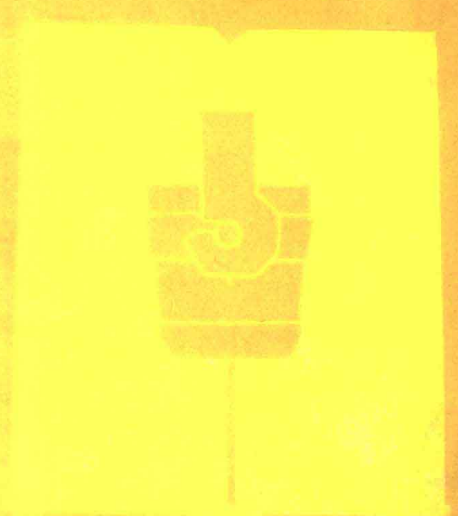
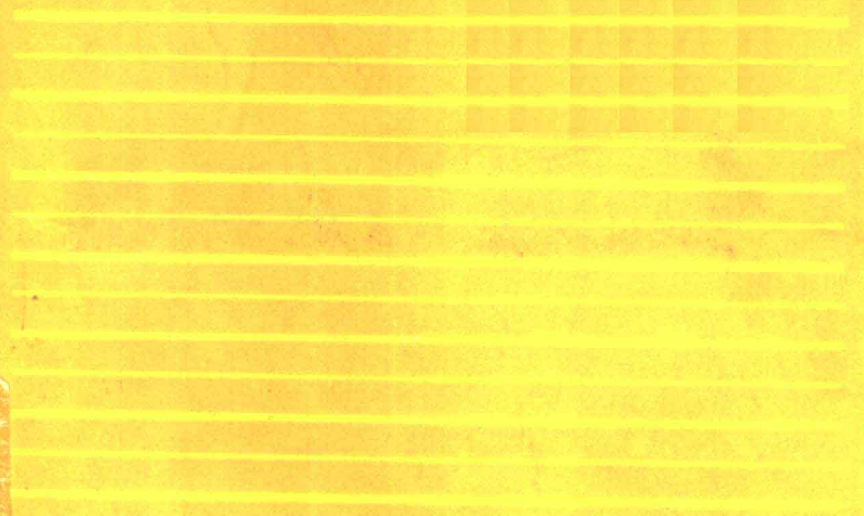


918098

• 高等学校教学用书 •

# 晶体 X 射线 衍射学基础

GAODENG XUEXUEOXUE YONGSHU



冶金工业出版社

高等学校教学用书

# 晶体X射线衍射学基础

中南工业大学 李树棠 编

冶金工业出版社

高等学校教学用书  
**晶体X射线衍射学基础**  
中南工业大学 李树棠 编

冶金工业出版社出版

（北京北河沿大街嵩福院北巷33号）

新华书店总店科技发行所发行

冶金工业出版社印刷厂印刷

787×1092 1/16 印张15 1/4 字数 358千字

1990年5月第一版 1990年5月第一次印刷

印数00,001~5,000册

ISBN 7-5024-0693-X

TG·109 (课) 定价3.05元

## 前 言

X射线衍射技术是研究晶体结构及其变化规律的主要手段，是材料科学工作者必须掌握的基本知识。

本书是为材料科学与工程领域各有关专业编写的教材。它适用于金相热处理，金属材料，压力加工，粉末冶金，材料科学与工程，金属物理，应用物理等专业。同时也可以作为上述各学科领域的科技工作者和从事X射线衍射实验测试技术人员的参考书。

这本书的主要内容包括：晶体对X射线的衍射原理，X射线衍射的测试技术以及它们在材料科学与工程中的应用。在内容选取上以多晶体衍射方法为主，同时也介绍了单晶体衍射的劳厄法及其应用，并尽可能地反映最新测试技术和实验方法。

在编写上尽量作到循序渐进，层次分明，深入浅出，图文并茂，便于自学。在讲清原理的同时，注意理论联系实际，使读者能获得系统的测试技术和结果分析的基本知识和独立工作能力。

东北工学院、北京科技大学、南京大学、兰州大学、武汉钢铁学院等兄弟单位以及中南工业大学的同行们，对本书的编写工作给予了大力支持，并提出了宝贵意见，对编者帮助很大，特此致谢。

由于编者水平有限，书中一定存在不少缺点和错误，诚恳地希望广大读者批评指正。

编 者

1988年9月30日于中南工业大学

# 目 录

<b>1 X射线的产生和性质</b> .....	1
1.1 X射线的本质 .....	1
1.2 X射线的产生 .....	2
1.3 X射线谱 .....	5
1.4 X射线与物质的相互作用 .....	10
1.5 X射线的探测与防护 .....	17
<b>2 几何晶体学基础</b> .....	19
2.1 晶体结构与空间点阵 .....	19
2.2 晶体对称的基本概念 .....	24
2.3 晶面与晶向指数 .....	30
2.4 晶体投影 .....	33
2.5 倒易点阵 .....	41
2.6 倒易点阵与正点阵的指数变换 .....	48
2.7 晶带 .....	49
<b>3 X射线衍射的几何原理</b> .....	51
3.1 晶体点阵对X射线的衍射 .....	51
3.2 干涉函数与劳厄方程 .....	52
3.3 布拉格定律 .....	54
3.4 衍射矢量方程和厄瓦尔德图解 .....	57
<b>4 X射线衍射线束的强度</b> .....	60
4.1 一个电子对X射线的散射 .....	60
4.2 一个原子对X射线的散射 .....	61
4.3 单胞对X射线的散射 .....	64
4.4 一个小晶体对X射线的散射 .....	71
4.5 粉末多晶体衍射的积分强度 .....	75
4.6 消光效应对衍射强度的影响 .....	81
<b>5 劳厄法及其应用</b> .....	83
5.1 劳厄相的摄影 .....	83
5.2 劳厄法成相原理和衍射斑点分布规律的解释 .....	84
5.3 劳厄衍射花样指数化 .....	86
5.4 晶体取向的测定 .....	91
5.5 晶体的定向安装和对称性的测定 .....	93
5.6 滑移面和孪生面的测定 .....	94
<b>6 多晶体衍射的照相方法</b> .....	96
6.1 粉末法成相原理 .....	96
6.2 德拜-谢乐法 .....	97
6.3 衍射花样的指数化 .....	102
6.4 辐射的选择 .....	109

