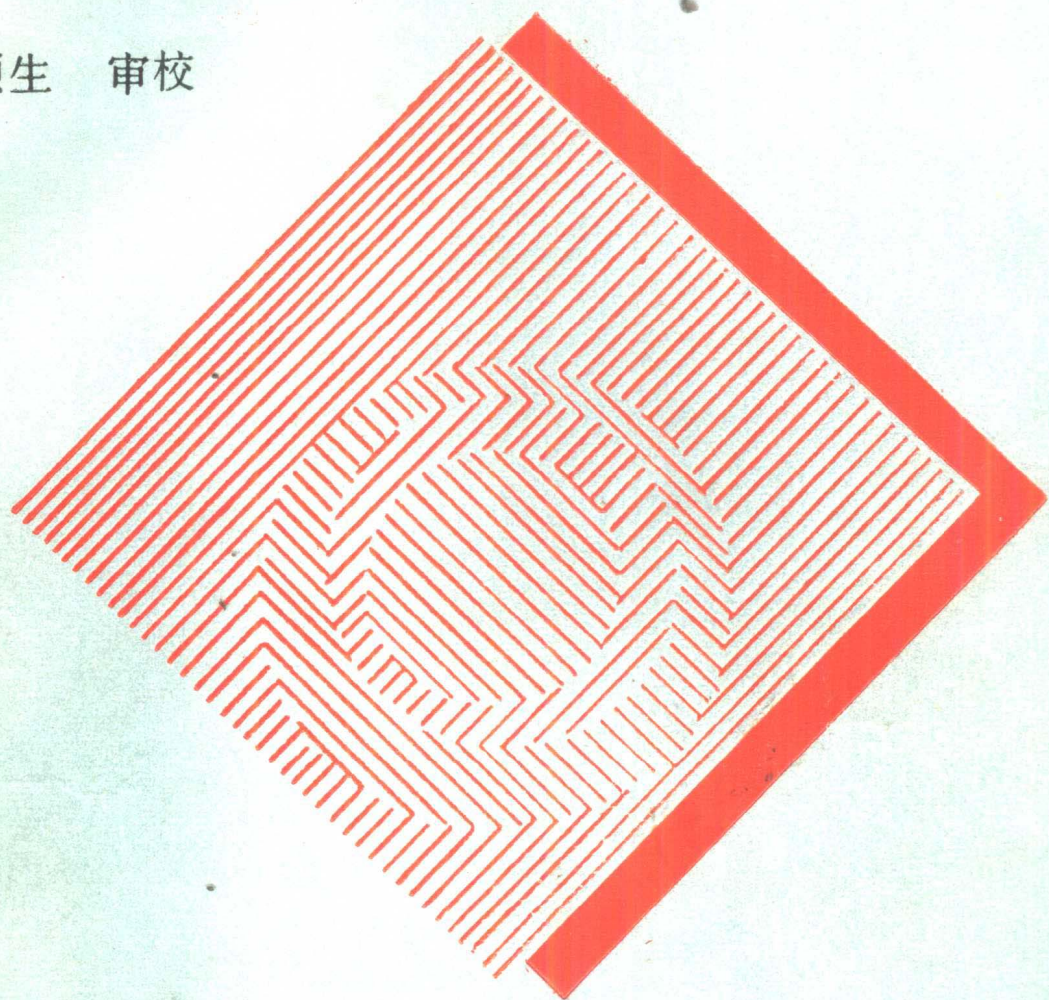


杨于兴 漆 潜 编

许顺生 审校



X射线衍射分析

上海交通大学出版社

X 射线衍射分析

杨于兴 编
漆 璿
许顺生 审校

上海交通大学出版社

内 容 提 要

这是一本有关 X 射线衍射分析的基础教材。全书共 9 章，内容包括晶体几何学，X 射线衍射基本原理与各种基本的实验方法。其中，晶体几何学内容比较丰富。为了便于读者自学，每章均有习题。附录中收集了常用的数据表可供计算分析时查阅。

本书可作为材料科学专业的 X 射线衍射分析课程的入门教材，也可作其他专业——冶金、机械、矿物、建材、药物、高分子等专业的教学用书。对专门从事 X 射线衍射分析方面的科技人员有一定参考价值。

X 射线衍射分析

出 版：上海交通大学出版社

（淮海中路1984弄19号）

发 行：新华书店上海发行所

印 刷：江苏太仓印刷厂

开 本：787×1092（毫米）1/16

印 张：14

字 数：342000

版 次：1989年5月 第1版

印 次：1989年6月 第1次

印 数：1—1550

科 目：187—304

ISBN7—313—00362—5/TG·11

定 价：2.80元

编 者 的 话

自1912年德国物理学家M.V.Laue奠定了X射线衍射基础以来,逐渐发展并完善了许多X射线衍射分析技术。其中有的已成为材料科学研究中的常规试验方法,如晶体结构、点阵常数、宏观应力、单晶定向、多晶织构、块大小和显微畸变等方面的测定。因此,“X射线衍射分析”是材料科学专业学生必须掌握的一门基础技术课程。

本书的前身曾作为大学讲义于1980和1984年前后二次铅印,为不少高等院校选作材料科学、金属学及热处理等专业的教材。在经过多次教学实践和听取了许多兄弟院校任课教师意见的基础上,又对原书进行增删和补正,现由上海交通大学出版社正式出版。

作为材料科学专业的“X射线衍射分析”入门教材,本书主要阐述X射线衍射分析的基础理论和在材料科学研究中常用的一些分析技术。本书选材中,考虑了与其他相关课程和研究生课程的衔接,相应增加了晶体几何学的内容。本书既可作为材料科学、金属学和热处理等专业的教学用书,亦可供冶金、矿物、建材、药物、高分子等专业的大学教材和参考书。

本书末附有各章习题,凡重要概念均用黑体字印刷,以便于读者自学和正确理解;附录中收集了常用的数据表可供计算分析时查阅。

本书第1、2、3、4、7、8章由杨于兴副教授编写,第5、6、9章由漆璿副教授编写。X射线衍射学会理事长、中科院上海冶金所许顺生教授在百忙之中审校了全书,指出了原稿中的许多不妥之处,并为本书作序。上海交通大学出版社程锡林编辑为本书的编辑出版作了很多工作,使本书能以较好的形式出现,特此一并致谢。

