

“十一五”上海重点图书

X射线衍射技术及其应用

姜传海 杨传铮 编著



华东理工大学出版社
EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS

“十一五”上海重点图书

X 射线衍射技术及其应用

姜传海 杨传铮 编著



华东理工大学出版社
EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS

图书在版编目(CIP)数据

X 射线衍射技术及其应用/姜传海,杨传铮编著.

—上海:华东理工大学出版社,2010.8

ISBN 978-7-5628-2778-8

I. ①X... II. ①姜...②杨... III. ①X 射线衍射-教材

IV. ①0434.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 059553 号

“十一五”上海重点图书

X 射线衍射技术及其应用

编 著/姜传海 杨传铮

责任编辑/马夫娇

责任校对/张 波

出版发行/华东理工大学出版社

地址:上海市梅陇路 130 号,200237

电话:(021)64250306(营销部)

传真:(021)64252707

网址:press.ecust.edu.cn

印 刷/常熟华顺印刷有限公司

开 本/787 mm×1092 mm 1/16

印 张/17.25

字 数/394 千字

版 次/2010 年 8 月第 1 版

印 次/2010 年 8 月第 1 次

印 数/1-2 000 册

书 号/ISBN 978-7-5628-2778-8/TB·31

定 价/48.00 元

(本书如有印装质量问题,请到出版社营销部调换。)

序

材料是人类历史和社会发展的标志,其研发和应用水平是一个国家科技进步和综合国力的重要体现。20世纪70年代人们把材料、信息和能源誉为当代文明的三大支柱。80年代又把新材料、信息技术和生物技术并列为新技术革命的重要标志,并列入我国“863”高技术研究发展计划。新材料技术是当代高新技术的重要组成部分,同时也是高新技术发展的基础。

人类对材料的使用始于远古的石器时代,而对材料进行系统的研究则始于19世纪中叶。物理、化学及其相关学科理论体系的形成,以及X射线衍射、电子衍射和电子显微术等技术的出现极大地促进了材料科学的发展:在种类上,由传统的金属和陶瓷材料派生出高分子、混凝土以及复合材料;在性能方面,也由结构向功能、智能以及结构、功能和智能复合的方向发展;在结构层次方面,也从宏观进入微观的纳米尺度。

在科学技术高速发展的今天,材料科学与工程学科有以下几个突出的特点。第一,广义上更多的学科交融。涉及物理、化学、冶金、化工、机械、电子、生物和环境等众多学科领域;第二,发展速度快。电子、航空航天等高科技领域对材料日益苛刻的需求,以及工艺手段的逐步改进有力地推动了材料科学的发展;第三,材料的种类向多元化,性能向复合化、集成化方向发展。

“材料科学与工程”系列丛书具有“新、齐、强”的特点:“新”,就是反映了最新的科技发展成果和态势;“齐”,就是涵盖了材料科学与工程学科各个领域,便于读者选择使用;“强”,就是整合了各院校相关学科及师资力量的资源优势,保证了整套丛书的质量和水平。在编写过程中,充分考虑了不同教育阶段内容的有机衔接,并根据研究生的教学要求进行相应的拓展和提升,在保持知识系统性的前提下,力求理论叙述深入浅出,保证丛书的科学性、原创性、先进性和实用性。对高等学校材料学、材料加工工程、材料物理与化学等专业的研究生,以及从事新材料研究和开发的科技工作者具有重要的应用和参考价值。

中国工程院院士



前 言

自 1912 年劳厄在他的学生 Friedrich 和 Knipping 的协助下从理论预测和实验证明晶体的 X 射线衍射至今已有近 100 多年的历史。由于它简单易行,包含的信息丰富,除包含晶体结构本身的信息外,还包含晶体中各种缺陷及多晶聚集体的结构信息,如相结构、晶粒尺寸与分布、晶粒取向、各种层错与反向畴等众多信息,因此成为研究晶体结构及其与性能间关系的重要手段。某些能用它表征的晶体的结构是难以用其他方法取代表征的,如晶体的不完整性和织构等。因而 X 射线衍射在物理、化学、材料、地质等学科及石油、化工、矿产、冶金、建筑材料、信息工业、航空航天、环保、医药等产业部门及司法、商品鉴定等领域都得到了广泛的应用。

