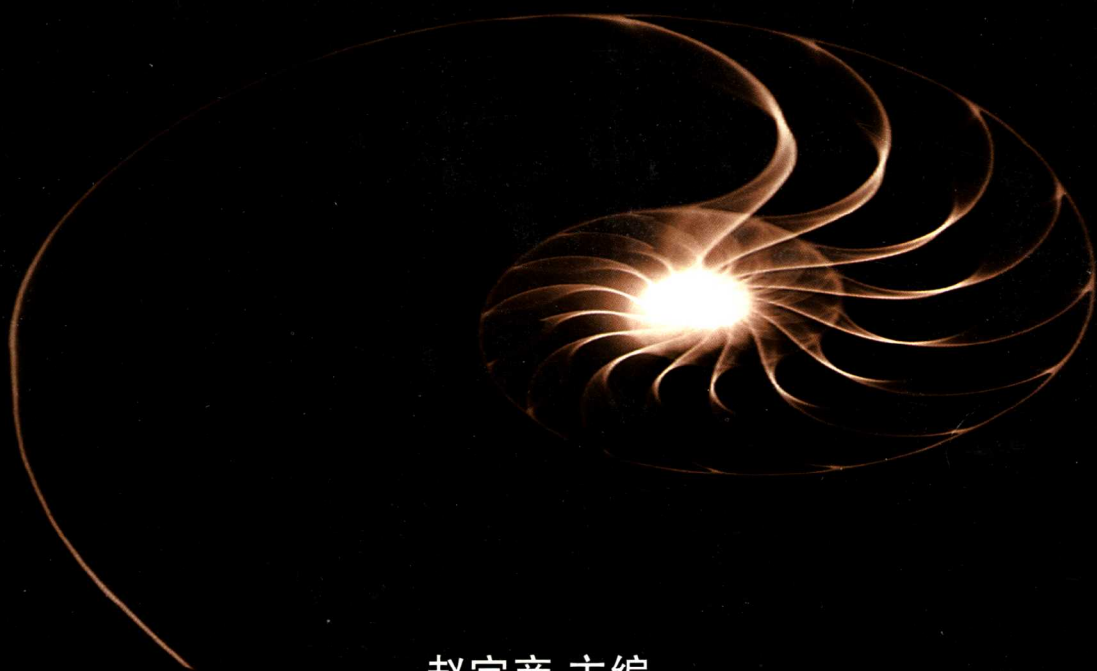


X射线与物质结构



赵宗彦 主编

X SHEXIAN

安徽大学出版社



YU WUZHI JIEGOU

X 射线与物质结构

赵宗彦 主编

安徽大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

X射线与物质结构 / 赵宗彦主编. - 合肥: 安徽大学出版社, 2004. 6

ISBN 7-81052-856-4

I. X... II. 赵... III. ①X射线②物质结构 IV. ①0434.1②0552.5

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 040854 号

X 射线与物质结构

赵宗彦 主编

出版发行 安徽大学出版社
(合肥市肥西路 3 号 邮编 230039)

联系电话 总编室 0551-5107719
发行部 0551-5107784

电子信箱 ahdxcchps@mail.hf.ah.cn

责任编辑 程忠业

封面设计 张 犇

印刷 中国科学技术大学印刷厂

开 本 787×1092 1/16

印 张 18

字 数 415 千

版 次 2004 年 7 月第 1 版

印 次 2004 年 7 月第 1 次印刷

ISBN 7-81052-856-4 / O·42

定价 31.00 元

如有影响阅读的印装质量问题,请与出版社发行部联系调换

序 言

科学的发展愈益表明世界上第一个物理学诺贝尔奖获得者 W. C. Roentgen 于 1895 年所发现的 X 射线对科学和人类生活所具有的巨大意义和深远影响。X 射线促生和发展了多个学科,它在诸多领域中得到了广泛应用。例如,医学中的 X 射线透视学和放射线治疗学的诞生和发展,工程技术中的 X 射线探伤学的诞生和发展,物质结构分析方面的 X 射线晶体学的诞生和发展,以及 X 射线貌相学、X 射线光谱学、X 射线漫散射、非相干散射、小角散射、X 射线吸收精细结构等多个学科分支的形成和发展,无不归功于 X 射线的发现。

作为窥视原子(或微小)世界“眼睛”的 X 射线,从它刚被发现不久,就在揭示物质结构方面令人刮目。1912 年由 Laue - Friedrich - Knipping 所证明的 X 射线的波动性质及其后 Laue、Bragg 分别建立的 X 射线晶体衍射的运动学方程,开创了一门崭新学科——X 射线晶体结构分析,使 X 射线与物质结构间结下不解之缘。在 1912 年后的短短十多年间,Bragg 父子、Debye、Ewald、Scherrer、Hull 等众多学界先驱利用 X 射线衍射很快解明了诸如 NaCl 型、金刚石型、立方 ZnS 型、六方 ZnO 型、黄铁矿型、方解石型、萤石、尖晶石、石榴石、金红石以及六次甲基四胺、六甲基苯等一大批物质的晶体结构,显示了其神奇的威力。与此相应,Guinier、Hosemann 的小角散射理论的提出和应用,Kronig、Kossel 现象的发现与诠释等,也都获得相当成功。

