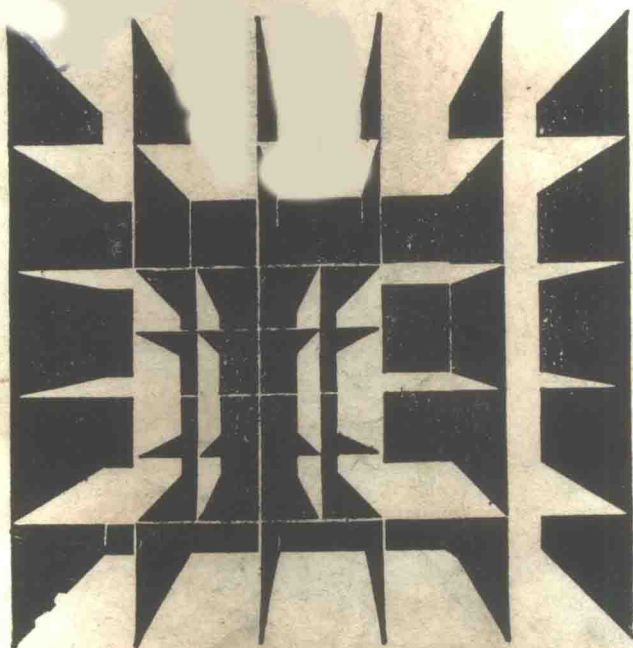


高等学校物理学小丛书

X射线及 X射线衍射

王元熙



高等教育出版社

高等学校物理学小丛书

X射线及X射线衍射

王元熙

高等教育出版社

1986

内 容 简 介

本书主要内容有：X射线产生的机理；X射线与物质的相互作用；X射线衍射原理及其应用。可供高等工业院校学生作为补充读物 也可供有关工程技术人员作为参考书。

高等学校物理学小丛书

X射线及X射线衍射

王元熙

*

高等教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

河北省香河县印刷厂印装

*

开本850×1168 1/32 印张2.875 字数74 000

1988年8月第1版 1988年8月第1次印刷

印数 00 001—1,280

ISBN 7-04-000060-1/O·26

定价1.10元

前 言

X射线衍射在揭示物质结构方面，已作出了重大的贡献。在近代科学技术中，X射线衍射理论和衍射技术的应用极为广泛。固体物理、材料科学、化学、生物学等各部门学科，无不以X射线衍射技术作为其重要的研究手段。X射线的衍射原理是衍射技术的物理基础。关于这方面的基础知识曾在大学物理教科书中介绍过，但由于教学时数和篇幅的限制，所涉及的内容不多。而在X射线衍射的专业课程中则又侧重于理论和技术方面的论述。为满足一般读者了解X射线衍射原理的需要，编者编写了《X射线及X射线衍射》一书作为承上启下的衔接读物，以满足一般读者的要求。本书内容是在大学物理的基础上，对X射线衍射的基本原理和基本概念作了补充和提高，而且避开了复杂的数学推导和分析技术。因此，本书可作为大学物理学的课外读物和X射线专业学生的参考书。另外，由于书中内容自成体系，因而也可作为具有一般物理知识的读者自学用书。

本书内容包括：X射线的产生及其本质；X射线与物质的相互作用；X射线的衍射原理；X射线衍射在晶体分析中的一些应用等四个部分。每章后附有小结，可帮助读者总结和掌握所学的内容。