6.5	聚焦照相法	109
6.6	平面底片照相法	114
<b>7</b>	<b>X射线衍射仪</b>	<b>116</b>
7.1	衍射仪的基本组成	116
7.2	测角仪的工作原理	117
7.3	晶体单色器	118
7.4	辐射探测器的工作原理	119
7.5	计数测量中的主要电路	121
7.6	计数测量方法和测量参数的选择	123
7.7	衍射数据采集和数据处理的自动化	126
7.8	衍射峰的积分强度	127
7.9	衍射峰位的确定方法	128
<b>8</b>	<b>X射线物相分析</b>	<b>131</b>
8.1	定性相分析	131
8.2	定量相分析	139
<b>9</b>	<b>点阵常数的精确测定</b>	<b>148</b>
9.1	原理	148
9.2	德拜-谢乐法的系统误差	149
9.3	衍射仪法的主要误差	152
9.4	外推法消除系统误差	154
9.5	柯亨 (M. U. Cohen) 最小二乘方法	157
<b>10</b>	<b>宏观内应力的测定</b>	<b>161</b>
10.1	基本原理	161
10.2	测试技术	164
10.3	应力测定中的几个相关问题	166
<b>11</b>	<b>晶格畸变及衍射线形分析</b>	<b>169</b>
11.1	衍射线的宽化效应	169
11.2	$K_{\alpha}$ 双线分离	171
11.3	实测衍射峰与物理宽化效应的关系	173
11.4	衍射峰物理宽化的测定	175
11.5	晶格畸变量和晶块尺寸的测定	179
<b>12</b>	<b>织构的测定</b>	<b>189</b>
12.1	多晶体材料中的织构和衍射花样特征	189
12.2	极图及其测绘方法	191
12.3	反极图及其测绘方法	198
12.4	织构的取向分布函数	202
<b>13</b>	<b>非晶态物质结构的 X 射线衍射分析</b>	<b>208</b>
13.1	非晶态物质结构的主要特征	208
13.2	非晶态结构的径向分布函数	208
13.3	实验要求和数据处理	212
<b>附录</b>		<b>216</b>
1.	元素的物理性质	216

2. K系标识谱线的波长、吸收限和激发电压 .....	218
3. 元素的质量衰减系数 .....	220
4. 原子散射因子 .....	222
5. 洛伦兹-偏振因子 .....	225
6. 德拜-瓦洛温度因子 .....	227
7. 吸收因子 .....	228
8. 立方晶系晶面（或晶向）间的夹角 .....	230
<b>推荐阅读的参考书 .....</b>	<b>234</b>

# 1 X射线的产生和性质

## 1.1 X射线的本质

X射线是1895年德国物理学家伦琴 (W.C.Röntgen) 在研究阴极射线时发现的。由于当时对它的本质还不了解, 故称之为X射线。后来, 为了纪念这一重大发现, 人们也把它称为伦琴射线。

X射线用人的肉眼是看不见的, 但它却能使铂氰化钡等物质发出可见的荧光, 使照相底片感光, 使气体电离, 利用这些特性人们可以间接地发现它的存在。实际观测表明, X射线沿直线传播, 经过电场或磁场时不发生偏转, 它具有很强的穿透能力, 通过物质时可以被吸收使其强度衰减, 还能杀伤生物细胞。

在X射线被发现后, 只有几个月的时间, 当人们对它的本质还不了解的情况下, 就被应用到医学方面, 用来检查人体的内伤。其后不久, 又被用于工程技术方面, 用来检验金属部件的内部缺陷。

对X射线本质的认识是在X射线衍射现象被发现之后。1912年德国物理学家劳厄 (M.von-Laue) 等人在总结前人工作的基础上, 利用晶体作衍射光栅成功地观察到了X射线的衍射现象, 从而证实了X射线的本质是一种电磁波。它的波长很短, 大约与晶体内呈周期排列的原子间距为同一数量级, 在 $10^{-9}$ cm左右。对X射线本质的认识为研究晶体的精细结构提供了新方法。如可以利用X射线在结构已知的晶体中产生的衍射现象来测定X射线的波长; 反过来, 也可以利用已知波长的X射线在晶体中的衍射现象对晶体结构以及与晶体结构有关的各种问题进行研究。在劳厄实验的基础上, 英国物理学家布拉格父子 (W.H.Bragg和W.L.Bragg) 首次利用X射线衍射方法测定了NaCl的晶体结构, 从此开始了X射线晶体结构分析的历史。

X射线是电磁波的一种。就其本质而言, 它和可见光、红外线、紫外线、 $\gamma$ 射线以及宇宙射线等是相同的, 均属电磁辐射。它们在电磁波谱(图1-1)中各占据一定的波段范围。