与只考虑 X 射线仅受散射体的单次散射、忽略入射线衍射线间的互相作用的运动学理论不同,作为 X 射线衍射理论的更正确表征,Darwin 于 1914 年、Ewald 于 1917 年等又在计及大尺度晶体的多重散射、入射线与衍射线间、衍射线与衍射线间的互相作用的基础上,分别从不同角度构筑了 X 射线衍射动力学的理论框架,得出色散面、摇摆曲线、Pendellösung 条纹等重要概念,使 Laue、Bragg 的 X 射线衍射运动学理论的应用有了更牢固的基础。其后,Laue 参照 Ewald 的关于谐振子的思想结合 Maxwell 的电磁理论,进一步发展了 X 射线衍射的动力学理论,使之成为至今 X 射线衍射动力学处理问题的主流范式。这样,从 Laue、Bragg 方程到 Laue-Ewald、Darwin 方程便构成了 X 射线衍射的整体理论体系,形成了 X 射线衍射学。

一门学科的发展与社会实践的需要和相关学科与技术的发展密切相关。继 1941 年 Borrmann 效应的发现后,强力旋转阳极 X 射线发生器、X 射线衍射仪、四圆衍射仪、能量

色散型检测器、位敏探测器、计算机等的相继出现,以及大块半导体 Si、Ge 等完晶的制成、半导体工业的发展和观测晶体缺陷的需求等,使 X 射线衍射学从理论、方法到实验技术等各方面都得到长足发展。Laue-Ewald、Kato、Takagi 等关于动力学平面波、球面波理论的提出和发展;Harker、Kasper、Sayre、Hauptman、Woolfson、范海福以及 Patterson、Buerger 等关于解结构的直接法、重原子法的理论、方法及技术的提出和实施,使繁难的晶体结构解析变成程序化而易于操作。

上世纪 70 年代以后,计算机技术的进一步发展、特别是同步辐射光源(尤其是插入型光源)以至 X 射线激光的出现,更是划时代地改变了或即将改变 X 射线衍射学的面貌,并使其产生或优化了许多新的分支,如,XAFS 局域结构分析,异常散射衍射动力学,蛋白质结构分析,极端条件下的结构分析,利用 X 射线磁散射及磁性 Compton 散射的材料磁结构分析,半导体晶体的表面、界面、膜层的结构分析,极微量元素的荧光分析,X 射线貌相术,X 射线层析术,X 射线显微术,X 射线全息等。同时利用动力学效应把多块完整晶体相互配置作成高性能的 X 射线光学器件,得到普及和广泛应用。同步辐射光的出现,促使一门全新科学——同步辐射学的诞生,一时间形成“同步辐射热”。

再有,利用同步辐射的强光源作 X 射线衍射像的在线直接观测、多线式位敏探测器、面探测器等的出现,电子计算机大量数据的快速处理,材料结构的静态、动态研究,多晶衍射的全谱拟合、电子密度的精确测定、物质高次结构的解析、声子的非弹性散射、生物大分子结构的解析等等也在飞速发展。

由此可见,X 射线衍射学的内容十分丰富,涉及的相关学科和领域很多,考虑到读者的学习时间及需要,结合笔者长期对物理系材料物理和化学、电子材料元器件两个专业研究生进行教学实践的经验体会,仅以其中有关的主要部分为内容,以书名《X 射线与物质结构》进行撰写,这里所说的物质结构大体意指物质在尺度从 $\text{\AA}$ 到数千 $\text{\AA}$ 范围内的构造。本书前四章主要阐明 X 射线及物质结构的基本知识和有关 X 射线衍射的基本理论,第五章用较多篇幅讨论和叙述利用 X 射线分析物质结构的一些常用的主要分析方法和技术,即多晶分析、单晶分析、薄膜分析、EXAFS 分析、小角散射并展望了 X 射线激光和全息。

在本书的编写过程中,作者力求做到以下几个方面:(1)基础理论简明概括,使用对象具有针对性,可以作为材料科学方面的研究生教材;(2)内容融传统理论与现代分析方法于一体,如,在阐述 X 射线衍射基本理论的基础上,较详尽地叙述当前国内外流行的多晶分析方法——Rietveld 全谱拟合法及分析量子阱、量子线、量子点等膜结构的 Takagi-Taupin(T-T)方程拟合法;(3)理论紧密与实践结合,使读者在把握理论方法的基础上,又通过诸多实例熟悉应用理论解决实际问题的途径和对策;(4)既要考虑到内容的现代性、先进性,也应兼顾内容的基础性和可靠性,尽量避免那些不成熟、有争议内容的出现。

