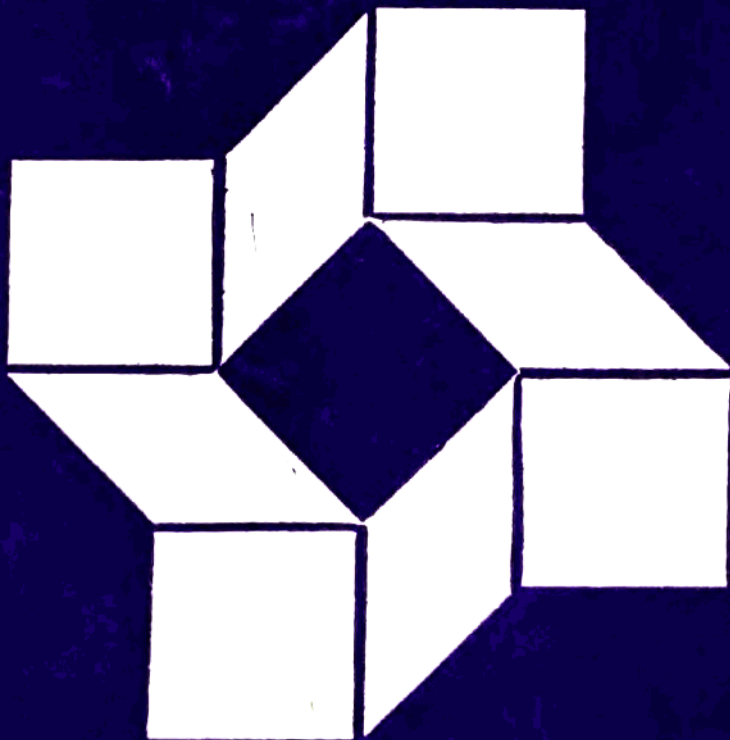


无机非金属材料测试方法



杨南如 主编

高等学校试用教材



武汉工业大学出版社

内 容 提 要

本书经高等学校无机非金属材料类专业教材编审委员会审定为材料科学专业本科教学用书。本书共计七章。编写时着重阐明各种测试方法的物理原理，仪器的功能和应用范围。本书除作为大学本科教材外，还可作为从事材料科学研究的科技人员、研究生的参考书。

高等学校试用教材

无机非金属材料测试方法

杨南如 主编

责任编辑：曹文聪 徐 扬

武汉工业大学出版社出版

开本：787×1092 1/16

1990年8月第1版

武汉工业大学出版社印刷厂印刷

印数 1—2000册 定价：4.65元

ISBN—7—5629—0162—7/TQ·0005

新华书店湖北发行所发行

印张：23.5 字数：565千字

1990年8月第1次印刷

前 言

本教材是根据国家建材局教材编审委员会通过的第二轮统编教材书目、物理化学编审组通过的教材大纲编写的，全书经过试用、修改、最后定稿。

随着科学技术的进步，越来越多的新的测试方法问世，并应用到无机非金属材料深层次的研究，有力地促进了材料科学的发展和研究水平的深化，因此了解并学会应用这些测试方法，对于无机非金属材料科技工作者无疑是十分重要且有益的。然而有关这一领域，至今尚没有一本适合于无机非金属材料专业本科生的教材。第一轮统编教材《陶瓷研究方法》，光学显微镜内容多，新的测试方法阐述不够，且偏重于陶瓷，因此考虑编写这本教材。

本教材在内容选择时考虑以常用的方法为主，所以X射线衍射分析、电子显微、热谱分析、分子振动光谱所占的篇幅相对较大。在编写时着重阐明各种方法的物理原理、仪器的主要结构、各种实验方法，更突出介绍每种仪器的功能和应用范围，使学生了解并能正确选用仪器，以获得必要的信息。另外每章还例举了测试方法在无机非金属材料中的应用。

