

945666

X 射线学 基础与应用

滕凤恩 王煜明 龙 骧

吉林大学出版社

X射线学基础与应用

滕凤恩 王煜明 龙 骧

吉 林 大 学 出 版 社

内 容 提 要

本书除绪论和附录之外分二部分：(一)基础原理，包括第一二三四章，(二)基本实验，包括第五到第十章。是为理工科大学中与材料科学有关的专业高年级大学生而编的教学用书，也可供研究生和科技工作者参考。全书是作者在多年从事X射线衍射教学的基础上，参考了国内外近三十本书之后，按照教与学的思维特点编写而成，也是作者多年从事X射线散射与衍射分析的科研工作之后，完全在总结实际经验的基础上编著而成。此外，作为教材，在传授知识的同时，还结合实例，溶入了历史观、认识论和方法论内容。

X射线学基础与应用

滕凤恩 王煜明 龙 骧

责任编辑：唐万新

封面设计：张沐沉

吉林大学出版社出版

吉林省新华书店发行

(长春市东中华路29号)

东北师大校办印刷厂印刷

开本：850×1168毫米

1/32

1991年12月第1版

印张：12.625

1991年12月第1次印刷

字数：314千字

印数：1—900册

ISBN 7-5601-1058-4/0·117

定价：4.10元

前 言

本书是为固体物理、金属物理、材料科学、金相热处理、化学、地质、采矿等许多专业进行有关晶体类型和不完整性X射线分析的高年级大学本科生编写的教学用书，也可供研究生、教师和科技人员参考。第一章强调X射线与物质相互作用中的光电效应产生和应用；第二章强调晶体结构等于点阵加基元的思想；第三章强调在倒易空间中用倒易点阵表示衍射几何条件的方法；第四章强调傅里叶变换与衍射强度分布；等五章至第十章是六大典型实验的基本原理。每章后附有习题。

在编写本书过程中，参阅了国内外许多书籍，根据我国当前及今后相当长一段时间内理工科专业学生特点和对基础理论的要求，进行适当的筛选，力求做到理论知识系统，内容丰富，深入浅出，便于理解，又能与实际工作密切联系。

全书由滕凤恩、王煜明、龙骧三人编写，并由王煜明教授最后修改与审订，图表及文字修正工作由王春忠完成。

由于编者水平所限，时间仓促，缺乏经验，书中错误和不妥之处在所难免，恳请读者指正。

编 者

1989年5月于长春

本书所用符号与单位

标量	矢量	单位	代表意义
	$\mathbf{a}$	nm	晶胞参数或基矢
a_m			短程序参数
	$\mathbf{a}^*$	nm^{-1}	倒易晶胞参数或基矢
	$\mathbf{b}$	nm	柏氏矢量
	$\mathbf{b}$	nm	晶胞参数或基矢
	$\mathbf{b}^*$	nm^{-1}	倒易晶胞参数或基矢
c		$3 \times 10^8 \text{ m/s}$	光在真空中速度
	$\mathbf{c}$	nm	晶胞参数或基矢
	$\mathbf{c}^*$	nm^{-1}	倒易晶胞参数或基矢
d		nm	晶面间距
D		cm, m	直径
D_{eff}		nm	有效亚晶块或相干畴大小
e		C	电子电荷
E		J	能量
E		MPa	弹性模量
E_c		kJ mol^{-1}	晶化激活能
E_v		kJ mol^{-1}	晶体长大激活能
f		$\frac{\sin \theta}{\lambda} (\text{nm}^{-1})$	原子因数或原子散射因子
	F	N	力
F_{hkl}		$\frac{\sin \theta}{\lambda} (\text{nm}^{-1})$	结构因子
$ F_{hkl} $		$\frac{\sin \theta}{\lambda} (\text{nm}^{-1})$	结构振幅

