



X射线衍射分析

原理 方法 应用

周上祺 编著



重庆大学出版社

X 射线衍射分析

原理 方法 应用

周上祺 编著

重 庆 大 学 出 版 社



内 容 提 要

本书包括X射线物理基础和晶体学基础知识、X射线衍射原理、实验方法和实际应用四部分，书末附有X射线衍射分析的常用数据和主要参考资料。

本书可供金属材料领域有关专业（如金属材料及热处理、金属压力加工、粉末冶金等）作教科书，还可供其他专业（如陶瓷、建筑材料、半导体材料、地质等）和有关科技人员作参考之用。

X 射线衍射分析

原理 方法 应用

周上祺 编著

责任编辑 董若璟

*

重庆大学出版社出版发行

新华书店经销

重庆印制一厂印刷

*

开本：787×1092 1/16 印张：18 字数：324 千

1991年2月第1版 1991年2月第1次印刷

印数：1—2000

标准书号：ISBN 7-5624-0359-7 定价：3.81元
TG:19

前言

1895年德国物理学家伦琴(Röntgen, W.C.)在作阴极射线实验时,偶然发现了一种新射线,当时因不知道它的性质和本质,故称X射线,也称伦琴射线。

因X射线有很强的穿透能力,在发现它的第二年,就被医学界作为检查人体伤病的工具,随后又被用在工业中检查工件的缺陷(如孔、洞、裂纹和夹杂等),并由此逐渐发展形成了X射线透视学。

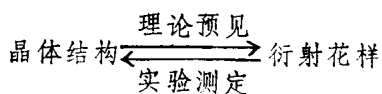
1912年X射线通过硫酸铜晶体的劳厄(Laue, M.Von)衍射实验成功之后,为X射线的应用开辟了极其广阔的前景。一方面根据衍射花样可以进行晶体和非晶物质的结构测定,研究与结构和结构变化相关的各种问题,这就是逐渐发展形成的X射线衍射学;另一方面,利用结构已知的单晶体为分析晶体,测出各种物质发出的X射线的波长和强度,从而确定物质的化学成分或未知元素在周期表中的位置,这就是逐渐发展形成的X射线光谱学。

以上所述的X射线透视学、X射线衍射学和X射线光谱学,是X射线学的三个分支。X射线学是利用X射线与物质的相互作用,去研究物质的成分、缺陷、组织、结构和结构变化有关问题的一门科学。从X射线发现到现在的90多年中,X射线学的三个分支在基础理论、实验方法、仪器设备和应用等方面,都得到极大的发展,X射线的应用现已渗透到物理、化学、地学、天文学、生命科学、材料科学以及各种工程技术科学,成为一种非常重要的近代物理分析方法。

本书是作者在原编《金属X射线学》讲义的基础上,经修改、补充而成。因书中所涉及的原理和方法,不仅适合于金属材料领域有关专业(如金属材料及热处理、金属压力加工和粉末冶金等)本科生作为教材用,也可供其他专业(如陶瓷、建筑材料、半导体材料等)作为教学参考书,故命名为X射线衍射分析,主要介绍X射线衍射学的一些内容。不仅如此,通过本书的学习,也能知道X射线透视学和X射线光谱学的基本原理。X射线衍射学的研究对象有二,一是测定未知晶体的结构,一是在结构已知的情况下,研究与结构和结构变化有关的各种问题,本书主要讨论后者而非前者。

全书包括基础知识、衍射原理、实验方法和应用四部份。书中力图做到结构合理,简明扼要,以阐明物理概念和空间概念为主,尽量避免烦琐的数学推导。在内容的取舍上,重点讲透基本原理,适当注意有一定的深度、广度和新颖性。在各院校、各专业,该课程的学时数变化幅度较大,为了适应这一情况,书中标题注有*号的部份内容,可供教学中选择。每章末附有习题和思考题,它有助于加深对书中内容的理解和掌握,是本书不可分割的组成部分。

在晶体结构已知的情况下,根据X射线衍射原理,从理论上可以预见将产生什么衍射花样;与此相反,由实验测定的衍射花样,根据衍射原理,可以确定晶体结构,即



因此,本课程理论性和实践性都比较强。学好X射线衍射分析必须理论联系实际,一者都不

能偏废。

西南交通大学陆大絃教授、昆明工学院李德所副教授，曾对原金属X射线学讲义提出过宝贵的修改意见；成都科技大学和广东机械学院的同行，对作者的编写工作也给予了支持和鼓励；任勤同志协助描绘了部份插图，在此一并致谢。

由于编者的水平有限，书中定有许多缺点和错误，敬请批评指正。

编者

1990年1月于重庆大学

目 录

第一章 X射线物理基础	1
§ 1-1 X射线的性质和本质	1
§ 1-2 X射线的产生	2
§ 1-3 X射线谱	4
§ 1-4 X射线与物质的相互作用	9
§ 1-5 滤波片	13
§ 1-6 X射线的探测与防护	14
习题和思考题 一	15
第二章 晶体学基础	16
§ 2-1 晶体和非晶体	16
§ 2-2 晶体结构和空间点阵	16
§ 2-3 晶面指数和晶向指数	22
§ 2-4 晶面间距和晶面夹角	25
§ 2-5 晶带	27
§ 2-6 晶体的对称性	28
§ 2-7 晶体投影	32
§ 2-8 倒易点阵	39
习题和思考题 二	42
第三章 X射线衍射线束的方向	43
* § 3-1 劳厄方程	43
§ 3-2 布拉格定律	46
§ 3-3 衍射矢量方程和爱瓦尔德图解	49
§ 3-4 X射线衍射实验方法概述	50
习题和思考题 三	52
第四章 X射线衍射线束的强度和形状	53
§ 4-1 一个电子的散射	53
§ 4-2 一个原子的散射	54
§ 4-3 一个晶胞的散射	57
§ 4-4 一个小晶体的衍射	62
§ 4-5 加权倒易点阵和衍射线的形状大小	67
§ 4-6 粉末法衍射线的积分强度和相对强度	68
习题和思考题 四	74

