

高等学校教学用书

金属物理研究方法

(第一分册)

5.2

冶金工业出版社

高等学校教学用书

金属物理研究方法

(第一分册)

北京钢铁学院 赵伯麟 主编

*

冶金工业出版社出版

(北京灯市口74号)

新华书店北京发行所发行

冶金工业出版社印刷厂印刷

*

787×1092 1/16 印张 14 3/4 字数 344 千字

1981年 7 月第一版 1981年 7 月第一次印刷

印数 00,001~3,500 册

统一书号: 15062·3713 定价 1.55 元

前 言

今天,无论在材料科学的研究工作中或工业生产中,都需要了解材料的精确化学成分、组织结构以及它们与性能之间的关系。对于金属材料的研究来说,尤其应该如此。

对材料这些基本参数的实验测量已成为研究材料的主要手段,而这些参数是人们建立理论,设计新材料,制订新工艺和改进材料性能的根本依据。本书的目的是研究这些基本参数的一个主要的测量方法——X射线衍射方法,并对它做入门性的介绍。

近年来,材料科学的发展日新月异,人们已经跨越了认识的经验阶段,正开始进入用理论预言新材料、新工艺的理性认识阶段。随着这方面的深入发展,实验技术也有了长足的进步。但由于本书是一本入门性的大学教科书,所以它只能着重于基本实验原理和基本实验方法的阐述。除此之外,本书还将适当地介绍一些最新的实验方法以及经典方法的最新发展。

材料的结构分析始于本世纪二十年代的X射线结构分析实验,以后,这类分析方法得到了明显地发展,例如电子、中子衍射等。但所有这类实验的基本点都和X射线衍射现象类似,所以学好X射线衍射实验将是进一步学习新技术的基础。近年来,X射线结构分析技术的发展包括以下几方面:X射线干涉仪、X射线平面像(X-ray Lithography)、同步加速X射线源、X射线数据的电子计算机自动处理、漫散射、异常散射、拉曼散射、康普顿-吴有训散射的细结构等。如果能建立相干X射线源,即X射线莱塞,将对X射线衍射技术产生很大的冲击。

本书的主要内容是阐述X射线衍射技术及其成相原理。为了便于掌握这些内容,首先要了解X射线的性质以及金属材料的基本结构属性——晶体学,然后学习衍射几何理论及单晶、多晶的照相技术。第四章强度理论可放在单、多晶照相之后讲授,这样,使学生在掌握一定的实验技术后,便于学习更深入的内容,在此之后学习定量相分析,以加深对强度理论的理解。最后介绍织构、内应力测定及衍射仪技术。第十一章的内容可视为衍射理论的总结及提高。当然,在学习过程中,可根据实际情况,对各章节内容做适当的增减。

本书的前言、第三、四、十一章、附录以及第五章第六节由赵伯麟编写;第二章由肖序刚编写;第七、九章由谢逸凡编写;第一、五(第六节除外)、十章由盛世雄编写;第六、八章由蒋柏林编写,李华瑞也参加了一些工作。全书由赵伯麟担任主编。在编写过程中,东北工学院和中南矿冶学院金属物理教研室的部分同志提出过不少宝贵意见,对提高本书的质量有很大帮助。但限于编者的水平,书中还会有许多缺点错误,衷心地希望广大读者批评指正。

编 者

一九八〇年八月

目 录

前 言

第一章 X射线的产生及其性质	1
第一节 X射线的本质	1
第二节 X射线谱	2
第三节 X射线和物质的相互作用	9
第四节 X射线的产生	15
第五节 X射线的探测和防护	19
第二章 几何晶体学基础知识	22
第一节 晶体和晶体结构	22
第二节 晶体结构的周期性——空间点阵	24
第三节 晶体的对称性	27
第四节 布拉维格子和单位晶胞	33
第五节 晶体定向及晶体指数的计算	37
第六节 晶体投影	46
第三章 X射线衍射的几何理论	57
第一节 布拉格实验	57
第二节 布拉格公式的导出	58
第三节 倒易点阵的引入	60
第四节 倒易点阵的性质	62
第五节 晶面间距和夹角公式	65
第六节 爱瓦尔德作图法	67
第七节 干涉指数	69
第八节 系统消光与结构振幅	70
第九节 几种可能的实验方法	70
第四章 X射线衍射强度的运动学理论	73
第一节 概述	73
第二节 严格周期排列质点的衍射——干涉函数的导出	73
第三节 从衍射极大条件导出布拉格公式	77
第四节 衍射线的宽度——倒易点的形状	79
第五节 电子的散射	81
第六节 原子散射因数	83
第七节 结构振幅	85
第八节 积分强度的引入——德拜环的积分强度	89
第九节 热振动对衍射强度的影响	92
第五章 单晶体的X射线衍射	95
第一节 引言	95
第二节 劳埃相的摄影	95
第三节 劳埃法的成相原理及图相特征	96
第四节 劳埃法的应用——测定晶体方位	98

第五节	极射赤面投影尺分析方法	102
第六节	单晶体发散单色光照相技术——膺克塞尔 (Kossel) 照相	103
第六章	X 射线粉末照相技术及其应用	106
第一节	德拜法成相原理	106
第二节	德拜相机	107
第三节	德拜法的实验技术	110
第四节	晶体单色器	112
第五节	衍射线位置的测量	114
第六节	衍射花样的指数标定	116
第七节	聚焦法	119
第八节	点阵常数的精确测定	121
第七章	X 射线衍射仪	128
第一节	引言	128
第二节	X 射线测角计	129
第三节	X 射线探测器	131
第四节	配合充气计数管做辐射测量的主要电路	136
第五节	X 射线衍射仪的操作	139
第八章	定性、定量物相分析	150
第一节	利用ASTM卡片进行物相鉴定	150
第二节	定量物相分析的一般介绍	153
第三节	X 射线法测定残留奥氏体	156
第九章	板织构的 X 射线分析	162
第一节	引言	162
第二节	极图	163
第三节	板织构的测量方法	163
第四节	极图的绘制	169
第五节	极图的分析	170
第六节	反极图	174
第十章	宏观应力的 X 射线分析	185
第一节	引言	185
第二节	测量原理及方法	186
第三节	影响测量的因素	190
第四节	峰值计算方法	191
第十一章	X 射线漫散射简介	193
第一节	完整晶体衍射理论概述	193
第二节	漫散射的一般规律	196
第三节	劳埃单调漫散射	198
第四节	几种漫散射举例	199
附录		208
一、一些物理常数		208
二、晶面间距、晶面夹角和晶带轴夹角公式		208
三、吴氏网和标准极图		211