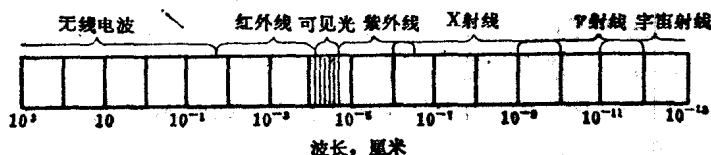


图 1-1 电磁波谱

X射线波长的度量单位常用埃( $\text{\AA}$ )或晶体学单位(kX)来表示。 $\text{\AA}$ 与kX两种单位的数值极为相近, 但并不相等。它们之间的换算值为 $1\text{kX}=1.0020772\pm 0.000053\text{\AA}$  (1973年值)。在通用的国际计量单位中用纳米(nm)表示,  $1\text{nm}=10\text{\AA}=10^{-9}\text{m}$ 。



在电磁波谱中，X射线的波长范围为 $100\sim 0.01\text{Å}$ 。用于X射线晶体结构分析的波长一般为 $2.5\sim 0.5\text{Å}$ 。金属部件的无损探伤希望用更短的波长，一般为 $1\sim 0.05\text{Å}$ 或更短。

X射线和可见光以及其它微观粒子（如电子、中子、质子等）一样，都同时具有波动及微粒双重特性，简称为波粒二象性。它的波动性主要表现为以一定的频率和波长在空间传播；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。X射线的频率 $\nu$ 、波长 $\lambda$ 以及其光子的能量 $\epsilon$ 、动量 $p$ 之间存在如下的关系：

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

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

式中  $h$ ——普朗克常数，等于 $6.625 \times 10^{-34} \text{J}\cdot\text{s}$ ；

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

波粒二象性是X射线的客观属性。但是，在一定条件下，可能只有某一方面的属性表现得比较明显；而当条件改变时，可能使另一方面的属性表现得比较明显。例如，X射线在传播过程中发生的干涉、衍射现象就突出地表现出它的波动特性；而在和物质相互作用交换能量时，就突出地表现出它的微粒特性。从原则上讲，对同一个辐射过程所具有的特性，既可以用时间和空间展开的数学形式来描述，也可以用在统计上确定的时间和位置出现的粒子来描述。因此，我们必须同时接受波动和微粒两种模型。强调其中的哪一种模型来描述所发生的现象要视具体的情况而定。

## 1.2 X射线的产生

X射线的产生可以有多种方式。常规X射线衍射仪器所配备的X射线发生器，都是通过高速电子流轰击金属靶的方式获得X射线。对于那些特殊的研究工作可以利用同步辐射X射线源。

### 1.2.1 X射线管

X射线管是常规X射线发生器的核心，是直接发射X射线的装置。它的基本工作原理是：高速运动的电子与物体碰撞时，发生能量转换，电子的运动受阻失去动能，其中一小部分（1%左右）能量转变为X射线的能量产生X射线，而绝大部分（99%左右）能量转变成热能使物体温度升高。由此看来，为了获得X射线必须具备下列基本条件：（1）产生自由电子；（2）使电子作定向的高速运动；（3）在其运动的路径上设置一个障碍物（金属靶）使电子突然减速或停止。X射线管的基本结构就是按照这些条件设计的。

1.2.1.1 X射线管的基本构造 封闭式X射线管实质上就是一个大的真空（ $10^{-5}\sim 10^{-7} \text{mmHg}$ ）二极管。图1-2是用于结构分析的X射线管示意图。

它的基本组成包括：

（1）阴极：阴极是发射电子的地方。它是由绕成螺线形的钨丝制成。给它通以一定的电流加热到白热，便能放射出热辐射电子。在数万伏高压电场的作用下，这些电子奔向阳极。为了使电子束集中，在阴极灯丝外面加上聚焦罩，并使灯丝与聚焦罩之间始终保持 $100\sim 400$ 伏的负电位差。聚焦罩是用钨或钽等高熔点金属制成。

（2）阳极：阳极又称靶，是使电子突然减速和发射X射线的地方。由于高速电子束

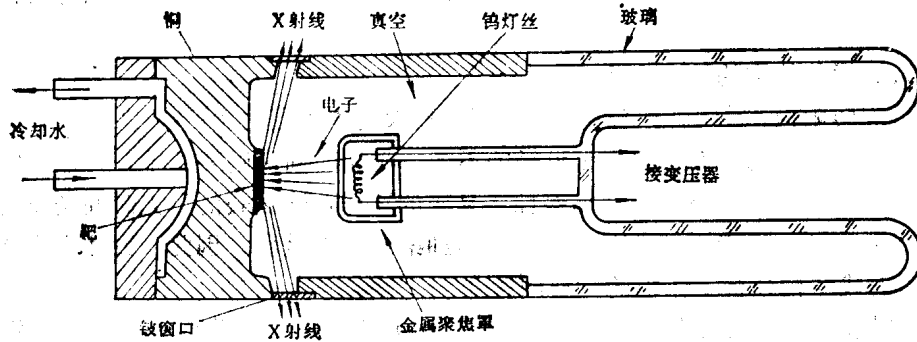


图 1-2 X射线管剖面示意图

轰击阳极靶面时只有1%的能量转变为X射线的能量，而其余的99%都转变为热能，因此阳极由两种材料制成，阳极底座用导热性能好熔点较高的材料（黄铜或紫铜）制成，在底座的端面镀上一层阳极靶材料，常用的阳极靶材料有Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Mo、Ag、W等，在软X射线装置中常用Al靶，Si靶等。阳极必须有良好的循环水冷却，以防靶熔化。

