

金属X射线学
高等学校试用教材

金属 X 射线学

广东工学院 范雄 主编

机械工业出版社

高等学校试用教材

金属X射线学

广东工学院 范雄 主编



机械工业出版社

本书内容包括X射线物理学基础,X射线衍射方向,X射线衍射强度,多晶体分析方法,物相分析,宏观应力测定,晶块尺寸和点阵畸变度测定,单晶体取向测定,织构测定等共九章以及实验指导部分和附录部分。

各章结尾均附有习题,便于自学和深入学习有关内容。

本书是根据1983年高等工业学校金属材料及热处理专业教材分编审委员会制订的教学计划和教学大纲编写的。本书作为金属材料及热处理专业本科生教材,也可供热加工及其他专业(化工、地质)师生及工程技术人员参考。

金属X射线学

广东工学院 范雄 主编

责任编辑:丁孝模 版式设计:张世琴

责任印制:王国光 责任校对:熊天荣

*

机械工业出版社出版(北京阜成门外百万庄南街一号)

(北京市书刊出版业营业许可证出字第117号)

三河市印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·新华书店经售

*

开本 $787 \times 1092^{1/16}$ · 印张 12 · 字数 293 千字

1998年5月第1版·第6次印刷

印数 15 401—18 400 定价:15.50元

*

ISBN 7-111-01443-X/TG · 360 (课)

ISBN 7-111-01443-X



9 787111 014430 >

前 言

本书是根据1983年全国高等工业学校机电类金属材料及热处理专业教学计划和该课程教学大纲编写的。

近年来,由于新的技术领域不断涌现,高等院校的课程增多,各门课程时数减少,以往的教材已不完全适应要求,又由于研究生的比重日增,很多比较专门的内容已有可能另行安排,这意味着大学的专业课授课学时有可能进一步精简。如何用较少的篇幅,将全书内容合理安排,以便于基本内容的学习与掌握,用深入浅出的方法,以满足不同层次读者的需求,进而使理论性、系统性、实用性兼顾得当是作者经常考虑的问题。

本书着重介绍X射线衍射分析的基本原理、方法及应用。作者自身多年从事于这一技术领域的教学与实践,深感理论联系实际之重要,知晓初学者之困难,因此,本书力求将较抽象的问题描绘得更为形象具体、通俗易懂,并力图使本书更具有实用价值。目前这门技术已广泛应用于科学技术的各个领域,而新的分析方法、新的应用方面正方兴未艾,作者自觉有责任对这门课程的某些内容作适当的更新与补充,本书以小号字排的内容,根据情况讲课时可加以取舍。

本书不仅可作为材料、机械、冶金等方面专业的教科书,而且适于化工、地质等有关专业师生阅读,对以上领域的科技工作人员亦有参考价值。

本书第一、三、七章由天津大学陈金铭编写,第二、四、五、六、八、九章及实验指导由广东工学院范雄编写并主编全书。西安交通大学何家文教授为主审。

天津大学姚蕙荃以及清华大学、丹东射线仪器工业公司、邯郸市无损探测仪厂等单位为本书提供了部分照片,在此一并致谢。

由于编者水平有限,恳请读者对本书的错误与不足之处提出批评指正。

范 雄

1988年6月于广东工学院

目 录

绪论	1	§ 6-2 平面宏观应力测定原理	92
第一章 X射线物理学基础	3	§ 6-3 测试方法及参数	94
§ 1-1 X射线的本质	3	§ 6-4 侧倾法简介	100
§ 1-2 X射线谱	4	习题	102
§ 1-3 X射线与物质的相互作用	8	第七章 晶块尺寸和点阵畸变测定	103
§ 1-4 X射线的防护	13	§ 7-1 晶块细化和点阵畸变引起衍射 线形宽化的机制	103
习题	13	§ 7-2 几种线形宽化及其关系	105
第二章 X射线衍射方向	15	§ 7-3 近似函数法	109
§ 2-1 晶体结构及其表示法	15	§ 7-4 Voigt函数法	119
§ 2-2 劳埃方程式	21	习题	122
§ 2-3 布拉格方程	25	第八章 单晶体取向测定	123
§ 2-4 倒易点阵与厄瓦尔德图解	29	§ 8-1 晶体投影法	123
习题	34	§ 8-2 劳埃法	130
第三章 X射线衍射强度	36	习题	137
§ 3-1 多晶体衍射图相的形成	36	第九章 织构测定	138
§ 3-2 一个电子和一个原子对X射线的 散射	37	§ 9-1 金属丝织构及其测定	138
§ 3-3 一个晶胞对X射线的散射	39	§ 9-2 多晶体极图	141
§ 3-4 一个小晶体对X射线的衍射及 其积分(累计)强度	43	§ 9-3 金属板织构的极图测定	142
§ 3-5 粉末多晶体衍射的积分强度	50	§ 9-4 反极图简介	148
§ 3-6 影响衍射强度的其它因数	52	§ 9-5 取向分布函数分析简介	150
§ 3-7 多晶衍射的积分强度公式	54	习题	152
习题	54	实验指导部分	153
第四章 多晶体分析方法	55	实验一 X射线晶体分析仪介绍及单相立 方系物质粉末相计算	153
§ 4-1 德拜-谢乐法	55	实验二 利用X射线衍射仪进行多相物质 的相分析	155
§ 4-2 其它多晶照相法简介	66	实验三 用直接对比法测定钢中残余奥氏 体含量	159
§ 4-3 X射线衍射仪	68	实验四 金属材料的宏观应力测定	164
§ 4-4 点阵参数的精确测定	73	实验五 用劳埃法测定单晶体的取向	166
习题	78	附录	170
第五章 物相分析	79	附录 1 物理常数	170
§ 5-1 定性分析	79	附录 2 质量吸收系数 μ_1/ρ 及密度 ρ	170
§ 5-2 定量分析	87	附录 3 原子散射因数 f	171
习题	90	附录 4 原子散射因数在吸收限近旁 的减小值 Δf	172
第六章 宏观应力测定	92		
§ 6-1 引言	92		