笔者多年来一直从事晶体化学及 X 射线结构分析的教学和研究工作。随着科学技术的发展,许多新人参加到 X 射线领域中来,很多人希望能尽快了解和掌握 X 射线衍射领域的新发展、新技术。在国内的许多期刊上,一些前辈与后起之秀已分别撰写文章对 X 射线衍射的新发展、新技术、新应用等做过介绍。近年,更有梁敬魁的《粉末衍射法测定晶体结构》,胡家聪的《高分子 X 射线学》,滕凤恩的《X 射线结构分析与材料性能表征》,丛秋滋的《多晶二维 X 射线衍射》等专著出版,但对于 X 射线衍射的实验技术和数据分析方法尚缺乏比较系统完整的书籍。因此,撰写一本比较系统完整地介绍近年发展的各项新技术的书籍也是客观需要。

本书作者在近年工作的基础上,尽力关注文献的新发展,在书中除叙述 X 射线衍射的基本原理和方法概貌外,尽可能将查到的有关最新文献介绍给读者。希望读者通过本书对 X 射线衍射技术当前的发展前沿有所了解,并可以作为深入学习和开展工作的基础。全书共 13 章,主要内容包括 X 射线物理学基础、X 射线衍射方向、X 射线强度、X 射线衍射方法、多晶物相分析、晶体结构与点阵参数分析、应力测量与分析、衍射谱线形分析、多晶织构测量和单晶定向以及在薄膜、一维超点阵材料、聚合物高分子材料、纳米材料和介孔材料分析中的应用等。

本书是材料科学与工程专业高年级本科生和研究生的教学用书,也可供相关专业的科技人员参考。

由于编者工作面较窄,对当前 X 射线衍射的发展了解不够全面、深入,疏漏、不足之处在所难免,诚恳希望读者不吝赐教,以便今后改正。

目 录

第 1 章 X 射线物理学基础	1
1.1 X 射线衍射分析发展简史	1
1.2 X 射线本质及其波谱	3
1.2.1 X 射线本质	3
1.2.2 X 射线谱	5
1.3 X 射线与物质相互作用	8
1.3.1 X 射线散射	9
1.3.2 X 射线真吸收	10
1.3.3 X 射线衰减规律	11
1.3.4 X 射线吸收效应的应用	12
1.4 X 射线防护	14
练习题	14
第 2 章 X 射线衍射方向	16
2.1 晶体几何学	16
2.1.1 晶体结构	16
2.1.2 晶体投影	19
2.1.3 倒易点阵	22
2.2 布拉格方程	24
2.2.1 布拉格方程	25
2.2.2 布拉格方程的讨论	26
2.2.3 倒易空间中的衍射条件	27
2.3 厄瓦尔德图解	28
2.3.1 厄瓦尔德图解	28
2.3.2 厄瓦尔德图解示例	29
练习题	31
第 3 章 X 射线衍射强度	33
3.1 单个晶胞散射强度	33

3.1.1 单个电子散射强度	33
3.1.2 单个原子散射强度	34
3.1.3 单个晶胞散射强度	34
3.2 单个理想小晶体散射强度	37
3.2.1 干涉函数	37
3.2.2 衍射畴	38
3.3 实际多晶体衍射强度	39
3.3.1 实际小晶粒积分衍射强度	39
3.3.2 实际多晶体衍射强度	40
3.3.3 多晶体衍射强度计算方法	44
练习题	45
第 4 章 X 射线衍射方法	47
4.1 照相法	47
4.1.1 德拜-谢乐法	47
4.1.2 聚焦法	49
4.1.3 针孔法	49
4.2 衍射仪法	50
4.2.1 测角仪	50
4.2.2 计数器	53
4.2.3 单色器	55
4.3 测量条件	57
4.3.1 试样要求	57
4.3.2 影响测量结果的因素	57
4.3.3 测量条件示例	60
练习题	61
第 5 章 多晶物相分析	62
5.1 标准卡片及其索引	62
5.1.1 卡片介绍	62
5.1.2 索引方法	64
5.2 定性物相分析	66
5.2.1 手工检索	66
5.2.2 计算机检索	67
5.2.3 其他问题	70
5.3 定量物相分析	70

