com.cn>

凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

定 价：56.00 元

版权所有 违者必究

前 言

20 世纪 30 年代初, Krishnamurti、Mark、Hendricks 和 Warren 用 X 射线观察炭粉、纤维素和胶体粉末时, 发现了小角区域的漫散射现象。此后, Guinier、Fourent、Debye、Porod 和 Kratky 等人相继提出、建立和发展了小角 X 射线散射理论, 由此诞生了独立于 X 射线衍射学的一个崭新方法——小角 X 射线散射。

小角 X 射线散射现已发展成为研究亚微观结构和形态特征的一种技术和手段, 被广泛应用于聚合物、生物大分子、凝聚态物理和材料科学等学科, 研究的领域涉及合金、悬浮液、乳液、胶体、高分子溶液、天然大分子、液晶、薄膜、聚电解质、复合物、纳米材料和分形等。在发达国家, 已把小角 X 射线散射用于在线测试, 作为监控产品质量的一种常用工具。

关于小角 X 射线散射的专著, 最早并最为经典的是 1955 年由 Guinier 和 Fourent 撰写的《Small-Angle Scattering of X-Rays》, 但此书早已绝版。此外, 还有 Beeman (1965 年)、Bonse 和 Hart (1967 年)、Glatter 和 Kratky (1982 年) 分别署名的《Small Angle X-Ray Scattering》等专著。然而, 这些书在我国可能只有很少的高等院校和科研单位的图书馆里藏有, 国内有关 X 射线衍射的专著中涉及此方面的内容不系统, 也不全面, 使对小角 X 射线散射方法感兴趣并欲掌握的科研工作者感到困难重重, 尤其是高等院校和科研单位里需要用小角 X 射线散射进行科研的高年级学生和研究生等, 渴望了解和学习这方面的知识和技术, 却深感图书资料的缺乏。

随着科学的飞速发展, 掌握现代分析技术, 了解物质各层次的结构, 探讨结构与性能之间的关系, 已成为科研人员必备的技能。

本着这种愿望, 作者根据长期的积累编写了这本系统、全面介绍小角 X 射线散射理论、测试方法、数据处理和应用的专著。为了使初学者容易理解, 对小角 X 射线散射的基本理论和原理由浅入深、循序渐进地进行描述, 对涉及的常用数学公式进行详细而又明了的推导, 对测试方法和数据处理进行详尽而又细致的介绍。

我国在小角 X 射线散射方面的研究和应用因受上述原因和仪器等制约, 起步较晚, 研究较少。当前, 高等院校和科研单位正处于小角 X 射线散射仪更新换代之际, 人才辈出之时, 希望本书能对我国在此方面的研究开展和深入起到一点推动或积极作用。

由于作者水平有限, 对小角 X 射线散射的理解还很肤浅, 尽管倾心努力, 难免还存在疏漏之处。在此, 热诚欢迎广大读者批评指正。

朱育平

2008 年 2 月于上海东华大学

目 录

绪论	1
0.1 何谓“小角散射”	1
0.2 小角 X 射线散射发展概况	1
0.3 小角 X 射线散射的研究对象	3
参考文献	4
第 1 章 X 射线与物质的相互作用	6
1.1 X 射线的基本性质	6
1.2 X 射线的吸收	7
1.3 X 射线的散射	9
1.4 一个电子的散射	10
1.5 两个电子的散射	12
1.6 多电子体系的散射	13
1.7 多粒子体系的散射	15
1.7.1 粒子内的散射干涉	15
1.7.2 粒子间的散射干涉	15
1.8 散射体和散射现象的倒易关系	16
参考文献	20
第 2 章 稀疏体系的散射	21
2.1 球对称粒子的散射	21
2.1.1 圆球粒子在真空中的散射	22
2.1.2 圆球粒子在介质中的散射	23
2.2 旋转椭球体粒子的散射	24
2.2.1 取向体系	24
2.2.2 无规取向体系	27
2.3 圆柱体粒子的散射	29
2.3.1 取向体系	29
2.3.2 无规取向体系	30
2.4 细棒状粒子的散射	30
2.5 圆片状粒子的散射	32
2.6 旋转半径	33
2.6.1 Guinier 公式	33
2.6.2 粒子的尺寸、形状与旋转半径的关系	36