IV

附录 5	各种点阵的结构因数 F_{hkl}^2	173
附录 6	粉末法的多重性因数 P_{hkl}	173
附录 7	角因数 $\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta}$	174
附录 8	德拜函数 $\frac{\phi(x)}{x} + \frac{1}{4}$ 之值	175
附录 9	某些物质的特征温度 θ	176

附录 10	$\frac{1}{2} \left(\frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \right)$ 的数值	176
附录 11	K_α 双重线分离度 $(\theta_{\alpha_2} - \theta_{\alpha_1})$	177
附录 12	立方系晶面间夹角	179
附录 13	元素的物理性质	182
附录 14	Voigt 函数的 $2\omega/\beta$, $\kappa_1 \zeta = \beta_c / (\sqrt{\pi} \beta_g)$ 和 β_g/β 值	184

绪 论

1895年德国物理学家伦琴 (W.C.Röntgen), 在研究真空管中的高压放电现象时, 发现了X射线。几个月之后, 医学界就将X射线运用于诊断及医疗, 后来人们又用它进行金属材料及机械零件的探伤。这些方面的应用, 均属于“X射线透射学”。1912年德国物理学家劳埃 (M.von Laue) 及其合作者, 发现了X射线在晶体中的衍射现象, 这一方面肯定了X射线的本质, 另一方面也证实了晶体的结构, 从而为研究物质的微观世界提供了崭新的方法。这一方法后来发展成为“X射线衍射学”或“X射线晶体学”。为进一步探索研究衍射现象, 劳埃提出了一组衍射方程式。由于它使用不够方便, 英国的物理学家布拉格父子 (W.H. Bragg和W.L. Bragg) 提出了晶面“反射”X射线的概念, 并推导出简单而实用的布拉格方程。它是X射线晶体学的理论基础。在此基础上, 布拉格及其它科学家曾以单晶体为试样, 研究过多种金属的结构。1916年德拜 (P. Debye)、谢乐 (P. Scherrer) 提出采用多晶体试样的“粉末法”, 给X射线衍射分析带来了极大的方便。但是长期以来, 分析工作系采用底片来记录衍射花样 (照相法), 工作的速度和精度受到限制。1928年盖革 (H. Geiger), 弥勒 (W. Müller) 首先用计数器来记录X射线, 这种方法导致衍射仪的产生, 并于本世纪50年代起获得普遍使用。70年代后, 电子计算机、高真空、电视等先进技术与X射线分析相结合, 发展成现代型的自动化衍射仪。

“X射线晶体学”除了用来研究晶体的微观结构外, 又发展成为应用极广的一门实用科学。举凡材料、冶金、机械、地质、化工、纺织、食品、医药, 即大部分的科研与工业部门, 无不使用X射线分析法。“金属X射线学”是其中一个分支。“金属学”是以晶体学作为基础的, 因此, 有关金属微观结构方面的知识, 几乎完全受惠于这门新兴科学。众所周知, α -Fe 属于体心立方点阵, γ -Fe 属于面心立方点阵, 锌和镁为密积六方点阵, 而渗碳体则为底心斜方点阵; 又已知 α -Fe 的点阵参数为 0.287nm , γ -Fe 的点阵参数为 0.357nm 等等, 这些知识和数据就是通过X射线衍射方法获得的。人们在初期研究纯铁的相变时, 从冷却曲线上发现在 912°C 及 770°C 处出现转折, 故将这个区间内的铁称为 β -Fe。但后来使用了高温X射线衍射法研究, 得知在 770°C 附近纯铁的点阵类型并无变化, 因而 β -Fe 这个名称也就被取消了。此外诸如有关马氏体的本质、固态相变以及形变中很多基本理论的研究等等, 都与X射线分析有着十分密切的关系。

“金属X射线学”的研究内容很广, 大体可归结为三个方面:

1. 物相分析。物相定性分析是最常用的方法, 其目的是鉴定待测样的物相而非化学元素组成。鉴别钢铁中的碳化物、夹杂物、合金中的析出相、化学热处理层的相组成等, 属于这种分析。由于电子计算机的使用, 目前测定和分析的自动化已比较普遍。要进一步定出各物相的相对含量则需采用定量分析, 如求出淬火钢中的残余奥氏体含量等。

2. 精细结构研究。材料中的宏观、显微与超显微应力的测定, 微晶粒或嵌镶块的平均大小及其分布情况的研究属于这一范畴。

3. 晶体取向的测定。半导体材料、磁性材料、激光材料的单晶体, 其取向用X射线法

测定最准确。借助于晶体取向，可研究材料的滑移、孪生过程，测定沉淀相从基体析出时的惯习面。多晶体的择优取向称为织构，用X射线法可以获得有关织构的最完全的知识。

通过X射线分析法所获得的信息往往是其它方法所不能的。此种方法的普遍优点为：属于无损检验，试样用量少，准确度高。缺点为设备比较复杂昂贵，要求有一定的专业技能，而且属于间接测试（不能用眼睛“看”到结构）。在实际工作中，X射线分析法与其它方法配合使用，可取得互相补充的效果。

金属X射线学”是金属材料专业的一门必修的技术基础课，学习本课程的目的，在于使学生具备X射线衍射分析所必须的基础理论、基础知识与基本技能，为金属材料科学的研究提供理论基础和研究方法。

“金属X射线学：中的微观概念、空间概念较多，比较抽象，较难掌握。学习者必须勤于思考，多看模型，并常通过画图及制作简易模型来帮助理解和加深印象。“金属X射线学”又是实验性很强的课程，学生对实验课和分析计算必须予以充分的重视。认真、独立地完成各个基础实验是掌握X射线分析技术的重要环节。