第五章 劳厄照相法和晶体取向的测定	75
§ 5-1 劳厄法实验技术	75
§ 5-2 劳厄法成相原理	77
§ 5-3 背射劳厄法测定晶体取向	79
§ 5-4 透射劳厄法测定晶体取向	83
习题和思考题五	85
第六章 粉末照相法和点阵常数精确测定	86
§ 6-1 多晶粉末法的成相原理	86
§ 6-2 德拜法	87
§ 6-3 德拜相的指数标定	93
§ 6-4 点阵常数的精确测定	99
§ 6-5 其他多晶衍射照相法	106
习题和思考题六	110
第七章 X射线多晶衍射仪法	111
§ 7-1 测角仪	111
§ 7-2 辐射探测器	113
§ 7-3 衍射仪的主要电路	116
§ 7-4 实验条件的选择	121
§ 7-5 衍射线束的积分强度	125
习题和思考题七	126
第八章 X射线物相分析	127
§ 8-1 物相的定性分析	127
§ 8-2 物相的定量分析	135
习题和思考题八	142
第九章 织构的X射线测定	143
§ 9-1 金属丝织构的测定	143
§ 9-2 测定板织构的衍射仪法	147
* § 9-3 反极图	155
* § 9-4 三维取向分布函数	157
习题和思考题九	161
第十章 残余应力的测定	162
§ 10-1 残余应力的种类	162
§ 10-2 X射线宏观残余应力测定原理	163
§ 10-3 X射线宏观残余应力测定方法	165
* § 10-4 嵌镶块大小和微观应力的测定	171
* § 10-5 点阵静畸变应力的测定	176

习题和思考题十	178
附录	179
一、元素的物理性质	179
二、 K 系标识谱波长、吸收限和激发电压	181
三、元素的质量衰减系数	183
四、原子散射因数 f	185
五、原子散射因数的校正值 Δf	188
六、洛伦兹-偏振因数 $\left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right)$	189
七、德拜函数 $\left(\frac{\phi(x)}{x} + \frac{1}{4} \right)$	191
八、某些物质的特征温度 Θ	191
九、德拜-瓦洛温度因数 e^{-M}	192
十、吸收因数 $A(\theta)$	192
十一、立方晶系晶面（或晶向）间夹角	194
十二、密勒指数的二次式	197
参考文献	200

第一章 X射线物理基础

§1-1 X射线的性质和本质

人的肉眼看不见X射线,但X射线能使气体电离,使照相底片感光,能穿过不透明的物体,还能使荧光物质发出荧光。X射线呈直线传播,在电场和磁场中不发生偏转;当穿过物体时仅部份被散射。X射线对动物有机体(其中包括对人体)能产生巨大的生理上的影响,能杀伤生物细胞。

X射线发现不久,在对其本质尚未认清的情况下,已利用它的强穿透能力将其作为检查人体伤病的工具,其后不久又被用于检查工件内部的缺陷。

关于X射线的本质,直到1912年劳厄实验完成之后才有了正确的认识。劳厄指出,如果X射线是波长极短的电磁波,晶体是原子或分子(或原子团)在三维空间周期重复排列而成,且原子间距离与X射线波长同数量级的话,则X射线通过晶体时就会产生衍射。弗里德里希(Friedrich)和尼宾(Knipping)用X射线照硫酸铜单晶,观察到衍射花样,证实了劳厄思想。即是说,用晶体作为衍射光栅,能够观察到X射线的衍射现象。劳厄衍射实验说明:1.X射线是电磁波,其波长甚短,与晶体中原子间距同数量级;2.晶体由原子(或原子团)在三维空间周期重复排列而成。劳厄衍射实验之后,X射线学出现了两个新的分支,其一是根据衍射花样,在波长已知的情况下测定晶体结构,研究与结构和结构变化相关的各种问题;其二是根据衍射花样,在分光晶体结构已知的情况下,测定各种物质发出的X射线的波长和强度,从而研究物质的原子结构和成分。前者为X射线衍射学的研究内容,而后者为X射线光谱学的内容。