本书由南京化工学院杨南如主编，并负责编写第4~7章；第1章由上海科学技术大学魏光普编；第2和第3章分别由南京化工学院凌志达和田雨霖编。各章分别请有关专家审阅，有上海冶金研究所许顺生、南京工学院范庚伸、南京大学吴梅生、夏元复、浙江大学王民权、武汉工业大学岳文海和南京化工学院李琪、孟宪显、钟白茜等研究员、教授。编者在再次修改后全书由清华大学张孝文教授（并对第一章先审）和南京大学李寿元教授（还初审第3章）主审。各专家对全书提出了许多宝贵意见，在此对他们表示感谢。同时南京化工学院傅国飞同志、武汉工业大学出版社曹文聪同志、徐扬同志和田道全同志为本书的出版和编辑给以众多的帮助。在此一并表示谢意。

限于编者的水平和时间，尚有一些测试方法，如核磁共振、顺磁共振、正电子湮没技术等未及编入。这本书是初次尝试，必定存在较多的缺点乃至错误，迫切希望得到广大读者的批评和指正。

编者

1989.10

目 录

第一章 X射线衍射分析

第一节 X射线物理基础	(2)
第二节 倒点阵	(14)
第三节 X射线衍射几何条件	(21)
第四节 X射线衍射线束的强度	(28)
第五节 单晶体的研究方法	(39)
第六节 多晶体的研究方法	(46)
第七节 衍射仪法	(53)
第八节 X射线物相分析	(67)
第九节 晶胞参数的测定	(81)
第十节 X射线衍射分析在其它方面的应用	(96)

第二章 电子显微分析

第一节 电子光学基础	(103)
第二节 电子与固体物质的相互作用	(116)
第三节 透射电子显微分析	(124)
第四节 扫描电子显微分析	(153)
第五节 电子探针X射线显微分析	(167)
第六节 分析电子显微镜	(180)
第七节 电子显微镜分析在无机非金属材料科学中的应用	(182)

第三章 热分析

第一节 概述	(194)
第二节 差热分析	(196)
第三节 热重分析	(220)
第四节 热膨胀法	(228)
第五节 其它热分析方法	(230)

第四章 振动光谱

第一节 振动光谱的基本原理	(233)
第二节 红外光和红外光谱	(242)
第三节 红外分光光度计	(247)
第四节 红外光谱实验技术	(254)
第五节 激光喇曼光谱	(260)
第六节 振动光谱在材料研究中的应用	(264)

第五章 光电子能谱分析

第一节 概述	(286)
第二节 光电子能谱的基本原理	(288)
第三节 光电子能谱实验技术	(299)
第四节 光电子能谱的应用	(305)
第五节 俄歇电子能谱	(309)

第六章 穆斯堡尔效应

第一节 穆斯堡尔效应物理基础	(314)
第二节 穆斯堡尔参数	(320)
第三节 穆斯堡尔谱仪	(325)
第四节 实验方法	(328)
第五节 应用范围及示例	(332)

第七章 色谱的应用

第一节 各类色谱的介绍	(341)
第二节 三甲基硅烷化技术	(357)
第三节 色谱在硅酸盐领域中的应用	(363)

第一章 X射线衍射分析

前 言

X射线自从1895年被德国物理学家伦琴(W.C.Rontgen)发现以来,得到了极为广泛的应用。除了大家熟知的医学诊断和治疗、工业探伤等应用外,在结晶学、生物、化工和材料科学研究方面的应用也极为重要。

1912年德国物理学家劳厄(M.Von.Laue)等人发现了X射线在晶体中的衍射现象,一方面确证了X射线是一种电磁波,另一方面又为用X射线研究晶体材料开辟了道路。同年不久,英国物理学家布喇格父子(W.H.Bragg和W.L.Bragg)首次利用X射线衍射方法测定了NaCl晶体的结构,开创了X射线晶体结构分析的历史。自那以后,用X射线衍射方法不但已确定了数万种无机和有机晶体的结构,而且为金属、陶瓷、建筑、化工等材料的研究提供了许多测试分析方法,归纳起来大致有以下几个方面:

1. 在单晶材料方面:除了晶体结构分析之外,主要是根据X射线衍射线的方位及对称性,判定晶体的对称性和取向方位,测定晶体取向的目的是按一定结晶学方向制作元器件或截取培育单晶用的籽晶等,其次是用来观察晶体缺陷、研究晶体的完整性等。