第一章 X射线物理学基础

§ 1-1 X射线的本质

1895年德国物理学家伦琴(W. C. Röntgen)发现了X射线,在此后的很长一段时间内,人们只认识到这种肉眼看不见的、穿透能力很强的射线所显示出的一些现象特征,诸如穿越磁场时它不偏转;它能使底片感光,使荧光物质发光和使气体电离;对生物细胞有杀害作用等,而对其本质则争论不一。直至1912年德国物理学家劳埃(M. Von Laue)发现了晶体对X射线的衍射现象后,才揭示了其真谛。

X射线和无线电波、可见光、紫外线、 γ 射线等,本质上均同属电磁波(电磁辐射),只不过彼此占据不同的波长范围而已。X射线波长很短,大约在 $10^{-8} \sim 10^{-10}$ cm间,在电磁波谱中,它与紫外线及 γ 射线相搭接(见图1-1)。

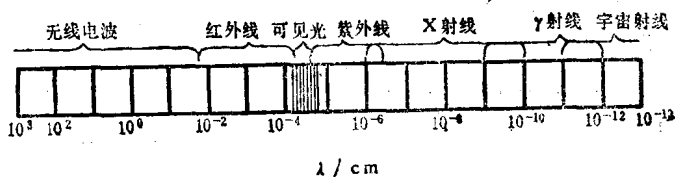


图1-1 电磁波谱

电磁波是一种横波,它由交替变化的电场和磁场组成。设 E 为电场强度矢量, H 为磁场强度矢量,如图1-2所示,这两个矢量总是以相同的周期,在两个相互垂直的平面内作周期振动。电磁波的传播方向与矢量 E 和 H 的振动方向垂直,传播速度等于光速。在X射线分析实验中,我们记录的是电场强度矢量 E 起作用的物理效应及其量。因此,以后只讨论这一矢量的变化,而不再提及磁场强度矢量 H 。

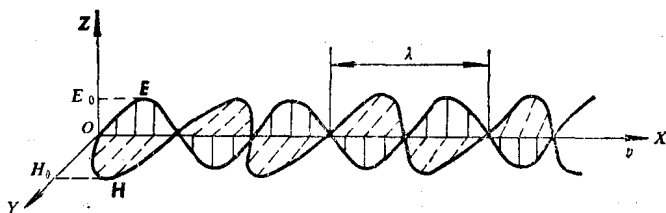


图1-2 电磁波

X射线同可见光、紫外线以及电子、中子、质子等基本粒子一样,具有波粒二象性,也就是说,它们既具有波动的属性,同时又具有粒子的属性,只不过在某些场合(比如X射线与X射线间相互作用)主要地表现出波动的特性,而在另外一些场合(比如X射线与电子、原子间的相互作用)主要地表现出粒子的特性。描写X射线波动性质的物理量,如频率 ν 、波长 λ 和描述其粒子特性的光子能量 ϵ 、动量 P 之间,遵循爱因斯坦关系式:

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

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

式中, h 为普朗克常数,其值为 $6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$; c 为光速,其值约为 $3 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} = 3$

$\times 10^{10} \text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

X射线是载有能量的，在单位时间内，通过垂直于其传播方向的单位截面的能量大小称为强度，常用的单位是 $\text{J} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 。以波动形式描述，强度与波的振幅平方成正比。按粒子形式表达，强度是通过单位截面的光子流率。空间任意一点处，波的强度和粒子在该处出现的几率成正比，因而波粒二象性在强度这一点上也是统一的。

值得指出，X射线虽然和可见光一样，与光传播有关的一些现象（如反射、折射、散射、干涉、衍射以及偏振）都会发生，但由于相对可见光而言，X射线的波长要短得多而光量子的能量要高得多，因此，上述物理现象中表现应用范畴和实用价值上，存在着很大的差异。比如，X射线只有当它几乎平行地掠过光洁的固体表面时，才发生类似可见光那样的全反射，其它情况下不会发生；X射线穿过不同媒质时，几乎毫不偏折地直线传播（折射率非常接近1，只在 10^{-6} 数量级上有差值），因此就失去了用一般光学方法使X射线会聚、发散、变向的可能。然而由于X射线的波长与晶体中原子间距相当，它的散射、干涉、衍射却给我们带来了研究晶体内部结构的丰富信息，而在这一点上，可见光是无能为力的。

X射线的波长单位常用的是埃，以符号 $\text{\AA}$ 表示， $1 \text{\AA} = 10^{-8} \text{cm}$ 。国际单位制（即SI）长度单位为 m ，波长单位改用 nm ， $1 \text{nm} = 10^{-7} \text{cm} = 10 \text{\AA}$ ，以逐渐取代 $\text{\AA}$ 。

为了精确测量X射线的波长，也曾采用过 kX （千X）单位，它与 $\text{\AA}$ 单位间的换算关系是：

$$1 \text{kX} = 1.002056 \text{\AA} \quad (1974 \text{年值})$$

X射线存在于一个波长范围内，不同波长的X射线有不同的用途。一般称波长短的为硬X射线，反之，称软X射线。波长愈短穿透能力愈强，用于金属探伤的X射线波长约为 $0.1 \sim 0.005 \text{nm}$ 或更短，适用于晶体结构分析的X射线，波长约在 $0.25 \sim 0.05 \text{nm}$ 间。

§ 1-2 X 射线 谱

一、两种X射线辐射过程

X射线分析仪器上通常使用的X射线源是X射线管，这是一种装有阴阳极的真空封闭管。若在管子两极间加上高电压，使阴极发射出的电子流高速撞击金属阳极靶，就会产生X射线。图1-3为X射线发生装置示意图。

