

高等学校试用教材

粉晶X射线物相分析

南京大学地质学系矿物岩石学教研室 编

地质出版社

高等学校试用教材

粉晶X射线物相分析

南京大学地质学系矿物岩石学教研室 编

地质出版社

前 言

粉晶X射线物相分析是一种应用十分广泛而且行之有效的物相分析方法。就地质学领域而言，它在矿物鉴定以及矿物学、岩石学、矿床学和地球化学的研究中，都起着重要的作用，是矿物岩石矿床地球化学专业学生必须具备的一项专业知识。本书主要就是为该专业的大学高年级学生和研究生教学、实验使用而编写的。内容除阐明必要的理论基础外，着重于实际应用方面的阐述，并辅以典型实例，以帮助理解。其中第七、八两章主要叙述了X射线粉晶衍射法在矿物学的某些专门领域内的具体应用，独立性较强，主要供研究生及从事实际工作的同志参考；其他各章节在内容上既相互联系，但大多也都具有一定的相对独立性；在教学中使用时，可根据对象和要求的不同而加以取舍。

粉晶X射线物相分析本质上是一种鉴定和研究结晶物质的实验方法；它不仅适用于矿物，也同样适用于诸如金属、陶瓷、化工、建材等任何其他结晶物质。因此，本书也可供高等院校其他有关专业学生以及生产单位有关实验室工作人员参考使用。

本书是在我系历年使用的《X射线物相分析方法》讲义（罗谷风等编）的基础上，经过几次修订而成的。在这一次修订前，曾将详细提纲寄送有关兄弟单位征求意见；并根据地质部教育司教材室的建议，对内容作了较大的增删和修改，书名也相应改为《粉晶X射线物相分析》。其中有不少章节全是这次新增加的，对其他各个章节的内容也都在不同程度上作了增补、充实和修改；另外，根据商定的教材分工原则，主要删去了有关单晶法的内容。修订稿具体由以下同志分工执笔：绪言及第一、二、四章罗谷风，第三、五章薛纪越，第六、八章张根娣；第七章全章是这次新加的，由中国科学院南京地质古生物研究所何锦文同志特约编写。全稿最后由罗谷风同志负责修改、整理。书中插图除引用者外，底图由罗谷风同志绘制。全书所有插图，除第七章各图由中国科学院南京地质古生物研究所邢佩芳、任玉皋、欧阳巧明同志清绘、翻拍外，其余各章插图主要由我系绘图室高秀英同志清绘。

稿成后，承中国科学院南京土壤研究所许冀泉副研究员、我校化学系卢云锦副教授、南京化工学院硅酸盐工程系吴学权同志、中国科学院南京地质古生物研究所何锦文同志系统地详为审阅，提出了宝贵的修改意见；在本书编写过程中，不少兄弟单位曾对编写提纲提出了宝贵意见；地层学杂志编辑部协助插图植字；在此，谨向他们表示衷心的感谢！

由于编者的水平有限，书中错误和不当之处在所难免，热诚希望同志们给予批评指正。

南京大学地质学系矿物岩石学教研室

一九八〇年四月十四日

目 录

绪 言	1
第一章 X射线物理与X射线机	3
第一节 X射线的本质	3
第二节 X射线谱	4
1.2.1 白色射线	4
1.2.2 标识射线	4
第三节 X射线的散射和吸收	6
1.3.1 散射现象	6
1.3.2 吸收现象	7
1.3.3 X射线强度的衰减与吸收系数	7
1.3.4 吸收跳变和吸收边	7
1.3.5 吸收边的实际应用	8
第四节 X射线的照相效应、荧光效应和电离效应	10
1.4.1 照相效应	10
1.4.2 黑度与曝光量	10
1.4.3 荧光效应	11
1.4.4 电离效应	11
第五节 发生X射线的装置	11
1.5.1 X射线管	11
1.5.2 X射线机的基本电路	13
1.5.3 X射线机的基本构造	14
1.5.4 X射线机的使用和操作	16
第六节 X射线的生理作用及其防护	18
1.6.1 X射线的生理作用	18
1.6.2 X射线工作的保安技术	18
第二章 晶体对X射线的衍射	20
第一节 晶体结构的一般性质	20
2.1.1 晶体结构的共同规律	20
2.1.2 点阵的性质	21
2.1.3 14种布拉维空间格子	22
2.1.4 晶胞	24
2.1.5 面网族的符号	24
2.1.6 面网间距与晶胞参数间的关系	25
2.1.7 倒易点阵的基本概念	26
第二节 晶体结构对X射线的衍射效应	28
2.2.1 原子对X射线的散射	28