2. 在金属、陶瓷、建筑材料、矿物等研究方面,应用最多的是X射线物相分析,亦就是根据试样的衍射线的位置、数目及相对强度等确定试样中包含有哪些结晶物质以及它们的相对含量。

3. 根据X射线定性定量物相分析以及晶格常数随固溶度的变化等来测定相图或固溶度等。

4. 根据X射线衍射线的线形及宽化程度等来测定多晶试样中晶粒大小、应力和应变情况等。

第一节 X射线物理基础

一、X射线的性质

X射线从本质上来说，和无线电波、可见光、γ射线等一样，也是电磁波，其波长范围大约在 $0.01 \sim 100 \text{ \AA}$ 之间，介于紫外线和γ射线之间，但没有明显的分界线，如图1-1所示。

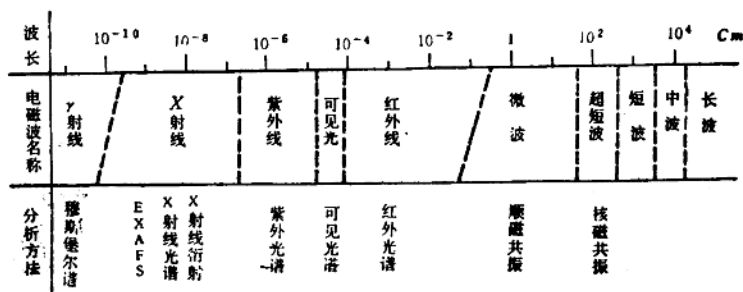


图1-1 电磁波谱及其在分析技术中的应用

电磁波是振动电磁场的传播，可以用交变振动着的电场强度向量 \vec{E} 和磁场强度向量 \vec{H} 来表征： E 和 H 以相同的位相在两个互相垂直的平面上振动，而其传播方向则与向量 E 及 H 的方向垂直，并为右手螺旋法则所确定。如图1-2所示。X射线与其它电磁波一样，在真空中的传播速度为 $3 \times 10^8 \text{ m/s}$ 。电磁波的特征参数是振动电磁场的振幅 E_0 及 H_0 、振动频率 ν 和波长 λ 。在最简单的情况下，利用这三个参数可将电磁波谱表示为：

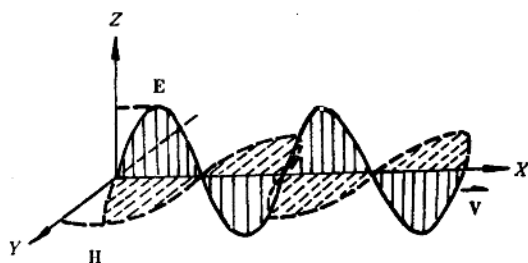


图1-2 电磁波

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

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

这里 $E_{x,t}$ 和 $H_{x,t}$ 分别是在传播方向上，坐标为 x 处的 t 时刻的电场强度和磁场强度。另一方面，波长 λ 、振动频率 ν 以及传播速度 c 之间又有下列关系：

$$\lambda = \frac{c}{\nu}$$

大量实践证明，X射线与其它电磁波和微观粒子(中子、质子、电子等)一样，都具有波动和粒子的双重特性，通常称为波粒二象性。一般说来，在解释与它的传播过程有关的干涉、衍射等现象时，必须把它看成是一种波，而在考虑它与其它物质的相互作用时，则将它看作是一种微粒子流，这种微粒子通常称为光子。作为波看待时，用波长 λ 、频率 ν 、振幅 E_0 、 H_0 以及传播方向来表征它们。而作光子流看待时，则用光子的能量 E 及动量 P 来表征它们。波动与粒子的二重性可以通过下列经验公式联系起来：

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda}, \quad P = h\vec{k} \quad (1-3)$$