限于编者水平,书中难免有不当和错误之处,恳请读者批评指正。

编 者

1988年6月

序

德国物理学家劳厄 (M. V. Laue) 于1912年发现了X射线的衍射现象, 他将晶体视为三维的衍射光栅, 其光栅间距与X射线波长约在同一量级, 从而导出了劳厄晶体衍射公式。紧接着英国物理学家布拉格父子 (W. H. & W. M. Bragg) 又将此衍射关系用简单的布拉格定律表示, 使之更易于接受。他们的卓越工作开辟了X射线理论及应用的广阔天地, 因而都被授予诺贝尔奖金, 以表彰其功绩。

此后X射线衍射学受到有关学者的极大重视, 获得高速的发展, 到本世纪四、五十年代, X射线衍射原理、方法及在各方面的应用虽已基本建立, 但目前仍在不断前进。其应用范围已遍及于物理、化学、地质学、生命科学、工程及材料科学等各个领域, 在材料科学与工程方面的贡献尤为显著, 成为近代材料微观结构与缺陷分析必不可少的重要手段之一。

本书的编写者在材料的X射线衍射分析方面有丰富的经验, 他们在书中以有限的篇幅, 扼要地叙述了X射线衍射的原理、设备、方法及若干重要应用。其文字深入浅出, 注意理论与实际的联系, 对X射线衍射学的基础知识——晶体学给予了较详细的阐述, 为本书特色。

许顺生

1988年6月

目 录

第 1 章 X射线的产生及其性质

§ 1-1 X射线的性质	(1)
§ 1-2 X射线的产生	(15)
参考文献	(18)

第 2 章 几何晶体学

§ 2-1 晶体结构的周期性和对称性	(19)
§ 2-2 布拉非格子与晶系	(25)
§ 2-3 晶体学指数	(27)
§ 2-4 晶体投影	(34)
§ 2-5 倒易点阵	(41)
§ 2-6 点群	(47)
§ 2-7 空间群	(57)
§ 2-8 晶体定向转换	(64)
参考文献	(70)

第 3 章 X射线运动学衍射理论

§ 3-1 X射线衍射方向	(71)
§ 3-2 X射线衍射强度	(75)
参考文献	(88)

第 4 章 X射线衍射方法

§ 4-1 粉末照相法	(90)
§ 4-2 多晶衍射仪法	(95)
§ 4-3 转晶照相法	(104)
参考文献	(105)

第 5 章 点阵常数的精确测定

§ 5-1 粉末衍射花样的指标化	(106)
§ 5-2 点阵常数测量中误差的来源	(110)
§ 5-3 点阵常数精确测定的方法	(115)
参考文献	(119)

第 6 章 多晶体的物相分析

§ 6-1 物相的定性分析	(120)
§ 6-2 物相的定量分析	(125)

参考文献	(135)
第7章 宏观残余应力的测定	
§ 7-1 X射线应力测定的基本原理	(136)
§ 7-2 X射线应力测定方法	(139)
§ 7-3 弹性常数的测定	(142)
§ 7-4 侧倾法简介	(143)
参考文献	(145)
第8章 嵌块大小和“显微畸变”的测定	
§ 8-1 X射线衍射线的宽化	(146)
§ 8-2 K_{α_1} 和 K_{α_2} 双重线的分离	(151)
§ 8-3 近似函数类型的选择	(152)
§ 8-4 几何宽化效应的分离	(154)
§ 8-5 “显微畸变”和嵌块细化两种效应的分离	(155)
参考文献	(159)
第9章 多晶织构和单晶取向的测定	
§ 9-1 多晶体织构的测定	(160)
§ 9-2 单晶定向	(174)
参考文献	(181)
习 题	(182)
附录 1 元素的晶体结构及物理性质	(188)
附录 2 标识发射谱线及吸收限波长 (\AA) 和能量 (keV)	(192)
附录 3 K系及L系标识X射线谱的激发电势	(194)
附录 4 质量吸收系数	(195)
附录 5 点阵几何	(199)
附录 6 立方晶体晶面间夹角表	(201)
附录 7 密勒指数的二次式	(203)
附录 8 X射线的原子散射因子	(204)
附录 9 原子散射因数在吸收限近旁的减少值 Δf	(208)
附录 10 多重因数	(208)
附录 11 劳伦茨-偏振因数 $\left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right)$	(209)
附录 12 计算温度因子的数据	(212)
附录 13 应力测定常数表	(212)
附录 14 常用的物理常数和换算公式	(213)

第1章 X射线的产生及其性质

§ 1-1 X射线的性质

一、X射线的本质

1895年德国物理学家伦琴(Röntgen W.C.)在研究阴极射线时,发现了一种新的射线。它不能被肉眼观察到,但却可以使铂氰化钡粉末发出荧光,并使底片感光;它是沿直线传播的,传播方向不受电场或磁场的影响;它具有很强的穿透能力,当穿过物质时它可以被偏振化,并被物质吸收而使强度衰减;它能使空气或其他气体电离,并能杀伤生物细胞等等。由于当时对这种射线的本质不甚了解,所以称之为X射线,后人为了纪念它的发现者,也称之为伦琴射线。

X射线发现以后,鉴于它具有很强的穿透能力,在医学上和工程技术上就广泛地被采用。当它透过密度不同的物质时,由于物质吸收而造成透射强度的差异。因此,利用X射线透照法可以定出骨折或金属材料和零件中裂缝的位置,形成了放射医学和X射线探伤学。但是,直到X射线衍射现象发现以后,人们对它的本质才有了较深刻的认识,并使它得到了更广泛和深入的应用。

1912年德国物理学家劳厄(M.V.Laue)等根据理论预见到,并用实验证实了X射线与晶体相遇时能发生干涉(即衍射)现象,证明了X射线具有电磁波的性质,成为X射线衍射学的第一个里程碑。

X射线和可见光及其他基本粒子(如电子、中子、质子等)一样,同时具有微粒及波动二重性。由于X射线的波长较短,X光子能量相对来说很高,因此它的微粒特性很容易显示出来。