2.2.2	简单晶体结构对X射线的衍射效应和布拉格公式	28
2.2.3	一般晶体结构对X射线的衍射效应	30
2.2.4	衍射系统消光的概念	32
2.2.5	获得晶体衍射花样的三种基本方法	34
第三节	粉晶的X射线衍射	35
2.3.1	粉晶法在X射线物相分析中的意义	35
2.3.2	粉晶X射线衍射的方向	36
2.3.3	粉晶X射线衍射的强度	37
第三章	粉晶照相技术	40
第一节	德拜-谢乐相机	40
3.1.1	常规的德拜-谢乐相机	40
3.1.2	特殊的德拜-谢乐相机	43
3.1.3	双圆旋转单晶相机	43
第二节	样品的制备和安装	43
3.2.1	粉晶柱的制作	43
3.2.2	样品柱的安装和调节	44
第三节	底片的安装方式与德拜图的图形	45
3.3.1	不对称式德拜图	45
3.3.2	对称式德拜图	46
3.3.3	倒置式德拜图	46
3.3.4	半分式德拜图	47
第四节	德拜-谢乐法中掠射角和反射面网间距的计算	47
第五节	德拜图的测量和计算	49
3.5.1	不对称式德拜图的测量和计算	49
3.5.2	对称式德拜图的测量和计算	50
3.5.3	吸收误差的修正	52
3.5.4	内标法校正误差	55
第六节	d 尺	56
3.6.1	用 d 尺求面网间距值 d 的原理	56
3.6.2	d 尺的制作	57
3.6.3	d 尺的使用	58
第七节	$K\alpha$ 衍射线与 $K\beta$ 衍射线的鉴别及 $K\alpha$ 双重线的鉴别	59
3.7.1	德拜图上 $K\alpha$ 线与 $K\beta$ 线的鉴别	59
3.7.2	$K\alpha_1$ 线与 $K\alpha_2$ 线的鉴别	60
第八节	照相法衍射强度的估计和测量	61
3.8.1	相对强度的目估法	61
3.8.2	强度标法	62
3.8.3	光度计法	64
第九节	德拜图的分辨能力	65
3.9.1	德拜图的分辨率	65
3.9.2	影响德拜图分辨能力的间接因素	67

第十节 德拜图的背景及其产生的原因	67
3·10·1 晶体非完美性引起的背景	67
3·10·2 白色射线引起的背景	68
3·10·3 空气散射引起的背景	68
3·10·4 样品荧光辐射引起的背景	69
第十一节 德拜图上的异常线及伪线	69
3·11·1 德拜图上的异常线	69
3·11·2 德拜图上的伪线	71
第十二节 聚焦法	72
3·12·1 聚焦原理	72
3·12·2 不对称式聚焦相机	72
3·12·3 对称式背射聚焦相机	74
3·12·4 晶体单色器	74
3·12·5 纪尼叶相机	76
第四章 粉晶衍射仪技术	77
第一节 粉晶衍射仪的几何光学	77
4·1·1 粉晶衍射仪的一般特点	77
4·1·2 工作原理	77
第二节 粉晶衍射仪的结构	79
4·2·1 X射线发生器	79
4·2·2 测角计	80
4·2·3 辐射探测器	81
4·2·4 检测记录装置	83
4·2·5 单色化装置	85
4·2·6 高温和低温装置	86
第三节 测角计的光路调节和角度校准	87
4·3·1 光路调节和零位校准	87
4·3·2 角度读数的校正	88
第四节 样品的制备	89
4·4·1 制备样品的方法	89
4·4·2 样品制备中应注意的因素	90
第五节 扫描方式和衍射强度分布图	91
4·5·1 连续扫描及其强度分布图	91
4·5·2 步进扫描及其强度分布图	92
第六节 衍射数据的测量	93
4·6·1 衍射峰 2θ 位置的测量	93
4·6·2 衍射强度 I 的测量	95
4·6·3 迭压衍射峰的分解	95
第七节 实验条件的选择	96
4·7·1 辐射波长的选择	97
4·7·2 光源宽度的选择	97

4.7.3	样品厚度的选择	97
4.7.4	狭缝系统的选择	98
4.7.5	分辨能力和强度的关系	98
4.7.6	扫描速度与时间常数的选择和配合	99
4.7.7	典型目的的实验条件选择	100
第八节	与照相法的比较	101
第五章	衍射线的指标化及晶胞参数的精确测定	103
第一节	粉晶法衍射线的指标化	103
5.1.1	指标化的概念及意义	103
5.1.2	晶胞参数已知时衍射线的指标化	103
5.1.3	晶胞参数未知时衍射线的指标化	105
5.1.4	衍射线指标化的图解法	107
5.1.5	衍射线指标化的伊藤法	109
第二节	粉晶法精确测定晶胞参数的原理	116
5.2.1	精确测定晶胞参数的意义	116
5.2.2	精确测定晶胞参数的途径和方法	116
第三节	德拜图系统误差的性质	118
5.3.1	半径误差	118
5.3.2	底片均匀伸缩误差	118
5.3.3	偏心误差	119
5.3.4	吸收误差	120
5.3.5	总的角误差	120
第四节	德拜图的图解外推法求精确的晶胞参数	121
5.4.1	图解外推法精确测定等轴晶系晶体的晶胞参数	121
5.4.2	图解外推法精确测定中级晶族晶体的晶胞参数	122
第五节	德拜图精确测定晶胞参数的最小二乘法	124
5.5.1	最小二乘法原理	124
5.5.2	晶胞参数精确测定的柯亨最小二乘法	125
第六节	聚焦相机法精确测定晶胞参数	130
第七节	衍射仪法精确测定晶胞参数	130
第六章	物相的粉晶X射线分析方法	132
第一节	粉晶X射线物相分析的基本原理	132
第二节	单一物相的鉴定	132
6.2.1	概述	132
6.2.2	直接对比德拜图或衍射强度分布曲线的鉴定法	133
6.2.3	应用JCPDS卡片的鉴定法	134
6.2.4	应用《矿物伦琴射线鉴定手册》的鉴定法	140
6.2.5	应用《矿物X射线粉晶鉴定手册》的鉴定法	144
6.2.6	电子计算机自动检索X射线粉晶衍射谱方法	144
6.2.7	物相鉴定过程中应注意的问题	145
第三节	混合物相的定性分析	147