本书在编写过程中，承蒙余守宪教授的热情关怀和积极支持并提出了宝贵意见。在此谨致以衷心谢意！

限于编者业务水平，书中还会存在不少缺点甚至错误。希各位读者不吝提出批评指正。

编 者

1986年2月1日

目 录

第一章 X射线的产生及其本质	1
§ 1-1 X射线的发现和发展简史	1
§ 1-2 X射线与电磁波谱	3
§ 1-3 X射线谱	5
本章小结	13
第二章 X射线与物质的相互作用	15
§ 2-1 X射线的折射与反射	15
§ 2-2 X射线的吸收	17
§ 2-3 吸收沿和吸收过程中的能量转换	20
§ 2-4 关于吸收的几种应用	24
§ 2-5 X射线的散射	26
本章小结	33
第三章 X射线衍射原理	35
§ 3-1 晶体学基本知识	35
§ 3-2 X射线衍射几何	46
§ 3-3 劳厄方程和布喇格方程的一致性	54
§ 3-4 X射线衍射强度	56
本章小结	62
第四章 X射线衍射应用	64
§ 4-1 劳厄法单晶照相	64
§ 4-2 粉末照相法多晶结构分析	66
§ 4-3 多晶分析衍射法及X射线衍射仪	72
§ 4-4 X射线衍射物相分析简介	81
结束语	84
参考书	85

第一章 X射线的产生及其本质

§ 1-1 X射线的发现和发展简史

1895年，德国物理学家伦琴（W. C. Röntgen, 1845—1923）在实验中偶然发现，放在阴极射线管附近密封好的底片被感光。显然这不是阴极射线引起的。当时伦琴断言，这必定是一种不可见的未知射线所作用的结果。伦琴当时没有找到更适当的名称，就以数学上惯用的假定词X作为它的代名词，把这种射线取名为X射线。X射线的突出特点是，它能穿过不透明物质。射线的这种性质很快就用到了外科诊断和铸件探伤方面。

伦琴对X射线的性质进行了多方面的观察和实验后指出：X射线穿过物质时会被吸收。原子量及密度不同的物质，对X射线的吸收情况不一样。轻元素物质对X射线几乎是透明的，而X射线通过重元素物质时，透明程度明显地被减弱。所有这些结果，实际上已成为X射线探伤和吸收分析法的依据。伦琴在他的论文中还指出，X射线能使亚铂氰酸钡等荧光物质发出荧光，能使照像底片感光以及气体发生电离等。这些结果对后来的荧光光谱分析以及证实X射线的粒子性都具有重要的意义。

1908年到1911年间，巴克拉（C. G. Barkla）发现物质被X射线照射时，会产生次级X射线。次级X射线是由两部分组成。一部分与初级X射线相同，另一部分与被照射物质组成的元素有关，即每种元素都能发射各自的X射线。巴克拉称这种射线的谱线为标识谱，并对各谱线分别命名为K, L, M, N, O, …等。巴克拉同时还发现不同元素的X射线吸收谱具有不同的吸收沿。经巴克拉严格测定的X射线谱为后来德国物理学家劳厄（M. Von. La-

ue)的实验研究提供了方便条件。

在X射线发现后的17年里，人们对X射线的本质一直没有深入全面的了解。当时有人认为X射线是快速运动的微小粒子束，与电子束相似；也有人认为X射线是一种电磁波，同光波、无线电波一样，只不过波长很短而已。这个问题经过多年的研究都未得出肯定的结果。1912年，劳厄和他的学生弗里德利希(W. Friedrich)等人，在前人研究的基础上，提出了X射线是电磁波的假设。劳厄假定这种电磁波波长仅是原子线度的 $\frac{1}{10}$ 。当时晶体点阵理论已经成熟，劳厄对比了晶体点阵与平面光栅空间周期性的共同特点，推测波长与点阵常数（晶体中相邻两原子间的距离）相近的X光通过晶体时，必定会发生衍射现象。经过实验，得到了肯定的结果。因此，这一光辉的实验一方面证实了X射线是电磁波，其波长为 10^{-10} m数量级。另一方面也支持了晶体的点阵结构理论。

差不多在劳厄实验的同时，英国物理学家布喇格父子(W. H. Bragg 和 W. L. Bragg)从反射的观点出发，提出了X射线照射在晶体中一系列相互平行的原子面上将会发生反射的设想。当相邻两晶面的反射线因叠加而加强时才有反射，叠加相消时反射便不发生，即反射是有选择性的。布喇格根据这一想法进行了数学演算，导出了著名公式