标量	矢量	单位	代表意义
F_{hkl}^2		(nm^{-3})	结构因数
	g		衍射矢量
G		MPa	弹性切变模量
h		cm, m	厚度
h		nm^{-1}	非晶散射矢量
(hkl)			干涉指数
(HKL)			晶面指数 (密勒指数)
I	光子数目/ $\text{s} \cdot \text{cm}^2$		X射线强度
	$\mathbf{k}_0$	nm^{-1}	X射线入射波矢量
	$\mathbf{k}$	nm^{-1}	X射线衍射波矢量
K		MPa	整体模量 (弹性模量)
l		cm, m	长度
L		nm	粒子或晶柱特征长度
m		g	质量
M			位错分布方式参量
M_{ij}			点缺陷的弹性偶极张量
n			反射级次
N			晶胞数
p		MPa	压强
$P(hkl)$			多重性因子
Q			反射本领
	$\mathbf{r}$	nm	电子或原子位置矢量, 或阵点坐标
	$\mathbf{R}$	nm	晶胞位置坐标
R_G		nm	粒子迴转半径
R_p		nm	porod半径
	$\mathbf{r}^*$	nm^{-1}	倒易矢量

标量	矢量	单位	代表意义
$S - S$ $= \mathbf{R}^* (= \lambda \mathbf{r}^*)$		1	衍射矢量
	S_0	nm^{-1}	单位入射矢量
	S	nm^{-1}	单位反射矢量
S		cm^2	面积
S		m^2/cm^3	内比表面
t		s	时间
T		$^{\circ}\text{C}, \text{K}$	温度
$\langle UVW \rangle$			晶向指数
u_n		nm	点缺陷引起的第 n 个阵点对平均位置的偏离
V		V	电压
v		nm	单胞体积
V		cm^3, m^3	体积
V^*		nm^{-3}	倒易单胞体积
$2W$		$\text{nm}^{-1} (^{\circ}) \text{rad}$	衍射峰半高宽
x, y, z		nm	原子坐标
x_n		nm	平均点阵中第 n 个阵点位矢
Δx_n		nm	第 n 个阵点偏离平均位置的位移矢量
Z			原子序数
$\alpha, \beta, \gamma, \theta, \phi$		$(^{\circ}) \text{rad}$	角度
φ_n			第 n 个晶胞的无序度
α', α'', β			抽出, 插入和孪生层错几率
β		$\text{nm}^{-1}, (^{\circ}) \text{rad}$	衍射峰积分宽度
ε		%	正应变度
λ		nm	波长
μ		MPa	切变模量

标量	矢量	单位	代表意义
μ		1/cm	X 射线吸收系数
μ_l		1/cm	X 射线线吸收系数
μ_m		cm ² /g	X 射线质量吸收系数
ν			泊松比
ν		Hz	频率
$\nu(r)$			相关函数
$\nu_0(r)$			单粒子特征函数
$\xi\eta\zeta$			流动坐标
ρ		g/cm ³	物质密度
ρ		1/cm ²	位错密度
σ		MPa	正应力
τ		MPa	切应力
ω			角频率
ω			迴转椭球轴比

目 录

绪论

第一部分 基础理论

第一章 X射线及其与物质的相互作用

- § 1.1 劳厄实验与X射线本质 (9)
- § 1.2 X射线的产生 (12)
- § 1.3 X射线谱 (13)
- § 1.4 X射线与物质的相互作用 (20)
- § 1.5 X射线的产生与物质相互作用总结 (36)

第二章 晶体几何学

- § 2.1 晶体结构与空间点阵 (39)
- § 2.2 晶体对称性的基本概念 (49)
- § 2.3 晶面指数和晶向指数 (60)
- § 2.4 晶面间距、晶面夹角和晶带 (66)
- § 2.5 晶体投影 (71)
- § 2.6 本章总结 (86)

第三章 X射线衍射光束方向

- § 3.1 正点阵、倒易点阵与倒易矢量 (96)
- § 3.2 劳厄衍射条件与劳厄方程 (101)
- § 3.3 布喇格定律的推导与应用 (110)
- § 3.4 衍射定律的厄瓦耳德几何图解 (130)

第四章 X射线衍射光束强度

- § 4.1 付氏变换、卷积定理与X射线衍射 (139)
- § 4.2 单个自由电子的散射本领与晶体中
电子散射 (149)
- § 4.3 单个原子的散射强度与原子因数 $f\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)$ (153)

§ 4.4 单晶胞的散射强度与结构因子 $F(hkl)$	(160)
§ 4.5 一个小晶块(嵌镶块)的衍射强度与干涉函数 $ G ^2$	(171)
§ 4.6 一个小晶块衍射的积分强度与反射本领 Q	(181)
§ 4.7 德拜照相中粉末多晶体衍射的积分强度与几何影响因数校正	(185)
§ 4.8 消光效应与近完整晶体中动力学衍射	(195)
§ 4.9 衍射强度测量与晶体结构测定	(202)
§ 4.10 第一、二类微观晶体缺陷的X射线衍射	(209)