关于高速电子击靶产生X射线的机理，按量子理论的观点，源于两个物理过程，即

（1）阴极射出的高速电子与靶材原子碰撞，运动受阻而减速，其损失的动能，便以X射线光子的形式辐射出来，因此这种辐射称之为轫致辐射。阴极电子束发射出的电子数目极大， 1mA 管电流每秒钟射到阳极上的电子数可达 6.24×10^{15} 个。可以想象，电子到达阳极时的碰撞过程和条件肯定是千变万化的，比如可以碰撞一次，也可以碰撞多次，而每次碰撞损失的动能也可以不相等，

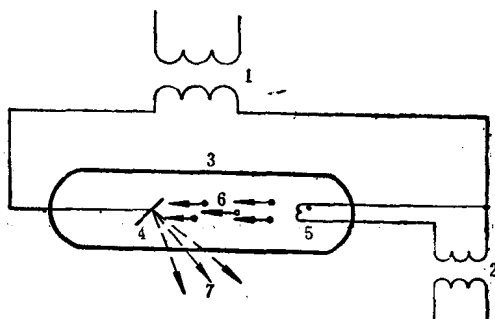


图1-3 X射线发生装置示意图

1—高压变压器 2—灯丝变压器 3—X射线管
4—阳极 5—阴极 6—电子 7—X射线

因此,大量电子击靶所辐射出的X射线光量子的波长必然是按统计规律连续分布,覆盖着一个很大的波长范围,故这种辐射称之为连续辐射(或称白色X射线)。

(2) 阴极射来的电子,若其动能足够大(取决于加速电压),除一部分仍按上述物理过程与靶材原子碰撞外,另一些电子,可以将靶材原子的某个内层电子击出其原属的电子壳层,击到电子未填满的外层,或者击出该原子系统而使原子电离。此时原子处于不稳定的高能激发态,各外层电子便争相向内层跃迁,填补被击出电子的空位,以使原子系统能量降低,转回稳定态。这种外层电子向内层跃迁过程所降低的能量,便转而辐射出一个X射线光量子(示意于图1-4)。辐射出的光量子波长(频率),由电子跃迁所跨越的两个能级的能量差来决定:

$$h\nu_{n_2 \rightarrow n_1} = \varepsilon_{n_2} - \varepsilon_{n_1} \quad (1-3)$$

$$\lambda_{n_2 \rightarrow n_1} = \frac{c}{\nu_{n_2 \rightarrow n_1}} = \frac{hc}{\varepsilon_{n_2} - \varepsilon_{n_1}} \quad (1-4)$$

式中, n_2 、 n_1 为电子跃迁前后所在的能级; ε_{n_2} 、 ε_{n_1} 表示电子跃迁前后的能量状态。

原子中各层能级上的电子的能量,取决于原子核对它的束缚力,因此对于原子序数 Z 一定的原子,其各能级上的电子的能量具有分立的确定值。又由于内层电子数目和它们所占据的能级数不多,因此内层电子跃迁所辐射出的X射线的波长,便是若干个特定的值。这些波长值能反映(标识)出该原子的原子序数特征,而与原子所处的物理、化学状态基本无关,故尔称这种辐射为特征辐射或标识辐射。

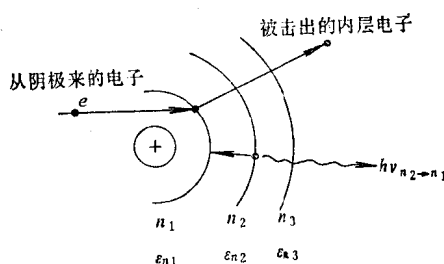


图1-4 内层电子跃迁辐射X射线示意图

二、两种X射线谱

如果我们采用适当的方法去测量由X射线管发出的X射线束的波长及其强度,并把它们标绘在“强度-波长”坐标上,便会得到X射线强度随波长 λ 而变化的关系曲线,即X射线谱。图1-5为Mo阳极X射线管在不同管压下发射的X射线谱,可以看出,整个谱图呈现两种曲线分布特征,恰好对应上述两种X射线辐射的物理过程。

(一) 连续谱

图1-5中,那种在不同管压下都存在的、曲线呈丘包状的X射线谱,就是连续谱。不同管压下的连续谱的短波端,都有一个突然截止的极限波长值 λ_0 , 称为短波限。连续谱波包顶部所对应的波长值,大约位于 $1.5\lambda_0$ 处。

用量子论很容易解释短波限,即如果在外加电压 U 作用下,击靶时电子最大动能是 eU , 极限情况是电子在一次碰撞中将全部能量转化为一个光量子,这个具有最高能量的光量子的波长就是 λ_0 。

$$eU = h\nu_{\max} = \frac{hc}{\lambda_0} \quad (1-5)$$

如果 U 用 kV 为单位, λ 用 nm 表示,将光速 c 、普朗克常量 h 、电子电荷 e 值代入式(1-5),则可得

$$\lambda_0 = \frac{K}{U} \quad (1-6)$$

$$K = 1.24 \text{ nm} \cdot \text{kV}$$

做这样能量交换的击靶电子仅占一小部分，其它大量的电子在与阳极原子作复杂的碰撞中，辐射出大于 λ_0 的连续谱中其它各种波长的X射线。

式(1-6)说明，连续谱短波限只与管压有关，当固定管压、增加管流或增大阳极靶材原子序数时， λ_0 不变，仅使各波长X射线强度增高。当加大管压时，击靶电子的动能、电子与靶材原子碰撞次数和辐射出来的X射线光量子的能量都会增加，这就解释了图1-5所显示的连续谱图形变化规律：随管压增高，连续谱各波长强度都相应增高，最高强度所对应的波长和短波限 λ_0 值，都向短波方向移动。