5.3.1 基本原理	71
5.3.2 分析方法	71
5.3.3 其他问题	75
练习题	76
第6章 晶体结构与点阵参数分析	78
6.1 晶体结构识别	78
6.1.1 基本原理	78
6.1.2 立方晶系指标化	80
6.1.3 其他问题	81
6.2 点阵参数测定	82
6.2.1 德拜法误差来源	82
6.2.2 衍射仪法误差来源	84
6.2.3 消除系统误差方法	86
6.3 晶体结构模型分析	89
6.3.1 原理与方法	90
6.3.2 其他问题	90
练习题	91
第7章 应力测量与分析	92
7.1 测量原理	92
7.1.1 内应力分类	92
7.1.2 测量原理	94
7.2 测量方法	96
7.2.1 测量方式	97
7.2.2 试样要求	98
7.2.3 测量参数	99
7.3 数据处理方法	101
7.3.1 衍射峰形处理	101
7.3.2 定峰方法	101
7.3.3 误差分析	104
7.4 三维应力及薄膜应力测量	105
7.4.1 三维应力测量	105
7.4.2 薄膜应力测量	106
练习题	107

第 8 章 衍射谱线形分析	108
8.1 谱线宽化效应及卷积关系	108
8.1.1 几何宽化效应	108
8.1.2 物理宽化效应	109
8.1.3 谱线卷积关系	111
8.2 谱线宽化效应分离	112
8.2.1 强度校正与 K_α 双线分离	113
8.2.2 几何宽化与物理宽化的分离	114
8.2.3 细晶宽化与显微畸变宽化的分离	116
8.3 非晶材料 X 射线分析	118
8.3.1 径向分布函数	118
8.3.2 结晶度计算	120
8.4 小角 X 射线散射分析	121
8.4.1 基本原理	121
8.4.2 吉尼叶公式及应用	122
练习题	123
第 9 章 多晶织构测量和单晶定向	125
9.1 多晶体织构测量	125
9.1.1 织构分类	125
9.1.2 极图及其测量	126
9.1.3 反极图及其测量	130
9.1.4 三维取向分布函数	131
9.2 单晶定向	133
9.2.1 单晶劳厄相的特点	133
9.2.2 单晶定向方法	134
练习题	136
第 10 章 薄膜和一维超点阵材料的 X 射线分析	137
10.1 薄膜分析中常用的 X 射线方法	138
10.1.1 低角度 X 射线散射和衍射	138
10.1.2 掠入射 X 射线衍射	138
10.1.3 粉末衍射仪和薄膜衍射仪	139
10.1.4 双晶衍射仪和多重晶衍射仪	140
10.1.5 其他方法	140
10.2 原子尺度薄膜的研究	140