第二部分 基本实验

第五章 劳厄照相与单晶定向

§ 5.1 劳厄衍射花样的形成与诠释	(217)
§ 5.2 劳厄衍射斑点指标化	(226)
§ 5.3 晶体取向的测定	(234)

第六章 德拜照相与点阵参数的精确测定

§ 6.1 德拜照相花样形成与测量	(242)
§ 6.2 理想衍射花样的获得及其指标化	(246)
§ 6.3 理想衍射花样的精确测量与点阵参数的准确确定	(254)
§ 6.4 点阵参数精确测定的应用	(265)
§ 6.5 其他照相方法	(271)

第七章 衍射仪测量与物相及应力分析

§ 7.1 衍射仪装置与工作原理	(274)
§ 7.2 计数测量方法及多晶衍射强度实用公式	(284)
§ 7.3 衍射强度分布线形测定的应用	(294)
§ 7.4 衍射线位置和强度测定的应用	(287)

§ 7.5	衍射仪法与照相机比较	(307)
第八章 单晶转动、摆动照相与四圆衍射仪结构测定		
§ 8.1	转动照相花样形成与诠释	(310)
§ 8.2	层线上衍射斑点的指标化	(317)
§ 8.3	晶体点阵等同周期的测定	(319)
§ 8.4	单晶四圆衍射仪简介及原子在单胞中位置测定	(321)
第九章 聚合物X射线衍射及半晶结构分析		
§ 9.1	聚合物结构、性能和X射线衍射特点及其假设结构模型	(325)
§ 9.2	半晶聚合物的散射与衍射全谱分析及其结晶度测定	(331)
§ 9.3	聚合物平板照相纤维图分析及其取向度测定	(334)
§ 9.4	次晶聚合物的宽化衍射线形分析及其微晶尺寸和晶区畸变度测定	(338)
第十章 合金时效硬化的分析		
§ 10.1	劳厄条件的部分破坏	(345)
§ 10.2	劳厄条件部分破坏后X射线衍射花样	(351)
§ 10.3	铝铜合金的G—P带的分析	(354)
§ 10.4	铝银合金时效沉淀物的分析	(356)
附录		
附录 1	物理常数	(361)
附录 2	质量吸收系数 μ_1/ρ 及密度 ρ	(362)
附录 3	原子散射因数 f	(364)
附录 4	原子散射因数在吸收限近旁的减小值 Δf	(366)
附录 5	各种点阵的结构因数 F_{hkl}^2	(366)
附录 6	粉末法的多重性因数 P_{hkl}	(367)

附录 7	角因数 $\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta}$	(368)
附录 8	德拜函数 $\frac{\phi(x)}{x} + \frac{1}{4}$ 之值	(371)
附录 9	某些物质的特征温度 Θ	(372)
附录 10	$\frac{1}{2} \left(\frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \right)$ 的数值	(372)
附录 11	K_a 双重线分离度 $(\theta_{a2} - \theta_{a1})$	(376)
附录 12	立方系晶面间夹角	(378)
附录 13	元素的物理性质	(383)
附录 14	<i>Voigt</i> 函数的 $2\omega/\beta$, $k_k [= \beta_c / (\sqrt{\pi} \beta_g)]$ 和 β_g/β 值	(388)

主要参考书与参考文献

绪 论

一、X射线及X射线衍射的发现与X射线分析方法的发展

1895年11月8日，长期进行真空阴极射线研究的德国维尔茨堡大学物理所所长威廉·伦琴教授把高压电流通入真空玻璃泡时，首次观察到从玻璃泡中发出一种未知的辐射线，可使工作台上的小片钡-氰屏幕发出荧光。虽然中间隔着黑纸板，同时又使被黑纸包着的底片感光，能穿透手指骨骼。于是他意识到有一种不同于可见光的看不见的射线存在，但不知道是什么射线，故叫X射线，后人也叫伦琴射线。

由于这一重大发现的结果，伦琴本人极度高兴，达到乐而忘返，一连数日呆在实验室里。但在社会上却引起一场风波，乃至胡言乱语。而他自己更加坚定了对这种伟大发现的决心，并对这种新射线的运行方向，在各种障碍物上的表现等进行系统研究。从1895年到1897年间，伦琴确定了此后十六年（1912）才搞清楚的这些X射线的大部分特性。他的研究成果分为17小节，写出《关于一类新的射线初步报告》等三篇论文，说明X光的产生、传播、穿透力等性质。由此伦琴在1901年成为世界上第一个诺贝尔奖获得者。