2.6.3 极细棒状或极薄片状粒子的旋转半径	39
2.6.4 粒子大小分布对散射的影响	40
2.7 分子量	41
参考文献	45
附录 I 旋转椭球体在取向状态时散射公式的推导	45
附录 II 旋转椭球体式(2.32) 的推导	48
附录 III 旋转椭球体在无规取向状态时散射公式的推导	49
附录 IV 圆柱状粒子在取向状态时散射公式的推导	52
 第 3 章 粒子间的散射干涉	 53
3.1 一般描述	53
3.2 Zernicke-Prins 和 Debye-Mencke 公式	55
3.3 Debye 刚体球	57
3.4 非晶粒子间的干涉效应	58
3.5 Hosemann 准晶理论	61
3.5.1 准晶晶格的统计现象	62
3.5.2 一维准晶的距离统计分布函数	63
3.5.3 一维准晶的晶格因子	65
3.5.4 三维准晶的晶格因子	66
3.5.5 准晶的散射强度	70
3.5.6 准晶的衍射峰宽	71
3.6 散射图像的分析	73
3.6.1 长周期与散射级数	74
3.6.2 散射峰宽	75
3.6.3 实际的散射图像	76
参考文献	77
 第 4 章 散射的统计理论	 78
4.1 Debye-Bueche 统计理论	78
4.2 统计参数的计算方法	80
4.2.1 Fourier 变换法	80
4.2.2 近似法	81
4.3 统计参数与结构的关系	86
4.3.1 均方电子密度涨落	86
4.3.2 相关函数与结构的关系	87
4.3.3 一维相关函数	90
4.4 理想两相体系的散射	92
4.4.1 Porod 理论	92
4.4.2 Debye-Anderson-Brumberger 理论	95

4.5 距离分布函数	99
4.5.1 均匀粒子	100
4.5.2 空心和非均匀粒子	106
4.5.3 粒子间干涉和浓度效应	111
参考文献	111
第5章 准两相体系的散射	112
5.1 准两相体系的界面相	112
5.2 球状粒子的界面相	118
5.3 层状粒子的界面相	122
参考文献	127
第6章 热漫散射	128
6.1 热漫散射理论	128
6.2 热漫散射的应用	131
6.3 归纳和总结	138
参考文献	139
第7章 测试装置、实验方法和数据处理	140
7.1 测试装置	140
7.1.1 小角X射线实验室的基本要求	140
7.1.2 小角X射线散射仪的结构	140
7.1.3 光学系统	141
7.1.4 X射线源	146
7.1.5 探测器	149
7.1.6 光束挡板	150
7.2 实验方法	151
7.2.1 试样的厚度和量	151
7.2.2 试样的制备	152
7.2.3 对比变换法	153
7.2.4 光路校准	153
7.2.5 在最小可测角测试	154
7.2.6 曝光时间	154
7.3 测试步骤和数据处理	154
7.3.1 空气散射	154
7.3.2 吸收系数	156
7.3.3 初束在水平方向和垂直方向的强度分布	157
7.3.4 绝对强度	157
7.3.5 消模糊	162