本书得到安徽省教育厅的重点资助,安徽大学的校系领导一直很关心本书的撰写工作。课题组成员有:韩家骅教授、程锦荣教授、曹卓良教授、孙兆奇教授、叶柳教授、周圣明教授以及赵宗彦教授。日本埼玉工业大学深町共荣教授等为本书的编写提供了宝贵意见并提供了大量的资料,日本山口大学原哲彦教授等在高聚物的结构分析方面、日本 KEK 中岛哲夫教授关于本书的撰写和高质量数据的检测方面给了很多帮助。书的大纲、章节经讨论后,商定第五章第六节由叶柳撰写,其余部分由赵宗彦撰写。

本书在撰写过程中,得到中国科学技术大学周贵恩、石磊等诸位教授、中科院上海硅酸盐所郭常霖教授、中科院物理所陈小龙教授、浙江大学吕光烈教授、复旦大学马礼敦教授、南开大学裴光文教授、中科院物理所董成教授等的多方帮助。中国科学技术大学戚泽明老师和安徽大学刘艳美老师校正了书的原稿并提出了宝贵意见,安徽大学 X 射线实验室的各位老师为本书的撰写作了大量的实验和材料准备。在此,作者对以上各级领导的关心、对各位同行的多方帮助,表示衷心感谢!

课题组成员虽竭力想使本书撰写得更好些,但是由于水平有限,难免有错误和不当之处,希望有关专家和读者批评指正。如果本书的出版能给使用者以一点帮助,作者将感到欣慰。

赵宗彦
2004 年春

目 录

序言	1
第一章 X 射线的基本知识	1
1.1 X 射线的基本性质	1
1.2 X 射线谱	2
1.3 X 射线的折射和全反射	8
1.4 X 射线的散射和衍射	12
1.5 光电效应与二次辐射	16
1.6 X 射线的吸收	17
1.7 X 射线电磁场与原子相互作用的量子论的简略处理	19
参考文献	22
第二章 物质结构基础	23
2.1 晶体结构	23
2.2 准晶、分形和仲晶	39
2.3 表面和薄膜结构	44
2.4 非晶固体的结构	50
参考文献	51
第三章 X 射线衍射的运动学理论	53
3.1 原子的散射	53
3.2 晶体的衍射	56
3.3 准晶体的衍射	66
3.4 非晶体的散射	74
参考文献	76
第四章 X 射线衍射的动力学原理	78
4.1 动力学的理论基础	78
4.2 动力学的平面波理论	85

4.3 畸变晶体的波动理论	97
参考文献	106
第五章 X 射线分析实践	108
5.1 多晶的 X 射线分析	108
5.2 单晶的 X 射线分析	150
5.3 薄膜的 X 射线分析	170
5.4 EXAFS 结构分析法	199
5.5 小角 X 射线散射法	218
5.6 X 射线激光及全息	243
参考文献	249
附录	259
附录 A 与本书相关的主要参考文献	259
附录 B 有关学术期刊网址	262
附录 C 与 X 射线结构分析相关的专业网址	267
附录 D 国际表、周期表网址	269
附录 E 世界同步辐射光源分布及其网址	270
附录 F 结构分析程序	275

第一章 X 射线的基本知识

1895 年伦琴(Roentgen)发现 X 射线后,立即引起人们对它本身及其应用的研究,形成了若干新颖学科,其中利用 X 射线来研究物质结构的分支就形成了现在通称的 X 射线学。本章先简述一些关于 X 射线的基本知识^[1-14]。

1.1 X 射线的基本性质

X 射线是一种电磁波,其波长大体为 $0.01\text{nm} \sim 10\text{nm}$ 。考虑到在传播过程中它的穿透性,常把波长大于 0.3nm 的部分称为软 X 射线,而把波长小于 0.3nm 的部分称为硬 X 射线;X 射线又具有明显的粒子性,X 射线的传播可以认为是具有一定能量和动量的粒子——光子的运动。

作为一种电磁波,可把 X 射线的电场成分表示为:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E} \exp\{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)\} \quad (1.1.1)$$

式中, $\mathbf{k}$ 为波矢,其大小为 $2\pi/\lambda$ (或 $1/\lambda$), λ 为波长, ω 为角频率等于 $2\pi\nu$, ν 为频率, $\mathbf{E}$ 为电场矢量, E 为其振幅。定义单位时间内通过垂直传播方向单位面积的能量为电磁波的强度,若连其传播方向也考虑在内,则用

$$\mathbf{S}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}'(\mathbf{r}, t) \times \mathbf{H}'(\mathbf{r}, t) \quad (1.1.2)$$