伦琴的发现使全世界的物理学家为之震惊和激动，许多人马上利用克鲁克斯阴极射线管和感应线圈来重复他的实验。报界为X射线的发现而欢呼，同时把一些风闻传谣，想象的推测，滑稽的反响介绍给公众。伦琴太太说：“我们的家庭安宁全没有了。”真正有胆有识之士，上百人步伦琴之后尘，继欧洲的阴极射线热之后，掀起X射线热，相继得到一系列有关X

射线技术的重大发展，以至今天仍在发展中。为什么会有X射线的发现呢？原因有两个，一是社会环境，二是科学家本人因素。在19世纪末，继1848年以蒸气机为核心的工业革命之后，又掀起以工程师为主体的在产业内部开始的以高压条件下的气体动力学研究，而在实验室工作的一些人却反其道设想在低压下会产生什么现象？故形成了1878年以后的欧洲真空实验热，如果没有欧洲的真空实验热怎么可能会有阴极射线管的出现呢！没有阴极射线管的出现便不会有X射线的发现。

X射线为什么没有被别人发现呢？翻开科学史，不难发现，面对同样的问题，有着同样的机遇，有的科学家能够有所发现，有所发明，有所创造，有的却没有。究其原因是科学家本人的学识基础和心理素质不同，尤其是心理素质在科学研究中的重要作用越来越被人们所认识。比如（A）高度强烈的求异心理；（B）百折不挠的求胜心理，顽强拼搏，不达目的誓不罢休；（C）一丝不苟的求实心理，要有讲究实际，不分昼夜，动脑思索，动手实干；（D）献身科学的求是心理，不管遇到任何凶险环境和艰难之路也要坚持真理，排除谬误，乃至牺牲自己的一切，同行的排斥和权威的阻挠或金钱引诱都不要成为影响自己献身科学事业的理由。结合伦琴对X射线的发现过程反映伦琴确实具备求异、求胜、求实、求是的四求心理。为了研究阴极射线管产生的现象，伦琴一连数日呆在实验室不回家引起妻子误解，当发现新射线后达到乐而忘返程度，这种求实求胜心理可想而知。在伦琴之前已经有不少人观察到类似现象，英国科学家克鲁克斯曾多次发现放在阴极射线管附近的底片会感光，他认为只是偶然现象，没有去深思，错失了良机。伦琴独具慧眼，他深知这偶然发现的重要性，穷追不舍，对偶然情况下出现的异常现象有强烈的兴趣和敏锐的直觉，从而他才抓住偶然机遇，收到胜利之果，而且伦琴并不停步，对此偶然发现敢于标新立异地提出自己的观点，不盲从、不迷信、不唯

上、不唯书，他认为这种绿莹莹的光是一种新的物质的存在。而且伦琴对当时所引起的社会风波和奇谈怪论乃至议会权威的冷言和压力，认为是无知的表现，而他自己更加详细地研究X射线的一切性质，最后才成为第一个诺贝尔奖获得者。伦琴的伟大发现过程对我们有什么启发呢？由于伦琴掌握了大量的物理资料，才能很快地从一个问题理论概念进展到实验证明。

二、X射线发现的伟大意义

1. 促进微观认识论的变革

科学发展的特点之一是继承性和连续性。一个重大发现的意义不仅在于本身的作用，而它往往起着承上启下的效果——一石激起千层浪的动力，将导致一系列新的发现。而X光的发现正是如此。1895年发现X光，1896年法国贝克勒尔在X光启示下，想到阴极射线照射下是否还可能产生新的物质射线呢？他得到氯化铀射线。1898年居里夫人发现钋和镭元素，镭的发现证明了原子是可分的，从而开始了原子时代。

2. 成为物理学史上的转折点

到1890年为止，物理学看起来似乎已经很完善了。当时已有的重大成就有：牛顿三定律、万有引力定律、光的色散、偏振和干涉现象以及光的波动性、热力学、热动力学、能量守恒和转换、麦克斯韦气体动力学、安培-奥斯特-法拉第的电磁现象和电磁感应定律等等现象或定律的解释均已成熟。仅留下1887年发现的光电效应现象尚无法解释外，其他均可完满得到解决。上述全部内容均属于经典物理学范畴，这些内容整体上已告完成。当然有些细节尚待求新与完备。