在X射线衍射分析中,常用的X射线波长约 $0.05\sim 0.25\text{nm}$;用于金属材料探伤的X射线波长则要短得多,约为 $0.005\sim 0.1\text{nm}$ 或更短。因为,当X射线波长愈短时,X光子能量愈大,它的穿透能力也愈强,可以检验更厚、更重的材料。一般称波长短的X射线为硬X射线,反之则称为软X射线。

由于X射线是一种电磁波,它与无线电波、可见光和 γ 射线等其他各种高能射线无本质上的区别,只是波长不同而已。作为电磁波的一种,X射线具有它的一般属性。若有单色的X射线沿 x 轴方向传播,在垂直于波传播方向的平面内存在着互相垂直的电场强度 E 和磁场强度 H 。二者在空间和时间上作周期变化(见图1-1)。如果,研究的是一平面偏振的波

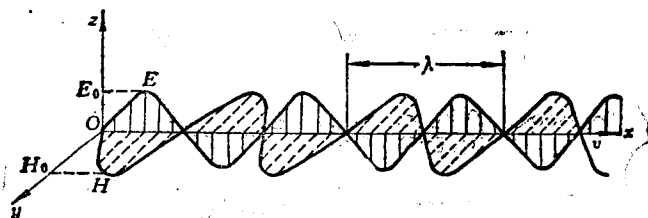


图 1-1 向 x 方向传播的偏振X射线引起的电场 E 与磁场 H

(plane polarized wave), 即 E 只沿 xOz 平面传播, 那么, E 随距离 x 和时间 t 的周期变化可表示为

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

式中: E_0 为电场强度振幅; λ 为电磁波的波长, 即电场强度和磁场强度变化的一个循环周期; ν 为电磁波的频率, $\nu = c/\lambda$ (c 为光速); t 为时间。

由各种波长的电磁波构成电磁波谱, 其中有由电子管发出波长达几千米的无线电波, 直至由原子核反应所产生的波长为 10^{-12} m 以下的 γ 射线及波长更短的宇宙射线。在这两端之间顺次分布着红外线、可见光、紫外线和 X 射线, 其邻近部分的波长往往互相重叠。电磁波谱的组成部分及其波长见图 1-2。

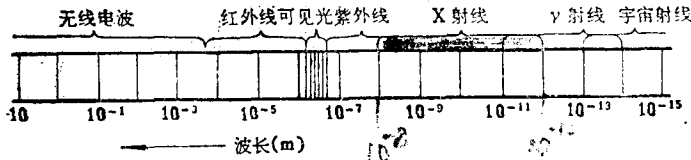


图 1-2 电磁波谱

二、X 射线谱

由 X 射线管发出的 X 射线可以分为两种。一种是具有连续波长的 X 射线, 构成连续 X 射线谱 (continuous spectrum)。这种连续 X 射线因为和白色光相似, 所以也叫作白色 X 射线。另一种是具有特定波长的 X 射线谱, 它们叠加在连续 X 射线谱上, 称为标识 (或特征) X 射线。当加在 X 射线管两端的电压达到一定数值以后, 它们就可以发生。这些谱线的波长取决于 X 射线管中阳极材料。由于它们和单色的可见光相似, 所以称为单色 X 射线。由这些单色 X 射线谱构成了标识 X 射线谱 (或特征 X 射线谱) (characteristic spectrum)。

1. 连续 X 射线谱

对于某一阳极 (通常称靶, 如 Mo 靶) 的 X 射线管, 当加在它两端的电压未超过一定数值时 (如小于 20 kV) 所产生的 X 射线的波长是在一定范围内连续分布的 (如图 1-3), 它包含着从某一个短波限 λ_0 开始的全部波长, 强度连续地随波长而变化。

如逐渐改变加速电压值 (在产生连续 X 射线的范围内), 最高强度射线的波长 (λ_{max}) 逐渐变短, 各种波长射线的相对强度相应增高。短波极限值逐渐变小 (λ_0 向左方移动), 如图 1-4 (b) 所示。