7.3.6	长周期	165
7.3.7	背景散射	166
7.3.8	体积分数和电子密度	167
7.3.9	用模糊数据计算结构参数	168
7.3.10	实验数据的误差来源	170
7.4	小角 X 射线散射与其他方法的比较	170
	参考文献	171
第 8 章	应用	174
8.1	结晶聚合物	174
8.1.1	聚丙烯薄膜	174
8.1.2	一维电子密度相关函数(线形模型)	175
8.1.3	半结晶聚偏氟乙烯和半结晶聚(己二酸-1,4-亚丁烯基酯)的可溶混合物	177
8.1.4	半结晶聚环氧乙烷和非晶聚乙酸乙烯酯混合物	180
	参考文献	182
8.2	嵌段共聚物	182
8.2.1	A-B 型二嵌段共聚物	182
8.2.2	A-B-C 型三嵌段共聚物	188
8.2.3	无规链段聚醚型聚氨酯共聚物	192
	参考文献	196
8.3	离聚体	196
8.3.1	Nafion 离聚体	198
8.3.2	含水 Nafion 离聚体	201
8.3.3	聚丁二酸亚丁烯基酯为基体的离聚体	203
	参考文献	205
8.4	取向与形变	205
8.4.1	苯乙烯与异戊二烯共聚物的形变机理	205
8.4.2	交联 1,4-顺式聚丁二烯的取向结晶	206
8.4.3	热塑弹性体的微区和链段形变行为	209
8.4.4	银纹的微观结构和形态	213
	参考文献	214
8.5	无机物	214
8.5.1	金属的缺陷	215
8.5.2	合金	217
8.5.3	玻璃	218
	参考文献	221
8.6	高分子溶液	221
8.6.1	分子量、均方旋转半径和第二维利系数	222
8.6.2	散射函数的分析	224
	参考文献	230

8.7 分形	231
8.7.1 环氧树脂 /TiO ₂ 和环氧树脂 /SiO ₂ 混合物的微观结构	231
8.7.2 聚 R-3-羟基丁酯球晶体的分形特征	234
8.7.3 炭黑的分形类型	235
参考文献	238
8.8 生物大分子	238
8.8.1 溶液的制备	238
8.8.2 实验数据的处理	240
8.8.3 分子参数	241
8.8.4 形状参数	243
8.8.5 构象与结构	248
8.8.6 核酸和核蛋白	252
8.8.7 脂蛋白和膜	254
8.8.8 DNA-聚阳离子复合物	256
参考文献	259
8.9 其他	260
8.9.1 聚合物分散液	260
8.9.2 超分子星状聚合物	262
8.9.3 阴离子凝胶与阳离子表面活性剂形成的复合物	264
8.9.4 向列型液晶聚合物 Vectra 与半结晶 PET 混合物	266
8.9.5 聚合物保护的铂、铑和铂 /铑胶体分散物	267
8.9.6 介孔材料	274
8.9.7 在线测试	276
8.9.8 反常小角 X 射线散射	280
参考文献	281

绪 论

0.1 何谓“小角散射”

所谓“小角散射”，顾名思义，是指被研究的试样在靠近 X 射线入射光束附近很小角度内的散射现象。

X 射线衍射主要用于研究和分析晶体的结构，建立晶体的原子排列，后来 X 射线衍射从纯晶体学扩展到不完善晶体、微晶的大小，甚至扩展到非晶原子结构和液体的研究。小角 X 射线散射是这些领域之一，现在已发展成为 X 射线衍射学中一个独立的分支。

在 X 射线衍射理论中有著名的 Bragg 公式：

$$2d\sin\theta=\lambda$$

式中， d 为晶面间距； θ 为衍射角（或称散射角）； λ 为 X 射线波长。对于一定的波长， d 和 θ 之间存在着反比关系，即区域结构越大，散射角越小。

晶体的结构单元是原子或基团，其晶面间距大多小于 1.5nm，如用 X 射线波长（ CuK_α ） $\lambda=0.15\text{nm}$ ，则 2θ 大于 5° ，并反映的都是衍射现象。对于两相体系——一相（分散相或称微区）分散在另一相（连续相）中，如合金、半结晶聚合物、嵌段聚合物、乳液和蛋白质溶液等，分散相的区域结构和间距往往大于 1.5nm，有的甚至可达几百纳米以上，而且分散相的排列周期性很差，反映的大多是散射现象，这种微区结构或其周期性排列引起的散射或衍射一般都反映在 2θ 小于 5° 的范围内。因此，一般而言，把 2θ 大于 5° 的衍射或散射称为广角 X 射线衍射（Wide Angle X-ray Diffraction，简称 WAXD 或 XRD）；把 2θ 小于 5° 范围内的散射和衍射称为小角 X 射线散射（Small Angle X-ray Scattering，简称 SAXS）。但是，此 5° 绝不是定义或划分广角 X 射线衍射和小角 X 射线散射的严格界限。