X射线是波长极短的电磁波,它在电磁波谱中的位置如图1-1所示。

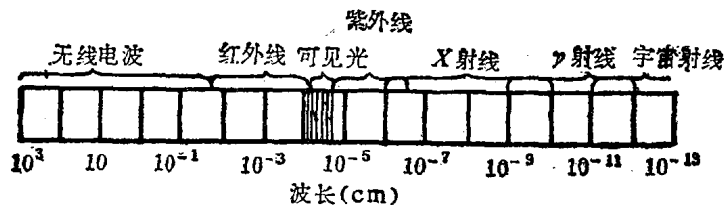


图1-1 电磁波波谱

电磁波的不同波段,随着波长的变化,不仅名称不同,其性质也不同。如可见光给人以视觉,红外线能传递热量,X射线、 γ 射线和宇宙射线都有很强的穿透能力,甚至可以穿透钢铁。即使都是可见光,因波长不同而会呈现红、橙、黄、绿……七种颜色。波长越长的电磁波,其波动性越明显,波长越短的电磁波,粒子性越明显。无线电波通常只显示波动性,宇宙线则主要显示微粒性,而X射线、可见光和紫外线同其他基本粒子(如电子、中子和质子等)一样,同时具有波粒二象性。它的波动性主要表现为以一定的频率和波长在空间传播,反映了物质运动的连续性;它的微粒性主要表现为以光子形式辐射和吸收时具有一定的质量、能量和动量,反映了物质运动的分立性。

波粒二象性是X射线的客观属性,二者互相补充。在不同的实验条件下,有时波动性明显,有时微粒性明显。X射线的频率 ν 、波长 λ 和X光光子的能量 ε 、动量 p 之间存在以下关系:

$$\varepsilon = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (1-1)$$

和
$$p = \frac{h}{\lambda} \quad (1-2)$$

其中 h 为普朗克常数,其值等于 $6.626 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$; c 为光速,也是X射线的传播速度,其值为 $2.998 \times 10^8 \text{m/s}$ 。

常用埃($\text{\AA}$)作为度量X射线波长的单位($1 \text{\AA} = 10^{-10} \text{m}$),也有用晶体单位X或者它的一千倍 kx 表示波长的。单位 kx 和 $\text{\AA}$ 的数值极其相近,其换算关系为:

$$1 \text{kx} = 1.00202 \text{\AA}$$

根据1975年国际计量大会的决定和我国国家计量局的文件,今后用纳米(nm)度量X射线的波长,且

$$1 \text{nm} = 10^{-9} \text{m} = 10 \text{\AA}$$

在X射线衍射分析工作中,常用的X射线波长约在 $0.5 \sim 2.5 \text{\AA}$ 之间,用于金属材料透视检验的波长很短,约为 $0.05 \sim 1 \text{\AA}$,或者更短一些。波长越短,穿透力越强。常称波长短的X射线为硬X射线,波长长的为软X射线。

§1-2 X射线的产生

伦琴用阴极射线管偶然发现X射线后,经大量实验证实:在高真空中,凡高速运动的电子碰到任何障碍物时,均能产生X射线,对于其他带电的基本粒子也有类似现象发生。电子式X射线管中产生X射线的条件可归纳为:1.以某种方式得到一定量的自由电子;2.在高真空中,在高压电场作用下迫使这些电子作定向高速运动;3.在电子运动路径上设障碍物,以急剧改变电子的运动速度。

近代采用的X射线发生装置,就能满足上述条件,它由X射线管和X射线仪两部份组成。

一、X射线管

X射线管分冷阴极和热阴极两种类型,前者又叫离子式X射线管,后者称电子式X射线管。

离子式X射线管价格低廉,阳极可拆换,阳极靶面不易受污染,但因发出的X射线的强度和连续谱波长难于控制而被淘汰。目前大量采用电子式X射线管,分封闭式和可拆式两种。除转动阳极X射线管和细聚焦X射线管为可拆式外,一般情况下多为封闭式管。

图1-2为封闭电子式X射线管结构示意图。电子式X射线管实质上是一个真空二极管,阴极是发射电子的灯丝,而阳极是阻碍电子运动的金属靶面,阴、阳极都密封在高真空($1.3 \times 10^{-3} \sim 1.3 \times 10^{-4} \text{Pa}$)管内。阴极通电加热至白热后放出热电子,在 $30 \sim 50 \text{kV}$ 高压电场作用下,电子高速向阳极轰击而产生X射线。为聚焦电子束,在灯丝外设金属聚焦罩,其电位

较阴极低100~400V，并用高熔点金属钨或钼制成。

阳极又称靶，由熔点高、导热好的铜制成。为了获得各种波长的X射线，常在电子束轰击的阳极靶面镀（或镶）一层Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Mo、Ag和W。因高速电子的动能仅1%左右转变成X射线，99%都转变成热能，为避免烧熔靶面，常通水冷却。

X射线管的焦点，是指阳极靶面被电子束轰击而发出X射线的地方。焦点的形状、大小是管子的重要特性之一，它主要取决于灯丝的形状。采用螺线形灯丝时，得长方形焦点，即X射线从这块长方形面积上发出。管中发出的X射线在各方向不相同，越接近电子束垂直的方向，强度越高。因此，在直角靶面的情况下，最好沿靶面方向接收X射线。但靶面不可能