当保持一定管压, 增加管流时, 各种波长射线的相对强度也随之增高。但 λ_0 、 λ_{max} 保持不变, 如图 1-4 (a) 所示。

当改变阳极物质时, 随靶的原子序数增高, 各种波长射线的相对强度增大。但 λ_0 保持不变, 如图 1-4 (c) 所示。

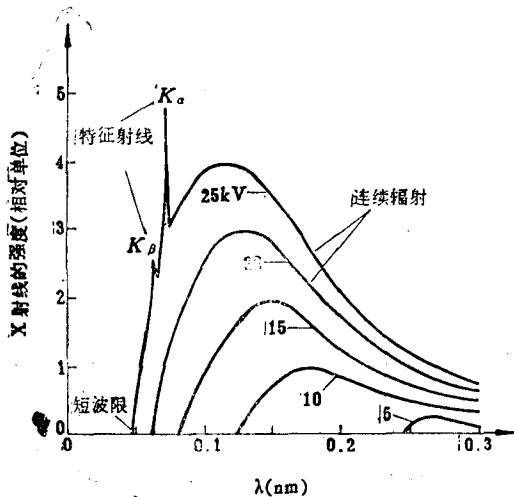


图 1-3 不同管压下 Mo 的 X 射线谱

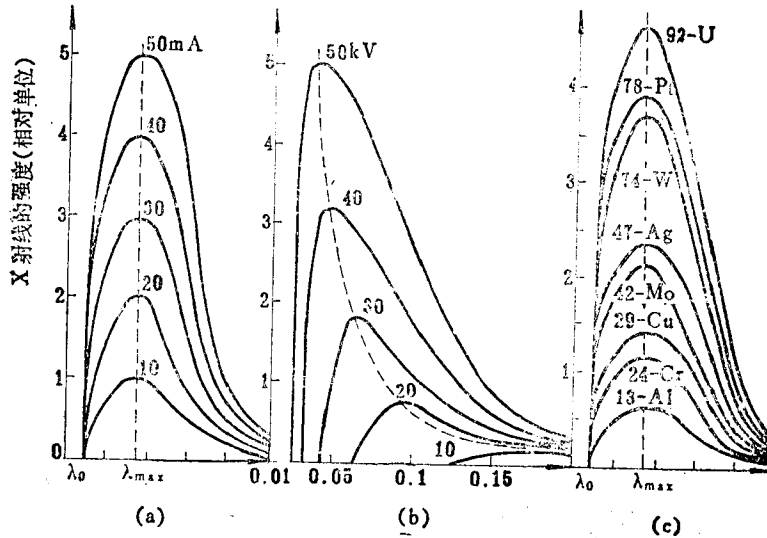


图 1-4 管流、管压及阳极物质对连续谱的影响

在这些实验事实的基础上，人们运用经典物理学的概念来解释连续谱产生的机理。在 X 射线管两端加上高压后，从热阴极发出的电子在强电场作用下，以极高的速度飞到阳极，当电子掠过阳极物质原子中的原子核附近时，由于受到静电引力的作用而获得负加速度。按照经典电磁学理论，一个具有加速度的电子（正的或负的加速度）必然向周围辐射电磁波，这种现象称为韧致辐射⁽¹⁾。由于大量电子掠过各个原子核附近的距离不可能相同，因此，获得的负加速度也不完全一致，显然，由它们辐射的光子频率谱一定是包含各种波长的连续波。其中，只有当某些电子同原子核发生正面碰撞时，电子获得的负加速度最大，它的全部动能 ($\frac{1}{2}mv^2 = eV$) 转化为一个辐射光子 ($h\nu_{\max}$)，即 $h\nu_{\max} = eV$ ，所以

$$\lambda_0 = \frac{hc}{eV} \quad (1-2)$$

式中： e 为电子的电荷，等于 $1.602 \times 10^{-19} \text{C}$ ； V 为电子通过两极时电压降，单位： V ($1\text{V} = 1\text{J} \cdot \text{C}^{-1}$)； h 为普朗克 (Planck) 常数，等于 $6.626 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$ ； ν 为辐射光子的频率 (s^{-1})； c 为 X 射线速度，等于 $2.998 \times 10^8 \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ； λ_0 为 X 射线波长的短波限，单位： m 。

若以数字代入式 (1-2)，则

$$\lambda_0 = \frac{hc}{eV} = \frac{12.4}{V} \times 10^{-7} \quad (\text{m}) \quad (1-3)$$

X 射线的强度 (intensity) 是指垂直于 X 射线传播方向的单位面积上、在单位时间内通过的光子数目 (单位面积上的光子流率)，用 I 表示，其绝对单位为 $\text{J} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 。连续 X 射线谱的总强度就是图 1-3 曲线下的总面积：

$$I_G = \int_{\lambda_0}^{\infty} I(\lambda) d\lambda \quad (1-4)$$

实验证明，它与阳极的原子序数 Z 、管电压 V 和管电流 i 有下列关系：

$$I_G = K_1 i Z V \quad (1-5)$$

式中： K_1 和 m 都是常数， m 约等于 2。

X 射线管中电子的能量绝大部分在和阳极物质撞击时生成热能而损失掉，因此，X 射线

管的效率极低。

$$\eta = X \text{ 射线管效率} = \frac{X \text{ 射线功率}}{\text{电子流功率}} = \frac{K_1 Z^2 V^2}{iV} = K_1 ZV,$$

式中， K_1 约为 $1.1 \sim 1.4 \times 10^{-9}$ 。当用钨阳极 ($Z = 74$)，管电压为 100 kV 时，X 射线管效率约为 1% 或者更低。

2. 标识 X 射线谱 (特征辐射)

当管压增高到某一临界值时，如对 Mo 靶增高到大于 20 kV 时，则在连续 X 射线谱基础上出现强度极大的尖峰，它位于一定的波长处，构成标识 X 射线谱。刚好激发标识谱的临界管电压称为激发电压 (excitation voltage)，不同阳极物质具有不同激发电压。大于激发电压后继续增高电压，不仅使连续谱短波限 (λ_0) 缩短，而且整个谱线强度的增加更快。但标识射线的波长及其强度之间比例依然不变。在图 1-5 中，两个强度特别高的谱线分别位于波长为 0.063 nm 及 0.071 nm 处，后者强度为前者的数倍。它们统称为 Mo 的 K 系辐射线，波长为 0.063 nm 的是 K_{β} 辐射，波长为 0.071 nm 的是 K_{α} 辐射。 K_{α} 线条又可以细分为 K_{α_1} ，及 K_{α_2} 两条双重线， K_{α_1} 和 K_{α_2} 辐射的强度之比约为 $2:1$ ，当用原子序数较高的金属作阳极时，除去 K 系辐射线外，还可以得到 L、M 等系的标识 X 射线。在通常 X 射线衍射工作中，只需要单色的 X 射线，一般均采用 K_{α} 辐射进行。