四、元素的标识发射谱及吸收限波长	214
五、 K 系及 L 系标识X射线激发电压	215
六、元素对X射线的质量吸收系数(包括散射)	216
七、X射线的原子散射振幅以及 f' 值	217
八、格林尼格尺	218
九、本恩图表	219
十、立方晶体的晶面(或晶向)间夹角数值	221
十一、德拜函数及一些物质的德拜温度	224
十二、德拜-瓦尔温度因数	225

第一章 X射线的产生及其性质

内 容 提 要

为了正确地实施X射线实验,就必须了解产生X射线的一般方法。本章重点介绍X射线的产生方法、X射线的特性、X射线与物质的相互作用及其在X射线衍射中的应用。

学完本章后,应能正确使用X射线装置进行衍射实验。

第一节 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,发现了一种人眼看不见的新的射线,它可以使涂有铂氰化钡的荧光屏发光。由于当时对这种射线的本质尚无认识,所以称之为X射线。经过大量科学试验以后,对X射线的认识逐渐深入,发现X射线沿直线传播,有很高的穿透能力,可以透过对于可见光是不透明的物质而使荧光屏发光,或者使照相底片感光。当穿过物质时它可以被偏振化,并被物质吸收而使其强度衰减;它还能使空气或其他气体电离、杀伤生物细胞等等。

X射线一经发现以后,鉴于它具有高度的穿透能力,在医学上和工业上就立即被广泛用来透视检验人体骨折或确定金属铸锻件中裂缝和缺陷的位置。但是,直到发现了X射线的衍射现象之后,人们对它的本质才有了较深刻的认识,从而它的应用也就得到了更大的发展。

1912年,劳埃(Laue, M.)等人在前人工作的基础上,利用晶体作为产生X射线衍射的光栅,使X射线入射到某种晶体上,成功地观察到X射线的衍射现象,从而证实了X射线在本质上是一种电磁波。

根据电磁波的波长,可以把它们分成以下几类:

$3 \times 10^{-4}\text{m}$ 以上	称为无线电波
$7 \times 10^{-7} \sim 3 \times 10^{-4}\text{m}$	称为红外线
$4 \times 10^{-7} \sim 7 \times 10^{-7}\text{m}$	称为可见光
$5 \times 10^{-9} \sim 4 \times 10^{-7}\text{m}$	称为紫外线
$10^{-12} \sim 10^{-8}\text{m}$	称为X射线
$10^{-14} \sim 10^{-11}\text{m}$	称为 γ 射线
10^{-13}m 以下	称为宇宙射线

由此可见,电磁波的不同波段有不同的名称(有的略有重叠),其性质也不同。例如红外线能传播热量,可见光给人眼以视觉,X射线、 γ 射线和宇宙射线等有很大的贯穿能力,可以穿透钢铁。不同波长的可见光就有不同的颜色。实验证明,波长越长的波,其波动性越明显,波长越短的波,粒子性越明显,故无线电波只表现出波动性,而宇宙射线更倾向于表现粒子性。X射线和可见光、紫外线同其它基本粒子(如电子、中子、质子等)一样,都同时具有波动性和粒子性二重特性。因为X射线的波长较短,光量子能量相对来说比较高,因此它的粒子性很容易显示出来。

以往, 常用来表示X射线波长的单位是埃, 它的符号为 $\text{\AA}$, $1\text{\AA} = 10^{-10}\text{m}$ 。也有用X单位^① (又称晶体单位) 或者它的一千倍kX单位来表示波长的。kX单位与埃的数值极相近, 它们的换算关系是:

$$1\text{kX} = 1.00202\text{\AA} \text{ ②}$$

根据1975年国际计量大会的决议和我国国家计量局的文件, 现在我国采用国际单位制 (即SI单位制), 今后应用纳米 (记为nm) 来表示X射线的波长。 1nm (纳米) $= 10^{-9}\text{m}$ (米) $= 10\text{\AA}$ (埃) ③。

在X射线衍射方法中常用的X射线波长约在 $0.5 \sim 2.5\text{\AA}$ 之间, 用于金属材料探伤的X射线波长则短得多, 约为 $0.05 \sim 1\text{\AA}$ 或更短。一般称波长短的X射线为硬X射线, 称波长长的X射线为软X射线。波长越短, 它的穿透能力越强, 也可以说它的硬度越大。

研究证明: 当高速运动的电子束 (即阴极射线) 与物体碰撞时, 它们的运动便急剧地被阻止, 从而失去其所具有的动能, 其中一小部分能量变成X射线的能量, 发生X射线, 而大部分能量转换成热能, 使物体温度升高。

历史上, 曾经有人把产生X射线的过程比喻成子弹射到钢板上发出声响的过程。子弹相当于阴极射线, 响声相当于X射线。这种比喻很形象, 有助于我们了解X射线的产生过程。

从原则上讲, 所有基本粒子 (电子、中子、质子等) 当其能量状态发生变化时, 均伴随着X射线的辐射。我们通常是使用特制的X射线管使高速电子和金属阳极相碰撞来获得X射线的。