这两个公式称作二象性公式，其中 h 为普朗克常数。 \vec{k} 为沿波的传播方向的矢量，称作波矢，其长度等于波长 λ 的倒数，即

$$\vec{k} = \frac{1}{\lambda} \quad (1-4)$$

X射线作为一种电磁波，在其传播过程中是携带着一定的能量的，所带能量的多少，即表示其强弱的程度。通常以单位时间内，通过垂直于X射线传播方向的单位面积上的能量来表示其强度，单位可用尔格/厘米²·秒。当将X射线当作波时，根据经典物理学，其强度 I 与电场强度向量的振幅 E_0 的平方成正比，

$$I = \frac{c}{8\pi} E_0^2 \quad (1-5)$$

当将X射线看作光子流时，则它的强度为光子流密度和每个光子的能量的乘积。

正因为X射线有一定的能量，所以它能使萤光屏发光，使底片感光，还可使气体电离。而且萤光屏的发光亮度、底片感光黑度以及气体电离的程度都与X射线的强度有关。据此，我们可以利用这些效应来检测X射线的存在及其强度。

二、X射线的获得

为了用X射线对物质的结构和成分进行研究和分析，要使用多种X射线源，其中用得最多的是X射线机发出的X射线，其它还有同步辐射源和放射性同位素X射线源。

1. X射线机与X射线管

实验室中用的X射线通常是由X射线机产生的。X射线机的主要部件包括X射线管、高压变压器及电压、电流的调节稳定系统等部份。其主要电路如图1-3所示。此外，为了保证X射线机的工作稳定、可靠和安全，还有不少辅助设备与电路，在此不再详述。

X射线管是X射线机的重要部件之一，它的种类很多，但使用最广的是封闭式热阴极X射线管。图1-4是它的结构示意图。其中主要包括一个热阴极和一个阳极(通常又称之为“靶”)，管内抽到 10^{-7} Torr的高真空，以保证热发射电子的自由运动。热阴极由绕成螺旋形的钨丝制成，通电炽热后发出热电子，阴极灯丝外面还有一个金属聚焦罩，X射线管使用时，聚焦罩上的电压比灯丝负300V左右，这样可以起到使电子束聚焦的作用。X射线管的阳极通常是在铜质底座上镶嵌以阳极靶材料制成，常用的靶材有W、Ag、Mo、Cu、Ni、Co、Fe、Cr等。X射线管的窗口是用对X射线吸收极小的材料如铍、铝、轻质玻璃等制成的。

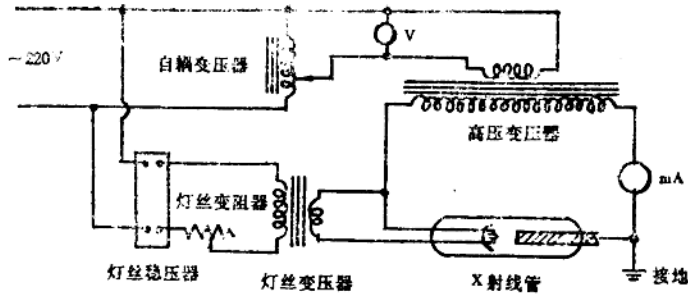
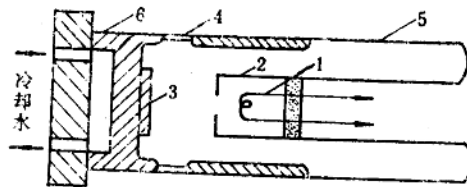


图1-3 X射线机主电路



1-4 封闭式X射线管结构示意图

1—灯丝；2—聚焦罩；3—阳极；4—窗口；5—管壳；6—管座

X射线机工作时，220V交流电经过调压器调压后，就输入到高压变压器的初级线圈上，于是在高压变压器的次级线圈上就有交流高压输出，经整流后，就以负高压的形式加于X射线管的热阴极上。热阴极上由炽热灯丝发出的热电子在此高压的作用下，以极快速度撞向阳极，这时就产生X射线。这些X射线从X射线管的窗口射出来，就可供实验应用，从X射线管发出的X射线，其强度与阴极和阳极间所加的管电压 V 有关，还与通过X射线管的管电流 i 有关。调节调压器和灯丝加热电流，就可改变管电压 V 和管电流 i ，从而改变X射线的强度。