在阳极外面装有阳极罩，它的作用是吸收二次电子。因为当高速电子束轰击阳极靶面时，除发射X射线外，还产生一些二次电子。如果让它们射到玻璃壁上，将使管壁带很大的负电荷，以致阻止电子束的运动。

(3) 窗口：窗口是X射线从阳极靶向外射出的地方。为了减少X射线在发射路程中的损失，在X射线管的周围开设两个或四个由专门材料制成的窗口。窗口材料要求既要有足够强度以保持管内真空，又要对X射线吸收较小。较好的窗口材料是铍片，有时也用硼酸铍锂构成的林德曼玻璃，但它不耐潮湿，使用时要用专制的透明胶涂在窗口上防潮。

(4) 焦点：焦点是指阳极靶面被电子束轰击的地方，正是从这块面积上发射出X射线。焦点的尺寸和形状是X射线管的重要特性之一。焦点的形状取决于阴极灯丝的形状。现代X射线管多用螺线形灯丝，产生长方形焦点。

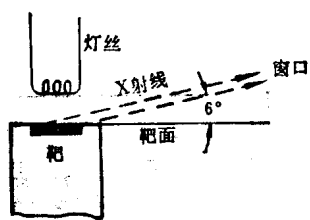


图 1-3 X射线接受方向

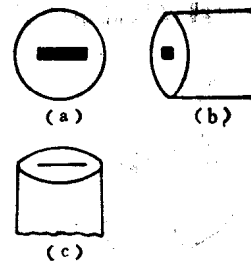


图 1-4 不同方向的表观焦点

一般X射线管的焦点尺寸为 $1 \times 10 \text{mm}^2$ 左右。X射线沿着与靶面成一定角度 $\alpha$  ( $3^\circ \sim 6^\circ$ ) 向外投射，如图1-3所示。X射线管窗口开设在与长方形焦点的长边和短边相对应的位置，如图1-4所示。这样，从不同方位的窗口可分别得到与X射线管焦点尺寸对应的有

效投射线焦点和点焦点（参考图1-4）。例如，当 $\alpha=6^\circ$ 时，从 $1 \times 10 \text{mm}^2$ 焦点的长边方位窗口得到 $0.1 \times 10 \text{mm}^2$ 的有效投射线焦点，由短边方位窗口得到 $1 \times 1 \text{mm}^2$ 的有效投射点焦点。

### 1.2.1.2 特殊结构的X射线管

(1) 旋转阳极X射线管：普通X射线管的最大功率不超过3kW。如果采用照相的方法记录衍射花样，视试样性质和相机半径的不同，曝光时间少则要几十分钟，多则达数十小时，多数情况需要2~4小时。对那些性质易变的试样，这么长的曝光时间是不允许的。有时由于X射线源的强度不够，以致使某些精细结构不能显现。因此，设法提高X射线源的强度是X射线结构分析工作中的重要问题之一。

提高X射线强度的主要途径是提高X射线管的功率。然而，提高功率的主要障碍是电子束轰击阳极时所产生的热能不能及时散发出去。解决这个问题的有效办法是采用旋转阳极。如图1-5所示，让阳极以很高的转速（2000~10000r/m）转动，这样，受电子束轰击的焦点不断地改变自己的位置，使其有充分的时间散发热量。采用旋转阳极提高功率的效果是相当可观的。目前旋转阳极X射线管的功率可高达90kW，在60kW管压下，管电流可达1500mA。商品转靶X射线管有12kW、30kW、60kW、90kW等规格。

(2) 细聚焦X射线管：当衍射实验需要特别高的分辨本领时，可以采用细聚焦X射线管。这种X射线管利用静电透镜或电磁透镜使电子束聚焦。焦点尺寸可达几十微米到几微米。小焦点能产生精细的衍射花样，从而可以提高结构分析的精确度和灵敏度。同时由于焦点尺寸小，使热传导条件大为改善。因此，尽管细聚焦X射线管的总功率比普通X射线管低，但是单位面积上的比功率却提高了。例如，普通X射线管的比功率一般为 $200 \text{W}/\text{mm}^2$ ，而细聚焦X射线管的比功率可高达 $10 \text{kW}/\text{mm}^2$ 以上。所以，细聚焦X射线管的比强度要比普通X射线管高得多。

转靶X射线管也可以制成细焦点。近年来，这种新型的大功率、高亮度、细焦点的X射线衍射仪正在不断地投入使用。

### 1.2.2 X射线仪

X射线仪是由X射线管及其他电器设备组成的。这些设备包括：(1) 为X射线管提供稳定的数万伏高压电场的高压变压器。(2) 为加热阴极灯丝用的低压稳压电源。它是由低压变压器和一套稳压系统组成。(3) 为设备操作所需的自动控制 and 指示装置。