连续谱强度分布曲线下所包围的面积，与在一定实验条件下，单位时间所发射的连续X射线总强度 $\ominus$ 成正比。根据实验规律，我们可得知这个总强度值为：

$$I_{\text{连续谱}} = \alpha i Z U^2 \quad (1-7)$$

常数 α 值约为 $(1.1 \sim 1.4) \times 10^{-9}$ 。

据式(1-7)可计算出X射线管发射连续X射线的效率 η ：

$$\eta = \frac{\text{连续X射线总强度}}{\text{X射线管功率}} = \frac{\alpha i Z U^2}{i U} = \alpha Z U \quad (1-8)$$

当用钨阳极($Z=74$)，管电压为100kV时， $\eta \approx 1\%$ ，可见效率是很低的。电子能量的绝大部分在与阳极撞击时生成热能而损失掉。为提高X射线管发射连续X射线的效率，就要选用重金属靶X射线管并施以高电压。实验时为获得强的连续辐射，选用钨靶X射线管，在60~80kV高压下工作就是这个道理。

(二) 特征(标识)X射线谱

当钨阳极X射线管压超过20kV时，在某些特定波长位置上(图示的0.063nm和0.071nm处)，出现强度很高、非常狭窄的谱线叠加在连续谱强度分布曲线上。改变管流、管压，这些谱线只改变强度，而波长值固定不变。这就是特征X射线辐射过程所产生的特征X射线谱。

如前所述，原子内层电子造成空位是产生特征辐射的前提，而欲击出靶材原子内层电子，比如K层电子，由阴极射来的电子的动能必须大于(至少等于)K层电子与原子核的结合能 E_K ，或K电子逸出原子所做的功 W_K ，即 $eU_K = -E_K = W_K$ ，这个 U_K 便是阴极电子击出靶材原子K电子所需的临界激发电压。这就说明了为什么某种靶材的X射线管必须当管压增高到一定值后，才产生特征X射线的原因。由于愈靠近原子核的内层电子，与核的

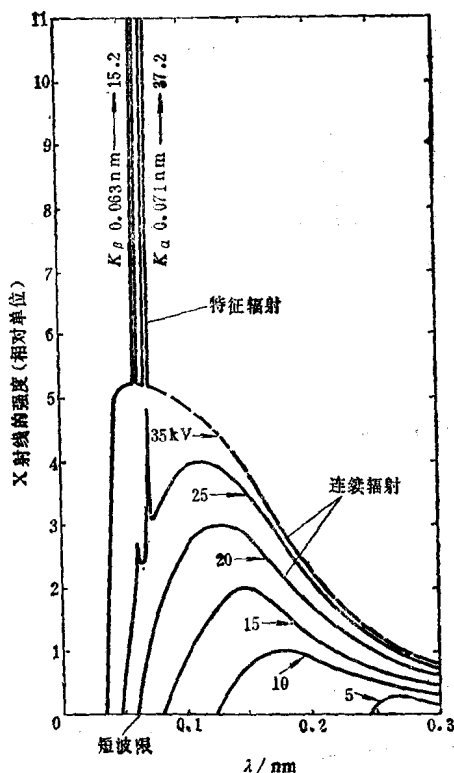


图1-5 钨阳极发出的两种X射线谱
(示意图，谱线宽度未按比例)

$\ominus$ 射线强度是指垂直于X射线传播方向的单位面积上在单位时间内通过的能量，单位为 $W/(m^2 \cdot s)$ ，故应称为每秒射线照度；但为照顾波动力学的习惯，本书未曾改动。

结合能愈大, 所以击出同一靶材原子的 K 、 L 、 M 等不同内层上的电子, 就需要不同的 U_K 、 U_L 、 U_M 等临界激发电压值。当然阳极物质原子序数愈大, 所需临界激发电压值也愈高。有关常用靶材的 U_K 值数据见第四章。

内层电子一旦被击出, 外层电子便争相向内层跃迁, 同时辐射出特征X射线。我们定义由不同外层上的电子跃迁至同一内层上来而辐射出的特征谱线属于同一线系, 并按电子跃迁所跨越的电子能级数目多少的顺序, 将这同一线系的谱线分别标以 α 、 β 、 γ 等符号。如图 1-6 所示, 电子由 $L \rightarrow K$, $M \rightarrow K$ 跃迁, 辐射出来的是 K 系特征谱线中的 K_α 及 K_β 线; $M \rightarrow L$, $N \rightarrow L$ 电子跃迁辐射出 L 系的 L_α 、 L_β 谱线, 以此类推还有 M 线系等。

电子能级间的能量差并不是均等分布的, 愈靠近原子核的相邻能级间能量差愈大。所以, 同一靶材的 K 、 L 、 M 系谱线中, 以 K 系谱线的波长最短, 而 L 系谱线波长又短于 M 系。此外, 由式 (1-4), 结合图 1-6 可推知, 在同一线系各谱线间, 如在 K 系谱线中, 必定是 $\lambda_{KY} < \lambda_{K\beta} < \lambda_{K\alpha}$ 以及 $\epsilon_{KY} > \epsilon_{K\beta} > \epsilon_{K\alpha}$ 。

不同靶材的同名特征谱线, 其波长 λ 随靶材原子序数 Z 的增大而变短 (参见图 1-7)。H. G. J 莫塞莱早在 1914 年便发现了这一规律, 并给出如下关系式 (莫塞莱定律)