6.3.1	方法的原理	147
6.3.2	直接对比德拜图或衍射强度分布曲线的分析法	148
6.3.3	对比衍射数据进行分析的一般过程	148
6.3.4	芬克索引的使用	152
6.3.5	混合物相定性分析中应注意的问题	157
第四节	混合物相的定量分析	159
6.4.1	方法的原理	159
6.4.2	直接分析法(纯品标准法)	160
6.4.3	内标准法	161
6.4.4	稀释法	164
6.4.5	基体清洗法	165
6.4.6	自清洗法	167
6.4.7	混合物相定量分析中存在的问题	168
第五节	粉晶X射线物相分析法中的一般问题之探讨	169
6.5.1	样品纯度的问题	169
6.5.2	样品结晶度的问题	169
6.5.3	样品吸收的影响	170
6.5.4	分辨能力的问题	170
6.5.5	最低可见度的问题	170
6.5.6	背景和存在杂线的问题	171
6.5.7	曝光和显影条件的问题	171
第六节	X射线物相分析法的特点及其应用范围	171
第七章	粘土矿物的粉晶X射线物相分析法	174
第一节	粘土矿物的概念和特点	174
7.1.1	粘土矿物的基本概念	174
7.1.2	粘土矿物晶体结构的特点	174
第二节	粘土矿物X射线分析粉晶样品的制备	176
7.2.1	样品的分选	176
7.2.2	样品的处理	178
7.2.3	X射线衍射仪分析的样品制片	178
第三节	粘土矿物的X射线定性分析	180
7.3.1	各族主要粘土矿物的X射线衍射特征	180
7.3.2	各族主要粘土矿物的X射线定性分析	186
第四节	粘土矿物的X射线半定量分析	192
7.4.1	半定量分析的原理及其影响因素	192
7.4.2	粘土矿物的X射线半定量分析法	192
第五节	粘土矿物结晶度的估计	193
7.5.1	结晶度对衍射峰的影响	193
7.5.2	主要粘土矿物的结晶度估计	194
第六节	粘土矿物的粉晶X射线物相分析中的一般问题之探讨	197
第八章	粉晶X射线物相分析法在矿物学中的应用	199

第一节 类质同象系列矿物成分的测定	199
8.1.1 类质同象的概念和X射线测定其成分的原理	199
8.1.2 测定的方法和实例	199
8.1.3 固溶极限的测定	206
第二节 多型的鉴别	207
8.2.1 多型的概念	207
8.2.2 多型的鉴别	208
第三节 晶体结构有序-无序状态的测定	209
8.3.1 有序-无序结构的概念	209
8.3.2 测定有序-无序结构的基本原理	209
8.3.3 长石的有序-无序结构的概念	211
8.3.4 碱性长石有序-无序结构状态的测定方法	212
8.3.5 斜长石的成分及其结构状态的测定	220
第四节 X射线地质温度计和压力计	221
8.4.1 基本原理	221
8.4.2 X射线地质温度计	222
8.4.3 X射线地质压力计	224
附表及附图	226
附表1 常用靶的K系发射线之波长和强度及激发电压	226
附表2 对于常用靶K β 辐射的滤波片	226
附表3 矿物中主要元素对常用靶K α 辐射的质量吸收系数 μ_m	227
附表4 常用靶K α 之间 $\lambda_{\text{图}}/\lambda_{\text{R}}$ 的换算系数	228
附表5 α -石英对CuK α 辐射的某些衍射线之 2θ 值	228
附表6 等轴、四方、六方晶系衍射指数平方和表	229
附图1 四方晶系布恩图	234
附图2 六方及三方晶系的布恩图	235
附表7 $\sin^2\theta$ 值和 $\cos^2\theta$ 值表	236
附表8 $\frac{1}{2}\left(\frac{\cos^2\theta}{\sin\theta} + \frac{\cos^2\theta}{\theta}\right)$ 值表	238
附表9 刚玉(α -Al ₂ O ₃)主要衍射线的相对强度	240
主要参考书	240