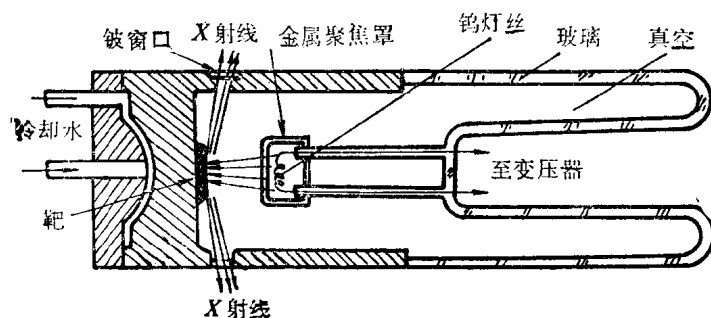


图1-2 封闭电子式X射线管结构示意图

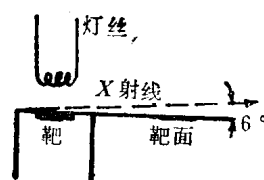


图1-3 X射线接收方向

绝对光滑平整，大部份X射线将被吸收而减弱，故常在与靶面成6°的方向接收，如图1-3所示。从不同方向去接收长方形焦点发出的X射线，将得到不同的有效焦点，图1-4(b)为点焦点，(c)为线焦点。X射线衍射仪常配用线焦点。焦点小，能提高分辨本领。

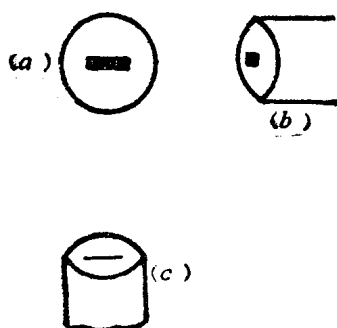


图1-4 焦点和有效焦点
(a)一焦点；(b)一点焦点；(c)一线焦点

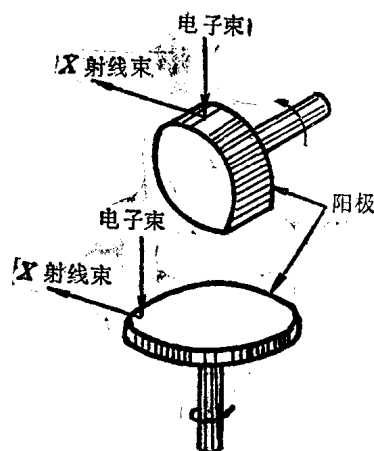


图1-5 旋转阳极示意图

X射线管的窗口，是X射线从管内出射的地方，通常开设二或四个窗口。窗口材料要有足够强度，还应尽可能少地吸收X射线，目前常用铍作窗口材料。

上述常用X射线管的功率为500~3000W。目前还有旋转阳极X射线管、细聚焦X射线管和闪光X射线管。

旋转阳极如图1-5所示，因阳极不断旋转，电子束轰击部位不断改变，故提高功率也不会烧熔靶面。目前有100kW的旋转阳极，其功率比普通X射线管大数十倍。

细聚焦X射线管，是采用一套静电透镜或电磁透镜使电子束高度聚焦。电子束的线度减

小时, 焦点的线度减小, 管子的比功率 (单位面积上的功率) 可显著提高。目前细聚焦X射线管的焦点尺寸可小至几微米, 比功率可高达 $10\text{kW}/\text{mm}^2$, 而普通X射线管的比功率仅为 $50\sim 200\text{W}/\text{mm}^2$ 。细聚焦X射线管不是提高总功率, 而是提高比功率。比功率提高了, 曝光时间可大大缩短。

闪光X射线管, 是60年代以后发展起来的新型X射线管, 其中一种是利用高压大电流瞬时放电, 以获得瞬时强功率的X射线。如有的闪光X射线管的参数为 50kV , 管流 50kA , 曝光时间 $30\text{ns}^\ominus$ 。用这种X射线管可进行瞬时衍射分析。利用高功率激光打靶产生等离子体, 也能获得瞬间强度极高的脉冲X射线。

二、X射线仪

X射线仪是供给X射线管电能的电器设备, 它必须满足以下要求: 1. 供给稳定的高压; 2. 供给稳定的灯丝加热电流; 3. 具有必要的保护装置和指示仪表。满足了条件1和2, 能保证发出稳定的X射线。设置保护装置, 是为了人体和仪器的安全, 如水冷保护装置, 当无水时使高压无法接通, 以保护X射线管靶面不被烧坏。图1-6为X射线仪主要电路原理图。由图可见, 220V 的交流电源经自耦变压器控制后接高压变压器原边, 而高压变压器副边与X射线管两极相连。调自耦变压器的输出, 可使高压从0开始连续可调。因阴极为电子源, 只有当阴极为负、阳极为正的半周, 管内才有电流流过, 故称半波自整流电路。调节灯丝变阻器, 能

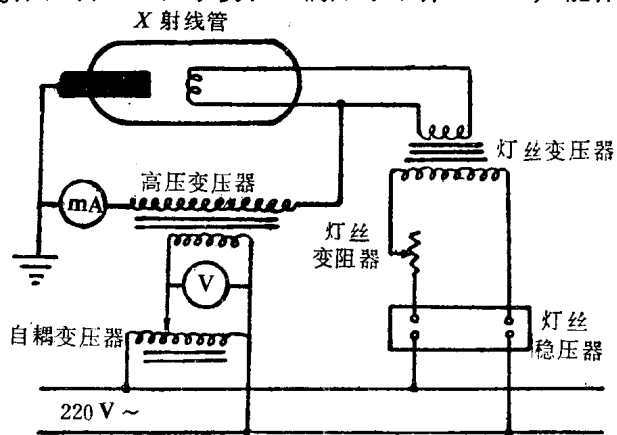


图1-6 X射线仪主要电路原理图

改变灯丝加热电流, 从而控制电子发射数量, 也就控制了管电流和X射线束的强度。

三、其他X射线源

同步辐射是七十年代以来最有发展前途的X射线源。当电子在同步加速器中加速时, 就能辐射X射线波段的强电磁波。同步辐射具有通量大、亮度高、频谱宽和光谱纯等优点, 其亮度比之 60kW 转靶所产生的标识谱和连续谱的亮度分别高出3~5个数量级。