五年之后的1895年发现X光，1896年发现元素放射性，1897年发现电子，1900年发现黑体辐射中的光谱分布，普朗克解释为含有量子整数倍的能量分布。1923年完成了量子力学理论，这就开辟了近代物理学的新领域，成为物理学史上新篇

章，即近代物理学。

而X光的发现正是经典物理学与近代物理学的转折点。

3. X射线衍射的发现

虽然在1895年伦琴就已经发现了X射线，但十多年来人们对它的本质并不了解，X射线究竟是一种电磁波还是微粒辐射呢，仍然无法确定。因此这也就成了当时的许多物理学家积极研究探讨的课题。

1910年作为青年研究生的厄瓦耳德在慕尼黑大学索莫菲耳德教授指导下撰写有关光学性质方面的博士论文，于1912年完成初稿。当时厄瓦耳德与该校的物理学家劳厄讨论有关他对光散射问题的新发现。然而劳厄却对晶体中共振体的间距发生兴趣，并提出询问。厄瓦耳德回答约为可见光波长的五百分之一到千分之一。劳厄考虑，如按当时矿物学家所认为的，晶体是由一规则排列的共振体(偶极子)所构成的空间点阵，各共振体间距如按 $10^{-8} \sim 10^{-7} \text{cm}$ 量级计算，则利用波长为 10^{-8}cm 量级的X射线照射晶体，就有可能发生衍射。这一设想并未能得到其他一些著名物理学家的认可，主要原因是他们考虑晶体中共振体的幅度可能比X射线波长更大。因而不可能产生相干散射(衍射)现象。但劳厄仍坚持用实验证明这一设想，当时得到伦琴原来的两名研究生Friedrich和Knipping的协助，认真考虑了各种实验条件影响因素，改善实验设计，终于在1912年春完成了这一划时代的发现(详见第一章第一节)。从上述过程可见青年研究生的思想敏锐，善于发现问题，勇于设想。

4. X射线及X射线衍射发现后的X射线热

从1895年开始，经1912年劳厄实验证明了X射线本质为电磁波，可被晶体衍射。之后形成世界范围内的X射线热，使得几乎每一年都有一两项重大进展。

1896年5月起被医学界用于人体异物检查和帮助骨折复位，即正式作为人体透视方法。后来用于工业上叫无损探伤。

1912年劳厄实验获得成功，一箭双雕地证明了X射线的波动性和晶体结构的周期性。后又导出了劳厄方程，从而奠定了X射线衍射学的基础。

1912年到1913年，布喇格父子总结出形式简单的布喇格定律，成为X射线结构分析的基础。

莫塞莱于1913年发现若用适当能量的X射线照射不同元素物质时，产生不同波长的次级特征X射线，叫荧光X射线，总结出后人所称的莫塞莱定律，奠定了X射线光谱学研究的基础。以后西格班继续研究X射线谱学，并有突破性进展。

1913年到1916年达尔文和厄瓦耳德建立了衍射动力学理论，为完整晶体形貌照相分析技术建立了DS衍射方法。

1913年厄瓦耳德根据吉布斯的倒易空间概念，提出倒易点阵和反射球构造。1912年完成了后人所称的厄瓦耳德图解法。

1923年康普顿-吴有训发现非相干散射现象。

1930年到1940年柏尔格和几尼叶建立了衍衬法和聚焦法。1939年又建立了小角散射法，以及非晶体X射线散射和径向分布函数分析。

1948年Stokes、1959年Warren、1970年Wagner、1970年Wilkens、1982年Wang等人对缺陷晶体X射线衍射效应进行全面分析，发展了所谓线形分析技术。

1975年Wagenfeld进行反常散射研究和偏径向分布函数计算。

1980年B·K·Teo用扩展X射线吸收精细结构研究原子分布，建立了所谓EXAFS方法。

1984年以来至今又有人正进行X射线激光的研究工作，还未见到 $\lambda = 0.1\text{nm}$ 量级的成功报导。

由以上略述可见，自从1912年劳厄实验获得成功以来，几乎每一年里都取得一两件重大研究成果，使得这一物理学分支在物理学的发展史上曾占有光辉的一页。仅就1901年到