表示, $\mathbf{S}$ 称为 Poynting 矢量。式中 $\mathbf{E}'$ 和 $\mathbf{H}'$ 分别为电磁波的电场和磁场的实数部分。实际上由于电磁波的振动周期极短,所以 $\mathbf{S}$ 在一周期内的平均可表示为:

$$\langle \mathbf{S} \rangle = \frac{1}{2} R[\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) \times \mathbf{H}^*(\mathbf{r}, t)] \quad (1.1.3)$$

在这里, R 表示取实部, $*$ 表示取共轭复数。 $\langle \mathbf{S} \rangle$ 的大小就是电磁波的强度 I , 即:

$$I = \frac{1}{2} \epsilon_0 c |E|^2 \quad (1.1.4)$$

式中 c 为光速, ϵ_0 为真空的介电常数。

考虑到其粒子性, X 射线光子的能量又可表示为:

$$E = h\nu = \hbar\omega \quad (1.1.5)$$

其在传播方向的动量可表示为:

$$P = \frac{h\nu}{c} = \hbar k \quad (1.1.6)$$

式中 $\hbar$ 为 planck 常数, $\hbar = h/2\pi$ 。

X 射线的波动性质使它在投射到物质上以后,产生散射、干涉和衍射,从而为我们提供丰富的物质内部结构的信息;而它的粒子性又在光电效应、Compton 效应等方面大显其威。

1.2 X 射线谱

当 X 光管在施加的管电压达到一定值(其值因靶物质而异)时,便可产生如图 1.1 所示的 X 射线谱。由图可见,它由两部分即连续谱和特征谱组成。

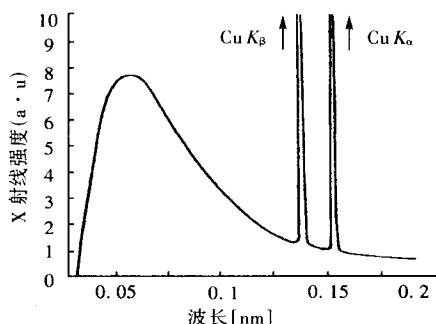


图 1.1 Cu 靶 X 光管加 40KV 管电压产生的 X 射线谱

1.2.1 连续 X 射线谱

图 1.1 中除两条明锐突出的线谱外,其余是连续谱部分。连续谱是由 X 光管中加速运动的电子受靶物质原子核电场的 Coulomb 作用,使其受阻或运动路径弯曲、减速而产生的一种韧致辐射。由于电子与靶物质相撞的情况不同,一次相撞失去的能量也各异。众多电子多次反复撞击的结果,就形成连续谱。其短波极限与电子在一次撞击中把能量全部转换为辐射光能相对应;长波极限由周围物质的吸收所致。连续谱的短波极限 $\lambda_{\min}$ 按式 (1.1.5) 可表示为:

$$\lambda_{\min} = \frac{hc}{eV} = \frac{1.2398}{V[\text{kv}]}[\text{nm}] \quad (1.2.1)$$

连续谱的总强度与 X 光管的管电压 V ,管电流 i 及靶物质的原子序数 Z 的近似关系为:

$$I \propto iV^m Z \quad (1.2.2)$$

式中 m 约为 2。连续谱的最大强度约位于 $1.5\lambda_{\min}$ 的波长处,图 1.2 给出了钨阳极管在施加不同管电压时辐射的连续谱。

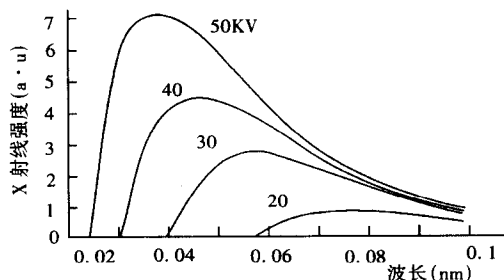


图 1.2 钨管在不同管电压时的连续谱

1.2.2 特征 X 射线谱

特征 X 射线谱也称标识谱,特征谱是高速运动的电子把 X 光管靶物质原子的内层电子击出后,其外层电子跃迁到内层空位时,把多余能量以 X 射线的形式辐射出来而产生的。因为它与构成靶物质的原子密切相关,所以也称为标识 X 射线谱。原子内的电子分布按 Bohr 模型分别处在 K 、 L 、 M 等壳层上。X 光管内高速运动的电子能否将靶物质原子内层以至原子内的哪一层的电子击出,与其所具能量也即与管电压有关,把能够击出某层电子的最低加速电压称为相应层的激发电压或临界电压。外层电子跃迁到不同内层,例如, K 、 L 、 M 等,所形成的特征 X 射线,分别称为 K 线系、 L 线系、 M 线系等,图 1.3 示明 K 线系及 L 线系的形成情况。 K 系最强, L 系已相当微弱, M 系以上的线系变得极其微弱。电子跃迁须遵循选择定则,即对于量子数 n 、 l 、 j 只有在不同的主量子数 n 间,当 l 间之差 $\Delta l = \pm 1$,且 j 间之差 $\Delta j = \pm 1$ 或 0 时,才可发生跃迁。因此,如图 1.3 所示,由 L 层向 K 层的跃迁只有 $L_{III} \rightarrow K$,产生 K_{α_1} 线和 $L_{II} \rightarrow K$,产生 K_{α_2} 线;由 M 层向 K 层也只有图示的两条 K_{β_1} 和 K_{β_2} 线。因跃迁几率不同, K 线系以 K_{α} 线最强,其中 K_{α_1} 的强度又约为 K_{α_2}

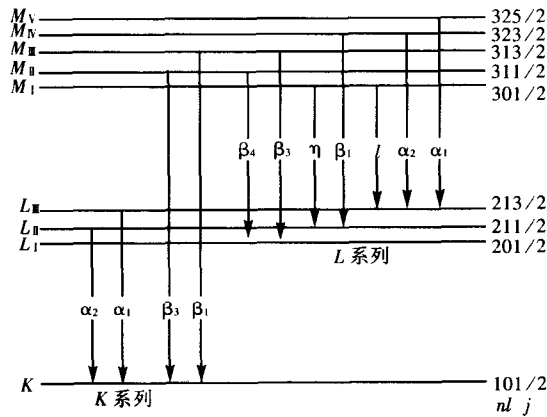


图 1.3 原子能级与特征 X 射线

的两倍。特征 X 射线的波长也可按式(1.1.5)求得。例如,对 K_{α} 线的波长 $\lambda_{K_{\alpha}}$ 可由

$$\lambda_{K_{\alpha}} = hc/(E_K - E_L) \quad (1.2.3)$$

求得,式中 E_K 、 E_L 分别为 K 层和 L 层电子的结合能。为获得 K 线系的辐射,须要先将靶物质的 K 层电子电离,为此加速轰击电子的管电压就应等于或大于

$$V_K = E_K/e \quad (1.2.4)$$

式中 e 电荷, V_K 表示 K 线系的激发电压。表 1.1 给出了 X 光管不同阳极的 K 线系临界电压及相应的特征 X 射线波长。若管电压为 V ,管电流为 i ,特征 X 射线的强度 I 近似地可表示为:

$$I \propto i(V - V_K)^n \quad (1.2.5)$$

式中 n 是随所加管电压而稍稍变化的数,当管电压为 $1V_K \sim 4V_K$ 时, $n = 1.5 \sim 2$,管电压为 $4V_K$ 以上时 n 渐趋于 1。考虑到连续谱等所产生的辐射背景,通常以施加约为 3 倍 ~ 4 倍 V_K 的管电压较好, K 线系中的 K_β (K_{β_1} 和 K_{β_2}) 线也有一定的强度,通常 K_{α_1} , K_{α_2} , K_β 线的强度比大体是 $100 : 50 : 20 \sim 30$ 。一般可用滤波器(片)将 K_β 线滤除;而 K_{α_1} 和 K_{α_2} 线波长相近,不用高分辨率的晶体分光器,难于把二者分开,在不严格要求的情况下,取其加权平均为 K_α 线的波长 λ_{K_α} ,即:

$$\lambda_{K_\alpha} = \frac{1}{3}(2\lambda_{K_{\alpha_1}} + \lambda_{K_{\alpha_2}}) \tag{1.2.6}$$

X 射线是横波也有偏振现象,至于同步辐射 X 光,其偏振现象就更明显了。

表 1.1 特征 X 射线波长与临界电压

阳极金属	波 长(nm)				K 线的临界电压 V_K (KV)
	K_{α_1}	K_{α_2}	K_α (平均)	K_{β_1}	
Cr	0.22897	0.22936	0.22910	0.20849	6.0
Fe	0.19360	0.19400	0.19374	0.17566	7.1
Co	0.17890	0.17929	0.17903	0.16208	7.7
Cu	0.15406	0.15444	0.15418	0.13922	9.0
Mo	0.07093	0.07136	0.07107	0.06323	20.0
Ag	0.05594	0.05638	0.05609	0.04971	25.5
W	0.02090	0.02138	0.02106	0.01844	69.5

1.2.3 同步辐射 X 光^[15]