第二节 X射线谱

一、X射线谱的种类

实验证明, 由X射线管发出的X射线可以分为两种: 一种是具有连续变化波长的X射线, 构成连续X射线谱。它和白色可见光相似, 也是含有各种不同波长的辐射, 所以也叫做白色X射线或多色X射线。另一种是具有特定波长的X射线, 它们叠加在连续X射线谱上, 称为标识 (或特征) X射线。当加到X射线管上的高压达到一定值时, 就可以产生标识谱线。标识谱的波长取决于X射管中阳极靶的材料。由于它们只具有特定的波长, 和单色可见光相似, 所以又称为单色X射线。各种单色X射线构成标识X射线谱 (或特征X射线谱)。

二、连续X射线谱

在一个钨靶的X射线管两极间加上一定的高压, 并保持一定的管电流。用适当的仪器测定产生的X射线波长及其相对强度, 可以得到如图1-1所示的曲线。所发射的X射线是一个连续光谱, 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。关于连续谱有如下实验规律:

① 关于kX单位的由来可参看《物理》, 1974, 2 (Vol, 3), P.108。

② 1948年以前 (包括48年) 的文献都用kX, 以后用 $\text{\AA}$, 查文献时应注意 48年以前的文献上虽印的是 $\text{\AA}$, 但实际上是kX。

③ 考虑到历史原因, 本书将尽量采用SI单位制, 但有时也使用过去沿用的单位。

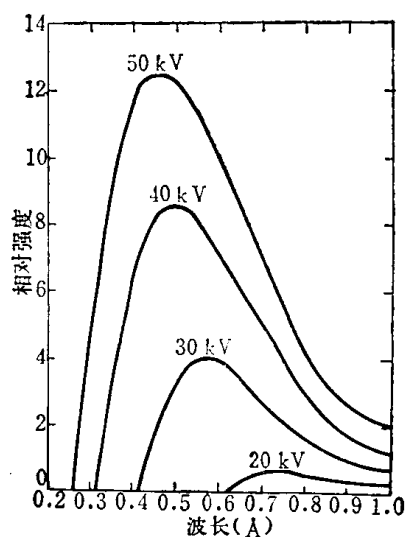


图 1-1 不同管电压下的连续 X 射线谱曲线

(1) 增加 X 射线管电压时, 各种波长射线的相对强度一致增高, 最大强度射线对应的波长 λ_m 变小, 短波限 λ_0 变小, 如图 1-1 所示。

(2) 当保持管电压恒定, 增加管电流时, 各种波长射线的相对强度也一致增高, 但 λ_0 和 λ_m 不变, 如图 1-2 所示。

(3) 改变阳极物质, 使靶材料的原子序数增高时, 各种波长射线的相对强度增大, 如图 1-3 所示。

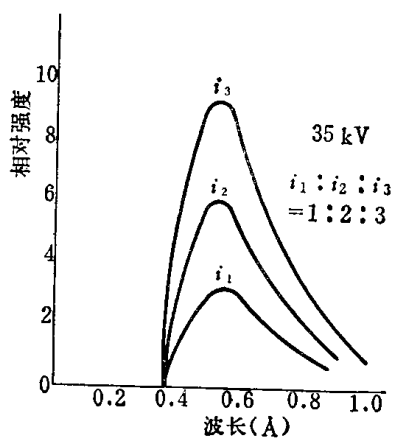


图 1-2 在不同管电流下, 钨阳极 X 射线管发出的波谱曲线

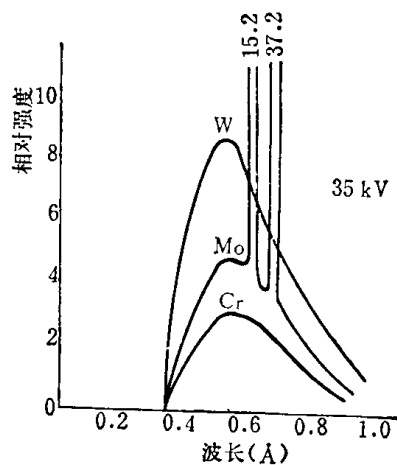


图 1-3 不同阳极物质在 35 kV 电压下发出的波谱曲线

如要简单地解释上述实验规律, 需要同时运用经典物理学和量子理论。当 X 射线管中的高速电子和阳极靶碰撞时, 产生极大的负加速度。按照经典电动力学理论, 一个带负电荷的电子在得到加速度时, 它周围的电磁场发生急剧变化, 必然要辐射电磁波。

在一般的 X 射线管中, 管电流为 10~20 mA。我们来估计一下当管电流为 10 mA 时, 每秒钟射到阳极上的电子数。因为 10 mA = 0.01 库仑/秒, 电子的电荷 = 1.6×10^{-19} 库仑, 因此一秒钟内射到阳极上的电子数 (n) 为:

$$n = \frac{0.01}{1.6 \times 10^{-19}} = 6.25 \times 10^{16}$$

显然，这么多数量的电子到达阳极上的时间和条件不可能相同，所以辐射的电磁波具有连续的各种波长，形成一个连续X射线谱。

但是经典电动力学理论不能解释实验上存在的短波限 λ_0 ，而从量子理论的观点来看，能量为 eV 的电子和阳极物质相碰撞，结果产生光子，其能量至多等于电子的能量。因此辐射有一个频率上限 ν_m ，它和短波限 λ_0 相对应。可以表示为：