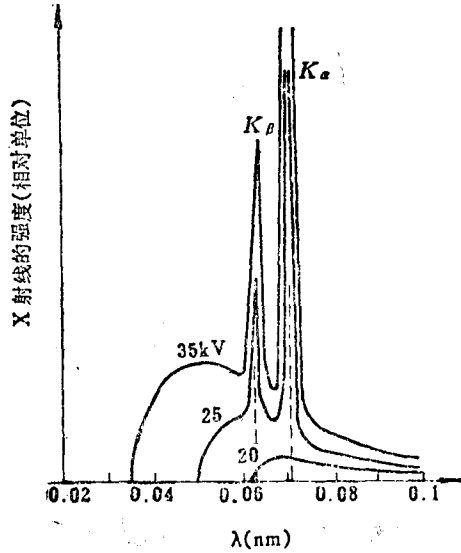


图 1-5 Mo 靶 X 射线管的 X 射线强度曲线

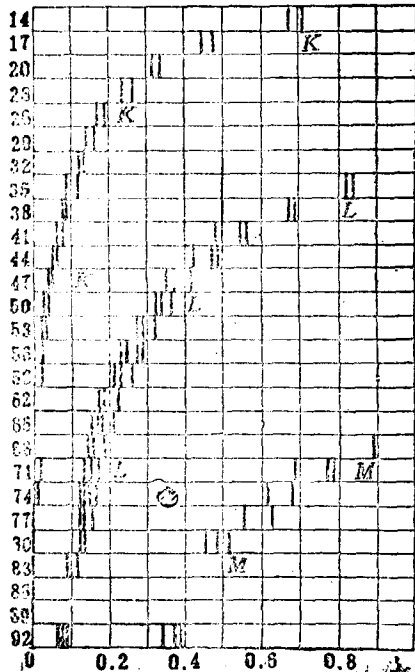


图 1-6 元素的原子序与其标识线波长的关系

早在 1913 年，英国科学家莫斯利 (Moseley) 系统地研究了不同元素的标识射线，发现了波长和原子序数之间存在某种规律的联系，称之为莫斯利定律，即

$$\sqrt{\frac{1}{\lambda}} = K(Z - \sigma).$$

式中： λ 为标识谱线的波长； K 和 σ 均为常数； Z 为阳极物质的原子序数。

上式表明，当 X 射线管中阳极物质的原子序数 Z 逐渐增加时，相应同一系的标识谱线波长逐渐变小 (参见图 1-6)，但没有周期性。这也说明标识 X 射线的产生是与原子内层电子的跃迁有关。由于这种谱线波长严格取决于激发态原子的原子序数，故称它为标识 X 射线 (特征 X 射线)。显然，利用上式可以测定未知样品中元素的种类，并能发现元素周期表中新的元素，从而形成了 X 射线光谱学 (X-ray spectroscopy)。

根据半经典的波尔原子模型，原子内的电子是分布在一系列量子化的壳层上，各层分别用英文字母K、L、M等来依次表示，最内层的K层的能量为最低，然后按L、M逐层递增，第n壳层上电子的能量 E_n 可以表达为

$$E_n = -\frac{2\pi^2me^4(Z-\sigma)^2}{h^2n^2}, \quad (1-6)$$

式中： m 为电子质量； n 为主量子数； σ 为屏蔽常数。这是考虑到沿轨道运动的电子除了受原子核的吸收作用外，还受到在它和核之间的其他电子的排斥作用而引入的。其他符号意义同前。当原子中的电子按上述规则分布时，原子具有最低的能态，即基态。

若一个具有高动能的外界电子冲入基态原子中，它可将原子内层的某一个电子击出，这时，原子就处于激发状态。激发态原子的能量高于基态原子的能量，因而不是稳定的，必然自发地向基态过渡。若K层上的一个电子被击出，则L层上的任意一个电子将自动地跃迁到K层上，因此由K激发态过渡到L激发态，多余的能量将以X射线光量子的形式辐射出来，这就是 K_α 线射。当然，也可能由M层上的电子直接跃迁到K层上，则相应会有 K_β 射线辐射。总之，每一次这种外层电子向内层轨道的跃迁都伴随着原子能态的下降。所减低的能量将以一个X射线量子的形式辐射出来，图1-7为原子中各个激发能态和相应的辐射线。辐射的频率由下列方程式来决定：

$$h\nu = E_{n_1} - E_{n_2} = W_{n_2} - W_{n_1}。$$

上式表示，电子由离核较远而主量子数为 n_1 的壳层跃迁至离核较近而主量子数为 n_2 的壳层上所辐射的光子能量。 E_{n_1} 及 E_{n_2} 分别为两层上电子的能量，而 W 表示将电子由一个壳层移至无穷远时所作的功。例如，当L层电子向K层跃迁时，因K层的 $n_2 = 1$ ，L层的 $n_1 = 2$ ，利用公式(1-6)则有

$$\nu_{n_1-n_2} = \frac{2\pi^2me^4}{h^3} (Z-\sigma)^2 \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right)，$$

也即

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = \frac{2\pi^2me^4}{ch^3} (Z-\sigma)^2 \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right)， \quad (1-7)$$

式中： $\frac{2\pi^2me^4}{ch^3}$ 称为赖德堡(Rydberg)常数，以 R 表示， $R = 1.097 \times 10^7 \text{m}^{-1}$ 。式

(1-7)就是莫斯利定律表达式： $\sqrt{\frac{1}{\lambda}} = K(Z-\sigma)$ ，其中， $K = \sqrt{R \left(\sqrt{\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2}} \right)}$ 。

当M层上的电子跃迁到K层时，原子能态将由K激发态过渡到M激发态，相应发出的辐射为 K_β 线，其光量子能量为

$$h\nu_{K\beta} = W_K - W_M。$$

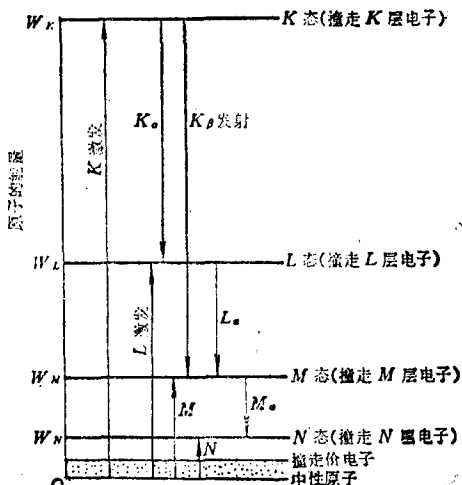


图 1-7 原子中各个激发能态和相应的辐射线^[2]

显然, $h\nu_{K\alpha} < h\nu_{K\beta}$, 也即 $\lambda_{K\alpha} > \lambda_{K\beta}$, 但整个 $K\alpha$ 线强度却比 $K\beta$ 线高五倍左右, 这是因为 L 层是 K 层的邻层, 电子自 L 层过渡到 K 层的几率比由 M 层过渡到 K 层的几率大得多。

当 K 系射线产生时, 必然引起 L 系和 M 系产生射线, 但由于强度太低通常是测不到的。严格地讲, 属于同层的各电子能量也并不完全相同。例如, 当 L 层上不同亚能级上电子向 K 层跃迁时会发射 $K\alpha_1$ 和 $K\alpha_2$ 谱线, 且 $\lambda_{K\alpha_1} < \lambda_{K\alpha_2}$, 由于相互靠得很近, 通常很难分辨。又因 $K\alpha_1$ 的强度是 $K\alpha_2$ 的两倍, 故 $K\alpha$ 的波长取其权重平均值,

$$\lambda_{K\alpha} = \frac{2\lambda_{K\alpha_1} + \lambda_{K\alpha_2}}{3}。$$

为了使飞向阳极的电子能够从阳极物质原子内部壳层上击出一个电子, 它本身必须具有足够的能量。例如, 只有当 X 射线管在大于 K 系激发电压 V_K 的电压下工作时, 才能产生 K 系射线。 V_K 由下式确定:

$$eV_K = W_K = -E_K。$$

由于内层电子与原子核的联系比外层电子紧密, 因此 K 系射线的激发电压比 L 系高, 而 L 系的激发电压又比 M 系高等等。随阳极物质原子序数增高, 原子核对各层电子的结合能增高, 故各系射线的激发电压也相应增高。