绪 言

X射线通过晶体时都会发生衍射效应。利用这一特性来确定结晶物质之物相的方法，称为X射线物相分析法，或称X射线物相鉴定法。

X射线与可见光一样，也是一种横向电磁辐射。所不同的是X射线的波长要比可见光短得多，它的光子的能量则比可见光大得多。因此这两者与物质相互作用时的特点就有明显的差异。正是这些差异，决定了X射线在实用上的特殊用途。

X射线在近代科学和工艺上的应用主要有以下三个方面：X射线透视技术；X射线光谱技术；X射线衍射技术。

众所周知，X射线能够透过可见光不能透过的物体；而且随着物质密度的不同，X射线所能透过的程度也不同。这就是X射线透视技术的依据。目前它已广泛应用于医学上以及机械的无损探伤等工艺上。

另一方面，一种物质当受到X射线或其他高能射线辐照时，它本身也会发出X射线来。这种第二级发射（或称荧光辐射）的性质是与物质的化学组成直接相关的。因此，可以根据荧光辐射的特性来分析组成物质的化学成分，这就是X射线荧光光谱分析。新近出现的电子探针和离子探针微区分析，也都属于X射线光谱技术的范畴。

对于结晶物质来说，当它受到X射线辐照时，还会产生一定的衍射效应。这是因为任何一种结晶物质，其内部质点总是在三维空间成周期性重复排列的，而且其重复周期与X射线的波长属于同一数量级，因此当X射线通过晶体时，晶体便作为一个三维光栅而产生衍射效应。由于任何一种结晶物质的化学组成及其内部结构，当与他种结晶物质相比较时，相互间或多或少总存在着一定的差异，因而对X射线的衍射效应彼此间必然也会有所区别。于是，就有可能依据晶体的衍射效应来测定晶体的内部结构和鉴别晶体的物相，以及解决某些有关的问题，例如测定晶粒的大小和晶格的畸变，多晶集合体中的择优取向和织构的研究，金属的内应力的测量等。这些就是X射线衍射技术的内容。它们都属于X射线结晶学的范畴。

本书内容只涉及到X射线物相分析法的原理、过程以及有关问题的一般探讨。当然，作为进行物相分析的第一步，首先必须获得能够借以作出鉴定的衍射花样或者与之相关的衍射数据，这些目前通常都由粉晶照相或粉晶衍射仪测量来得出。与此同时，为了能解释实验所得出的结果，不可避免地要涉及到X射线的一系列性质和衍射原理等。有关这些方面的内容，本书中也将作简要的介绍。

X射线虽然早在1895年即已由伦琴(W. K. Röntgen)所发现，但直到1912年在劳厄(M. von Laue)领导下所做的一个实验——X射线通过胆矾晶体而发生衍射的实验成功以后，X射线的本质才最后得到确定。这一实验的成功，同时还开创了X射线结晶学的新领域。其中，X射线粉晶方法是从1916年开始应用的。在积累了不少实际资料的基础上，到1924年才建立了X射线物相分析方法。迄今，在有关实验仪器的改进以及粉晶X射线衍

射标准数据的收集和整理方面，已作了大量的工作。目前，X射线物相分析法作为鉴别物相的一种有效的分析手段，已在地质、土壤、冶金、石油、化工、高分子物质、药物、建材、陶瓷以及纺织、食品工业等许多领域中得到了广泛的应用。

第一章 X射线物理和X射线机

第一节 X射线的本质

X射线亦称伦琴射线。它同 γ 射线、紫外线、可见光、红外线、微波和射频波（无线电波）等一样，都是一种电磁辐射。但是它们各自具有不同的波长范围（图1-1）。其中可见光的波长大致在3900~7700 Å之间，而X射线的波长只有0.01~100 Å（用于晶体分析的X射线，其波长介于0.5~2.3 Å之间）。所以，X射线的波长比可见光的波长要短得多。

包括可见光和X射线在内的所有电磁辐射，都具有波粒二象性——波动性和粒子性的双重性质。既可以把它看成是一种波动，具有一定的波长 λ 和频率 ν ，又可以把它看成是一种以光速 c 运动着的粒子集团——光子（量子）流，每个光子都具有一定的能量 ε 。它们之间有如下的关系：

$$\varepsilon = h\nu = h(c/\lambda) \quad (1-1)$$

式中 h 为蒲朗克(Plank)常数， $h = 6.625 \times 10^{-27}$ 尔格·秒；光速 $c \approx 3 \times 10^{10}$ 厘米/秒。

辐射的这种双重性质是相互补充的。在不同的实验条件下，它们有时波动性表现明显，有时则粒子性表现明显。

由于X射线和可见光本质上都是横向电磁辐射，因此，X射线光学和普通光学两者的理论基础是共同的。X射线通过物质时也会产生诸如吸收、散射、干涉、衍射等现象；但由于X射线的波长要比可见光短得多，或者说X射线光子的能量要比可见光大得多，因而X射线与物质的作用，同可见光与物质的作用，彼此间又有很大的差别。例如，X射线能穿透可见光不能透过的物体；在一般实验条件下X射线不能被反射；几乎完全不发生折射；等等。总的说来，X射线的粒子性要比可见光显著得多。