图1-6为X射线仪最简单的工作原理示意图（图中没有绘出控制和指示系统）。

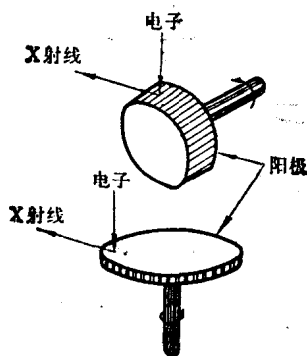


图 1-5 旋转阳极示意图

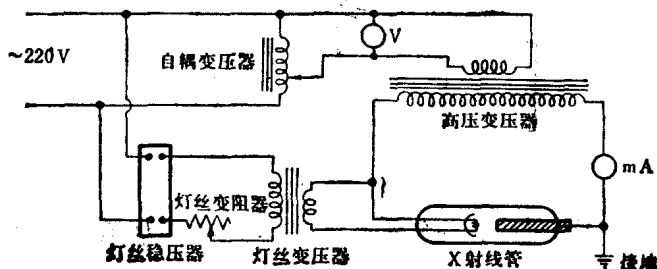


图 1-6 X射线仪工作原理示意图

### 1.2.3 同步辐射X射线源

在电子同步加速器中，电子可被加速到数千兆电子伏特的能量。这种高能电子在加速器或储存环中强大磁场偏转力的作用下作圆周运动。根据电子在加速运动时能辐射电磁波的原理，当电子被加速到足够能量时，它便向圆周的切线方向辐射X射线波段范围的电磁波。把这种辐射称为同步辐射X射线源。它的主要特点是：

(1) 通量大、亮度高：同步辐射X射线通量比常规的高强X射线源要大1~2个数量级。由于同步辐射集中在一个很小的主体角中，因此它的亮度比60kW转靶X射线源所发出的特征辐射及连续辐射的亮度分别要高出3~6个数量级。

(2) 频谱宽、连续可调：同步辐射X射线源属于平滑的连续辐射，波谱范围宽。利用平面光栅、晶体单色器以及反射镜等分光设备可以得到各种单色辐射。

(3) 光束准直性好：当电子运动速度接近光速时，辐射光束的垂直角分布在 $10^{-4}$  rad数量级以下。

(4) 有特定的时间结构：同步辐射是一种脉冲光源，每个脉冲均有很窄的脉宽( $10^{-10}$ s脉冲)。在加速器或储存环轨道中，电子形成许多一定间隔的束团。

(5) 偏振性好：在电子轨道平面上基本是100%的线偏振。

## 1.3 X射线谱

由X射线管发射出来的X射线可以分为两种类型。一种是具有连续波长的X射线，构成连续X射线谱，它和可见光的白光相似，故也称为多色X射线。另一种是在连续谱的基础上叠加若干条具有一定波长的谱线，构成标识(特征)X射线谱，它和可见光中的单色光相似，所以也称为单色X射线。

### 1.3.1 连续X射线谱

如果使一个钨靶X射线管的管电流保持不变，将管电压由20kV逐渐增加到50kV，同时测量各种波长的对应强度，便可以得到如图1-7所示的连续X射线谱。从图1-7可以看出，连续X射线谱的强度是随波长的变化而连续变化的。每条曲线都有一个强度最大值，并在短波长方向有一个波长极限，称为短波限 $\lambda_0$ 。随着管电压的升高，各种波长的强度均相应地增加，同时，各曲线所对应的强度最大值和短波限均向短波方向移动。

下面我们运用近代量子理论的观点对连续X射线谱作简要的解释。量子理论认为，当能量为eV的电子与阳极靶的原子碰撞时，电子失去自己的能量，其中一部分以光子的形式辐射。每碰撞一次产生一个能量为 $h\nu$ 的光子，这样的光子流即为X射线。单位时间内到达阳极靶面的电子数目是极大量的，在这些电子中，有的可能只经过一次碰撞就耗尽全部能量，而绝大多数电子要经历多次碰撞，逐渐地损耗自己的能量。每个电子每经历一次碰撞产生一个光子，多次碰撞产生多次辐射。由于多次辐射中各个光子的能量各不相同，因此出现一个连续X射线谱。但是，在这些光子中，光子能量的最大极限值也不可能大于电子的能量，而只能小于或等于电子的能量。它的极限情况为：

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

式中  $e$ ——电子电荷，等于 $4.803 \times 10^{-10}$ 静电单位；

$V$ ——电子通过两极时的电压降(静电单位)；

- h——普朗克常数，等于 $6.625 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ ；
- $\nu$ ——X射线频率（秒 $^{-1}$ ）；
- c——X射线的速度，等于 $2.998 \times 10^{10} \text{ cm/s}$ ；
- $\lambda_0$ ——短波限（厘米）。

将所有常数的数值代入 (1-3) 式，并将波长用埃 ( $\text{\AA}$ )，管电压用千伏表示，即得：

$$\lambda_0 = \frac{6.625 \times 10^{-27} \times 3 \times 10^{10}}{4.8 \times 10^{-10} \times \frac{V}{300} \times 1000} \times 10^8 = \frac{12.4}{V} \quad (1-4)$$

(1-4) 式清楚地表明，每个管电压值对应一定的短波限，并且，短波限只与管电压有关，不受其它因素的影响。当管电压分别为20、30、40、50kV时，相应的短波限分别为0.62、0.41、0.31、0.25 $\text{\AA}$ 。

X射线的强度是一个物理量，它是指垂直于X射线传播方向的单位面积上在单位时间内所通过的光子数目的能量总和，常用的单位是 $\text{J/cm}^2\cdot\text{s}$ 。这个定义表明，X射线的强度 I 是由光子的能量  $h\nu$  和它的数目  $n$  两个因素决定的，即  $I = nh\nu$ 。正因为如此，所以连续X射线谱中的强度最大值并不在光子能量最大的  $\lambda_0$  处，而是在大约  $1.5\lambda_0$  的地方。