10.3 工程薄膜和多层膜的研究	141
10.3.1 膜的厚度测定	141
10.3.2 厚度涨落的研究	143
10.3.3 薄膜组分测定	146
10.3.4 薄膜的相分析和相变	147
10.3.5 晶粒大小和嵌镶块尺度的测定	148
10.3.6 单晶膜完整性的观测	149
10.4 一维超点阵材料的分析	150
10.4.1 非晶超点阵的研究	150
10.4.2 多晶超点阵的研究	151
10.4.3 单晶超点阵的研究	154
10.5 不完整性和应变的衍射空间或倒易空间图研究	160
10.5.1 衍射空间绘制	160
10.5.2 倒易空间测绘	162
练习题	164
 第 11 章 聚合物和高分子材料的 X 射线分析	165
11.1 聚合物材料的结构特征和 X 射线分析范畴	165
11.2 聚合物实际物相分析方法	166
11.3 聚合物结晶度的测定	168
11.3.1 结晶度测定的一般原理	168
11.3.2 获得晶态和非晶态参考样的方法	169
11.3.3 联立方程法	171
11.3.4 无标样情况下的方法	172
11.3.5 计算机分峰法	175
11.4 聚合物材料的取向分布和取向度测定	177
11.4.1 单轴取向	178
11.4.2 双轴取向	183
11.5 高分子材料的长周期的小角散射测定	186
练习题	188
 第 12 章 纳米材料的 X 射线分析	189
12.1 结晶纳米材料的相分析	189
12.2 非晶纳米材料的局域结构测定	190
12.3 测定微结构时各有关参数的获得	191
12.4 纳米晶大小、微应力及层错概率的测定	192

12.4.1	AB ₅ 储氢合金微晶大小、微应力的测定	192
12.4.2	六方 β -Ni(OH) ₂ 中的微结构的研究	193
12.4.3	密堆六方 ZnO 中的微结构的研究	198
12.5	纳米材料小角 X 射线散射分析原理	200
12.5.1	粒子的形状、大小完全相同时小角散射强度及其分布—Guinier 近似	201
12.5.2	样品中粒子形状相同但大小不同时的强度	202
12.6	纳米材料颗粒大小及其分布的测定	203
12.7	纳米材料分形结构研究	205
12.7.1	分形	205
12.7.2	来自质量和表面尺幂度体的小角散射	207
12.7.3	散射强度与尺幂度体维度的关系	208
	练习题	209
第 13 章	介孔材料的 X 射线分析	210
13.1	概述	210
13.1.1	介孔材料的分类	210
13.1.2	介孔材料的结构特征	211
13.1.3	介孔材料应用	212
13.1.4	介孔材料 X 射线表征方法的特点	213
13.1.5	孔结构参数的计算	213
13.2	介孔氧化硅材料的合成和 X 射线表征	214
13.2.1	介孔氧化硅材料合成原理和典型的孔径	214
13.2.2	二维六方结构的介孔氧化硅——MCM-41 和 SBA-15	215
13.2.3	立方孔道结构	217
13.2.4	三维六方-立方共生结构——SBA-2, SBA-12 和 FDU-1	219
13.3	金属氧化物介孔材料	220
13.3.1	介孔氧化物材料的制备方法	220
13.3.2	金属氧化物介孔材料的结构特征	221
13.3.3	氧化钛介孔材料	222
13.3.4	纳米浇铸法合成的氧化铁介观结构	223
13.3.5	介孔 Co ₃ O ₄ 和 Cr ₂ O ₃ 的制备及 X 射线表征	225
13.3.6	介孔 NiO 的制备和 X 射线表征	226
13.3.7	介孔 MnO ₂ 的制备和表征	226
13.3.8	介孔稀土氧化物的制备和表征	227
13.4	介孔碳材料	228

13.5 介孔聚合物和高分子材料	231
13.5.1 以介孔氧化硅为模板制备高分子介孔材料	231
13.5.2 有机-有机自组装制备的高分子介孔材料	233
13.5.3 硫酸脱除模板法合成高分子介孔材料	236
13.6 介孔材料的分形结构 SAXS 研究	238
练习题	239
附 录	240
附录 1 分离多重宽化效应的最小二乘方法和计算程序	240
附录 2 常用物理常数	248
附录 3 元素物理性质与点阵类型	248
附录 4 元素标识谱线及吸收极限	250
附录 5 K 系及 L 标识谱线的激发电压	252
附录 6 质量吸收系数	253
附录 7 原子散射因子	254
附录 8 点阵几何	255
附录 9 结构因子	257
附录 10 多重因子	257
附录 11 温度因子	258
附录 12 应力常数	258
参考文献	260