$$\sqrt{1/\lambda} = K(Z - \sigma) \quad (1-9)$$

式中 K 和 σ 都是常数。

莫塞莱定律已成为现代X射线光谱分析法的基础。

原子中同一壳层上的电子并不处于同一能量状态, 而分属于若干个亚能级。如 L 层 8 个电子分属于 L_I 、 L_{II} 、 L_{III} 三个亚能级; M 层的 18 个电子分属于五个亚能级等。亚能级间有微小的能量差, 因此, 电子从同层不同亚层向同一内层能级跃迁, 辐射的特征谱线波长, 必然有微小的差值。此外, 电子在各能级间的跃迁并不是随意的, 要符合“选则定则”(参见原子物理有关书籍), 如图 1-6 所示, L_I 亚能级上的电子就不能跃迁至 K 层上来, 所以 K_α 线是电子由 $L_{II} \rightarrow K$ 和 $L_{III} \rightarrow K$ 跃迁时辐射出来的 K_{α_1} 、 K_{α_2} 两根谱线组成的。 L_{II} 上的四个电子跃迁至 K 层填满空位的几率比 L_I 上的三个电子跃迁至 K 层的几率大一倍, 所以组成 K_α 的两根线的强度比为 $I_{K_{\alpha_1}} : I_{K_{\alpha_2}} \approx 2:1$ 。这双线的波长相差很小, 在结构分析中常用的 K 系谱线中, $\Delta\lambda \approx 4 \times 10^{-4} \text{ nm}$, 因此, 在一般情况下它们是分辨不开的, 这时就统称为 K_α 线, K_α 线的波长是用双线波长的加权平均值来表示。

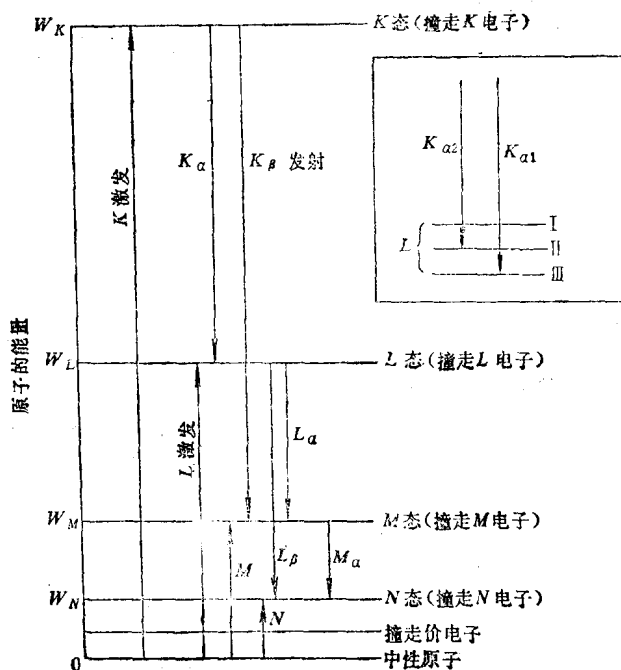


图1-6 多电子原子能级示意图

箭头表示电子跃迁及特征谱线辐射过程

$$\lambda_{K\alpha} = \frac{2\lambda_{K\alpha_1} + \lambda_{K\alpha_2}}{3} \quad (1-10)$$

同样由于电子跃迁几率的关系，K系谱线中， K_α 线的强度大于 K_β 线的强度，其比值大约为5:1。

特征谱线的辐射强度随管流*i*、管压*U*的增大而增大。

K系谱线强度的经验公式为：

$$I_{K\alpha} = A i (U - U_K)^n \quad (1-11)$$

式中，*A*为比例常数； U_K 为K系谱线的临界激发电压；常数*n*约为1.5。

当管压增加，随特性谱线强度增加的同时，连续谱强度也增加，这对常需要单色特征辐射的X射线衍射分析来说是不利的。经验表明，欲得到最大的特征X射线与连续X射线的强度比，X射线管工作电压选在 $3 \sim 5U_K$ 时为最佳。

由于L系、M系特征谱线波长较长，容易被物质吸收，所以在晶体衍射分析中常用K系谱线。轻元素的K系辐射由于波长值大，容易被X射线管窗口，甚至空气所吸收而不好利用；太重元素靶材所产生的K系谱线，其波长又太短，且连续辐射所占比例又太大。所以，采用单色辐射的衍射实验宜用Cr、Fe、Co、Cu、Mo等靶材的X射线管。它们的K系谱线的波长及其它有关数据参见第四章表4-1。

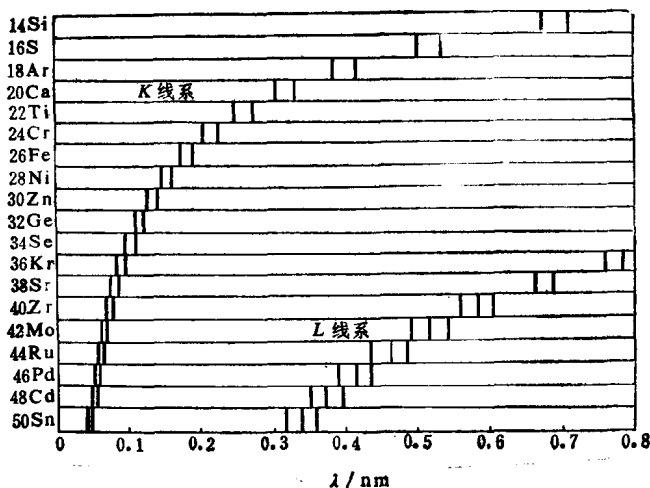


图1-7 元素的原子序数*Z*和特征谱线波长*λ*的关系

§ 1-3 X射线与物质的相互作用

照射到物质上的X射线，除一部分可能沿原入射线束方向透过物质继续向前传播外，其余的，在与物质相互作用的复杂物理过程中被衰减吸收，其能量转换和产物可归纳于图1-8。

一、X射线的散射

沿一定方向运动的X射线光子流与物质的电子相互碰撞后，向周围弹射开来，这便是X射线的散射。图1-9是以Mo的K_α线照射石墨并在与原入射线束呈45°和90°方向上记录到的散射光谱图。由图可见，散射线中除含有与原入射线束波长一致的MoK_α线外，还出现了随散射角增大而移向长波的散射。前者波长不变的散射称相干散射，后者移向长波的散射称非相干散射。