标识 X 射线的强度随管压、管流的加大而增加, 其变化规律可用下式表示:

$$I_E = Ci(V - V_K)^n, \quad (1-8)$$

式中: C 为比例常数; i 为管流强度; V 为管压; V_K 为阳极物质 K 系标识 X 射线的激发电压。对于 K 系, n 常取 1.5。

在利用标识 X 射线进行衍射分析时, 总希望找到一个适宜的工作电压, 使得标识谱线相对于连续谱线有最大的强度比, 根据式 (1-5) 和式 (1-8), 对于 K 系标识射线:

$$\frac{I_E}{I_c} = \frac{Ci(V - V_K)^{1.5}}{KiZV^2} = C' \frac{\left(\frac{V}{V_K} - 1\right)^{1.5}}{ZV_K^{0.5} \left(\frac{V}{V_K}\right)^2},$$

式中: $C' = \frac{c}{K}$ 为常数。若以 I_E/I_c 为纵坐标, 以 V/V_K 为横坐标作图, 可得如图 1-8 所示的曲线。可见当管压比激发电压高 3~5 倍时, 标识谱线相对于连续谱线的强度比最大。因此, 使用标识 X 射线时, X 射线管的工作电压约为阳极物质激发电压的 3~5 倍为最适宜。衍射分析工作中常用的 K 系标识 X 射线波长及其他有关数据见表 1-1。

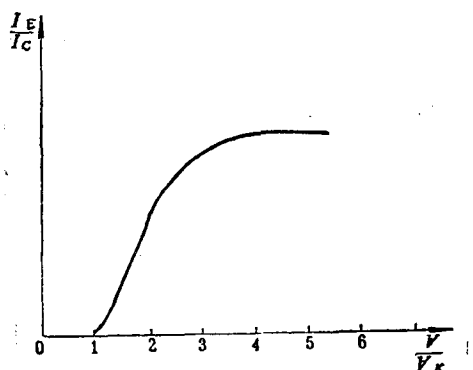


图 1-8 I_E/I_c 与 V/V_K 关系曲线

三、X 射线和物质的交互作用

当 X 射线与物质相遇时, 会产生各种形式的错综复杂的交互作用。在一般情况下, 除贯穿部分的光束外, 射线能量损失在与物质作用过程之中, 基本上可以归为两大类, 其中一部分可能变成次级、三级或更高次的 X 射线, 即所谓荧光 X 射线 (fluorescent X-ray), 与此同时, 从物质的原子中激发出光电子 (Photoel

表1-1 常用的K系标识X射线波长及有关数据

靶子元素	原子序数	K_{α_1} (nm)	K_{α_2} (nm)	K_{α} (nm)	K_{β} (nm)	λ_K (nm)	V_K (kV)	工作电压 (kV)	被强烈吸收及散射的元素	
									K_{α}	V_{β}
Cr	24	0.22896	0.22935	0.22999	0.20848	0.20701	5.98	20-25	Ti, Sc, Ca	V
Fe	26	0.19360	0.19399	0.19373	0.17565	0.17438	7.10	25-30	Cr, V, Ti	Mn
Co	27	0.17889	0.17928	0.17902	0.16223	0.16081	7.71	30	Mn, Cr, V	Fe
Ni	28	0.16578	0.16619	0.16591	0.15001	0.14880	8.29	30-35	Fe, Mn, Cr	Co
Cu	29	0.15405	0.15443	0.15418	0.13922	0.13804	8.86	35-40	Co, Fe, Mn	Ni
Mo	42	0.07093	0.07135	0.07107	0.06323	0.06198	20.0	50-55	Y, Sr, Ru	Nb, Zr
Ag	47	0.05594	0.05594	0.05609	0.04920	0.04855	26.5	55-60	Ru, Mo, Nb	Pd, Rh

electron) 或奥杰 (Auger) 电子; 另一部分消耗在X射线的散射中, 包括相干散射和不相干散射。上述两类是物质对X射线吸收的主要部分。此外, 它还能变成热量逸出。

1. X射线的衰减

当X射线穿过物质时, 其强度要衰减。由于衰减的程度与所经过物质中路程 dx 和入射线强度 I 成正比。如图1-9所示。因此下列关系成立:

$$dI = -\mu_L I dx,$$

式中比例常数 μ_L 为线吸收系数 (cm^{-1}), 它的大小由被测物质及其密度与X射线的波长来决定。式中负号表示强度是衰减的。

当一束强度为 I_0 的X射线透过厚度为 x 的物质时, 则有

$$I/I_0 = e^{-\mu_L x} \text{ 或 } I = I_0 e^{-\mu_L x}, \quad (1-9)$$

I/I_0 比率称为穿透系数。当式(1-9)中的 x 为单位长 (1cm) 时, 则有 $\mu_L = \ln I_0 - \ln I$ 。所以, μ_L 的物理意义是: 当X射线透过单位长物质时, 入射强度 (I_0) 和透射强度 (I) 之对数差。 μ_L 值不仅与物质的组成有关, 而且与状态有关。例如, 同一种物质, 由于温度、压力等参数不同, 密度也因之而异, 同一质量的物质厚度就不同, μ_L 值也随之变化, 因而使用不便。考虑到X射线与物质相互作用而造成的衰减仅决定于单位体积内所含的分子数 (或原子数) 及这些分子的组成。为了简化计算手续, 引进质量吸收系数 $\mu_m = \mu_L/\rho$ 的概念。 ρ 为物质的密度 (单位为 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)。 μ_m (单位为 $\text{cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$) 表征一定数目的原子所引起的衰减。因而与温度、压力等参数无关, 仅与原子序数有关。这样, 强度衰减公式可改写为