高能荷电粒子切割磁场时辐射“白色光”,这一现象在宇宙中普遍存在。在地球上于 1947 年同步加速器中高速运动的电子复现了这种现象,因而称之为“同步辐射光”,简称为 SR 或 SOR。SR 就是同步加速器或储存环中的高能电子(其速度接近光速)在做加速运动时所辐射出的电磁波。同步加速器的初衷是作高能物理研究的,同步辐射光的伴随给其造成大量的能量损失,所以同步辐射光当初被人们视为讨厌的“食客”。然而,时过不久,人们便发现了 SR 的广阔应用领域:从原子、分子物理学、光化学、固体物性、表面界面和吸附、凝聚态相变、局域结构、晶格缺陷、核物理学、化学一直到分子生物学、细胞生物学、地学、医学和工学等都显示出它的特殊效能。所以,从 20 世纪的 60 年代至 80 年代起在世界各国先后建立了几十个同步辐射光源(详见附录 E),我国也在北京、合肥和台湾相继建立了同步辐射光源并计划在上海再建一个新光源。这些光源有专用的,即专供同步辐射光不做他用,例如,合肥同步辐射光源 NSRL;也有兼用的,即一边做高能物理研究,一边也抽时做光源用,北京的 BEPC 就是兼用的。这样,同步辐射光的 X 射线波段也就成了 X 射线谱家族中的最具应用前景和受人青睐的重要成员。图 1.4(a)(见下页)给出了同步加速器的模型,图 1.4(b)(见下页)给出了合肥国家同步辐射实验室 NSRL 的示意图。

同步辐射光之所以倍受人们的重视,是与它的特点或优点相关的。概括地讲,它有以下特点:

1. 通量大、亮度高

以单位时间—能量的总光子数计的同步辐射光通量([光子/s-eV]),比常规高强度的X射线源大1个~4个数量级,但由于它集中在一个很小的立体角中,因此其亮度(即单位源面积、单位立体角内的通量)很高,比60KW的转靶X射线源还要高出3个~6个数量级。并且,随着加速器技术的改进,这种优势会越来越显著。高亮度的好处很多,例如,可以大大提高信噪比S/N,使低强度光源观测不到的现象能观测得到;因为亮度高很多观测可以大大缩短时间,使普通X光源需数十小时甚至上百小时才能完成观测,用同步辐射光只需数分甚至数秒就可完成;特别是像肌肉的快速伸缩,各类相变和化学反应以及一些瞬间过程,没有高强度的光源是无法实时观测的;实现研究对象观测的电视屏幕实时显现,也只有依靠高强度的光源才能显现。

2. 频谱宽、连续可调

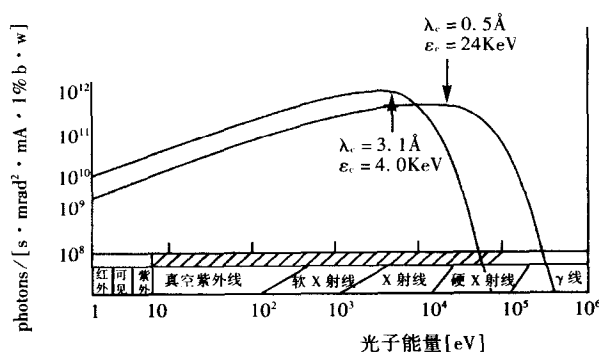


图 1.5 同步辐射光源的能谱分布

能量达 GeV(10^9 eV) 级储存环中的电子辐射的电磁波,其波谱宽度跨及红外、紫外、软X射线、硬X射线直至 γ 射线,且其谱强度仅在临界波长 λ_c 处有一平坦峰值,其余部分相当平缓,供人选用,如图 1.5 所示。图中 λ_c 由下式给出:

$$\lambda_c = 4\pi\varphi/3\gamma^3 \quad (1.2.7)$$

式中, φ 为电子运动的轨道半径, γ 为电子的总能量与其静止能量之比,即:

$$\gamma = E/m_0c^2 = \frac{1}{\sqrt{1-(v/c)^2}} \quad (1.2.8)$$

可见,当 v 接近光速时, γ 的数值可能很大。另外,图中的 ϵ_c 为特征光子能量,可表示为:

$$\epsilon_c = 2.218 \times E^3/\varphi \quad (1.2.9)$$

式中 E 以 GeV, φ 以 m 为单位。图 1.5 的纵坐标单位为每秒、每 1mA 电子束流、上下左右 1mrad 的角度域内以谱宽的 1% 计算的光子数。SR 的波长为 0.01nm 左右直到数 100nm。强度高和宽广的波段为 X 射线结构分析和 X 射线光谱学提供了强有力的手段,使其面貌为之一新。例如,固体能带结构的精确测定,表面界面的结构及物性、原子内壳层的电离和共振吸收以及 XAFS 的研究等。

3. 光束的准直性好

SR 准直很好,差不多为一沿着电子轨道切线方向射出的平行光,其发散角度处在零点几至数 mrad 度的立体角内,并且随着电子运动能量的提高而愈加准直,如图 1.6 所示。