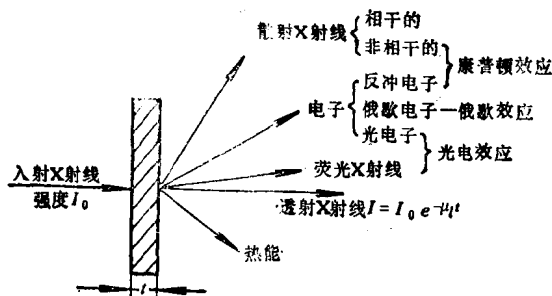


图1-8 X射线与物质的相互作用

(一) 相干散射

X射线光子与受原子核束缚得很紧的电子（如原子内层电子）相碰撞而弹射，光子的方向改变了，但能量几乎没有损失，于是产生了波长不变的散射线。

在用量子观点描述相干散射之前，J. J. 汤姆逊曾用经典的电动力学做过解释：原子中的电子在入射X射线电场力的作用下产生与入射波频率相一致的受迫振动，于是变加速振动着的电子便以自身为中心，向四周辐射新的电磁波，其波长与入射波相同，并且彼此间有确定的周相关系。晶体中规则排列的原子，在入射X射线的作用下都产生这种散射，于是在空间形成了满足波的相互干涉条件的多元波，故称这种散射为相干散射，也称为经典散射或汤姆逊散射。相干散射是X射线在晶体中产生衍射现象的基础。

(二) 非相干散射

当X射线光子与原子中受束缚力弱的电子（如原子中的外层电子）发生碰撞时，电子被撞离原子并带走光子的一部分能量而成为反冲电子。因损失能量而波长变长的光子也被撞偏了一个角度 2θ （图 1-10）。散射光子和反冲电子的能量之和等于入射光子的能量。根据能量和动量守恒定律，可以求得散射束的波长增大值。

$$\Delta\lambda = \lambda' - \lambda = 0.00243(1 - \cos 2\theta) \quad (1-12)$$

上式中 λ' 和 λ 分别为散射线和入射线的波长，单位为 nm。

由于这种散射效应是由 A. H. 康普顿和我国物理学家吴有训首先发现的，所以称康-吴效应，称这种散射为康普顿散射或量子散射。散布于各个方向的量子散射波不仅波长互不相同，且其周相与入射波的周相间也不存在确定的关系，因此不能相互干涉，所以也称非相干散射。非相干散射不能参与晶体对X射线的衍射，只会在衍射图象上形成强度随 $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ 的增加而增大的连续背底，给衍射分析工作带来不利影响。入射束波长愈短、被照物质元素愈轻（如 Li、C、Al 等）康-吴效应愈显著。

二、X射线的真吸收

(一) 光电效应与荧光（二次特征）辐射

当入射X射线光量子的能量足够大时，同样可以将原子内层电子击出。光子击出电子产生光电效应，被击出的电子称为光电子。被打掉了内层电子的受激原子，将随之发生如前所述

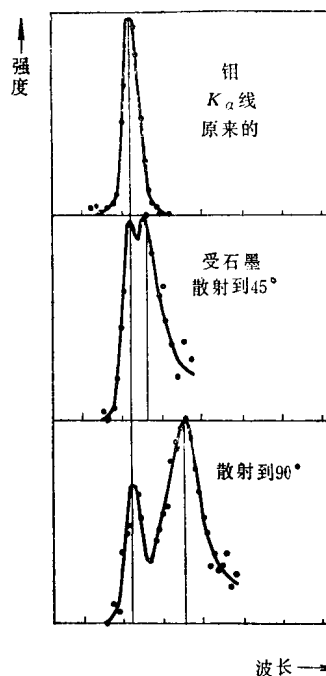


图1-9 MoK_α照射石墨的散射光谱图

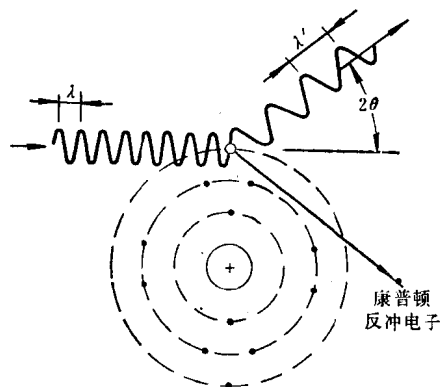


图1-10 X射线非相干散射示意图

的外层电子向内层跃迁的过程，同时辐射出波长严格一定的特征X射线。为区别于电子击靶时产生的特征辐射，称由X射线激发产生的特征辐射为二次特征辐射。二次特征辐射本质上属于光致发光的荧光现象，故也称为荧光辐射。

欲激发原子产生K、L、M等线系的荧光辐射，入射X射线光量子的能量必须大于或至少等于从原子中击出一个K、L、M层电子所需做的功 W_K 、 W_L 、 W_M ，例如

$$W_K = h\nu_K = \frac{hc}{\lambda_K} \quad (1-13)$$

式中的 ν_K 、 λ_K 为激发被照物质产生K系荧光辐射，入射X射线须具有的频率和波长的临界值。

产生光电效应时，入射X射线光子的能量被消耗掉并转化为光电子的逸出功和其所携带的动能。也即，一旦产生X射线荧光辐射，入射X射线的能量必定被大量吸收，所以 λ_K 以及 λ_L 、 λ_M 等也称为被照射物质因产生荧光辐射而大量吸收入射X射线的吸收限。