$$I = I_0 e^{-\mu_m m} = I_0 e^{-(\mu_L/\rho)\rho x}, \quad (1-10)$$

式中: m 表示X射线穿透截面积为 1cm^2 而厚度为 x 的体积内的物质质量 (单位为g)。所以, $m = \rho x$ 。

当吸收体不只是一种元素而是由 p 个 (两种以上) 元素所组成的化合物、混合物、合金、溶液等时, 该物质的质量吸收系数 μ'_m 可以用下式求出:

$$\mu'_m = W_1 \mu_{m1} + W_2 \mu_{m2} + \dots + W_p \mu_{mp},$$

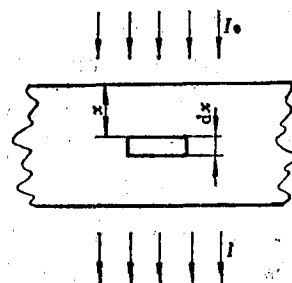


图 1-9 X射线穿过物质时被衰减的示意图

式中： W_1, W_2, \dots, W_p 为吸收体中各组成元素的质量分数； $\mu_{m_1}, \mu_{m_2}, \dots, \mu_{m_p}$ 为其各自在一定X射线波长时的质量吸收系数（可由附录4中查到）。

实验表明，质量吸收系数随波长变化的关系如图1-10所示，两根曲线被一个尖锐的不连续突变点分开，此点称之为吸收限（absorption edge）。

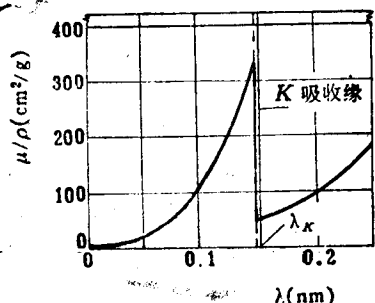


图 1-10 Ni的质量吸收系数随波长的变化

不管在哪段曲线上，吸收系数与波长的关系均近似地按下式变化：

$$\mu_m \approx K \lambda^3 Z^3.$$

式中： K 为常数，其数值在每段曲线上均不相同； Z 为吸收体的原子序数。

对于所有物质，它们的质量吸收系数随着X射线的波长变短而减小，而射线的贯穿本领却随之增加，但当波长缩短到某一值(λ_K)时， μ_m 值发生跃变，这一事实

从另一侧面揭示了原子内层电子的跃迁过程，它有助于了解标识谱线和真吸收的本质。

此外，X射线穿过物质时，还受到电子的散射。因此， μ_m 值包括了真吸收和散射这两种截然不同的X射线吸收过程。电子散射X射线可以在任何方向上进行，电子绝大部分散射光的能量不会再次出现于透射光束中，因此将电子散射的X射线能量也归入吸收。下面分别对真吸收和散射这两个过程进行讨论。

2. X射线的真吸收

1) 光电效应（荧光辐射）：当光量子的能量增大到刚好等于被辐照原子 K 激发所需的能量 ($h\nu_K = W_K$) 时，它足以将原子中 K 层电子击出而成为激发态，同时辐射出二次荧光标识射线，因而消耗很大的入射能量，造成吸收系数的突增（吸收限）。这种原子被入射X射线电离而发生荧光散射的现象称为光电效应。由光电效应所消耗的入射能量称为真吸收。被击出的电子称为光电子。显然，吸收限的数目应与能级的数目相等，即有一个 K 吸收限、三个 L 吸收限、五个 M 吸收限、…、等，它们构成了物质的X射线吸收谱，见图1-11所示。

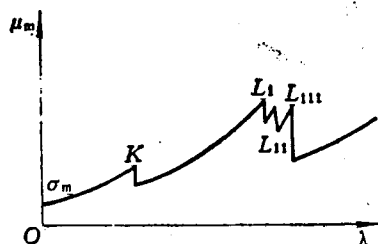


图 1-11 质量吸收系数与波长的关系

在了解真吸收的本质之后，它的规律和特点已在衍射分析和光谱分析方面得到应用。

激发电压计算 为了在X射线管靶面上激发出 K 系射线，阴极辐射的电子能量至少等于 W_K ，因此有

$$eV_K = W_K = h\nu_K = \frac{hc}{\lambda_K},$$

$$V_K = \frac{hc}{e\lambda_K} = 1240/\lambda_K (\text{V}).$$

式中： V_K 为 K 激发电压（单位V）； λ_K 为阳极靶物质的 K 吸收限的波长（单位：nm）。

靶的选择 对于每一试样而言，所选靶的 K_α 应比试样的 λ_K 稍长一些，这样不会造成样品的 K 激发，可免于因衍射强度减弱和背景加深（由于荧光射线）而使衍射底片质量变坏，譬如试样是Fe，它的 $\lambda_K = 0.174\text{nm}$ ，就应选用Fe靶（Fe靶的 K_α 为 0.193nm ）或Co靶（Co靶的 K_α 为 0.178nm ），而不宜用Cu靶（Cu靶的 K_α 为 0.154nm ）。

滤片(filter)的应用 通常产生的 X 射线是叠加在连续谱上的 K_{α} 和 K_{β} 射线, 一般 X 射线衍射分析只需用 K_{α} , 其他射线尽可能设法除去。一种简便的方法是选择某种材料作为滤片, 它应对 K_{β} 吸收强, 对 K_{α} 吸收弱, 为此, 只要使滤片材料的 λ_K 介于 $\lambda_{K_{\alpha}}$ 及 $\lambda_{K_{\beta}}$ 之间, 即 $\lambda_{K_{\beta}} < \lambda_K < \lambda_{K_{\alpha}}$, 参见图 1-12。经验表明, 比靶的原子序数小 1~2 的元素, 即可作为该靶的滤片, 例如 Cu 靶可用 Ni 滤片, Co 靶可用 Fe 滤片, Mo 靶可用 Zr 滤片。常用靶的滤片选择见表 1-2。