X射线管工作时，高速电子流打到靶上以后，一部分能量转化为X射线，而大部分能量却变为热能，使靶(阳极)的温度急剧升高。因此为防止X射线管损坏，必须对阳极以适当方式进行冷却，通常是通水冷却，对小功率的X射线管也有用风冷却的。

为了缩短实验时间，必须提高X射线源的强度，这就要求加大X射线管的功率密度和总功率。一般的X射线管在35~50kV，10~35mA的范围内使用，允许负荷约为100W/mm²左右。要进一步加大功率密度，主要障碍是电子束轰击阳极所产生的热能不能及时散发出去。为了克服这一障碍，现在所用的办法是使阳极以3000r/min左右的高速度作旋转运动。这样，受电子束轰击的点不断地改变，热量就有充分的时间散发出去。这种旋转阳极的X射线管最大功率密度可达到5000W/mm²左右。最大管流可达到500mA左右，其发出的X射线束强度可比通常的X射线管大很多倍，这种X射线管由于有转动机构，需维修保养，所以都不是永久密封式的，而是可拆式的，以便根据情况拆卸调换阳极，并进行维修保养。图1-5是旋转阳极结构示意图。

阳极靶上被电子束轰击的区域称为焦点，X射线正是从焦点上发出来的，焦点的形状和

大小对X射线衍射图形的形状、清晰度和分辨率都有较大的影响，是X射线管的重要质量指标之一。焦点形状是由阴极灯丝的形状和金属聚焦罩的形状决定的。一般X射线管的焦点是1mm宽、10mm长的长方形。如图1-6所示。而X射线管的窗口总是开在与焦点的长边和短边相垂直的位置，并使X射线束能以与靶面成 $3^{\circ} \sim 6^{\circ}$ 的角射出。这样，在与焦点的短边相垂直的方向的二个窗口，得到的表现面积为 $1\text{mm} \times 1\text{mm}$ 的正方形点焦点，而在与焦点长边相垂直的方向上的二个窗口，所得的是表现面积为 $0.1\text{mm} \times 10\text{mm}$ 的线焦点。从点焦点窗口发出的X射线，其单位立体角内的X射线强度高，适于拍摄粉末照片和劳厄照片等，而从线焦点窗口发出的X射线适用于衍射仪的工作。

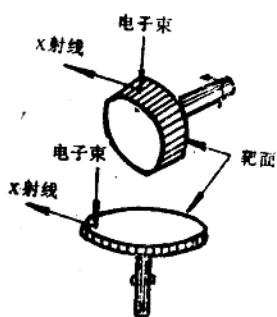


图1-5 旋转阳极结构示意图

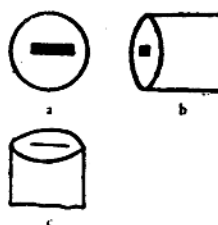


图1-6 X射线管的焦点和从不同方向看的表现焦点形状

在有些衍射工作中，为了提高衍射图的分辨率，必须使光源的尺寸减小，这时就得采用细聚焦X射线管，在这种X射线管中，有静电透镜或电磁透镜，利用它们可使电子束聚焦在很小的范围内，焦点尺寸可小到几十微米甚至几微米。

2. 同步辐射X射线源

在某些研究工作中，要用强度特别高的X射线源，这时常应用同步辐射X射线源。根据电动力学理论可知，带电粒子作加速运动时，会辐射光波。在电子同步加速器或电子储存环中，高能电子在强大的磁偏转力的作用下作轨道运动时，会发射出一种极强的光辐射，称为同步辐射，它的频谱范围包括从红外区域直到硬X射线的各个频段，其中包括波长范围在 $0.1 \sim 400 \text{ \AA}$ 左右的连续的各个波长的X射线。同步辐射X射线源的特点是强度高，比通常的X射线管所发出的X射线约大 10^5 倍左右。因此，有些工作用通常的X射线管进行要几小时甚至几个星期，但利用同步辐射源则只需要几分钟就能解决。此外，同步辐射还具有发散度小，稳定性好，而且是纯粹的线偏振光等特点。