第 1 章 X 射线物理学基础

随着科学技术的进步,各类新型的物理测试方法日新月异,由此人们对物质结构的认识不断加深,极大地促进了现代材料科学的发展。X 射线衍射技术作为一种经典的测试手段,近些年也有了较大的发展,仪器测量精度及功能均得到完善,应用范围逐年扩大,已成为研究各类晶体和非晶体材料的有效方法之一。

本章首先回顾 X 射线衍射分析的发展简史,重点介绍有关 X 射线的物理学基础,包括 X 射线的本质、X 射线谱以及 X 射线与物质的相互作用。

1.1 X 射线衍射分析发展简史

德国物理学家伦琴(Rontgen)于 1895 年在研究真空管中的高压放电现象时,偶然发现了一种不可见射线,这种射线的穿透能力很强,因为当时对它完全不了解,故称之为 X 射线。

1912 年劳厄(Laue)等首先发现了 X 射线衍射现象,证实了 X 射线的电磁波本质及晶体原子的周期排列,开创了 X 射线衍射分析的新领域。布拉格(Bragg)随后对劳厄衍射花样进行了深入研究,认为衍射花样中各斑点是由晶体不同晶面反射所造成的,并和他父亲一起利用所发明的电离室谱仪,探测入射 X 射线束经过晶体解理面的反射方向和强度,证明上述设想是正确的,导出了著名的布拉格定律(方程),测定了 NaCl、KCl 及金刚石等晶体结构,求出了晶胞的形状、大小和原子坐标位置,发展了 X 射线晶体学。以劳厄方程和布拉格定律为代表的 X 射线晶体衍射几何理论,不考虑 X 射线在晶体中多重衍射与衍射束之间及衍射束与入射束之间的干涉作用,称为 X 射线运动学衍射理论。Ewald 根据 Gibbs 的倒易空间概念,于 1913 年提出了倒易点阵的概念,同时建立了 X 射线衍射的反射球构造方法,并在 1921 年又进行了完善。目前,倒易点阵已广泛应用于 X 射线衍射理论中,对解释各种衍射现象起到极为有益的作用。

与布拉格父子同时,Darwin 也在 1913 年从事晶体反射 X 射线强度的研究,发现实际晶体的反射强度远远高于理想完整晶体应有的反射强度。他根据多重衍射原理以及透射束与衍射束之间能量传递等动力学关系,提出了完整晶体的初级消光理论,以及实际晶体中存在微小取向彼此稍差的嵌镶结构模型和次级消光理论,推导出完整晶体反射的摆动曲线和消光距离,开创了 X 射线衍射动力学理论。1941 年 Borrmann 发现了完整晶体中的异常透射现象,20 世纪 60 年代 Kato 提出了球面波衍射理论,Takagi 给出了畸变晶体

动力学衍射的普适方程。这些都是动力学衍射理论的重要发展。

20 世纪 20 年代,康普顿(Compton)等发现了 X 射线非相干散射现象,称为康普顿散射。我国物理学家吴有训参加了大量实验工作,做出了卓越的贡献,故该项散射又称为康普顿-吴有训散射。1939 年 Guinier 和 Hosemann 分别发展了 X 射线小角度散射理论。小角度散射就是在倒易点阵原点附近小区域内的漫散射效应,它只和分散在另一均匀物质中尺度为几到几十纳米的散射中心的形状、大小和分布状态有关,和散射中心内部的结构无关,因此是一种只反映置换无序而不反映位移无序的漫反射效应。1959 年 Kato 和 Lang 发现了 X 射线的干涉现象,观察到干涉条纹。在此基础上,发展了 X 射线波在完整晶体中的干涉理论,可精确测定 X 射线波长、折射率、结构因数、消光距离及晶体点阵参数。