小角 X 射线散射理论与广角 X 射线衍射理论不同，除了计算微区结构的周期性（即长周期）排列以外，几乎用不到 Bragg 公式，而且在实验装置和测试方法上也有所差异。

0.2 小角 X 射线散射发展概况

如果说，1912 年德国物理学家劳埃（Max von Laue）等人发现晶体在 X 射线辐照下出现衍射现象作为 X 射线衍射学起点的话，那么小角 X 射线散射的发现和

应用要比广角 X 射线衍射迟十多年。

1930 年, Krishnamurti^[1]首先观察到炭粉、炭黑和各种亚微观大小微粒的物质在入射光束附近出现连续的散射。实际上, 后来被认为这种连续的散射是物质中存在小粒子的反映, 或者用较普遍的观点认为是物质中存在不均匀性, 这种不均匀性的尺寸比 X 射线波长大多数至数百倍, 即几纳米至几十纳米。

1932 年前后, Mark^[2]观察纤维素以及 Hendricks^[3]和 Warren^[4]观察胶体粉末后确认了 X 射线小角区域的散射现象。此后, 小角 X 射线散射现象引起了人们的特别关注和兴趣。

1938 年, Guinier^[5]就已经用小角 X 射线散射研究合金中的非均匀性, 揭示一些亚稳分解产物, 现在被称作 Guinier-Preston 区 (简称 G-P 区)。

1939 年 Guinier^[6]发表了计算旋转半径的公式, 即 Guinier 公式, 确立了小角 X 射线散射理论, 为定量计算胶体尺寸和分布提供了一种崭新的方法和技术。

对于散射体的形状、尺寸因不规则而难以明确定义, 内部不均匀并具有复杂的电子密度分布的体系, 1949 年 Debye 和 Bueche^[7]从电子密度涨落的观点提出了散射的统计理论, 由此可以从统计的角度描述无规分布两相体系的大小, 开创了定量表征无规分布两相体系形态结构的新纪元。

1951 年 Porod^[8]对具有相同密度的散射体无规分布的两相体系, 提出了表征这种体系的特征函数 (与相关函数等同) 和计算比表面积、界面厚度等公式, 尤其是计算界面厚度的 Porod 公式, 被人们称之为 Porod 定律 [$I(h)=h^{-D}$], 被广泛应用于 20 世纪 80 年代有关分形研究的新领域中。

1951 年 Hosemann^[9]提出了晶格畸变的准晶理论, 解释了分散相排列周期性 (即长周期) 差而引起散射 (或衍射) 曲线中出现峰强低和峰增宽等现象。

1954 年 Kratky^[10]对于 X 射线光路准直, 设计了一种新颖的狭缝系统, 人们把它命名为 Kratky 光学系统。此系统与传统的狭缝系统完全不同, 可大幅度地提高分辨率, 并能消除大部分的寄生散射, 因而在小角散射仪中得到广泛的使用。

因此说, Guinier、Debye、Porod、Hosemann 和 Kratky 等人是小角 X 射线散射理论及其应用的开创者, 他们为建立和逐步完善小角 X 射线散射理论做出了卓越的贡献。

1955 年由 Guinier 和 Fournet 撰写的《Small Angle Scattering of X-Rays》^[11]问世, 此书在上述这些人和他们本人研究的基础上系统而又全面地论述了小角 X 射线散射理论, 是小角 X 射线散射的经典著作, 具有深远的影响和参考价值。直到如今, 国外出版的有关专著和有关的文献中还引用此书中描述的公式、方法和应用实例。