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

式中 e —— 电子的电荷 $= 1.60 \times 10^{-19}$ 库仑；

V —— 电子通过两极时的电压降，即加在X射线管两极上的电压（伏特）；

h —— 普朗克常数 $= 6.63 \times 10^{-34}$ 焦耳·秒；

ν —— X射线的频率（秒 $^{-1}$ ）；

c —— 光在真空中的速度 $= 3.00 \times 10^8$ 米/秒；

λ_0 —— 连续X射线的短波限（米）。

把上述物理量的数值代入（1-1）式， V 用千伏（kV）、 λ 用埃（Å）作单位，则有：

$$\lambda_0 = \frac{hc}{eV} = \frac{6.63 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8 \times 10^{10}}{1.6 \times 10^{-19} \times V \times 10^3} \text{ (Å)}$$

$$\text{即} \quad \lambda_0 = \frac{12.4}{V} \text{ (Å)} \quad (1-2)$$

在一般情况下，能量为 eV 的电子和阳极物质碰撞，产生一个光子 $h\nu_1$ 后，其本身能量变为 eV' 。而能量为 eV' 的电子继续和阳极中的原子碰撞又可产生一个光子 $h\nu_2$ ，该电子能量则变成 eV'' 等等，即所谓多次辐射。可以用公式表示为：

$$eV = h\nu_1 + h\nu_2 + h\nu_3 + \dots \quad (1-3)$$

因此出现一个连续光谱，它从短波限展向长波的方向。但是量子理论并没有给出从电子传递能量到光子的机构。

如前所述，波长是描述X射线性质的物理量，而强度则是描述X射线数量的物理量，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通过的能量，也就是光子数目。强度 I 常用的单位是尔格/厘米 2 ·秒（在SI制中的单位是瓦特/米 2 ）。库仑坎普福（Kulenkampff）曾综合各种对连续X射线强度分布的实验结果，得出一个经验公式。他的结论是：如果波长在 λ 和 $\lambda + d\lambda$ 之间的强度为 $I_\lambda d\lambda$ （ I_λ 称为对于波长 λ 的强度密度），则得：

$$I_\lambda d\lambda = AiZ \frac{1}{\lambda^2} \left(\frac{1}{\lambda_0} - \frac{1}{\lambda} \right) d\lambda \quad (1-4)$$

式中 Z —— 阳极物质的原子序数；

i —— X射线管电流强度；

A —— 常数。

（1-4）式为图1-1中X射线强度分布的曲线方程式，把它从 λ_0 到 λ_∞ 积分，就得到在某一条条件下所发出的连续X射线的总强度，即图1-1中某一条曲线下的面积：

$$I_{\text{总}} = \int_{\lambda_0}^{\lambda_{\infty}} I_{\lambda} d\lambda = \frac{AiZ}{2\lambda_0^2} = KiZV^2 \quad (1-5)$$

其中的常数 $K = \frac{A}{2} \left(\frac{e}{hc} \right)^2$ 。这和连续X射线的总强度与管电流强度 i 及管电压 V 的平方成正比的实验结果是一致的。

根据这个结果，常采用高原子序数的物质作X射线管的阳极，因为它可以得到较大的连续谱总强度，所以人们常用钨靶来获得连续谱。

图1-1中最大强度射线的波长 λ_m 对应于 (1-4) 式的极大值，故有：

$$\left(\frac{dI}{d\lambda} \right)_{\lambda=\lambda_m} = 0$$

亦即
$$\frac{d}{d\lambda} \left[AiZ \frac{1}{\lambda^2} \left(\frac{1}{\lambda_0} - \frac{1}{\lambda} \right) \right]_{\lambda=\lambda_m} = 0$$

故
$$\lambda_m = 1.5\lambda_0 \quad (1-6)$$

若将 (1-2) 式的 λ_0 值代入 (1-6) 式，便得

$$\lambda_m = \frac{18.6}{V} (\text{\AA}) \quad (1-7)$$

由上述各式可见：当X射线管电压增高时，电子的能量增大，所以 λ_0 变小，从而 λ_m 也变小。与此同时，单位时间内所产生的光子数以及每个光子的平均能量都增加，故各种波长射线的相对强度增高。而管电流增加时，单位时间内射到阳极上的电子数 n 增加，故各种波长射线的相对强度都增加。

X射线管中电子的能量绝大部分在和阳极物质碰撞时生成热能而损失，因此它的效率极低。

$$\text{X射线管的效率} \eta = \frac{\text{X射线的功率}}{\text{电子流功率}} = \frac{KiZV^2}{iV} = KZV \quad (1-8)$$

式中 K 约为 $1.1 \sim 1.4 \times 10^{-9}$ ，故当用钨阳极 ($Z=74$)，管电压为100千伏时， η 约为1%。

三、标识X射线谱

如果我们把一个Mo靶X射线管的管电压逐渐增高，而保持管电流恒定，则当管电压在20kV以下时，我们仅能获得连续谱。当管电压超过20kV时，就会在某些特定波长的位置上出现若干强度很高的特征谱线叠加在连续谱上，如图1-4所示，它们是X射线的标识谱。

关于标识谱有如下实验规律：

(1) 阳极物质的标识谱可分成若干系，每个系有一定的激发电压，只有当管电压超过激发电压时，才能产生该物质相应系的标识谱线。例如Mo的K系标识谱激发电压为20.1kV。阳极物质的原子序数 Z 越大，其激发电压越高。