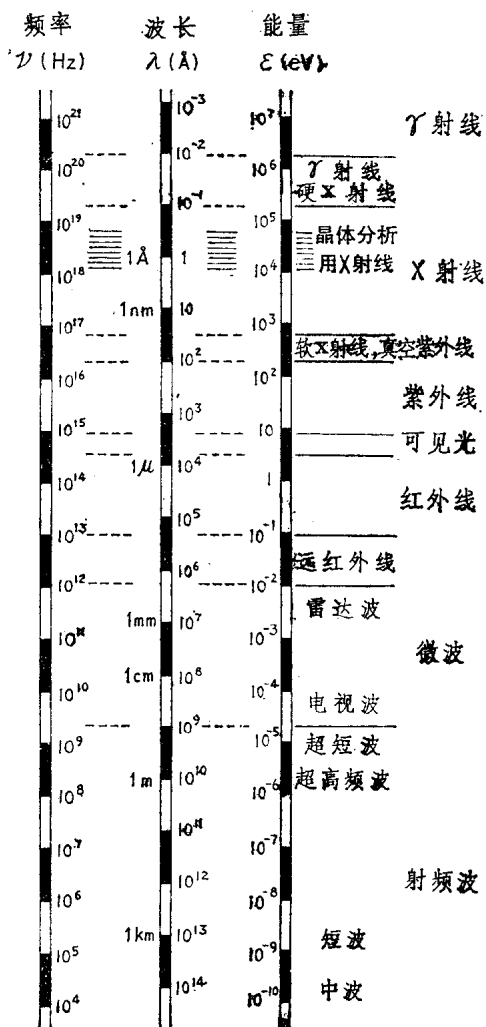


图 1-1 各种电磁辐射的波长范围

第二节 X 射线 谱

X射线可以通过不同的途径获得，但具有足够的强度而能够供实验使用的X射线，通常都是以高速度运动着的电子去轰击某种金属（即所谓的“靶”）的方式产生的。

上述条件可以借助于如下的装置来达到：在一个高真空的绝缘管内封入两个电极，阴极能够产生自由电子，阳极即作为靶。当在两极之间造成一个很高的电位差（称为管电压）时，阴极附近的电子在此电场的驱使下，便向阳极作加速度运动而形成一束电子流（称为管电流），最后到达阳极并轰击靶，从而产生X射线。

与可见光中的白色光和单色光相似，在所得到的X射线中也有白色射线和标识射线（特征射线）之分。

1.2.1 白色射线

为一连续光谱。它是包括了从某一最小值（称为短波限）开始的一系列连续波长的辐射，其强度随波长而变化的情况如图1-2所示。

白色射线是由于作加速运动着的高速电子，当达到阳极靶面时被急剧减速而产生的。此时，电子的动能 eV （ e 为电子的电荷， V 即管电压）绝大部分转变为热能，只有很小一部分转变为辐射能而发射出X射线。由于单位时间内到达阳极靶面的电子数目非常庞大（例如当管电流为16mA时，每秒钟内到达阳极靶面的电子数达 10^{17} 个），它们到达时产生负加速度的条件各不相同，因而它们转变为辐射能部分的能量大小也各不相同。于是，它们的总和便构成了包含一系列不同波长的连续光谱。短波限波长则对应于一个电子把它的全部动能转变为一个X射线光子的辐射能，这个光子的能量就比其他光子的能量都大，具有最大的频率值，相应地其辐射的波长则最短。

白色射线的短波限波长，只与管电压的大小有关而与阳极靶的物质种类无关。管电压越大，电子的动能也越大，所产生白色射线的短波限波长便越短。但射线的强度则除了随管电压和管电流的增高而增强以外，还与阳极靶的物质种类有关。在相同的管电压下，靶的原子序数越大，白色射线的强度也越强。所以实用上当需用白色射线时，以采用重元素的靶为有利，通常都用W靶作为白色射线源。但在粉晶法中，它需用波长固定的标识射线，则希望白色射线的相对强度越低越好。

1.2.2 标识射线

亦称特征射线或标识射线。为一线性光谱。它由若干相互分离的谱线组成，每条谱线各自有特定的波长而不相连续。图1-3示出了重迭于连续光谱上的两条线光谱。

标识射线的产生与阳极靶原子中的内层电子跃迁过程有关。如果管电压足够高，也就是说由阴极发射的电子其动能足够大的话，那么当它轰击靶时，就可以使靶原子中的某个内层电子脱离它原来所在的能级，导致靶原子处于受激状态。此时，原子中较高能级上的电子便将自发地跃迁到该内层空位上去，同时伴随有多余能量的释放。显然，这部分多余的能量，等于电子跃迁前所在的能级与跃迁到达的能级这两个能级间的能量差。由于对任一原子来讲，其各个能级间的能量差都是某些不连续的确定值，因此，当这些能量转变成成为X射线形式的辐射能时，每个X射线光子的能量，或者说X射线的波长，必然也都是某些不连续的确定值，即产生的X射线辐射乃是波长确定的标识射线。