旋转半径是小角 X 射线散射中最为精确的参数之一, 并且不需要任何的假

设。如果粒子具有旋转半径 $1\sim 5\text{nm}$ ；体积大约为 $8\sim 2\times 10^2\text{nm}^3$ ，相当于粒子质量为 $(1\sim 50)\times 10^{-20}\text{g}$ ；密度为 $1\sim 2\text{g/cm}^3$ ；相对分子质量 $5000\sim 250000$ ，是小角 X 射线散射最适合的研究对象，许多重要的生物大分子（如蛋白质）恰好处于此数量级。因此，生物大分子是小角 X 射线散射研究的领域之一。1950 年前后出现了大量有关生物大分子研究的文献，如乳球蛋白、血色素、卵清蛋白^[12]、从马血的血清中提取的优球蛋白和假球蛋白^[13]、正常人的红细胞中的血色素和病变（胎血、受镰状细胞病侵袭的血）红细胞中的血色素^[14]、血蓝质（Hemocyanine）^[15]等，通过小角散射研究都得到了很有价值和很重要的结果。

1951 年 Leonard 等人^[16,17]首先用小角散射研究了球状的植物病毒——南豆花叶病毒和西红柿花叶病毒。自那以后，出现了大量小角散射研究病毒或类似等容状病毒有关的文献，如芜菁黄花叶病毒^[18]、野生黄瓜花叶病毒^[19]、雀麦草花叶病毒^[20]、南瓜花叶病毒^[21]、腺病毒^[22]等。

1953 年 Van Nordstrand^[23]用小角散射测试了催化剂的比表面积，此结果与氮气吸附法得到的值完全一致，为 Porod 理论提供了极好的证明。由于用小角散射测试催化剂的比表面积快捷而又简便，从而代替了气体吸附-解吸附等温法。

1959 年 Luzzati 和 Nicolaieff^[24]首先报道了用小角散射研究染色质溶液。

实践已证明：小角散射方法非常适合得到蛋白质四级结构的信息。近二十多年来，大量的蛋白质四级结构的模型都是由小角散射研究提出的。

现在普遍认为磷脂双分子层是生物膜的基本结构，是由 Wilkins 等人^[25]和 Engelman^[26]于 1971 年首先用小角散射研究得到证实。

20 世纪 60 年代末和 70 年代初 Ruland^[27]和 Perret^[28]首先把热漫散射应用于高聚物的研究，提出了用热漫散射表征有序和有序态的可能性。

20 世纪 80 年代，掀起了分形研究的热潮，分形理论在物理学、化学、生物学、地学、高分子科学、材料科学、表面科学和纳米科学等领域得到广泛的应用。分形结构的一个重要的几何参量是它的分维，这类体系的许多物理性质与分维密切相关，如何测量和确定分形结构的维数是一个非常实际和有意义的工作，而小角 X 射线散射是测定分维的一种有效手段。

0.3 小角 X 射线散射的研究对象

小角 X 射线散射与广角 X 射线衍射的研究对象的区别如图 0.1 所示。X 射线衍射（WAXD 或 XRD）的研究对象是固体，而且主要是晶体结构，即原子尺寸上的排列。小角 X 射线散射（SAXS）是研究亚微观结构和形态特征的一种技术和方法，其研究对象远远大于原子尺寸的结构，涉及范围更广，如微晶堆砌的颗粒、非

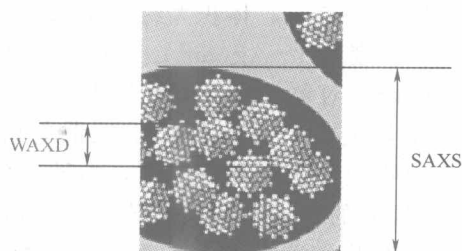


图 0.1 小角 X 射线散射与广角 X 射线衍射在研究对象上的区别

晶体和液体等。

小角 X 射线散射研究的对象大致可以分为以下两大类：

① 散射体是明确定义的粒子，如大分子或者分散物质的细小颗粒，包括聚合物溶液、生物大分子（如蛋白质等）、催化剂中孔洞等。由小角 X 射线散射可以给出明确定义的几何参数，如粒子的尺寸和形状等。

② 散射体中存在亚微观尺寸上的非均匀性，如悬浮液、乳胶、胶状溶液、纤维、合金、聚合物等。这样的体系非常复杂，其非均匀区域或微区并不是严格意义上的粒子，不能用简单粒子模型来描述。通过小角 X 射线散射测定，可以得到微区尺寸和形状、非均匀长度、体积分数和比表面积等统计参数。