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

后人称之为布喇格定律。从公式中可以看出，对于一定波长为 λ 的X射线，发生反射时的角度 θ 决定于原子面间距 d 。如果知道了原子的面间距，连续改变入射角可直接测出X射线的波长。1913年布拉格根据这一原理随即作出了X射线分光计，并使用该装置确定了巴克拉提出的某些标识谱的波长。

伦琴、劳厄和布喇格的工作为以后X射线衍射和X射线光谱研究奠定了理论和实验的基础。这对X射线学发展的整个进程都

具有重要的指导意义。

总起来说，X射线的研究和应用主要有以下三个方面，即X射线探伤、X射线衍射和X射线光谱学。另外，在对X射线研究的过程中新发展起来的能谱学，也是用于物质结构分析的一个新领域。

§ 1-2 X射线与电磁波谱

X射线最早是在阴极射线管中发现的。后来为了单独获得X射线，制作了发生X射线的专用装置——X射线管。图1-1示出了一种早期使用过的X射线管的结构形状，实际上X射线管是一个真空度约为 10^{-5} mm水银柱的二极管，由发射电子的灯丝作阴极和发射X射线的金属靶作阳极构成。目前，根据各种需要作出了不同类型的X射线管。但仍然属于二极管的形式。在X射线管的阴阳极之间加上几千伏电压，使金属靶受高速电子流的轰击，即可从靶极发射X射线。X射线还可用其它方法获得。譬如利用X射线照射物质可激发出二次X射线。在同步回旋加速器中也能产生X射线，而且具有强度高和准直性好的特点。

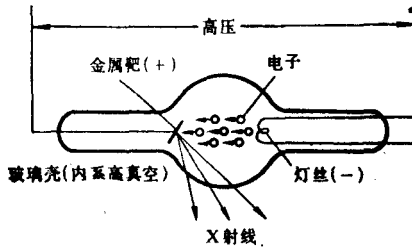


图1-1 X射线管示意图

劳厄实验已经指出，X射线是波长在 0.01Å — 100Å 范围内的电磁波。如图1-2所示的电磁波谱中，X射线谱居于紫外线和 γ 射线之间。X射线同样也可用以下方程描述。

$$E = E_0 \sin 2\pi \left(\frac{x}{\lambda} - vt \right) \quad (1-1)$$

$$H = H_0 \sin 2\pi \left(\frac{x}{\lambda} - vt \right) \quad (1-2)$$

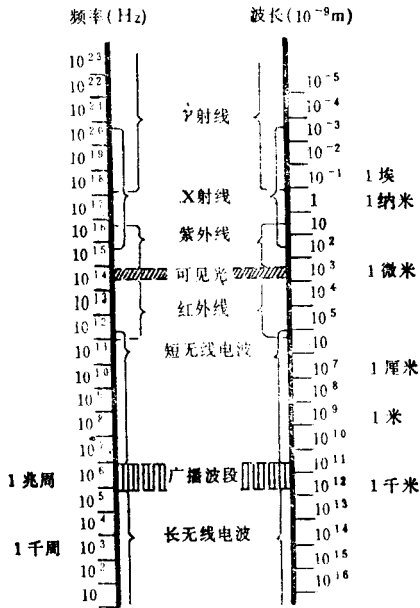


图1-2 电磁波谱

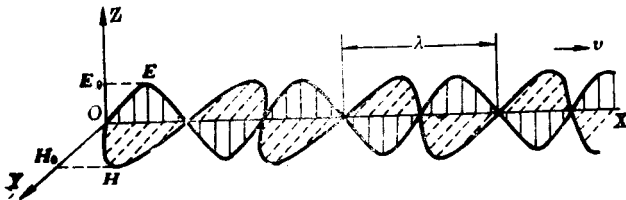


图1-3 电磁波

式中 E_0 和 H_0 分别为电场强度和磁场强度变动的振幅； λ 、 ν 和 c 分别为电磁波的波长、频率和真空中传播的速度。传播方向是

X轴的正向(见图1-3)。X射线的能量与 $E=h\nu$ 成正比。

根据波粒二象性的概念,频率为 ν 的单色光是由一系列能量为 $h\nu$ (h 为普朗克常数)的光量子组成的。由于X射线的波长较短,所以比紫外线具有更明显的粒子性。