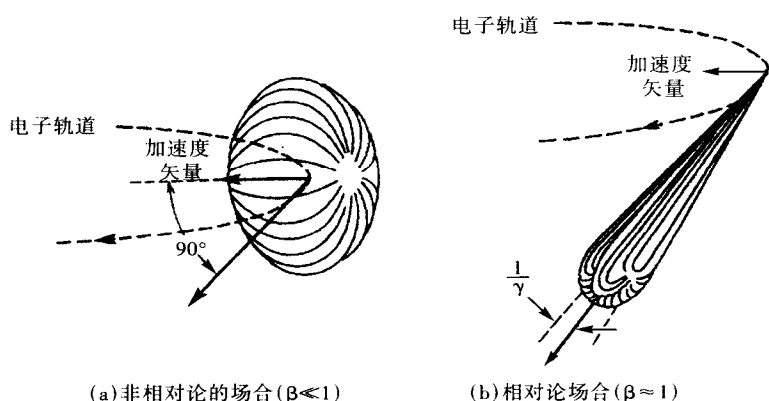


图 1.6 圆轨道中运行的电子辐射的电磁波强度的角分布^[3]

由图可见,SR 的全体在电子速度接近光速时几乎都集中在以电子轨道切线方向为轴半顶角为 $\frac{1}{\gamma}$ 量级的尖锐圆锥内。例如,当 $E = 2.5\text{GeV}$ 时, $\gamma = 4.9 \times 10^3$, $\frac{1}{\gamma}$ 约为 0.2mrad , 距光源 25m 处光束的发散也仅约 10mm 。良好的准直性不仅确保了光束的能量集中,而且大大提高衍射成像的分辨率,例如,巨大的蛋白质的稠密的 Laue 斑点都可分辨得清清楚楚。

4. 偏振性好

SR 的偏振性十分明显。在电子运动的轨道平面内几乎是 100% 地平行于轨道平面的线偏振光成分 $N_{\parallel}$, 偏离轨道平面一个角度,即观测方向与轨道平面的夹角 ψ 不为零时,则呈现与轨道平面垂直的偏振光成分 $N_{\perp}$ 。二者随着 ψ 角的变大,在轨道平面的上下 $\psi \geq 0$ 形成两束转动方向相反的椭圆偏振光[如图 1.7(a) 所示],在强度分布曲线的边角处($\psi = \pm \pi/2$ 时)变成圆偏振光。以 $P_c = \pm 2 \sqrt{N_{\parallel} N_{\perp}} / \sqrt{N_{\parallel} + N_{\perp}}$ 表示圆偏光度, $P_l = (N_{\parallel} - N_{\perp}) / (N_{\parallel} + N_{\perp})$ 表示直线偏光度,图 1.7(b)、(c) 给出二者的图示。 P_c 表示式中的“+”、“-”号分别对应于 $\psi > 0$ 和 $\psi < 0$ 。但从全强度看,平行于轨道平面的直线偏振光成分占优势。

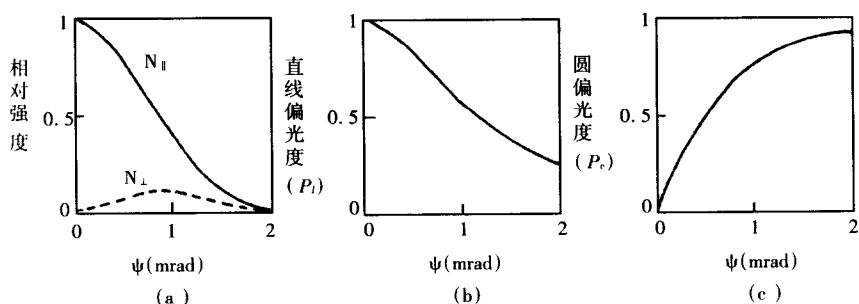


图 1.7 SR 的角分布与偏振光

偏光对于电子态的研究,对原子、分子电离时光电子角分布情况的研究,对与光电离有关的初态与终态的对称性及轨道杂化的研究,对固体的能带结构、固体表面的重构、吸附、脱吸附以及与磁量子数有关的电子跃迁的研究,都具有重要意义。

5. 具有特定的时间结构

SR是脉冲光源,由加速器或储存环中相隔一定距离的电子(或其他荷电粒子)束团以很窄的脉宽和时间间隔辐射出来,这些都可由加速器的设计参数决定。图1.8给出SR的电场 $E(t)$ 随着时间的变化,图中 ψ 为电子运动的轨道半径。脉冲光源对原子、分子激发态寿命的测定,光化学反应的时间常数的测定以及许多瞬时过程的研究都很有意义。