参 考 文 献

- [1] Krishnamurti P. Indian J Phys, 1930, 5: 473~500.
- [2] Mark H. Physik und Chemie der Cellulose. Berlin: Springer, 1932: 139.
- [3] Hendricks S B, Krist Z. Mineral Petrog, 1932, 83A: 503.
- [4] Warren B E. J Chem Phys, 1934, 2: 551~555.
- [5] Guinier A. Nature, 1938, 142: 569.
- [6] Guinier A. Ann Phys, 1939, 12: 161~237.
- [7] Debye P, Bueche A M. J Appl Phys, 1949, 20: 518.
- [8] Porod G. Kolloid Z, 1952, 124: 83~114.
- [9] Hosemann R. Z Physik, 1951, 24: 142~221.
- [10] Kratky O. Z Elektrochem, 1954, 58: 49; 1958, 62: 66.
- [11] Guinier A, Fournet G. Small Angle Scattering of X-Rays. New York: J Wiley & Sons Inc, 1955.
- [12] Ritland H N, Kaesberg P, Beeman W W. J Chem Phys, 1950, 18: 1237~1242.
- [13] Fournet G. Bull soc franc mineral et crist, 1951, 74: 39~113.
- [14] Dervichian D G, Fournet G, Guinier A. Compt rend, 1952, 235: 324~326.
- [15] Kratky O, Sekora A, Friedrich-F H. Anz Akad Wiss wien, Math Naturw Kl, 1946, 83: 30~35.
- [16] Leonard B R, Anderegg J W, Kaesberg P, et al. J Chem Phys, 1951, 19: 793~794.
- [17] Leonard B R, Anderegg J W, Shulman S, et al. Biochim Biophys Acta, 1953, 12: 499~507.
- [18] Schmidt P, Kaesberg P, Beeman W W. Biochim Biophys Acta, 1954, 14: 1.
- [19] Anderegg J W, Geil P H, Beeman W W, et al. Biophys J, 1961, 1: 657~667.
- [20] Anderegg J W, Wright M, Kaesberg. Biophys J, 1963, 3: 175~182.

- [21] Anderegg J W. Small-Angle X-Rays Scattering, New York: John Wiley, 1967: 243~265.
- [22] Teig-Jensen B, Furugren B, Lindquist I, et al. *Monatsh Chem*, 1972, 103: 1730~1736.
- [23] Van Nordstrand R A, Hach K M. *Catalysis Club*, Chicago, 1953.
- [24] Luzzati V, Nicolaieff A. *J Mol Biol*, 1959, 1: 127~133.
- [25] Wilkins M H F, Blaurock A E, Engelman D M. *Nature New Biol*, 1971, 230: 72~76.
- [26] Engelman D M. *J Molec Biol*, 1971, 58: 153~165.
- [27] Ruland W. *Pure and Appl Chem*, 1969, 18: 489.
- [28] Perret R, Ruland W. *Koll Oid-Zu Z Polym*, 1971, 247: 835.

第 1 章 X 射线与物质的相互作用

1.1 X 射线的基本性质

X 射线是一种本质上与可见光和紫外线相同的电磁波，只不过波长要短得多，波长范围在 $0.1 \sim 10\text{nm}$ 之间，电磁波的分类如图 1.1 所示。