X 射线的分析方法主要是照相法和衍射仪法。劳厄等人在 1912 年创用的劳厄法,利用固定的单晶试样和准直的多色 X 射线束进行实验;Broglie 于 1913 年首先应用的周转晶体法,利用旋转或回摆单晶试样和准直单色 X 射线束进行实验;德拜(Debye)、谢乐(Scherrer)和 Hull 在 1916 年首先使用粉末法,利用粉末多晶试样及准直单色 X 射线进行实验。在照相技术上做出重要贡献的有 Seemann 聚焦相机、带弯晶单色器的 Guinier 相机及 Straumanis 不对称装片法。1928 年 Geiger 与 Müller 首先应用盖革计数器制成衍射仪,但效率均较低。现代衍射仪是在 20 世纪 40 年代中期按 Friedman 设计制成的,包括高压发生器、测角仪和辐射计数器等联合装置,由于目前广泛应用电子计算机进行控制和数据处理,已达到全自动化的程度。

在射线源方面,1913 年 Coolidge 制成封闭式热阴极管,这是 X 射线管方面的一大革新。管子的阴极常采用钨丝绕成,通过电流加热,发出电子,管内真空度预先抽至 1.33×10^{-4} Pa 左右,因此电子在运行中基本上不受阻碍。管子阳极接地,用水冷却,操作时不需抽空和放气,极为便利。这类 X 射线管目前仍在广泛使用。20 世纪 40 年代末 Taylor 等人研制出旋转阳极即转靶装置,由于这类靶材不断高速旋转,使靶面遭受阳极电子束打击的部位不断变换,提高了冷却效果,大大增加了输出功率。20 世纪 50 年代 Ehrenberg 与 Spear 制成细聚焦 X 射线管,其焦斑直径可降至 $50 \mu\text{m}$ 或更小,不但使比功率提高,也改善了衍射工作所需要的分辨率。脉冲 X 射线发生器是利用脉冲电子源,在热阴极或场发射冷阴极管中产生 X 射线脉冲,每个脉冲的持续时间为亚毫微秒数量级,具有特定的时间结构。这种发生器的瞬时辐射强度很大,可进行瞬时衍射。20 世纪 70 年代以来最有前途的 X 射线源即同步辐射源,具有通量大、亮度高、频谱宽、连续可调、光束准直性好、无靶材污染所造成的杂散辐射等优点。

在探测器方面,最早是采用电离室直接探测 X 射线衍射方向及强度,随后则普遍采用照相底板或底片来记录衍射花样,并利用标尺及比长仪等测定衍射方位,以目估、曝光条或测微光度计等测量相对衍射强度,这一方法目前仍在应用。20 世纪 20 年代末期 Geiger 与 Müller 制成改进型的盖革计数器,其结构简单,使用方便。后来人们又制出正比计数器和闪烁计数器,其计数效率更高。除上述探测设备外,目前新型探测设备有固体探测器及位敏探测器等。

X 射线衍射技术的应用范围非常广泛,现已渗透到物理学、化学、地质学、生命科学、

材料科学以及各种工程技术科学中,成为一种重要的实验手段和分析方法。这里只归纳利用布拉格衍射峰位及强度的应用概况:① 晶体结构分析,如晶体结构测定,物相定性和定量分析,相变的研究,薄膜结构分析;② 晶体取向分析,如晶体取向、解理面及惯析面的测定,晶体变形与生长方向的研究,材料织构测定;③ 点阵参数的测定,如固溶体组分的测定,固溶体类型的测定,固溶度的测定,宏观应力和弹性系数的测定,热膨胀系数的测定;④ 衍射线形分析,如晶粒度和嵌镶块尺度的测定,冷加工形变研究和微观应力的测定,层错的测定,有序度的测定,点缺陷的统计分布及畸变场的测定。

X射线衍射新动向主要包括:① 高度计算机化,如实验设备及实验过程的全自动化,数据分析的计算程序化,衍射花样及衍衬像的计算机模拟等;② 瞬时及动态研究,由于高亮度及具有特定时间结构X射线源及高效探测系统的出现,使得某些瞬时现象的观察或研究成为可能,如化学反应过程,物质破坏过程,晶体生长过程,形变再结晶过程,相变过程,晶体缺陷运动和交互作用等;③ 极端条件下的衍射分析,例如研究物质在超高压、极低温、强电或磁场、冲击波等极端条件下组织与结构变化的衍射效应。