(2) 每个标识谱线都对应于一个确定的波长。当管电压和管电流改变时，这些波长不变，仅其强度改变 (图1-4)。

(3) 不同的阳极物质，标识谱的波长不同。它们之间的关系由莫塞莱 (Moseley, H.G.J.) 定律确定，即：

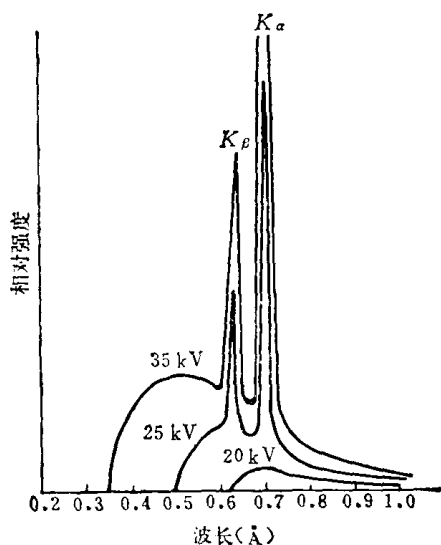


图 1-4 钨靶 X 射线管发出的 X 射线强度示意图

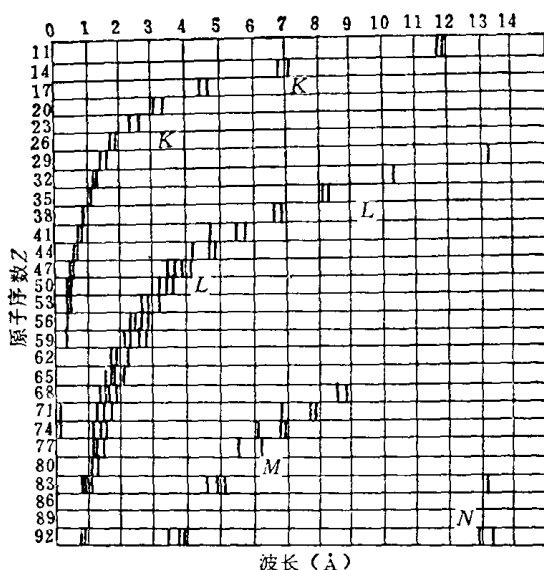


图 1-5 元素的原子序数 Z 和标识谱波长的关系

$$\sqrt{1/\lambda} = K(Z - \sigma) \quad (1-9)$$

式中 λ 为标识谱波长, K 和 σ 均为常数。(1-9) 式表明, 阳极靶材料的原子序数 Z 增加时, 则相应同一系标识谱的波长变短 (图1-5)。

在标识 X 射线谱上, 不同系谱线之间的波长差别较大 (见图1-5)。波长最短的一组称 K 系谱线, 按照波长增加的次序, 以后各系分别称为 L 系、 M 系、 N 系等等, 每系内的每一条谱线都有一定名称, 如 K 系中波长最长的线称为 K_{α} 线, 按照波长减短的次序, 其后的线称为 K_{β} 、 K_{γ} 等等。 K_{α} 线又是由两条波长相差很小的线 K_{α_1} 和 K_{α_2} 所组成。它们的波长之差 $\Delta\lambda = \lambda_{K_{\alpha_2}} - \lambda_{K_{\alpha_1}}$, 平均不超过 $0.004 \text{ \AA}$ 。 K_{α_1} 是 K 系中强度最大的线, 它比 K_{α_2} 的强度约大一倍, 而 K_{α_1} 比 K_{β} 的强度约大五倍。

实验证明, 各系谱线的激发电压均不相同。若以 V_K 、 V_L 、 V_M 等分别代表 K 、 L 、 M 系的激发电压, 则:

$$V_K > V_L > V_M \dots\dots$$

各种元素的标识谱波长和激发电压见附录四、五。常用的几种元素的有关数据列于表 1-1 中。

所有上述实验规律都可以用阴极射线与原子相互作用时, 原子内部的能态变化来解释。因为原子是由带正电的核和许多绕核运动的电子所组成, 电子绕原子核的运动规律要用量子力学来描述。但是为了简单起见, 可以假定这些电子象许多行星绕日一样围绕着原子核形成若干电子壳层。各电子层可用不同的字母表示, 最内层是 K , 随后依次为 L 、 M 、 N 和 O 。

第 n 层轨道上电子的能量 E_n 为:

$$E_n = -\frac{2\pi^2 me^4 (Z - \sigma)^2}{h^2 n^2} \quad (1-10)$$

式中 m 为电子的质量, 等于 9.1095×10^{-31} 公斤, n 为主量子数, σ 为屏蔽常数, 其它符号意义同前。不同层上 n 的数值不同, 对于 K 层 $n=1$; L 层 $n=2$, 余类推。因此, 不同层

表 1-1 常用阳极靶的有关数据

元 素	原子 序数	K_{α_2}		K_{α_1}		K_{β_1}		$\lambda_K (\text{\AA})$	$V_K(\text{kV})$	适宜的工作 电压 (kV)
		波长($\text{\AA}^*$) ^①	误差	波长 ($\text{\AA}^*$)	误差	波长 ($\text{\AA}^*$)	误差			
Cr	24	2.293606	3	2.28970	2	2.08487	2	2.07012	5.98	20~25
Mn	25	2.10576	2	2.101820	9	1.91021	2	1.89636	6.54	20~25
Fe	26	1.939980	9	1.936042	9	1.75661	2	1.74334	7.10	25~30
Co	27	1.792850	9	1.788965	9	1.62079	2	1.60811	7.71	30
Ni	28	1.661747	8	1.657910	8	1.500135	8	1.48802	8.29	30~35
Cu	29	1.544390	2	1.540562	2	1.392218	9	1.38043	8.86	35~40
Mo	42	0.713590	6	0.709300	1	0.632288	9	0.61977	20.1	50~55
Ag	47	0.563798	4	0.5594075	6	0.497069	4	0.48582	25.5	55~60
W	74	0.213828	2	0.209010	标准	0.184374	2	0.17837	69.3	

① 波长标准物质应能使各实验室都容易得到, 所以1967年有人用钨 K_{α_1} 作标准建立了X射线波长单位, 已被大家采用, 他测得:

$$\lambda(WK_{\alpha_1}) = 0.2090100 \text{\AA} \pm 5 \text{ppm}.$$

因为 $\lambda(WK_{\alpha_1}) = 0.2090100 \text{\AA}^*$ 取为标准, 所以它就没有误差, 它和 kx 之间的换算关系为:

$$1kx = 1.002076 \text{\AA}^*. \text{ 一般在不太精确的工作中仍用 } 1kx = 1.00202 \text{\AA}. \text{ 所以在精确测量时, } \lambda(WK_{\alpha_1}) = 0.208577kx.$$