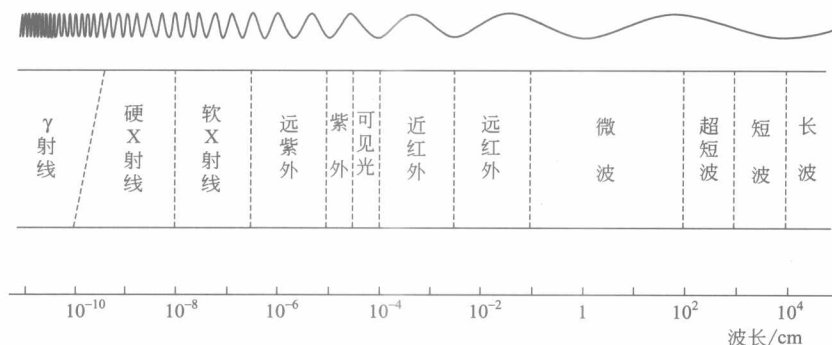


图 1.1 电磁波谱

X 射线与可见光的性质不同之处是：X 射线是由高速带电粒子与物质中原子的内层电子作用而产生的，因此能量大、波长短，穿透物质的能力强。与可见光相同之处是：X 射线也以光速呈直线传播，既具有波动性，也具有粒子性。

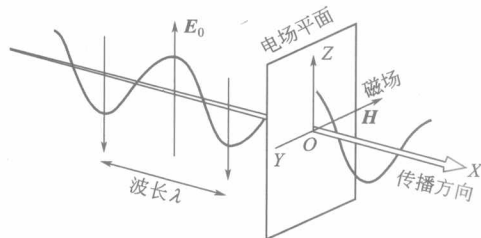


图 1.2 电磁波

假定 X 射线沿着 X 方向传播，其电场强度矢量 $\mathbf{E}$ 和磁场强度矢量 $\mathbf{H}$ 互相垂直，而波的传播方向则垂直于它的电场和磁场的方向，如图 1.2 所示。如果电场振动与波传播限制在 XOZ 平面上，这个波则称之为平面偏振波。对于非偏振的电磁波，电场振动可在波传播方向的任一平面内发生。因磁场仅在特殊情况下，才与物质相互作用，故不在本内容讨论范围之内。在此仅涉及电磁波中的电场与物质的相互作用。

X 射线与物质相互作用主要发生两种现象，即吸收和散射。因而消耗一部分能量，使入射 X 射线的强度显著减弱。

1.2 X射线的吸收

当X射线通过任何物质时,一部分X射线透过物质,另一部分则被物质吸收。设X射线透过厚度为 $t(\text{cm})$ 物质后的强度为 I ,透过 dt 时衰减的强度为 dI ,如图1.3所示,其微分式是:

$$dI = -\mu I dt \quad (1.1)$$

式中, μ 为X射线通过1cm厚物质被吸收的比例,称为线吸收系数。上式的积分式是:

$$\int \frac{dI}{I} = -\int \mu dt \quad (1.2)$$

由积分得:

$$\ln I = -\mu t + C \quad (1.3)$$

当 $t=0$ 时, $I=I_0$ (即入射X射线强度),故 $C=\ln I_0$,代入上式得:

$$\ln I - \ln I_0 = \ln \frac{I}{I_0} = -\mu t \quad (1.4)$$

因此,

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\mu t} \quad \text{或} \quad I = I_0 e^{-\mu t} \quad (1.5)$$

由上式看出,X射线通过物质时,将按照指数规律迅速衰减。

因线吸收系数 μ 与物质的密度 ρ 成正比,对于一定的物质来说, μ/ρ 是一个常数,它与物质存在的状态无关。因此式(1.5)可写成如下形式:

$$I = I_0 e^{-(\mu/\rho)t} \quad (1.6)$$

式中, μ/ρ 称为质量吸收系数。

质量吸收系数随着波长变化而变化。从图1.4可以看到,变化曲线由几个明显的不同的连续部分所组成,也就是说质量吸收系数随着波长变化而产生突变,这个突变称为吸收限。各吸收限之间的区域内质量吸收系数符合下列近似关系式:

$$\mu/\rho \approx K \lambda^3 Z^3 \quad (1.7)$$

式中, K 为常数; λ 为波长; Z 为原子序数。

质量吸收系数发生突变的原因是由于入射X射线的能量增大至大于电子结合能时,将消耗在从原子内层内轰出电子(光电效应)上。当入射X射线波长逐渐增大时,X射线光子能量逐渐下降,对物质的穿透能力减弱,相当于 μ/ρ 逐渐增加。当光子能量下降到某一数值不足以使