§1-3 X射线谱

如图1-4所示,从射线管中发出的X射线经过狭缝变成极窄的细束,然后投射在分光晶体上。经过晶体分离出不同波长的X射线。被分出的X射线用底片或记录仪记录下来。再根据布拉格公式把 θ 角换算成波长,即得到图1-5所示的X射线谱线强度随

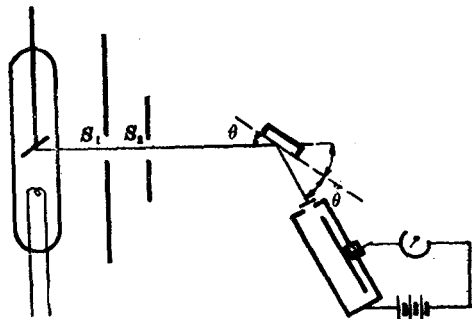


图1-4 X射线摄谱仪示意图

波长分布的曲线图——X射线谱。X射线谱分为两种,即连续谱和标识谱。当加在射线管两极的电压不超过某一临界值时,发出的射线强度随波长的变化是连续分布的,叫做连续X射线谱。这种射线相当于白色可见光。因此又叫白色X射线谱。如果将X射线管两极的电压加大到某一临界值以上,便在连续谱上出现一组叠加在其上的线状谱,它与靶极的材料有关,是某种元素物质的标志,所以叫做标识谱。如图1-5所示。

1. 连续X射线谱

现有一钼(Mo)靶X射线管。若所通过的电流保持一定,增加两极的电压,譬如从5kV开始,每档增加5kV,直到20kV。用适

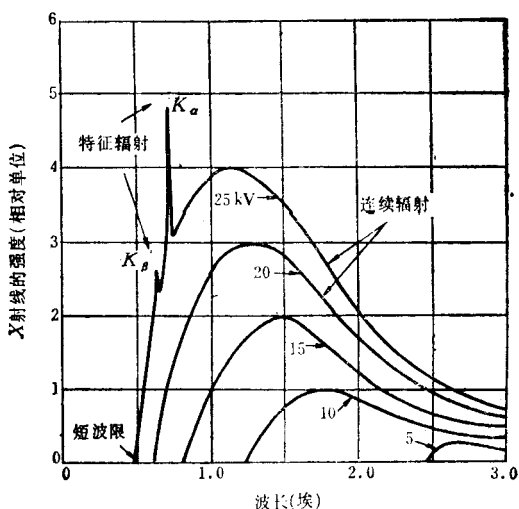


图1-5 钼靶阳极X射线连续谱(示意图)

当的仪器测定所发出的射线的波长与强度的关系,可画出如图1-5中相应的四条曲线。可以看出,每条曲线在短波一边有各自的起点,叫做短波限 λ_0 。 λ_0 仅与所加电压有关,而与靶极材料无关。管压增加时,曲线有如下的变化规律:

- (1) 各种波长的射线强度都增加;
- (2) 最大强度所对应的波长变短(曲线极大值左移);
- (3) 短波限 λ_0 变小。

用经典物理学理论难以解释以上现象。在量子理论建立后,这些问题才得到了明确回答。

当大量高速运动的电子轰击阳极时,电子与阳极发生碰撞,电子的速度骤然减小,动能变低。电子损失的这部分动能转换为一系列能量不同的光子能量,以连续波长的X射线形式发射出来,

即构成X射线连续谱。在大量的运动电子中，总有一些电子在一次碰撞中把各自的全部能量分别转变成了一个光子的能量。转变后光子的能量为：

$$eV = \frac{1}{2} mv^2 = h\nu_{\max} = \frac{hc}{\lambda_0} \quad (1-3)$$

它们所代表的X射线对应的波长即为短波限 λ_0 。公式(1-3)经过变换，并将有关物理量的数值代入即得，

$$\lambda_0 = \frac{hc}{eV} = \frac{6.625 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8}{1.60 \times 10^{-19} V} \times 10^{10} = \frac{12.42}{V} (\text{\AA}) \quad (1-4)$$