上电子所具有的能量也不相同, 离原子核最近的 K 层电子能量最低, 其余各层电子离原子核越远, 能量越高。

当能量较低的层(即较内层)上的电子跃迁到能量较高的层(较外层)上时, 原子的能量增大; 反之能量较高的层上的电子跳到能量较低的层上时, 原子能量减小。

假若一个高速飞行的自由电子冲进原子内部, 这个电子就可以把原子内层的一个电子打出来。由于所有的内层轨道已被占满, 被打出来的电子只可能跑到处于正常状态的原子边界上的任一轨道上, 或者被打到原子以外使原子电离。这样, 由于电子被打到外层, 原子的能量高于正常状态而呈现激发态。原子的激发状态是不稳定的, 必然自动向稳定状态(即能量较低的状态)转化。

如果有一个 K 层电子被打出来, 则 L 层上的任意一个电子将自动地跳到 K 层上以填满 K 层。而 L 层上却空出了一个位置, 于是 M 层上的电子又跳到 L 层上将它填满, 依此类推。当然, 当 K 层轨道上有空位时, M 层上的电子也可以直接跳到 K 层等等。每一次这种外层电子向内层轨道的跳跃都伴随着原子能量的降低。而所降低的能量将有可能以一个X射线光量子的形式辐射出来。辐射的频率由下式决定:

$$h\nu_{n_1 \rightarrow n_2} = E_{n_1} - E_{n_2} = W_{n_2} - W_{n_1} \quad (1-11)$$

式中 $\nu_{n_1 \rightarrow n_2}$ 是电子由主量子数为 n_1 的层上跃迁到 n_2 的层上时, 辐射出光量子的频率。 E_{n_1} 和 E_{n_2} 分别为 n_1 层和 n_2 层电子的能量, 而 W 代表电子由某个壳层移动到无穷远时所作的功。如 $n_2=1$ 为 K 层, 则 n_1 可以是2、3、4等, 即无论 L 、 M 、 N 等层上的电子都可以跃迁到 K 层。

将(1-10)式代入(1-11)式, 则有:

$$\nu_{n_1 \rightarrow n_2} = \frac{2\pi^2 me^4}{h^3} (Z - \sigma)^2 \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right) \quad (1-12)$$

所以:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = \frac{2\pi^2 me^4}{ch^3} (Z-\sigma)^2 \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right) \quad (1-13)$$

式中的 $\frac{2\pi^2 me^4}{ch^3}$ 称为里德伯 (Rydberg) 常数, 以 R_∞ 表示, $R_\infty = 1.097 \times 10^5 \text{ 厘米}^{-1}$ 。

事实上 (1-13) 式就是 (1-9) 式的莫塞来定律, 即 (1-9) 式中的 K 等于:

$$\left[R_\infty \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right) \right]^{1/2}$$

任意一层上的电子跳到 K 层时, 产生 K 系 X 射线; 跳到 L 层时, 产生 L 系 X 射线, 依此类推 (图1-6)。假若电子是从相邻层跳来, 则产生相应系 α 的 X 射线, 例如由 L 层跳到 K 层时产生 K_α X 射线, 由 M 层跳到 L 层时产生 L_α X 射线。假若电子是从相隔一层的轨道上跳来, 则产生相应系 β 的 X 射线, 例如由 M 层跳到 K 层时产生 K_β X 射线。假若电子是从相隔两层的轨道上跳来, 则产生相应系 γ 的 X 射线, 例如从 N 层跳到 K 层时产生 K_γ X 射线。

根据 (1-12) 式, 对于 K_α 线系, $n_1=2$, $n_2=1$ (即由 L 层跳到 K 层) 故有:

$$\nu_{K_\alpha} = \frac{3}{4} c R_\infty (Z-\sigma)^2, \text{ 所以 } K_\alpha \text{ 线系的波长为:}$$

$$\lambda_{K_\alpha} = \frac{c}{\nu_{K_\alpha}} = \frac{4}{3 R_\infty (Z-\sigma)^2} \quad (1-14)$$

式中 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引作用以外, 还受到在它和核之间的其它电子的排斥作用而引入的。对于 K 系射线 $\sigma \approx 1$, 对于 L 系射线 $\sigma \approx 3.5$ 。其余线系的波长计算与此类似, 在此不一一列举。

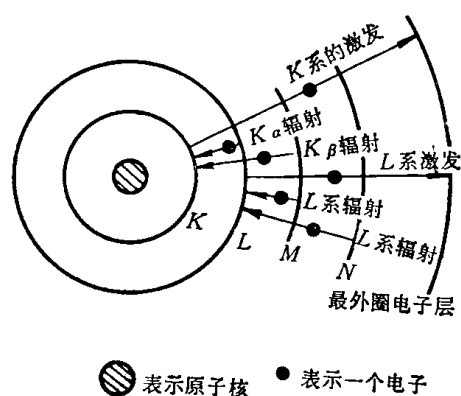


图 1-6 产生标识 X 射线谱的示意图

由于 K 层和 M 层上电子的能量差比 K 层和 L 层上电子的能量差大, 故电子由 M 层跳到 K 层时所产生的 K_β 射线波长较之电子由 L 层跳到 K 层时所产生的 K_α 射线波长短, 但 K_α 线比 K_β 线强度大五倍左右, 这是因为电子自 L 层过渡到 K 层的几率比由 M 层过渡到 K 层的几率大五倍左右的缘故。

严格地讲, 属于同一层的各个电子, 能量并不完全相同, 而是有极小的差别。这就产生了各谱线的双重线现象。例如 L 层有 8 个电子, 分属于三个亚能级, 各亚能级的电子的能量有微小差别。因此, 分别由 L 层两个亚能级中的电子跳到 K 层时所产生的谱线