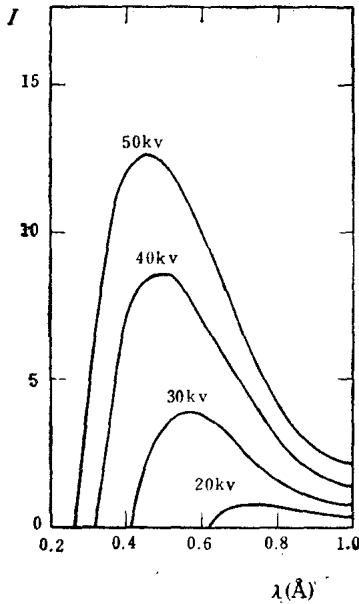


图 1-2 W靶在不同管电压下的连续光谱之强度分布曲线
(仿C. Ulrey)

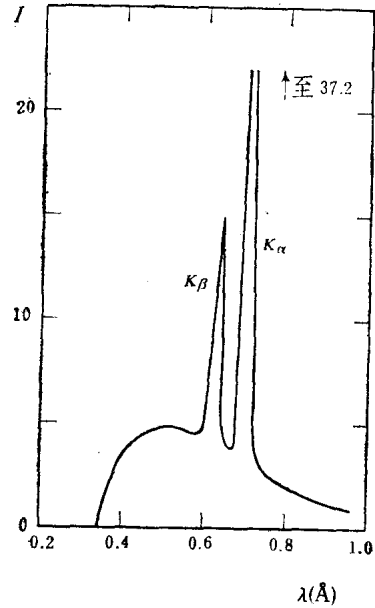


图 1-3 Mo靶在35kV下的K系线谱及连续光谱之强度分布曲线
(仿C. Ulrey)

对应于电子跃迁后所到达的能级，可将标识射线分为K、L、M、N、……等不同线系；每一线系中再依据该跃迁的电子原先所在的能级，还可再区分为 α 线、 β 线……等谱线。例如：对应于从L层到K层电子跃迁的发射为 $K\alpha$ 线；M层到K层的为 $K\beta$ 线；M层到L层的为L系线；等等（图1-4 A）。此外，由于除了K能级以外，其他各能级都是由若干分能级组成的，因此，各谱线实际上还有更复杂的精细结构（图1-4 B）。例如 $K\alpha$ 线本身实际上是由 $K\alpha_1$ 线和 $K\alpha_2$ 线所组成的双重线，它们分别对应于电子由 L_{II} 和 L_{III} 分能级到K能级的跃迁（根据选择法则，从 L_I 分能级到K能级的跃迁是不允许的），只是由于 L_{II} 和 L_{III} 两个分能级间的能量相差很小，亦即 $K\alpha_1$ 与 $K\alpha_2$ 线两者的波长相差极小，因而一般情况下可以把它们看成为一条线。除 $K\alpha$ 线外，其他的谱线也有类似的情况。

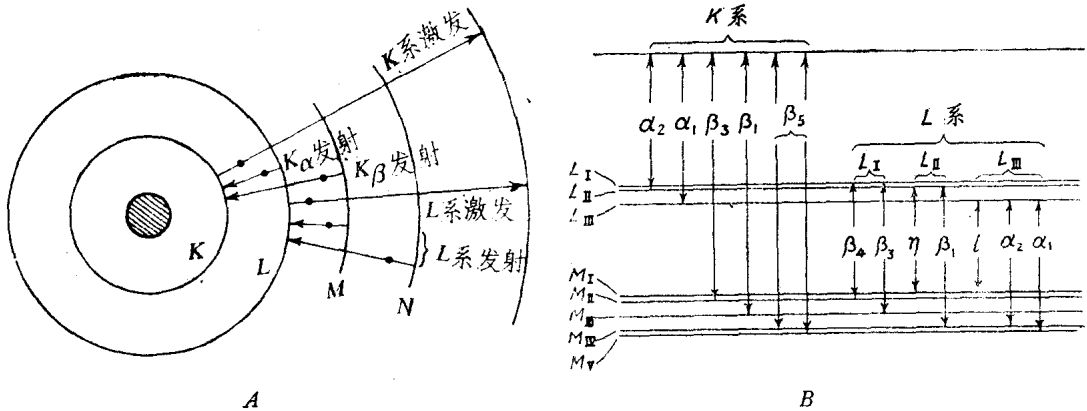


图 1-4 多电子原子的能级及其激发和标识射线发射的示意图；

A—粗略结构；B—精细结构

在标识射线的各线系中, 随着电子在相应能级之间发生跃迁的几率不同, 各条谱线的相对强度也不相同。其中以 $K\alpha$ 线为最强, $K\beta$ 线的强度约为其20%。在实际工作中还可设法使除 $K\alpha$ 线以外的其他谱线及白色射线相对于 $K\alpha$ 线的强度比减小到很小(例如达1:600的程度), 或者使 $K\alpha$ 线单独分离出来, 从而在实用上可以将 $K\alpha$ 线当作单色辐射来使用。