式中 V 的单位是kV， λ_0 的单位是 \AA (10^{-8}cm)。

在一般情况下，能量为 eV 的电子与阳极物质会发生多次碰撞，即发射出连续波长的X射线，用公式表示：

$$eV = h\nu_1 + h\nu_2 + h\nu_3 + \dots \quad (1-5)$$

这些X射线从短波限向长波方向扩展，构成了连续X射线谱。从本质来说，连续谱X射线是由高速电子在与靶极碰撞中动能骤然降低产生的，犹如急刹车过程中能量的转换。因此这种X射线，又叫韧致辐射。

X射线的强度定义为在垂直于X射线传播方向上单位时间内通过单位面积的各种波长的X射线的能量。通常用的单位是 W/cm^2 。

阳极发射的一束连续谱X射线，在单位时间通过单位垂直面积的各种波长的总能量为，

$$I_{\text{总}} = \int_{\lambda_0}^{\infty} I(\lambda) d\lambda \quad (1-6)$$

实验证明，连续谱X射线总能量与所加电压 V 、通过电流 i 和靶极原子序数 Z 之间存在以下关系式。

$$I_{\text{总}} = K_1 i V^m Z \quad (1-7)$$

式中 K_1 和 m 都是常数。一般取 $K_1 = 1.1 \times 10^{-9} \sim 1.4 \times 10^{-9}$ ， $m = 2$ 。

应该指出，在和阳极碰撞的过程中，电子的绝大部分能量转

换成了热能而损失掉，只有极少部分转换成X射线能。所以X射线管的效率极低，一般只有1%左右，甚至更低。

2. X射线标识谱

如在钼(Mo)靶X射线管上施加大于20kV的电压，譬如20.1kV，则除了如图1-5所示的连续X射线谱外，另有叠加在连续谱上且具有确定波长的分立谱线产生(见图1-6)。这些分立谱线即所谓的X射线标识谱。

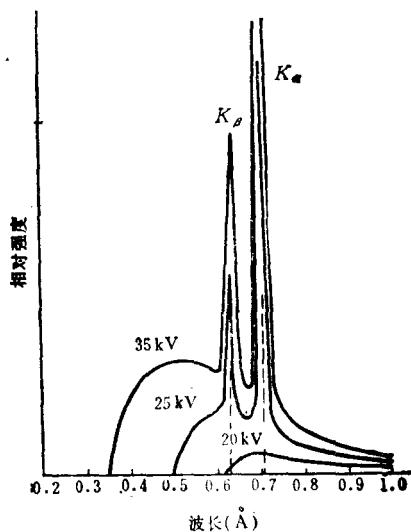


图1-6 钼靶阳极X射线标识谱

我们从实验中得到如图1-6所示的两个强度特别高的窄峰。当所加电压再增加时，虽然两窄峰的强度都增加了，但其位置和强度比不变。这两条窄峰称为钼元素K系的 K_{β} 线和 K_{α} 线，波长分别为 $\lambda_{K_{\beta}}=0.63 \text{ \AA}$ 和 $\lambda_{K_{\alpha}}=0.71 \text{ \AA}$ 。其中 K_{α} 线又可细分成 K_{α_1} 和 K_{α_2} 两条，其波长差约为 0.004 \AA (参见表1-1)， K_{α_1} 和 K_{α_2} 辐射强度比约为2:1。当用原子序数较高的金属作射线管的阳极时，除了K系辐射线外，还可产生L、M等系的标识X射线。

当X射线管阴极发出的高速电子流轰击阳极时，阳极物质原子内层电子被击出，使原子处于电离状态。在X射线学中，主量子数 $n = 1, 2, 3, \dots$ 的电子壳层，分别用字母 K, L, M, \dots 表示。各层电子分别叫 K 电子， L 电子， M 电子等等。最内层 K 电子能量最低。 K 电子击出后的电离态原子能量最高（对中性原子而言）。击出 L, M, \dots 电子对应的电离态原子的能量依次变小。图1-7左边部分是镭原子 K, L, M, \dots 等电离态，左边的数字表示各电离态相对于基态的能量。可以看出， K 电离态能量最大。 L 态仅为 K 态的十分之一。 M, N, \dots 等各态的能量差别更大。