连续X射线谱中每条曲线下的面积表示连续X射线的总强度。也就是阳极靶发射出的X射线的总能量。

$$I_{\text{总}} = \int_{\lambda_0}^{\infty} I(\lambda) d\lambda \quad (1-5)$$

实验证明，它与管电流  $i$ 、管电压  $V$ 、阳极靶的原子序数  $Z$  存在如下关系：

$$I_{\text{总}} = K_1 i Z V^m \quad (1-6)$$

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

在X射线管中，电子束轰击阳极时，99%的能量转变为热能，只有1%左右的能量转变为X射线的能量。因此，X射线管的效率是很低的。

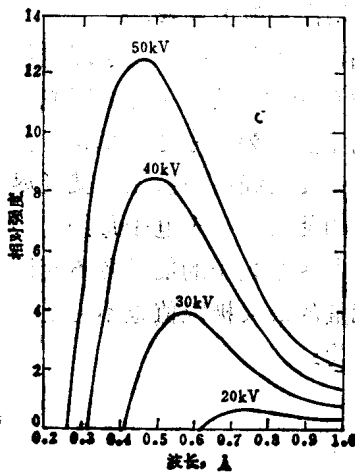


图 1-7 钨靶连续X射线谱

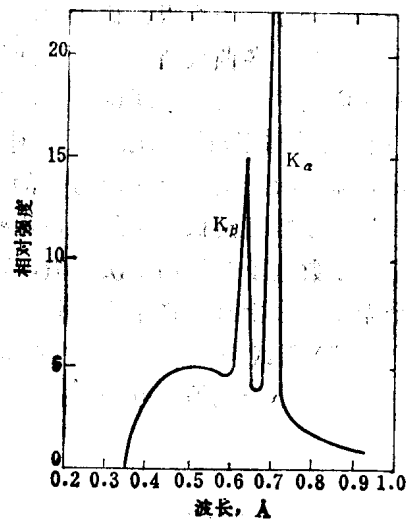


图 1-8 钨靶K系标识X射线谱

$$\eta = \text{X射线管效率} = \frac{\text{X射线功率}}{\text{电子流功率}} = \frac{K_1 i Z V^2}{i V} = K_1 Z V \quad (1-7)$$

例如，钨靶  $Z = 74$ ，当管电压为100kV时，X射线管的效率也只有1%或更低。

### 1.3.2 标识X射线谱

标识X射线谱是在连续谱的基础上产生的。如果在钨靶X射线管中保持管电流一定，将管电压逐渐增加，在管电压低于20kV时，只产生连续X射线谱。当管电压超过20kV时，则在连续谱的基础上产生波长一定的谱线，构成标识X射线谱。通常将开始产生标识谱线的临界电压称为激发电压。当电压继续增加时，标识谱线的波长不变，只是强度相应地增加。图1-8所示的是钨靶K系标识X射线谱。它有两个强度高峰，分别位于波长为0.63Å和0.71Å处。前者称 $K_\beta$ 辐射，后者称 $K_\alpha$ 辐射。 $K_\alpha$ 辐射实际上是由波长很接近（波长差约为0.004Å）的两条谱线组成。当两条线能分辨时，将双重线分别称为 $K_{\alpha_1}$ 和 $K_{\alpha_2}$ ，它们的强度比为 $K_{\alpha_1}:K_{\alpha_2} = 2:1$ 。钨靶 $K_{\alpha_1}$ 和 $K_{\alpha_2}$ 的波长分别为0.70926Å和0.71354Å。如果双重线不能分辨，则简称为 $K_\alpha$ ，它的波长计算方法是按其强度比例取加权平均值，即

$$K_\alpha = \frac{2}{3} K_{\alpha_1} + \frac{1}{3} K_{\alpha_2}。对钨靶来说，它的波长  $K_\alpha = \frac{2}{3} \times 0.70926 + \frac{1}{3} \times 0.71354 = 0.71069\text{Å}。$$$

标识X射线谱的产生机理与阳极物质的原子内部结构是紧密相关的。从原子物理学知道，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个能级。各能级中电子的运动状态由四个量子数所确定。原子系统内的能级是不连续的，按其能量大小分为数层，分别用K、L、M、N……等字母代表它们的名称。K层最靠近原子核，它的能量最低，依次是L、M、N……等。相邻两层的能量差随主量子数  $n$  的增加而逐渐缩小。

在电子束轰击阳极的过程中，当某个具有足够能量的电子将阳极靶原子的内层电子击出时，于是在低能级上出现空位，原子的系统能量因此而升高，处于激发状态。这种激发状态是不稳定的，随后便有较高能级上的电子向低能级上的空位跃迁，使原子的系统能量重新降低而趋于稳定。在原子系统中，电子从高能级向低能级的这种跃迁将以光子的形式辐射出标识X射线谱。其辐射频率由下列公式决定：

$$h\nu_{n_2 \rightarrow n_1} = E_{n_2} - E_{n_1} = W_{r_1} - W_{r_2} \quad (1-8)$$

式中  $E_{n_1}$  和  $E_{n_2}$  ——分别为低能级和高能级中电子的能量；

$W_{r_1}$  和  $W_{r_2}$  ——分别为激发低能级和高能级中的电子所作的功。

标识X射线谱的激发和辐射过程可以用图1-9所示的原子能级图来描述。在这个过程中能量变化是相对于原子的基态而言的，因此，原子能级图以基态为起点。沿纵坐标方向的箭头分别表示原子被激发时系统能量的升高和辐射时系统能量的降低。