在放射性物质的衰变过程中, 也有X射线产生, 如 ^{55}Fe 就能发出Mn的 $K_{\alpha 1}(2.1\text{\AA})$ 标识X射线。放射源X射线比较弱, 目前用于X射线光谱分析。

§1-3 X射线谱

X射线管中发出的X射线有两种不同的波谱, 一种是连续X射线谱, 另一种是标识X射线谱。连续谱由波长连续变化的X射线构成, 它和白光相似, 也是多种波长的混合体, 故也称白色X射线或多色X射线。标识X射线谱由有一定波长的若干X射线迭加在连续X射线谱上

$^\ominus$ 1纳秒(ns)即1毫微秒

构成，它和单色的可见光相似，具有一定的波长，故称单色X射线。每种元素只能发出一定波长的单色X射线，它是元素的标志，故也称为特征X射线。

一、连续X射线谱

现研究钨靶X射线管中发出的X射线，此时使管电流恒定，而将管电压从20kV逐渐增加到50kV，并用仪器测定所发出的X射线的波长和相对强度，可得图1-7所示的曲线。所谓X射线束的强度，是指单位时间内垂直通过单位面积上的光子的总能量，其单位为 $\text{J}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$ ；而相对强度则是用某种规定的标准去比较所得的相对比值。

从图1-7可见，每条曲线都有一强度最大值，并在短波方面有一波长极限，称短波限，用 λ_0 表示。随管电压的增加，各种波长的X射线的相对强度一致增加，和最大强度对应的射线波长逐渐变短，短波限 λ_0 也相应变短。

用经典物理学和量子理论可以解释连续谱的变化规律和产生机理。

首先需要指出，X射线的产生过程，是成千上万的微观粒子参与的过程。例如，当管电流为10mA，也即每秒通过0.01C的电量时，1秒钟内射向阳极的电子数为：

$$n = \frac{0.01}{1.6 \times 10^{-19}} = 6.25 \times 10^{16}$$

即6.25千万亿个电子。式中 $1.6 \times 10^{-19}\text{C}$ 为一个电子的电荷。

当X射线管两极间加高压时，上述大量电子在高压电场的作用下，以极高的速度向阳极轰击，由于阳极的阻碍作用，电子将产生极大的负加速度。根据经典物理学的理论，一个带负电荷的电子作加速运动时，电子周围的电磁场将发生急剧变化，此时必然要产生一个电磁波，或至少一个电磁脉冲。由于极大数量的电子射到阳极上的时间和条件不可能相同，因而得到的电磁波将具有连续的各种波长，形成连续X射线谱。

根据经典物理的理论，得到的连续谱波长应从零到无穷大，但事实上短波限存在。用量子理论能解释连续谱及其短波限。量子理论认为，当能量为 eV 的电子与阳极靶的原子碰撞时，电子损失自己的能量，其动能的一部份以X射线光子的形式辐射出来，其余部份转变为热能。在与阳极靶相碰的众多电子中，有的辐射一个光子，有的则多次碰撞辐射多个能量各异的光子，它们的总和就构成连续谱。因为光子的能量来源于高速电子的能量，所以光子的能量一般小于电子的能量；但也有些电子是通过一次碰撞将其动能毫无保留地全部地转变为光子的能量，此时一个光子的能量为：

$$eV = h\nu_{\max} = \frac{hc}{\lambda_0} \quad (1-3)$$

式中 e ——电子电荷，等于 $1.602 \times 10^{-19}\text{C}$ ；

V ——电子通过两极时的电压降(V)；

h ——普朗克常数，等于 $6.626 \times 10^{-34}\text{J} \cdot \text{s}$ ；

ν ——X射线频率(s^{-1})；

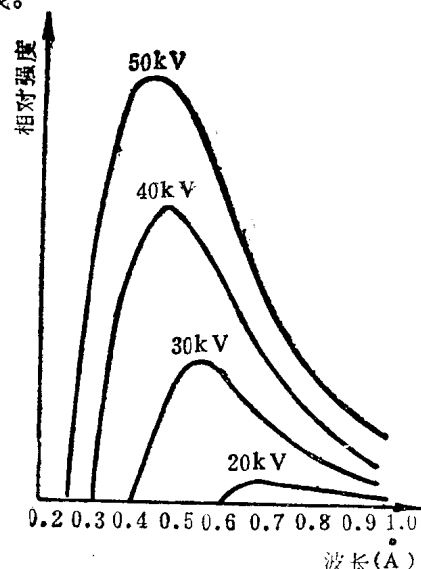


图1-7 连续X射线谱

c ——X射线的速度, 等于 $2.998 \times 10^8 \text{ m/s}$

λ_0 ——短波限(m)。

$$\text{则} \quad \lambda_0 = \frac{hc}{eV} = \frac{(6.626 \times 10^{-34})(2.998 \times 10^8)}{(1.602 \times 10^{-19})V}$$

$$\text{或者} \quad \lambda_0 = \frac{12.4 \times 10^3}{V} (\text{\AA}) \quad (1-4)$$