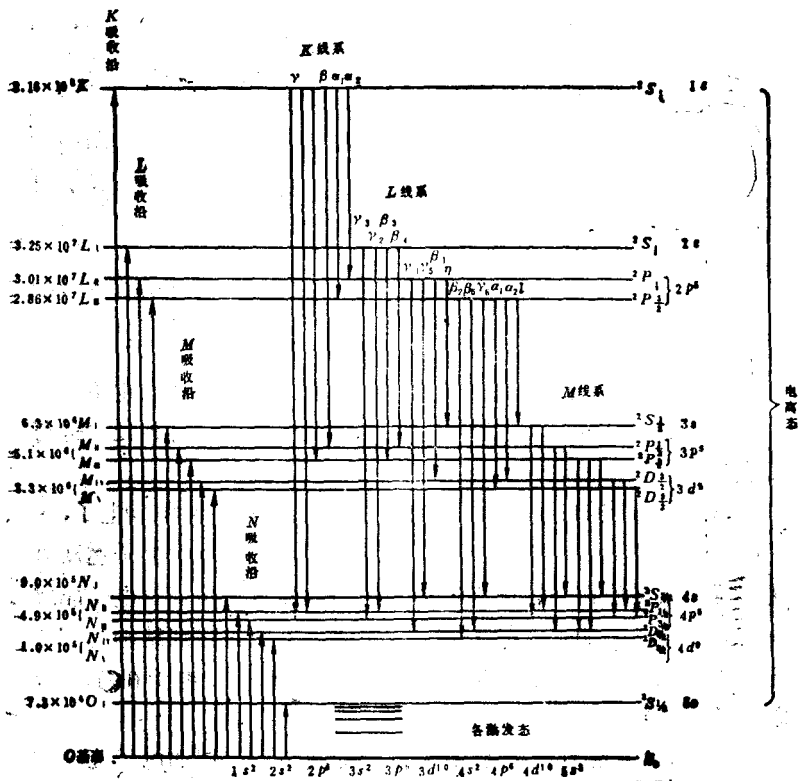


图1-7 镭原子X射线能级图

还应注意，图中能级间隔并不是按比例画的。

当原子内层电子被击出后，该层出现空位，原子能量升高。电离态的原子具有使其本身能量降低的趋势，因此较外层电子便跃入内层填补空位，同时产生光子，便发射出一定波长的特征X射线，即标识X射线。根据量子理论，标识X射线能量由电子跃迁的两壳层间的能级差 ΔE 确定，即

$$\Delta E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} \quad (1-8)$$

式中 c 为光速， h 为普朗克常数， ν 为标识X射线频率。如图1-7所示，右边部分是镭原子发射的X射线能级图。由图看出，当K层出现空位时，如有L, M, N, ...等电子跃入K层，便产生K系X射线。其中由L层跃迁产生的X射线谱线系称 K_α 系，对应M层、N层跃迁产生的X射线谱线系称为 K_β , K_γ ...系。图中还画出了L系和M系X射线能级跃迁情况。各系X射线的波长 λ 可由式(1-8)变换得到。对应 K_α 系X射线的波长 λ_{K_α} 为

$$\lambda_{K_\alpha} = \frac{hc}{E_L - E_K} \quad (1-9)$$

式中 E_L 、 E_K 分别为K层和L层的能级对应的能量。对于各种元素的能级分布不同，因此，各元素的标识X射线的波长也不同。X射线光谱成分分析，就是靠不同X射线标识谱对各种元素进行定性和定量分析的过程。