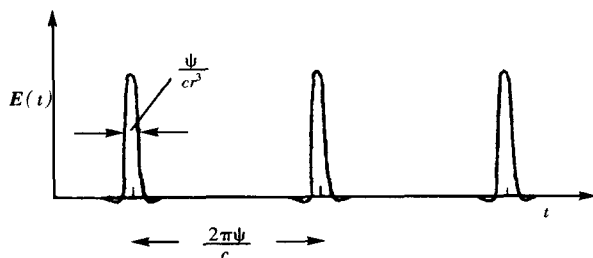


图 1.8 SR 电场随着时间的变化

6. 光谱纯洁无污染

SR的发光机制决定它是纯洁的,不像通常的X光管那样既有特征辐射又有因管中其他粒子或靶物质上沉积其他物质等导致的杂散辐射,给其后的利用和分析带来不便。

此外,SR的特性可从理论上进行计算,非插入件辐射的光无相干性,而插入件辐射的光带部分相干性等特点。

1.3 X射线的折射和全反射

X射线传播至两种介质的界面处时,即发生折射和反射。

1.3.1 折射

现考虑X射线从真空入射到一种物质上,设在真空中其波矢大小为 K ,在物质中其波矢大小为 k ,则其在该物质中的折射率 n 为:

$$n = k/K \quad (1.3.1)$$

与可见光不同,X射线的折射率 $n < 1$,设物质与真空的介电常数和磁导率分别为 ϵ 、 ϵ_0 和 μ 、 μ_0 ,则折射率 n 也可表示为:

$$n = \sqrt{\frac{\epsilon\mu}{\epsilon_0\mu_0}} \quad (1.3.2)$$

对于普通的物质,可以认为 $\mu = \mu_0$ 。因此,式(1.3.2)变为:

$$n = \sqrt{\epsilon/\epsilon_0} \quad (1.3.3)$$

ϵ 与物质的平均极化率 χ_0 具有如下关系:

$$\epsilon = \epsilon_0(1 + \chi_0) \quad (1.3.4)$$

而 χ_0 又由下式给出:

$$\chi_0 = -\lambda^2 r_e F_0 / \pi v_c \quad (1.3.5)$$

式中, λ 为波长, r_e 是经典电子半径, v_c 为物质的晶胞体积, F_0 为物质对 X 射线的散射角 $2\theta = 0$ 时的结构因数。如果计及以后将要讲到的原子的异常散射项 f' 和 if'' , 则

$$F_0 = \sum_j^N (Z_j + f'_j + if''_j) \quad (1.3.6)$$

Z_j 为晶胞中原子 j 的原子序数, N 为晶胞中的原子数。综合式(1.3.3) ~ (1.3.5), 可将 n 表示为:

$$n = 1 - \lambda^2 r_e F_0 / 2\pi v_c \quad (1.3.7)$$

式(1.3.7) 可进一步表示为:

$$n = 1 - \delta + i\beta \quad (1.3.8)$$

$$\text{其中, } \delta = \frac{\lambda^2 r_e}{2\pi v_c} \sum_j^N (Z_j + f'_j), \quad \beta = \frac{\lambda^2 r_e}{2\pi v_c} \sum_j^N (-f''_j)$$

若令 $f' = 0$, 则:

$$\delta = \frac{\lambda^2 r_e}{2\pi} N_E \quad (1.3.9)$$

式中 $N_E = \frac{1}{v_c} \sum_j^N Z_j$ 为物质单位体积中的电子数。当物质为单质时, $N_E = N_A Z \rho / M$, 这里 N_A 为 Avogadro 常数, Z 为原子序数, M 为原子量, ρ 是密度。一般情况下, δ 仅为 $10^{-5} \sim 10^{-6}$ 数量级, β 对应于 X 射线的吸收。可见, 对 X 射线不可能像通常的光学情况那样制作透镜和棱镜。

1.3.2 全反射

由于物质对 X 射线的折射率比 1 小, 所以当以低于临界角 θ_c 的角度掠入射到固体、液体等物质的表面时, 就会发生全反射。设 X 射线对某物质的临界角为 θ_c (这里所取的临界角与通常光学中的临界角互余), 则当忽略物质的吸收时, 根据 snell 定律有:

$$\sin(\frac{\pi}{2} - \theta_c) / \sin \frac{\pi}{2} = 1 - \delta \quad (1.3.10)$$

进而可近似求得:

$$\theta_c = \sqrt{2\delta} \quad (1.3.11a)$$

或具体化为:

$$\theta_c [\text{mrad}] = 2.99 \times 10^{-14} \sqrt{N_E [m^{-3}]} \lambda [\text{nm}] \quad (1.3.11b)$$

X 射线的波长愈大, 构成物质的原子序数愈大, 即单位体积中的电子数愈多, θ_c 也愈大。