应当强调指出, X射线的波长与其光子能量的大小成反比, 但X射线的强度则与单位时间内发射的光子数成正比, 而与光子本身能量的大小无关。

标识射线的波长与管电压无关, 只与阳极靶原子的种类有关。靶的原子序数 Z 与其所发射的标识X射线的波长 λ 之间的关系遵守莫塞莱(Moseley)定律, 即:

$$1/\sqrt{\lambda} = K(Z - \sigma) \quad (1-2)$$

式中的 K 和 σ 均为常数, 所有元素的同名谱线均具有相同的 K 值, 而属于同一线系的各条谱线则均具有相同的 σ 值。因此, 只要是同种原子, 不论其所处的物理状态或化学状态如何, 它们所发出的标识射线均应具有相同的波长。X射线光谱分析就是以此为依据的。X射线晶体分析工作中常用靶的种类及其标识射线的波长列出于附表1中。

不过, 标识射线的波长虽与管电压无关, 但标识射线之能否产生却与管电压的大小有关。只有当管电压达到某一确定的临界值以后, 才能有标识射线产生。这一电压称为某种元素的某一线系之激发电压。在管电压小于激发电压时, 电子所具有的动能不足以使靶原子中的某个内层电子受激而脱离它所在的能级, 从而也就不可能有相应的整个线系的标识射线发射。显然, 对于同种元素的不同线系以及不同元素的同名线系而言, 它们激发电压的具体数值也都是不同的。常用靶 K 线系的激发电压值同时列出于附表1中。

此外, 标识射线的强度除与管电流的大小成正比外, 也与管电压的大小有关, 一般是随管电压的增高而增强。但与此同时, 白色射线的强度也随管电压的增高而增强, 只是在不同的管电压范围内, 标识射线与白色射线的强度随管电压而增加的幅度大小有所不同。在使用标识射线时, 总是希望白色射线相对于标识射线的强度比越小越好。根据实验结果, 使用标识射线工作时最适宜的管电压约为激发电压的3~5倍。

第三节 X射线的散射和吸收

X射线在通过物质时, 几乎完全不发生折射, 一般情况下也不能被反射, 但总是存在有散射现象和吸收现象。

1-3-1 散射现象

X射线通过物质时, 其部分光子将会改变它们的前进方向, 即形成散射线, 这就是散射现象。根据散射X射线光子的能量有无减小, 还可将散射现象区别为两种不同的情况:

(1) 不相干散射: 亦称康普顿(Compton)散射。X射线光子当与物质原子中的某些电子, 例如外层电子发生碰撞时, 由于这些电子与原子间的结合很松懈, 可以近似地看成是自由电子, 碰撞的结果, X射线光子将一部分能量传递给电子, 使电子脱离原子而形成反冲电子, 同时光子本身也改变了原来的前进方向, 发生了散射。显然, 与入射线相比, 散射线光子的能量必定有所减小。这就意味着散射线的波长将比入射线波长为长。这种散射由于各个光子能量减小的程度各不相等, 即散射线的波长彼此不等, 因此相互不会发生干涉, 故称为不相干散射。

(2) 相干散射：亦称经典散射或汤姆生 (Thomson) 散射。X射线光子当与物质原子中的某些电子，例如内层电子发生碰撞时，由于这些电子受到原子的强力束缚，在光子的能量较小因而不致使电子脱离所在能级的情况下，此种碰撞可以近似地看成是刚体间的弹性碰撞，其结果仅使光子的前进方向发生改变，即发生了散射，但光子的能量并未损耗，即散射线的波长等同于入射线波长。此时，各散射线之间将相互发生干涉，故称为相干散射。相干散射是引起晶体衍射的根源。

1.3.2 吸收现象

X射线光子当与物质原子中的内层电子发生碰撞时，如果光子的能量大于原子对该电子的结合能，碰撞的结果将是光子把自己的全部能量都传递给电子，使电子飞出原子而形成光电子，光子本身则为物质原子所吸收。这就是吸收现象。

在此过程中，原子因其内层电子被逐出而处于受激状态，于是在物质原子中便将发生电子跃迁过程，并因而产生了波长一定的次级标识X射线，亦即所谓的荧光辐射。其波长的具体数值取决于物质所含原子的种类，同样遵循 (1-2) 式的莫塞莱定律。荧光辐射是X射线光谱分析的依据。

1.3.3 X射线强度的衰减与吸收系数

X射线在通过物质的过程中，部分光子将被散射和吸收掉，这就使得X射线在透过物质后，其透射线的光子数目有所减少，也就是说射线的强度发生了衰减。

在晶体X射线分析工作中，一般说来，因散射而使X射线衰减的量远远要小于因吸收所引起的衰减量。因此，在实际上可以近似地认为，X射线在通过物质后，其强度的衰减完全是由于物质对它的吸收所造成的。