例如，当K层电子被击出时，原子的系统能量便由基态升高到K激发态，把这个过程称为K系激发。随后，K层的空位被高能级电子填充，这时所产生的辐射称为K系辐射。在K系辐射中，当K层的空位被L层的电子填充时，空位从K层转移到L层，则受激原子从K激发态跃迁到L激发态，产生 $K_\alpha$ 辐射。当K层空位被M层电子填充时，空位从K层转移到M层，则受激原子从K激发态跃迁到M激发态，产生 $K_\beta$ 辐射。其余的L、M、N……等系的激发辐射过程也和K系的情况相类似。

从原子能级图可以明显地看出， $K_\beta$ 辐射的光子能量大于 $K_\alpha$ 的能量，由于光子的能量

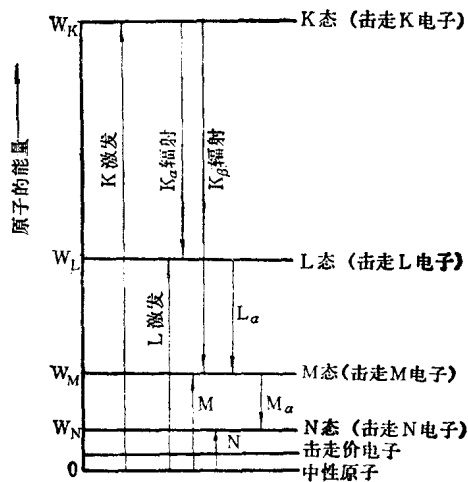


图 1-9 原子的能级示意图

与波长成反比，因此， $K_\beta$ 的波长小于 $K_\alpha$ 。但是 $K_\alpha$ 的强度却比 $K_\beta$ 大得多(见图1-8)，这是因为K层与L层是相邻的能级，K层空位被L层电子填充的几率大大超过被M层电子填充的几率。因此，尽管 $K_\beta$ 光子本身的能量比 $K_\alpha$ 高，而产生这样光子的数目却很少。所以，就光子的能量与其数目的乘积而言（正是这个乘积决定强度）， $K_\beta$ 要比 $K_\alpha$ 小得多。 $K_\alpha$ 的强度约为 $K_\beta$ 的5倍。

$K_{\alpha_1}$ 和 $K_{\alpha_2}$ 双重线现象是和原子能级的精细结构相关连的。我们知道在L层上有8个电子，它们的能量并不相同，而分别位于三个副层上。当K层空位被两个不同的L副层上的电子填充时，便产生具有微小能量差别的 $K_{\alpha_1}$ 和 $K_{\alpha_2}$ 双重线辐射。

在分析了原子的激发和辐射过程之后，现在很容易理解为什么激发标识X射线谱必定要有一个激发电压。例如，要激发K系辐射时，阴极电子的能量eV至少要等于或大于为击出一个K层电子所作的功 $W_K$ 。于是，激发K系的激发电压 $V_K$ 由下式确定：

$$eV_K = W_K \quad (1-9)$$

K层电子与原子核的结合能最强，因此击出K层电子所作的功也最大，K系的激发电压最高。所以，在发生K系激发的同时必定伴随有其它各系的激发和辐射过程发生。但在一般的X射线衍射中，由于L、M、N……等系的辐射强度很弱和波长很长，因此，我们只能观测到K系辐射。

标识X射线谱的频率和波长只取决于阳极靶物质的原子能级结构，而与它的外界因素无关，它是物质的固有特性。莫塞莱(H.G.J.Moseley)于1913~1914年发现标识X射线谱的波长与原子序数Z之间存在如下关系：

$$\sqrt{\frac{1}{\lambda}} = C(Z - \sigma) \quad (1-10)$$

式中C和 $\sigma$ 均为常数。

这个关系式称为莫塞莱定律，它是X射线光谱分析的重要理论基础。图1-10绘出了元素的原子序数与标识X射线谱波长的关系。

K系标识X射线的强度与管电压、管电流的关系为：

$$I_K = K_2 i (V - V_K)^n \quad (1-11)$$

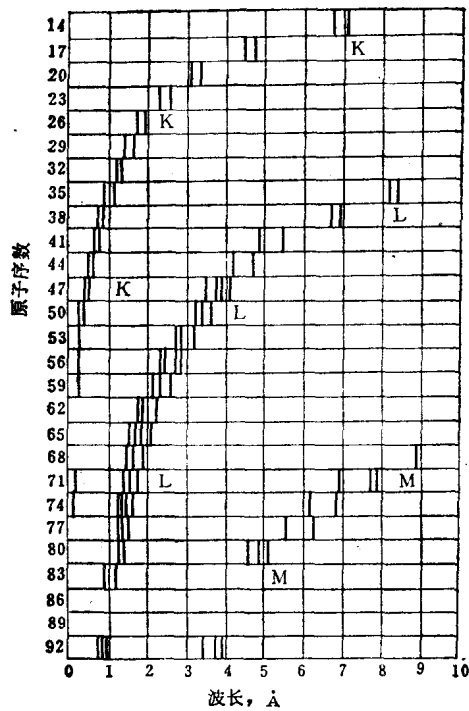


图 1-10 原子序数与标识  
X射线波长的关系

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 X 射线多晶体衍射工作中, 主要是利用 K 系辐射。X 射线谱中的连续谱部分只能增加衍射花样的背影, 因此, 实际工作中总是希望标识谱线强度与连续谱强度的比越大越好。根据 (1-6) 和 (1-11) 两个关系式可以求出标识谱线强度和连续谱强度的比  $I_{\text{标}}/I_{\text{连}}$  与工作电压和激发电压的比  $V/V_K$  之间的关系, 如图 1-11 所示。这个关系表明, 当工作电压为 K 系激发电压 3~5 倍时,  $I_{\text{标}}/I_{\text{连}}$  最大。常用的阳极靶 K 系标识 X 射线谱的波长和工作电压列于表 1-1 中。