从原子结构知道，K层只有1s电子，L层有2s和2p电子，s电子的角量子数 $l = 0$ ，p电子的角量子数 $l = 1$ 。电子运动有轨道运动和自旋运动。由于这两种运动的相互作用，p电子能级分裂为二个，再加上s电子能级，实际上L层的精细结构为三个支能级 (L_1 、 L_2 、 L_3)。量子力学原理指出原子中电子在各能级之间跃迁受到选择定则的限制，即

(1) 对主量子数 n 有 $\Delta n \neq 0$ ，即属于同一层的电子互相间不能跃迁。

(2) 对角量子数 l 有 $\Delta l = \pm 1$, 即角量子数 l 相同或相差大于 1 的能级之间不能跃迁。例如 L 层的 $2s$ 电子不能跃入 K 层的 $1s$ 能级, 但 $2p$ 电子可以跃入。

上面提到 L 层的 $2p$ 电子有二个能级 (L_1, L_2), 这两个能级间隔很小, 当 $2p$ 电子跃入 K 层填补空位时, 便可能产生两个波长相近的 K_α 射线, 分别称为 K_{α_1} 和 K_{α_2} 。当有大量这种跃迁时, 可以测出它们的强度比例约为 $2:1$ 。钼元素的 K_{α_1} 和 K_{α_2} 两条谱线的波长差约 0.004 \AA 。如果仪器的分辨率较差, K_{α_1} 和 K_{α_2} 就分不开。一般用 K_α 表示, 其波长习惯上用

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

来表示。 K_β 射线精细结构分支更多, 更不易分辨, 一般就用 K_β 表示。

当用原子序数较高的金属作阳极时, 除 K 系 X 谱线外, 还有 L 、 M 等标识谱线。但这些谱线的强度比 K 系弱得多。在实际工作中如需要单色 K_α 谱线时, 将采用滤波方法将其他谱线滤掉。

常用阳极靶元素的 K 系标识 X 射线的波长列入表 1-1 中。

3. 莫塞莱定律

莫塞莱 (Moseley, H. G. J.) 在 1913 到 1914 年间, 使用布喇格 X 射分光计深入研究了 X 射线管中阳极靶元素标识谱与原子序数间的关系。由此发现, 当所用阳极靶元素的原子序数 Z 逐渐增大时, 相应各元素的同一系标识谱线的波长随之变小。波长的变化逐步降低且不出现周期性 (见图 1-8), 并不象元素的可见光谱那样呈周期性的变化, 从而确定了标识 X 射线是由原子内层电子跃迁产生的。又因为各元素内层电子排列非常相似, 只是核电荷有差别才使内层电子的能级随原子序数 Z 的增加而单调降低的。莫塞莱发现, 阳极靶元素发出的 X 射线标识谱谱线频率 ν 的平方根与原子序数 Z 成一定的线性关系, 即

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

表 1-1

靶子原子 元素序数	$K_{\alpha 1}(\text{Å})$	$K_{\alpha 2}(\text{Å})$	$K_{\beta}(\text{Å})$	$\lambda_{\beta}(\text{Å})$	$V_{\beta}(\text{kV})$	适宜的工作 电压(kV)	将被强烈吸收及散射的元素	
							K_{α}	K_{β}
Cr 24	2.28962	2.29351	2.08480	2.0701	5.98	20~25	Ti, Sc, Ca	V
Fe 26	1.93597	1.93991	1.75653	1.7433	7.10	25~30	Cr, V, Ti	Mn
Co 27	1.78892	1.79278	1.62075	1.6081	7.71	30	Mn, Cr, V	Fe
Ni 28	1.65784	1.66169	1.50010	1.4880	8.29	30~35	Fe, Mn, C ₁	Co
Cu 29	1.54051	1.54433	1.39217	1.3804	8.86	35~40	Co, Fe, Mn	Ni
Mo 42	0.70926	0.71354	0.63225	0.6198	20.0	50~55	Y, Sr, Ru	Nb, Zr
Ag 47	0.58941	0.59381	0.49701	0.4855	25.5	55~60	Ru, Mo, Nb	Pd, Rh

练习例 $K_{\alpha} = \frac{2}{3} K_{\alpha 1} + \frac{1}{3} K_{\alpha 2}$