(1-4) 式为短波限 λ_0 与管电压 V 之间的关系式。短波限 λ_0 只与管电压有关, 而与阳极靶材料无关, 当管电压分别为20、30、40和50 kV时, 相应的短波限为0.62、0.41、0.31和0.25 Å。

显而易见, X射线的强度 I 决定于每个光子的能量和单位时间通过单位面积的光子数。在连续谱中, 短波限对应的光子的能量最大, 但相应光子数目不多, 故强度极大值不在短波限处, 而是位于 $1.5\lambda_0$ 附近。

图1-7所示的连续谱中, 每条曲线下的面积表示各种波长X射线的强度总和。实验证明, 连续谱的强度 I_c 与管电流 i 、管电压 V 以及阳极靶的原子序数 Z 之间存在以下关系:

$$I_c = K_1 i Z V^m \quad (1-5)$$

式中 K_1 和 m 都是常数, m 等于2, K_1 约等于 $1.1 \sim 1.4 \times 10^{-9}$ 。

X射线管的效率 η , 是指电子流能量中用于产生X射线的百分数, 即

$$\eta = \frac{\text{X射线功率}}{\text{电子流功率}} = \frac{K_1 i Z V^2}{iV} = K_1 Z V \quad (1-6)$$

(1-6) 式说明, 随着原子序数 Z 的增加, X射线管的效率提高, 但即使用原子序数大的钨靶, 在管压高达100kV的情况下, X射线管的效率也仅有1%左右, 99%的能量都转变为热能。

二、标识X射线谱

现研究钼靶X射线管发出的X射线。维持管电流一定而改变管电压, 结果表明, 当管电压低于20100V时, 得到的仍然是连续谱; 但当管电压等于或高于20100V时, 则除连续X射线谱外, 位于一定波长处另有少数强谱线产生, 它们即标识X射线谱。即是说, 当管电压超过某临界值时, 标识谱才会出现, 该临界电压称激发电压。如图1-8所示, 当管电压增加时, 连续谱部份和叠加其上的标识谱强度都增加, 而标识谱的横坐标(即波长)保持不变。

对于钼靶X射线管, 其标识X射线分别位于 $0.63 \text{ \AA}$ 和 $0.71 \text{ \AA}$ 处, 后者的强度约为前者强度的五倍。这两条谱线称钼的 K 系辐射线, 波长为 $0.63 \text{ \AA}$ 者称 K_β 辐射, $0.71 \text{ \AA}$ 者称 K_α 辐射。 K_α 又可细分为 K_{α_1} 和 K_{α_2} , 常称 K_α 双线, 其波长相差仅 $0.004 \text{ \AA}$ 左右, K_{α_1} 与 K_{α_2} 的强度比约为2:1。

标识X射线的产生机理, 与靶物质的原子结构密切相关。根据原子物理学理论, 原子系统内的电子按泡利不相容原理和能量最低原理分布于各能级。原子系统内的能级是不连续的, 与原子壳层相对应, 按其能量大小分为数层, 通常用 K 、 L 、 M 、 N 等字母代表它们的名称。如图1-9所示, K 层最靠近原子核, 最先被电子填满, 它的能量最低, 其次是 L 、 M 、 N 等层。 K 层电子为2个, L 层电子为8个, M 层电子为18个……, 在稳定状态时电子优先填满内电子层。各能级中电子的运动状态由四个量子数决定, 相邻两层的能量差随主量子数 n 的增加而逐渐减小。

当管电压比较低时, 阴极发出的热电子在电场中获得的能量, 还不足以将靶物质原子深层的电子击出原子外, 此时无标识谱出现。但当管电压达某一临界值或超过某一临界值时,