激发不同元素产生不同谱线的荧光辐射所需要的临界能量条件是不同的，所以它们的吸收限值也是不相同的，原子序数愈大，同名吸收限波长值愈短。

同样，从激发荧光辐射的能量条件中，我们还可得知，荧光辐射光量子的能量一定小于激发它产生的入射X射线光子的能量，或说荧光X射线的波长一定大于入射X射线的波长。

在X射线衍射分析中，X射线荧光辐射是有害的，它增加衍射花样的背底，但在元素分析中，它又是X射线荧光光谱分析的基础。

(二) 俄歇 (Auger) 效应

原子K层电子被击出，L层电子，例如 L_I 电子，向K层跃迁，其能量差 $\Delta E = E_K - E_{L_I}$ ，可能不是以产生一个K系X射线光量子的形式释放，而是被包括空位层在内的邻近电子或较外层电子（比如另一个 L_I 电子）所吸收，使这个电子受激发而逸出原子成为自由电子，这就是俄歇效应，这个自由电子就称为俄歇电子（见图1-11）。按上述举例，俄歇电子的能量近似为 $\Delta E = E_K - E_{L_I} - E_{L_I}$ 。可见，能量值是特定的，与入射X射线波长无关，仅与产生俄歇效应的物质的元素种类有关。实验结果表明，轻元素俄歇电子发射几率比荧光X射线发射几率大，所以轻元素的俄歇效应比重元素强烈。

俄歇电子能量低，一般只有几百电子伏，因此，只有表面几层原子所产生的俄歇电子才能逸出物质表面被检测到，所以俄歇电子可带来物质表层化学成分信息，按此原理而研制的俄歇电子显微镜就是表面物理研究的重要工具之一。

此外，X射线穿透物质时还有热效应，其一部分能量将转变为热能。我们把由于光电效应、俄歇效应和热效应而消耗的那部分

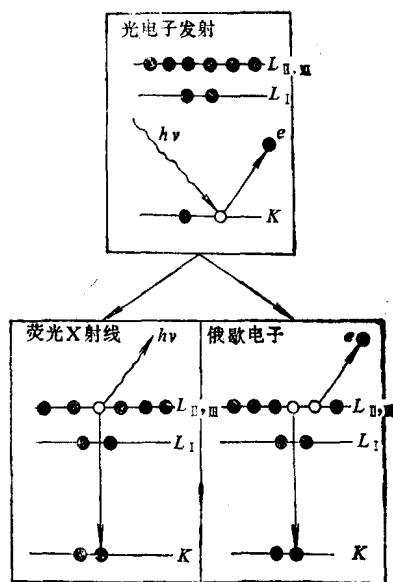


图1-11 光电子、俄歇电子和荧光X射线三种过程示意图

入射X射线能量称为物质对X射线的真吸收。

综上所述,由于X射线透过物质时,与物质相互作用产生了散射和真吸收过程,强度将被衰减。在大多数情况下(除很轻元素外),X射线的衰减主要是由真吸收造成的,散射只占很小一部分,因此在研究衰减规律时可忽略散射部分的影响。

三、X射线的衰减

(一) 衰减规律与线吸收系数

实验规律表明,当一束单色X射线透一层均匀物质时,其强度将随穿透深度的增加按指数规律减弱:即

$$I = I_0 e^{-\mu_l t} \quad (1-14)$$

或

$$I/I_0 = e^{-\mu_l t} \quad (1-15)$$

式中, I_0 为入射束的强度; I 为透射束的强度, t 为物质的厚度, 以cm为单位; I/I_0 为穿透系数或透射因数; μ_l 为线吸收系数(单位为 cm^{-1})。

μ_l 表征沿穿越方向单位长度上, X射线强度衰减的程度。它不仅与X射线波长及吸收物质有关, 而且由于强度是指单位时间内通过单位截面的能量, 因此 μ_l 表示的是单位时间内单位体积(单位面积×单位长度)物质对X射线的吸收, 所以还与吸收物质的物理状态有关。

(二) 质量吸收系数

为了避开线吸收系数随吸收体物理状态不同而改变的困难, 可以用 μ_l/ρ 代替 μ_l , ρ 为吸收物质的密度, 这样, 式(1-14)变为

$$I = I_0 e^{-\frac{\mu_l}{\rho} \cdot \rho \cdot t} = I_0 e^{-\mu_m t} \quad (1-16)$$

$\mu_m = \mu_l/\rho$ 称质量吸收系数(单位为 $\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), 表示单位重量物质对X射线的吸收程度。对波长一定的X射线和一定的物质来说, μ_m 为一定值, 不随吸收体物理状态的改变而改变, 应用起来很方便。各元素的质量吸收系数见本书附录2。

1. 复杂物质的质量吸收系数

对于非单质元素组成的复杂物质, 如固溶体、金属间化合物、正常化合物或混合物的质量吸收系数 μ_l/ρ , 可以在这样的基础上加以计算, 即复杂物质的吸收等于组成该物质的各元素的吸收之和。因为物质对X射线的吸收是通过单个原子进行的, μ_l/ρ 与原子间的化学结合方式或物理堆积状态无关。

如果一个复杂物质由 n 种元素组成, $w_1, w_2, w_3, \dots, w_n$ 为所含各元素的重量百分数, 而 $(\mu_l/\rho)_1, (\mu_l/\rho)_2, (\mu_l/\rho)_3, \dots, (\mu_l/\rho)_n$ 为相应元素的质量吸收系数, 则这个复杂物质的质量吸收系数为

$$\mu_m = \mu_l/\rho = \sum_{i=1}^n (\mu_l/\rho)_i \cdot w_i \quad (1-17)$$

2. 连续谱的质量吸收系数

实验证明, 连续X射线穿过物质时的质量吸收系数, 相当于一个称为有效波长 $\lambda_{\text{有效}}$ 的波长值所对应的质量吸收系数。 $\lambda_{\text{有效}} = 1.35\lambda_0$, λ_0 为连续谱的短波限。

3. 质量吸收系数与波长 λ 和原子序数 Z 的关系

一般地说, 当吸收物质一定时, X射线的波长愈长愈容易被吸收; 当波长一定时, 吸收体的原子序数愈高, X射线被吸收得愈多。实验表明, 质量吸收系数 μ_l/ρ 与波长 λ 和原子