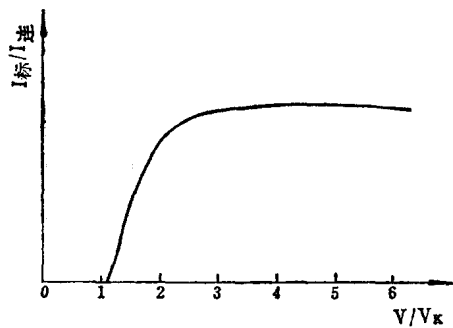


图 1-11 标识谱强度和连续谱强度比与工作电压的关系

表 1-1 K 系标识 X 射线谱的波长和工作电压

阳极靶元素	原子序数	$K_{\alpha 1}$ (Å)	$K_{\alpha 2}$ (Å)	$K_{\alpha}$ (Å)	$K_{\beta}$ (Å)	$\lambda_K$ (Å)	$V_K$ (kV)	工作电压 (kV)
Cr	24	2.28962	2.29351	2.2909	2.08480	2.0701	5.98	20~25
Fe	26	1.93597	1.93991	1.9373	1.75653	1.7433	7.10	25~30
Co	27	1.78892	1.79278	1.7902	1.62075	1.6081	7.71	30
Ni	28	1.65784	1.66169	1.6591	1.50010	1.4880	8.29	30~35
Cu	29	1.54051	1.54433	1.5418	1.39217	1.3804	8.86	35~40
Mo	42	0.70926	0.71354	0.7107	0.63225	0.6198	20.0	50~55
Ag	47	0.55941	0.56381	0.5609	0.49701	0.4855	25.5	55~60



## 1.4 X射线与物质的相互作用

X射线与物质相互作用时，会产生各种不同的和复杂的过程。但就其能量转换而言，一束X射线通过物质时，它的能量可分为三部分：其中一部分被散射，一部分被吸收，一部分透过物质继续沿原来的方向传播。透过物质后的射线束由于散射和吸收的影响强度被衰减。我们首先对X射线的散射和吸收过程作简要的介绍，然后再讨论X射线透过物质后强度的衰减规律以及其在结构分析中的应用。

### 1.4.1 X射线的散射

X射线被物质散射时，产生两种散射现象，即相干散射和非相干散射。

1.4.1.1 相干散射 物质对X射线的散射主要是物质中的电子与X射线的相互作用。电子在X射线电场的作用下，产生强迫振动。每个受迫振动的电子便成为新的电磁波源向空间各个方向辐射与入射X射线同频率的电磁波。这些新的散射波之间可以发生干涉作用，故把这种散射现象称为相干散射。相干散射是X射线在晶体中产生衍射现象的基础，这点在第4章将要详细讨论。这里仅就相干散射对X射线的衰减作用作一些简要的介绍。

实际上，相干散射并不损失X射线的能量，而只是改变了它的传播方向。但对入射线方向来说，却起到了强度衰减的作用。汤姆逊 (J.J. Thomson) 根据经典物理学理论导出了物质的质量散射系数公式：

$$\sigma_m = \frac{8\pi N_A e^4 Z}{3m^2 c^4 A} \quad (1-12)$$

式中  $e$  和  $m$ ——分别为电子电荷和电子质量；

$c$ ——X射线的速度；

$N_A$ ——阿伏伽德罗常数；

$Z$  和  $A$ ——分别为吸收体的原子序数和原子量。

一般元素的  $\frac{Z}{A} \approx \frac{1}{2}$ ，所以， $\sigma_m \approx 0.2 \text{ cm}^2/\text{g}$ 。需要指出的是，公式 (1-12) 是对自由电子导出的，没有考虑电子与原子核以及电子与电子之间的相互作用，所以它是近似的。实验表明，这个公式仅适用于原子序数较小的散射体，如锂、铍等，且波长为  $0.2 \text{ \AA}$  以上的情况。对原子序数较大的散射体必须考虑电子与原子核以及电子与电子之间的相互作用。图1-12绘出了实验测量的质量散射系数与波长的关系。当波长大于  $0.2 \text{ \AA}$  时，质量散射系数随原子序数和波长的增加而增加。当波长小于  $0.2 \text{ \AA}$  时，实验测量的数值与计算结果的比值小于1，并且随波长的减小而减小。在这种情况下非相干散射起主要作用。

1.4.1.2. 非相干散射 当X射线光子与束缚力不大的外层电子或自由电子碰撞时，电子获得一部分动能成为反冲电子，光子也离开原来的方向，如图1-13所示。碰撞后的光子能量减小 ( $h\nu' < h\nu$ )，波长增加 ( $\lambda' > \lambda$ )。波长的改变与传播方向存在如下的关系：

$$\Delta\lambda = \lambda' - \lambda = \frac{h}{m_0 c} (1 - \cos 2\theta) = 0.0243(1 - \cos 2\theta) \quad (1-13)$$

式中  $h$ ——普朗克常数；

$c$ ——X射线速度；

$m_0$ ——电子“静止”时的质量；

$2\theta$ ——散射线与入射线间夹角。