1.2 X射线本质及其波谱

X射线既是电磁波又是粒子,并具有连续辐射和特征辐射的波谱特征,与X射线的产生过程及机理有关。常规X射线衍射分析方法,是基于特征X射线电磁波理论而建立的。

1.2.1 X射线本质

1. 波动性

X射线和无线电波、可见光、紫外线、 γ 射线等,本质上同属于电磁波(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 $10^{-6} \sim 10^{-10}$ cm间,在电磁波谱中它与紫外线及 γ 射线相搭接,如图1-1所示。

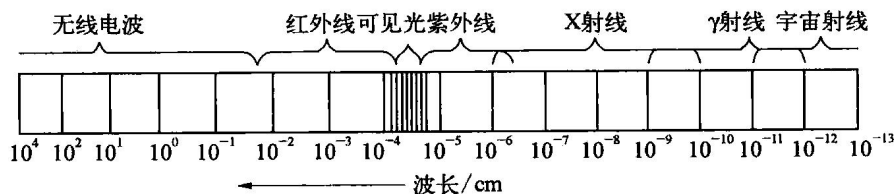


图 1-1 电磁波谱

电磁波是一种横波,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相,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。

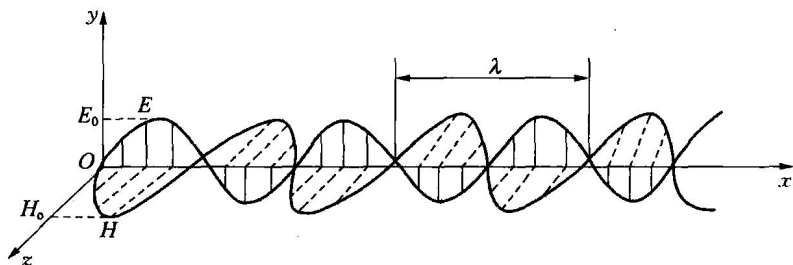


图 1-2 电磁波

在最简单的情况下,电磁波具有正弦波的性质,此时在空间任意位置 x 及时间 t 时的电场强度 $E_{x,t}$ 和磁场强度 $H_{x,t}$ 可表示为

$$E_{x,t} = E_0 \sin \left[2\pi \left(\frac{x}{\lambda} - \nu t \right) \right], \quad H_{x,t} = H_0 \sin \left[2\pi \left(\frac{x}{\lambda} - \nu t \right) \right] \quad (1-1)$$

式中, E_0 及 H_0 分别为电场及磁场的振幅; λ 及 ν 分别为电磁波的波长及频率。

在 X 射线衍射分析中,所记录的是电场强度矢量起作用的物理效应。因此,以后只讨论这一矢量强度的变化,而不再提及磁场强度矢量。

2. 粒子性

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,它们既具有波的属性,同时又具有粒子的属性,只不过在某些场合(例如 X 射线衍射效应)主要地表现出波动的特性,而在另外一些场合则主要地表现出粒子的特性。描写 X 射线波动性质的物理量为频率 ν 和波长 λ ,描述其粒子特性的则是光量子能量 ϵ 和动量 P 。这些物理量之间遵循爱因斯坦关系式,即

$$\epsilon = h\nu = hc/\lambda, \quad P = h/\lambda \quad (1-2)$$

式中, $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$, 为普朗克常数; $c \approx 3 \times 10^8 \text{ m/s}$, 为光速。

在单位时间内, X 射线通过垂直于其传播方向的单位截面之能量大小称为强度,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,强度则是通过单位截面的光量子流率。空间任意一点处,波的强度和粒子在该处出现的概率成正比,因而波粒二象性在强度这一点上也是统一的。

值得指出的是, X 射线虽与光传播的一些现象(如反射、折射、散射、干涉、衍射及偏振)相类似,但是由于 X 射线的波长要短得多,即光量子能量要高得多,上述物理现象所表现的应用范围和实用价值则存在着很大的差异。比如, X 射线只有当它几乎平行掠过光洁的固体表面时,才发生类似可见光那样的全反射,其他情况下则不会发生; X 射线穿过不同媒质时,几乎毫不偏折地直线传播(折射率接近 1),失去了用一般光学方法使其会聚、发散及变向的可能。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,而这一点可见光则无能为力。