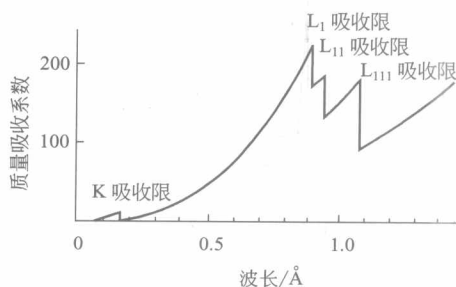


图 1.4 质量吸收系数与波长的关系
1Å=0.1nm=10⁻¹⁰m

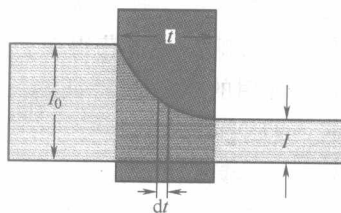


图 1.3 X射线的吸收

K 层电子激发时，其能量一部分激发 L、M 层电子外，大部分透过，相当于 μ/ρ 反而降低，这就是图 1.4 中曲线出现第一个突变。根据电子是从哪一层击出时，分别称 K 吸收限、L 吸收限等。同时，当邻近轨道上的电子填补被击出电子空位时将产生荧光 X 射线。

在 X 射线的应用中，需要波长固定的特征 X 射线，希望连续 X 射线的相对强度越低越好。因为连续 X 射线是产生背景的重要原因之一，并对结构的分析和计算有很大影响。为了获得单色 X 射线，一般采用滤波片，利用吸收限的性质进行滤波，常用的 X 射线特征波长和滤波材料见表 1.1。用对 K_β 线质量吸收系数很大对 K_α 线质量吸收系数较小的物质做成滤波片，放在入射 X 射线的光路中，把绝大部分的 K_β 线滤掉，而 K_α 线强度仅受到很小的损失，如图 1.5 所示。这是因为在特征 X 射线 K_α 和 K_β 波长之间，滤波片质量吸收系数发生突变。

表 1.1 常用 X 射线特征波长和滤波材料

阳极材料 (靶)	X 射线波长/ $\text{\AA}$				K_β 滤波片			
	K_α (平均值)	$K_{\alpha 1}$	$K_{\alpha 2}$	K_β	材料	吸收限 波长/ $\text{\AA}$	$I_{K_\beta}/I_{K_{\alpha 1}}=1/100$ 时	
							厚度/mm	$K_{\alpha 1}$ 透射率/%
Cr	2.2907	2.2897	2.2936	2.0848	V	2.269	0.011	63
Fe	1.9373	1.9360	1.9400	1.7566	Mn	1.896	0.011	62
Co	1.7903	1.7889	1.7929	1.6208	Fe	1.743	0.012	61
Cu	1.5418	1.5406	1.5444	1.3922	Ni	1.488	0.015	55
Mo	0.7107	0.7093	0.7136	0.6323	Zr	0.689	0.081	43

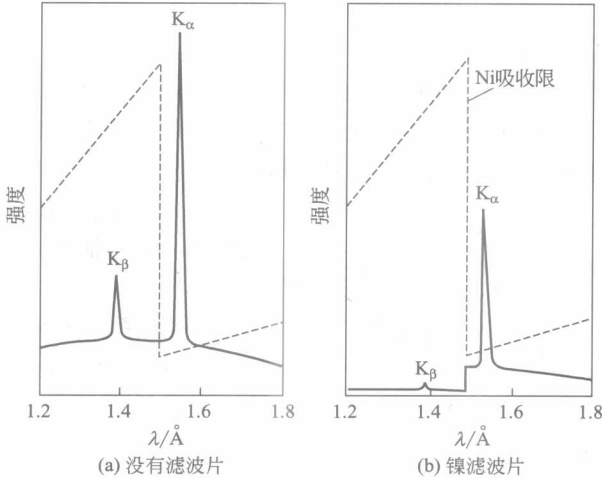


图 1.5 滤波前后铜靶 X 射线谱的比较
(虚线是镍的质量吸收系数曲线)