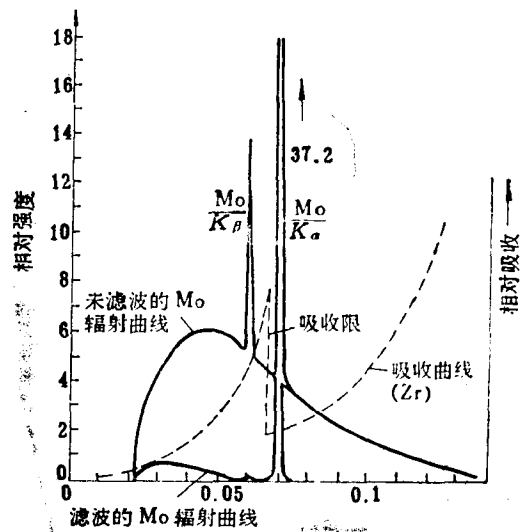


图 1-12 滤波片的作用示意图

荧光光谱分析 利用连续 X 射线辐照样品, 使之产生二次荧光标识谱线, 再在分光计或能谱仪中进行分析, 鉴别荧光光谱中的特征谱

表 1-2 常用靶的滤片选择

靶子元素	原子序数	$\lambda_{K_{\alpha}}(\text{nm})$	$\lambda_{K_{\beta}}(\text{nm})$	滤 波 器				
				元素	原子序数	$\lambda_K(\text{nm})$	厚度*(μm)	$I/I_0(K_{\alpha})$
Cr	24	0.22909	0.20848	V	23	0.22690	16	0.50
Fe	26	0.19373	0.17565	Mn	25	0.18964	16	0.46
Co	27	0.17902	0.16207	Fe	26	0.17429	18	0.44
Ni	28	0.16591	0.15001	Co	27	0.16072	13	0.53
Cu	29	0.15418	0.13922	Ni	28	0.14869	21	0.40
Mo	42	0.07107	0.06323	Zr	40	0.06888	108	0.31
Ag	47	0.05909	0.04970	Rh	45	0.05338	79	0.29

* 滤波后 K_{β}/K_{α} 强度比为 1/600。

线, 则可进行定性分析; 若将这些谱线的强度和某种适当标准的谱线强度进行对比, 还可进行定量分析。

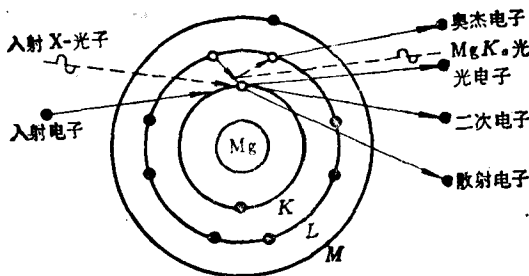


图 1-13 奥杰 (Auger) 效应示意图

2) 奥杰 (Auger) 效应: 原子中 K 层一个电子被击出后, L 层一个电子便跃入 K 层填补空位。此时, 多余的能量不以辐射 X 光量子方式放出, 而是促使 L 层的另一电子获得能量跃出吸收体, 这种一个 K 层的空位被 L 层上两个空位代替的过程称为奥杰效应 (见图 1-13)。由 L 层跃出的电子称之为 KLL 奥杰电子, 它的能量主要决定于原子具有一个 K 层空位的初始态和 L 层具有两个空位的终止态之差。奥杰能谱分析是表面物理研究的工具之一, 它可以给出表面化学成分的信息, 特别对于表层轻元素的分析相当有效。关于奥杰效应, 将在电子显

微分析中详细讨论。

综上所述，造成吸收突变的原因主要是发生了光电效应，其次是奥杰效应，通常把这两种效应统称为X射线的真吸收。此外，X射线穿过物质后，还有热效应。

3. X射线的散射

物质对X射线的吸收分为真吸收和散射两部分，因此可以用下式来表达：

$$\mu_{\pi} = K\lambda^3 Z^3 + \sigma_m$$

式中 σ_m 为质量散射系数，它比真吸收项小得多。除了很轻元素以外，因散射而引起的吸收只占总吸收中的很小一部分，所以X射线的衰减主要由真吸收造成。

X射线的散射是电磁波迫使电子的运动状态发生改变而产生的过程，它可以分为相干散射和不相干散射两种。

1) 相干散射 当具有电磁波性质的X射线与自由电子或原子的核外电子相遇时，由于X射线的频率 ν 比原子中电子的轨道运动频率大得多，所以可以认为电子受X射线的电磁场的驱动而能自由地移动。同时，当X射线的光子能量 $h\nu$ 与电子的能量($m_0c^2 = 0.5\text{MeV}$)相比小得多时，可以假定电子与光子碰撞时几乎不发生反冲，在这种情况下，可以认为电子在入射X射线的电磁场作用下，在初始位置上发生受迫振动，振动着的电子以本身作为散射中心向周围辐射电磁波。由于这种散射波和入射波的频率相同，因此可以相互干涉，称这种散射为相干散射(coherent scattering)或者称作弹性散射(elastic scattering)、汤姆森散射(Thomson scattering)、经典散射(classical scattering)。

相干散射是X射线在晶体中产生衍射现象的基础。

一个电子的散射 对于自由电子的散射可以通过经典的电磁理论来讨论。美国科学家汤姆森(Thomson, J. J)根据经典电动力学^[5]指出：当一束偏振的X射线沿Ox轴入射时(见图1-14)，在O处受到一个电子散射，在任何一点P处散射的电场强度振幅为

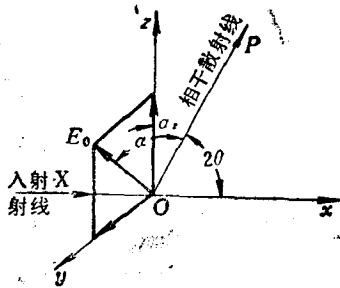


图 1-14 X射线经一个电子的相干散射

$$E_s = E_0 \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right) \frac{e^2 \sin^2 \alpha}{R m c^2}$$

$$\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{mkgC}^{-2}$$

式中： E_0 为入射线电场强度； R 为P点与O点的距离； α 为电场强度方向(OE_0)与散射方向(OP)之间夹角； m 为电子的质量。

因为

$$I_s/I_0 = E_s^2/E_0^2,$$

故得

$$I_s = I_0 \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \left(\frac{e^4}{m^2 R^2} \right) \sin^2 \alpha \quad (1-11)$$

如果入射线光束是未经偏振化的，其电场矢量可以在垂直于Ox方向的平面(yOz 平面)上指向任意方向，而且，不管在任何方向上它总可以分解成为沿y方向的分量(E_y)及沿z方向的分量(E_z)，同时存在

$$E_y^2 + E_z^2 = E_0^2,$$

也即

$$I_y + I_z = I_0.$$