这种因吸收而使透射X射线强度衰减的程度，可以用吸收系数来表征。吸收系数有线吸收系数 μ 、质量吸收系数 μ_m 和原子吸收系数 μ_a 之分。最常用的是质量吸收系数 μ_m ，它等于X射线通过在 1 cm^2 截面积内含有1克物质的物质层后，其强度衰减的自然对数值，亦即：

$$I_x = I_0 e^{-\mu_m \rho x} \quad (1-3)$$

式中 I_0 和 I_x 分别为入射X射线和透过某一有限厚度 x 厘米后透射X射线的强度， ρ 为物质的密度 (克/厘米³)。 μ_m 的单位为厘米²/克。

一种物质的质量吸收系数，只与它的化学组成有关，而与它所处的物理状态无关；同时，与物质中原子的化合方式也无关。因此，无论是机械混合物或是化合物，它们的质量吸收系数都适合于相加法则，即：

$$\mu_{m\text{合}} = \sum_{i=1}^n \mu_{m_i} \cdot W_i \quad (1-4)$$

式中之 W 为组份的重量分数。

但另一方面，同种物质对于不同波长的X射线，其质量吸收系数的值则是不同的。附表3列出了矿物中主要元素对于常用靶 $K\alpha$ 辐射的质量吸收系数值。

有时也用线吸收系数 μ ，它与质量吸收系数 μ_m 的关系是：

$$\mu = \mu_m \cdot \rho \quad (1-5)$$

式中 ρ 为物质的密度。 μ 的单位为厘米⁻¹。

1.3.4 吸收跳变和吸收边

根据经验公式, 物质的质量吸收系数 μ_m 乃是入射 X 射线的波长 λ 以及物质本身的原子序数 Z 两者的函数:

$$\mu_m \approx C \lambda^3 Z^3 \quad (1-6)$$

式中 C 为一常数。图1-5和图1-6分别示出了当 Z 不变和 λ 不变时, 吸收系数随 λ 或随 Z 变化的情况。从图中可见, 曲线在一定的区间内是连续递变的, 但在各区间之间则是不连续的, 存在着突变。这种吸收上的跳跃式变化现象, 称为吸收跳变或吸收突变; 相对应的吸收不连续处则称为吸收边, 或称吸收限; 吸收边波长亦称临界吸收波长。

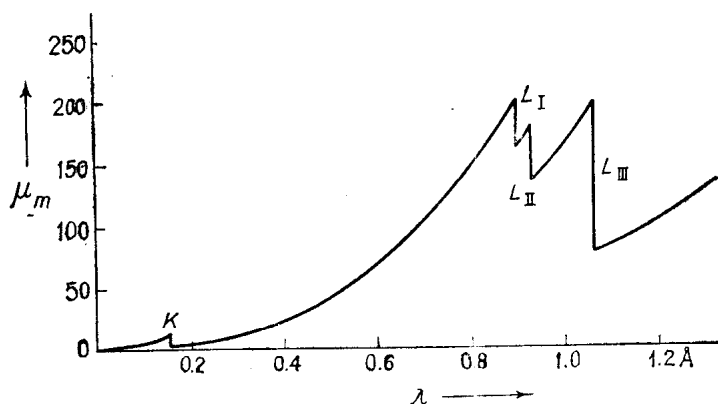


图 1-5 Pt ($Z = 78$) 的质量吸收系数 μ_m 随入射 X 射线波长 λ 的变化

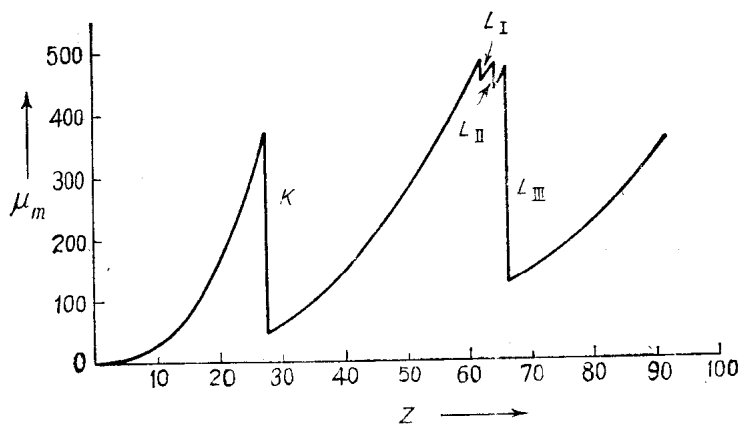


图 1-6 物质对 Cu $K\alpha$ 辐射 ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$) 之质量吸收系数 μ_m 随原子序数 Z 的变化

在吸收边处, 表示入射 X 射线光子的能量恰好与物质原子中某一能级上电子的结合能相等, 此时光子将被原子所吸收。过了此点, 随着入射 X 射线波长的加长或物质原子序数的增大, 光子的能量便小于原子中该电子的结合能, 光子即不能被电子吸收, 因而发生吸收上的陡降。显然, 吸收边的数目应与原子分能级的数目一致, 即 K 吸收边为一个, L 吸收边则有三个, 等等。每种元素都有自己特定的吸收边波长。X 射线吸收光谱就是以此为依据的。但在 X 射线衍射技术中, 具有实际意义的主要是 K 吸收边。

1.3.5 吸收边的实际应用