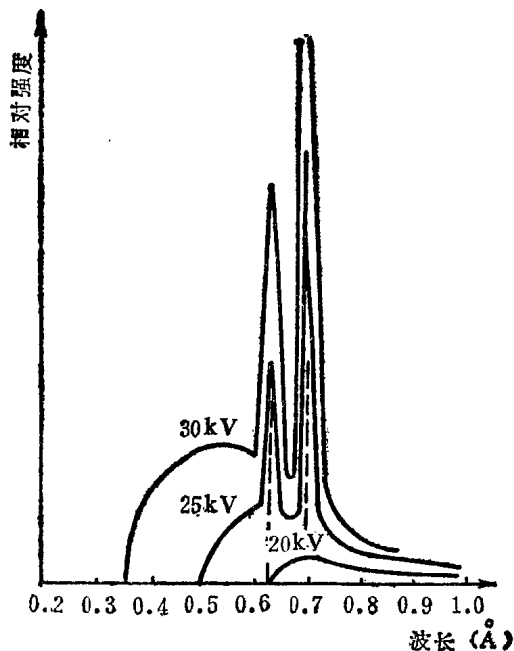


图1-8 钼的标识X射线谱

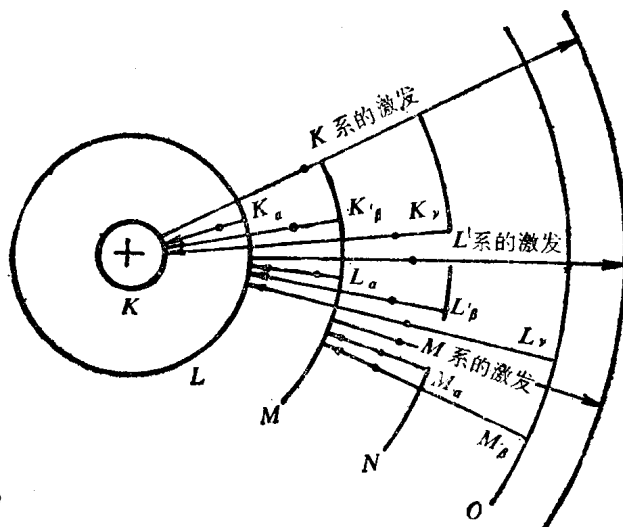


图1-9 标识X射线谱的产生示意图

能量增高, 原子处于激发状态。如果K层电子被击出K层, 称K激发, L层电子被击出L层, 称L激发, 其余各层依此类推。

处于激发状态的原子有自发回到稳定状态的倾向, 此时外层电子将填充内层空位, 相应伴随着原子能量的降低。原子从高能态变成低能态时, 多出的能量以X射线的形式辐射出来。因物质一定, 原子结构一定, 两特定能级间的能量差一定, 故辐射出的标识X射线波长一定。

如果 E_{n1} 和 E_{n2} 分别为 n_1 能级和 n_2 能级中电子的能量, W_{n1} 和 W_{n2} 分别为激发 n_1 能级和 n_2 能级中的电子所作的功则产生 $n_2 \rightarrow n_1$ 能级的跃迁时辐射的光子能量为:

$$h\nu_{n1 \rightarrow n2} = E_{n2} - E_{n1} = W_{n1} - W_{n2} \quad (1-7)$$

在图1-9中, 当K电子被打出K层时, 如L层电子来填充K空位, 则产生 K_α 辐射。当K空位被M层电子填充时, 则产生 K_β 辐射。M能级与K能级之差大于L能级与K能级之差, 即一个 K_β 光子的能量大于一个 K_α 光子的能量; 但因 $L \rightarrow K$ 层跃迁的几率比 $M \rightarrow K$ 跃迁的几率大, 故 K_α 辐射强度比 K_β 辐射强度大五倍左右。显然, 当L层电子填充K层后, 原子由K激发状态变成L激发状态, 此时更外层如M、N……层的电子将填充L层空位, 产生L系辐射。因此, 当原子受到K激发时, 除产生K系辐射外, 还将伴生L、M……等系的辐射。除K系辐射因波长短而不被窗口完全吸收外, 其余各系均因波长长而被吸收。

K_α 双线的产生与原子能级的精细结构相关。L层的8个电子的能量并不相同, 而分别位于三个亚层上。 K_α 双线系电子分别由 L_{II} 和 L_{I} 两个亚层跃迁到K层时产生的辐射, 而由 L_{I} 亚层到K层因不符合选择定则(此时 $\Delta l=0$), 因此没有辐射。由图1-10可见, 一个 $K_{\alpha 2}$ 辐射的能量小于一个 $K_{\alpha 1}$ 辐射的能量, 总的 $K_{\alpha 1}$ 的强度比总的 $K_{\alpha 2}$ 的强度大。

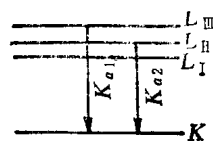


图1-10 K_α 双线的产生

产生某物质K系X射线的前提, 是将该物质原子的K电子击出K层,

这就要求外来高速电子至少具有一个最低能量。当等于该最低能量时，外电子刚好能打出K电子，如果低于该最低能量，外电子无法打出K电子。与激发K电子的最低能量相对应，有一临界管电压，这个管电压就是标识X射线的激发电压。当打出一个K电子所作的功为 W_k 时，则K系的激发电压可由下式计算：

$$eV_k = W_k \quad (1-8)$$

实验证明，K系标识X射线的强度与管电压、管电流的关系为：

$$I_k = K_2 i (V - V_k)^n \quad (1-9)$$

式中 K_2 和 n ——常数， n 约等于1.5~1.7；

V 和 V_k ——分别为工作电压和K系激发电压；

i ——管电流。

在有些X射线衍射分析工作中，主要利用标识谱，而连续谱部份只能增加衍射花样的背底，因此，希望标识谱和连续谱的比值越大越好。由(1-5)和(1-9)式相比可得：

$$\frac{I_k}{I_c} = \frac{K_2 i (V - V_k)^{1.5}}{K_1 i Z V^2} = C \frac{\left(\frac{V}{V_k} - 1\right)^{1.5}}{\left(\frac{V}{V_k}\right)^2} \quad (1-10)$$

式中 $C = \frac{K_2}{K_1 Z V_k^{0.5}}$ 为常数。可以证明，当工作电压为激发电压的3~5倍时， $\frac{I_k}{I_c}$ 值最大，说明工作电压应为 V_k 的3~5倍。表1-1列入了常用阳极靶的K系波长、激发电压 V_k 和适宜的工作电压 V 。