K_{α_1} 和 K_{α_2} 的波长也有微小差异, 这就是 K_α 射线又可分为 K_{α_1} 和 K_{α_2} 双重线的原因。

为了能够从阳极物质原子的内部壳层上打出电子来, 飞向阳极的电子必须具有足够的能量, 这就是为什么管电压必须超过某个临界值 (即激发电压) 时, 才能产生标识 X 射线的原因。例如, 为要获得 K 系的某一条线, 阴极射线流的电子至少必须具有等于原子对 K 层电子的结合能 E_K 的能量。所以, 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:

$$eV_K = W_K = -E_K \quad (1-15)$$

由于内层电子与原子核的结合能比外层电子大，因此K系射线的激发电压比L系的高，L系的激发电压又比M系的高等等。阳极物质的原子序数越大，原子对各层电子的结合能越大，故它们的激发电压也越高。

标识X射线的强度随着管电压、管电流的加大而增加，此实验结果可以用下式表示：

$$I_{\text{标}} = Ci(V - V_0)^m \quad (1-16)$$

式中C为比例常数，i为管电流强度，V为管电压， V_0 为阳极物质标识X射线的激发电压。关于m的数值，许多人对不同元素各个系的标识X射线做了很多测定，他们得到的m值各有不同，有1.5、1.7、1.8、2等几个数值，通常我们对K系取 $m=1.5$ ，对L系取 $m=2$ 。

如前所述，标识X射线谱是叠加在连续谱上的，二者的强度都是管电压和管电流的函数。在使用标识X射线时，我们总是希望找到一个适宜的工作条件，使标识谱线相对于连续谱有最大的强度。根据(1-5)式和(1-16)式，对于K系的标识X射线有：

$$\frac{I_{\text{标}}}{I_{\text{连}}} = \frac{Ci(V - V_K)^{1.5}}{KiZV^2} = C' \frac{1 \left(\frac{V}{V_K} - 1 \right)^{1.5}}{ZV_K^{0.5} \left(\frac{V}{V_K} \right)^2} \quad (1-17)$$

式中 $C' = \frac{C}{K}$ 为常数。如以 $I_{\text{标}}/I_{\text{连}}$ 为纵坐标，以 V/V_K 为横坐标，可得如图1-7所示的曲线。可见，当管电压比激发电压高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。常用的X射线管适宜的工作电压可在表1-1中查到。

第三节 X射线和物质的相互作用

一、X射线的衰减

实验得出，当X射线透过物质时，其强度衰减，而衰减的程度随所穿过物质的厚度成指数规律减弱。

在图1-8中，设强度为 I_0 的X射线，射入物质后在深度为x的地方，强度由 I_0 变成 $I(x)$ ，假若X射线再透过 dx 薄层物质时造成的强度衰减为 dI ，则

$$dI/I(x) = -\mu dx \quad (1-18)$$

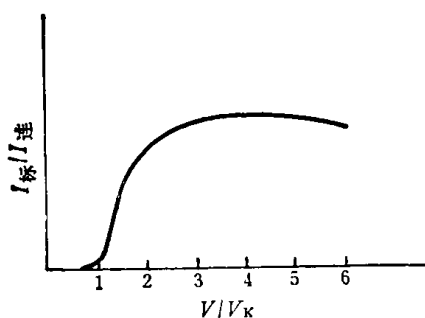


图 1-7 某一K α 线的强度和连续谱强度之比

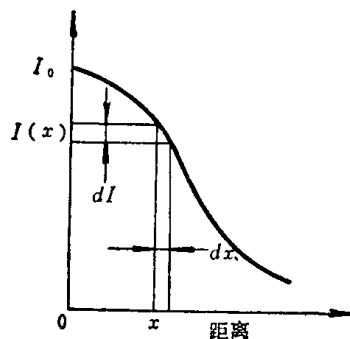


图 1-8 X射线穿过物质时的吸收（示意图）

式中的 μ 称为物质的线吸收系数。对于一定的单质物质和一定波长的 X 射线, μ 为常数。

(1-18) 式右方的负号表示强度变化是由强变弱。为求得 X 射线从物质表面 (即 $x=0$ 处) 穿透厚度 t 后的强度 I_t , 应对 (1-18) 式积分:

$$\int_{I_0}^{I_t} \frac{dI}{I(x)} = - \int_0^t \mu dx$$

得到

$$I_t/I_0 = e^{-\mu t}$$

或

$$I_t = I_0 e^{-\mu t} \quad (1-19)$$

而比率 I_t/I_0 称为穿透系数。

线吸收系数 μ 与吸收物质的密度 ρ 成正比, 这意味着对同一种物质来说, μ/ρ 才是常数。故 (1-19) 式可以改写成:

$$I_x = I_0 e^{-(\mu/\rho)\rho x} = I_0 e^{-\mu_m \rho x} \quad (1-20)$$

式中 $\mu_m = \mu/\rho$ 称为物质的质量吸收系数 (单位为厘米²/克)。

如果一束平行的 X 射线, 其截面积为 1 平方厘米, 穿过 1 厘米厚的吸收体物质时, μ 表示在 1 立方厘米物质中的吸收, 而 $\mu_m \rho$ 表示在 ρ 克物质中的吸收。如果物质的状态改变时, 密度也发生变化, 应用 (1-19) 式时 μ 也应该改变。但用 (1-20) 式时已经考虑了密度的变化, μ_m 保持为一定的常数。例如水的线吸收系数比水蒸汽的大得多, 但二者的质量吸收系数却是一样的。故在实验中采用 (1-20) 式更为方便。