X 射线波长单位常用埃,以符号 $\text{\AA}$ ^① 表示, $1 \text{\AA} = 10^{-8} \text{ cm}$ 。国际单位制(即 SI)长度单

① 为方便起见,全书部分地方采用埃,以符号 $\text{\AA}$ 表示, $1 \text{\AA} = 10^{-10} \text{ m}$ 。

位为 m, 波长单位改用 nm, $1 \text{ nm} = 10^{-7} \text{ cm} = 10 \text{ \AA}$, 国际长度单位已逐渐取代 $\text{\AA}$ 。

X 射线具有一定的波长分布范围, 不同波长的 X 射线有不同的用途。在通常情况下, 用于晶体结构分析的 X 射线, 波长通常在 $0.25 \sim 0.05 \text{ nm}$ 之间, 其中短波长的 X 射线称为硬 X 射线, 长波长的 X 射线则为软 X 射线。X 射线波长愈短其穿透材料的能力愈强。

1.2.2 X 射线谱

1. X 射线的产生

通常使用的 X 射线源为 X 射线管, 这是一种装有阴阳极的真空封闭管, 阴极为灯丝, 阳极为金属靶。当灯丝中通入电流后, 如果在阴阳两极之间施加高电压, 则阴极灯丝所发射出的电子流将被加速, 以高速撞击到金属阳极靶上, 就会产生 X 射线, 如图 1-3 所示。

上述由高速电子撞击靶材而产生 X 射线的机理, 可以按照量子理论来解释, 主要与以下两个物理过程有关。

首先, 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。阴极电子发射出的电子数目极大, 即使是 1 mA 的管电流, 每秒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, 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。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)。

其次, 从阴极射来的电子流, 如果其动能足够大(取决于加速电压), 除部分电子仍按上述过程与靶材碰撞并产生连续辐射, 另一些电子有可能将靶材原子的某些内层电子撞击出其原属的电子壳层, 即撞击到电子未填满的外层, 或者将电子撞击出该原子系统而使原子电离。此时, 原子已处于不稳定的高能激发状态, 原子的外层电子争相向内层跃迁, 以填补被击出电子的空位, 从而使原子系统能量降低, 恢复到其最初的稳定状态。在外层电子向内层跃迁并降低系统能量的同时, 将辐射出 X 射线光量子, 如图 1-4 所示。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, 即

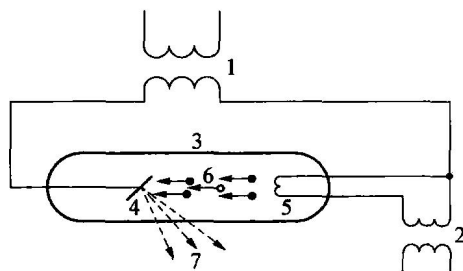


图 1-3 X 射线发生装置

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

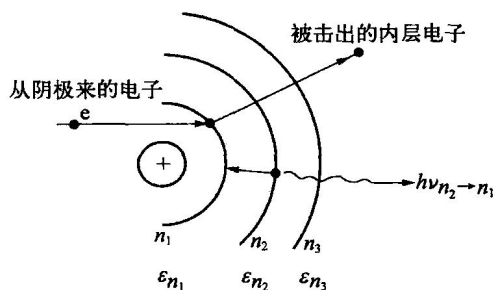


图 1-4 内层电子跃迁辐射特征 X 射线

$$h\nu_{n_2 \rightarrow n_1} = \epsilon_{n_2} - \epsilon_{n_1}, \lambda_{n_2 \rightarrow n_1} = c/\nu_{n_2 \rightarrow n_1} = hc/(\epsilon_{n_2} - \epsilon_{n_1}) \quad (1-3)$$