表1-1 常用阳极靶的K系波长、激发电压和工作电压

元素	原子序数	$K_{\alpha_2}(\text{\AA})$	$K_{\alpha_1}(\text{\AA})$	$K_{\beta_1}(\text{\AA})$	$\lambda_c(\text{\AA})$	$V_k(\text{kV})$	适宜的工作电压(kV)
Cr	24	2.293606	2.28970	2.08487	2.07012	5.98	20~25
Mn	25	2.10578	2.101820	1.91021	1.89636	6.54	20~25
Fe	26	1.939980	1.936042	1.75661	1.74334	7.10	25~30
Co	27	1.792850	1.788965	1.62079	1.60811	7.71	30
Ni	28	1.661747	1.657910	1.500135	1.48802	8.29	30~35
Cu	29	1.544390	1.540562	1.392218	1.38043	8.86	35~40
Mo	42	0.713590	0.709300	0.632288	0.61977	20.1	50~55
Ag	47	0.563798	0.5594075	0.497069	0.48582	25.5	55~60
W	74	0.213828	0.2090100	0.184374	0.17837	69.3	

三、莫色莱定律

标识X射线谱的频率（或波长）只与阳极靶物质的原子结构有关，而与其他外界因素无关，是物质的固有特性。1913~1914年莫色莱发现物质发出的标识谱波长与它本身的原子序数间存在以下关系：

$$\sqrt{\frac{1}{\lambda}} = K(Z - \sigma) \quad (1-11)$$

式中 K 和 σ 为常数。该式称莫色莱定律,它是进行X射线光谱分析的基本依据,是X射线光谱学的重要公式。根据莫色莱定律,将实验结果所得到的未知元素及新的人造越铀元素的标识X射线谱线频率,与推算出来的频率相比较,可以证实这些元素的存在,并确定它们在元素周期表上的位置。

图1-11为元素的原子序数和它们发出的X射线波长之间的关系。图中数据说明,钨靶的 L_{α_1} 波长与铜靶的 K_{α_1} 波长比较相近。各种元素的标识谱波长列入附录二中。

§1-4 X射线与物质的相互作用

X射线与物质的相互作用,是一个比较复杂的物理过程。一束X射线通过物体后,其强度将被衰减,它是被散射和吸收的结果,并且吸收是造成强度衰减的主要原因。以下先讨论衰减规律,再讨论散射和吸收问题。

一、X射线的衰减规律

如图1-12所示,一束强度为 I_0 的X射线束,通过厚度为 H 的物体后,强度被衰减为 I_H 。为了得到强度的衰减规律,现取离表面为 x 的一薄层 dx 进行分析。设X射线束穿过厚度为 x 的物体后,强度被衰减为 I ,而穿过厚度为 $x+dx$ 的物质后的强度为 $I-dI$,则通过 dx 厚的一层引起的强度衰减为 dI 。实验证明,X射线透过物质时引起的强度衰减与所通过的距离成正比,即

$$\frac{(I-dI)-I}{I} = -\frac{dI}{I} = \mu dx \quad (1-12)$$

式中 μ 称为物质的线衰减系数。对于一定波长和一定状态下的物质, μ 为常数。式中负号说明随着距离的增加,强度逐渐减少。

为了求出强度为 I_0 的X射线从物体表面(即 $x=0$)穿透厚度 H 后的强度 I_H ,应对(1-12)式积分:

$$\int_{I_0}^{I_H} \frac{dI}{I} = -\int_0^H \mu dx$$

得

$$\ln\left(\frac{I_H}{I_0}\right) = -\mu H$$

或

$$I_H = I_0 e^{-\mu H} \quad (1-13)$$

式中 $\frac{I_H}{I_0}$ 称穿透系数,而 μ 为线衰减系数。(1-13)式是X射线透视学的基本公式。

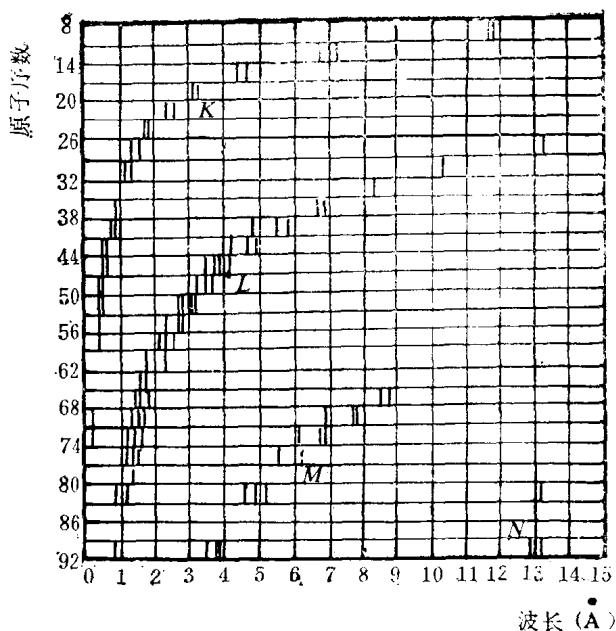


图1-11 原子序数与标识谱波长的关系

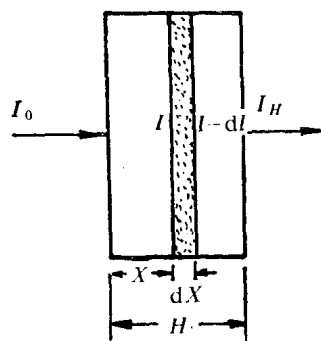


图1-12 X射线通过物质后的衰减