当吸收体不是单一元素而是由 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:

$$\mu'_m = W_1 \mu_{m1} + W_2 \mu_{m2} + \dots + W_P \mu_{mP} \quad (1-21)$$

式中 $W_1, W_2, \dots, W_P$ 为吸收体中各组成元素的重量分数, $\mu_{m1}, \mu_{m2}, \dots, \mu_{mP}$ 为各元素在此

一定 X 射线波长时的质量吸收系数 (可由查表得到, 见附录六)。

现在, 我们来分析 X 射线穿过物质后, 被衰减的能量是怎样转化的。先从实验现象着手。图 1-9 下面的曲线是实验测得的镍的质量吸收系数随波长的变化。它由两段相似的分枝组成, 其间被一个尖锐的突变点所分开, 我们称之为吸收限。吸收系数与波长的关系无论在曲线的哪一段分枝上, 均近似地依照下式变化:

$$\mu_m \approx K \lambda^3 Z^3 \quad (1-22)$$

式中的 K 为常数, 其数值在曲线的每一分枝上都不相同; Z 为吸收体的原子序数。

实验证明: 对于所有的物质, 它们的质量吸收系数和波长的关系都与镍的相似。但是, 每种物质的吸收限对应的波长不同。即每种物质都有它自己的吸收限。这种吸收的突变是由于原子内部的电子跃迁而引起的。所有由于电子跃迁引起的吸收, 我们把它称为真吸收。

此外, X 射线穿过物质时, 还受到电子的散射。因此, 实验上用 μ_m 测得的总吸收便是由真吸收和散射这两种过程联合构成的。电子对 X 射线的散射可以在任何方向上进行。

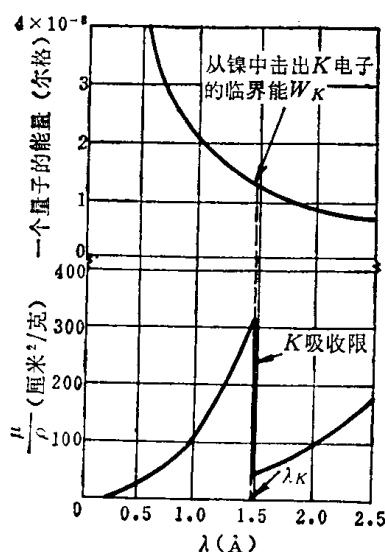


图 1-9 每个 X 射线量子的能量和镍的质量吸收系数随波长的变化

由于散射光束中的大部分能量不会再出现于透射光束中，因此，在单纯考虑透射光束时，也可把散射光束中的能量称为被吸收。下面，我们对真吸收和散射这两个过程分别进行讨论。

二、X射线的真吸收

1. 光电效应与荧光辐射

前已述及，一个具有足够能量的电子当它打掉原子中一个 K 层电子后，便能发射出 K 系标识谱。同理，一个入射的X射线光子，如果具有相同的下限能量 W_K 时，这一过程也应能够发生。为了加以区别，在后一情况下所打出的电子叫做光电子；所发射的标识辐射则称为荧光辐射。荧光辐射可以在任何方向上发射，其波长与电子轰击金属靶时所产生的标识辐射完全相同。X射线的这种现象完全类似于紫外光谱的光电效应，因为在光谱的紫外区域中，当辐射的波长小于某个临界值时，便有将光电子从金属原子的外部电子壳层中击出的作用。

我们说光电子的能量必须超过某一定数值 W_K ，也就是说，波长必须小于某一定的 λ_K 值。即：

$$W_K = h\nu_K = \frac{hc}{\lambda_K} \quad (1-23)$$

式中的 ν_K 和 λ_K 分别为 K 吸收限的频率和波长。

根据上述原理，我们再来看图1-9中的吸收曲线。假定有波长为 2.5Å 的X射线入射到一块镍片上，并假定这个波长系连续地减小。起初，质量吸收系数的数值为 $180\text{厘米}^2/\text{克}$ 。但如该图上边的曲线所示，当X射线的波长减小时，亦即其频率增加，每个X射线光量子的能量也随着增加。因为量子的能量越高，越容易在吸收体中穿过，于是吸收系数下降。当波长恰好降到临界值 λ_K 时（镍的 λ_K 为 1.488Å ），吸收系数的数值突然增高达八倍之多。这时X射线量子的能量正好等于从镍中打掉 K 层电子的临界能 W_K ，因而大量产生光电效应。即入射束中一部分能量转换成荧光辐射的能量。从这里很容易得出：荧光辐射中每个量子的能量必定小于入射X射线量子的能量；即 K 吸收限的波长 λ_K 必定小于相应的 K 系标识辐射的波长。关于这一点，只要把（1-11）式和（1-23）式联系起来就可看出。

因为

$$h\nu_{K\alpha} = W_K - W_L$$

所以

$$h\nu_{K\alpha} = h\nu_K - h\nu_L$$

故

$$\frac{1}{\lambda_{K\alpha}} = \frac{1}{\lambda_K} - \frac{1}{\lambda_L} \quad (1-24)$$

式中 λ_L 是 L 吸收限的波长。

当入射光束的波长降低到 λ_K 以下时，虽然仍旧产生 K 系荧光辐射和光电子。但由于量子的能量越高，其穿行穿过吸收体的几率越高，致使参与光电效应的量子越来越少，所以吸收系数重新减小。

如果将镍的吸收曲线中波长超过 2.5Å 的部分标绘出来，还可以发现有其他一些尖锐的突变点，它们就是 L 、 M 、 N 、……吸收限。每一个这种吸收限都标志着入射光束中的量子能量恰好足以击出原子中的 L 、 M 、 N ……层电子。例如在图1-9的曲线上，其右侧分枝位于 K 吸收限和 L 吸收限之间，在这个波长范围内，入射线量子的能量足以将镍原子中的 L 、 M 、 N ……层电子击出，但还不足以将 K 层电子击出。