三、X射线谱

正如太阳光包含有红、橙、黄、绿、蓝、靛、紫等许多不同波长的光一样，从X射线管中发出的X射线也不是单一波长（单色）的，而是包含有许多不同波长的X射线。如果在比较高的管电压下使用X射线管，并用X射线分光计实验测量其中各个波长的X射线的强度，一般可得到图1-7a所示的波长与强度的关系曲线。实际上这条曲线是由图1-7b和图1-7c二部分迭加而成的。也就是说，X射线管中发出的X射线可以分为二部分：其中一部分具有从某个最短波长 λ_0 （称之为短波极限）开始的连续的各种波长的X射线，如图1-7b，称之为连

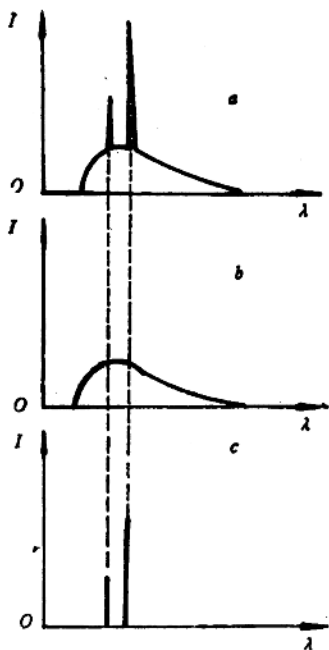


图 1-7 X 射线谱

续 X 射线谱，或称为白色 X 射线谱，因为它象白光一样，包含各种波长的光；另一部分是由若干条特定波长的谱线构成的，如图 1-7c，实验证明，这种谱线只有当管电压超过一定的数值 V_K （称为激发电压）时才会产生，而这种谱线的波长与 X 射线管的管电压、管电流等工作条件无关，只决定于阳极材料，不同元素制成的阳极将发出不同波长的谱线，因此称之为特征 X 射线谱或标识 X 射线谱——作为阳极材料的特征或标识。下面分别讨论连续 X 射线谱与特征 X 射线谱。

1. 连续 X 射线谱

近代物理学从理论和实验二方面都证明：任何高速运动的带电粒子突然减速时，都会产生电磁辐射。在 X 射线管中，从阴极发出的电子在高电压的作用下以极大的速度向阳极运动，当撞到阳极时，其大部分动能都变为热能而损耗，但一部分动能就以电磁辐射——X 射线的形式放射出来，撞到阳极上的电子数极多。例如，当管流为 16mA 时，每秒就有 10^{17} 个电子，

这些电子与阳极碰撞的时间和条件各不相同，而且有的电子还可能与阳极作多次碰撞而逐步转移其能量，情况复杂，从而使产生的 X 射线也就有各种不同的波长，构成连续谱。在极限情况下，电子将其在电场中加速得到的全部动能转化为一个光子，则此光子的能量最大、波长最短，相当于短波极限波长的 X 射线。于是有：

$$h \frac{c}{\lambda_0} = eV \quad \text{即} \quad \lambda_0 = \frac{hc}{eV} \quad (1-6)$$

其中 e 为电子电荷， V 为 X 射线管管电压， h 为普朗克常数， c 为光速。

连续 X 射线的总强度是指图 1-7b 中曲线下的面积，即：

$$I_{\text{连续}} = \int_{\lambda_0}^{\infty} I(\lambda) d\lambda \quad (1-7)$$

实验证明：连续 X 射线的总强度与管电压 V 、管电流 i 及阳极材料的原子序数 Z 有下列关系（经验公式）：

$$I_{\text{连续}} = k i Z V^m \quad (1-8)$$

其中 k 为常数，约等于 $1.1 \sim 1.4 \times 10^{-9}$ ， m 也是常数，约等于 2，由此可见为了得到较强的连续 X 射线，除加大管电压 V 及管电流 i 外，还应尽量采用阳极材料原子序数较大的 X 射线管，通常是用钨靶 X 射线管。另一方面，X 射线管可以允许的最大管压 V 和管流 i 是受到 X 射线机及 X 射线管本身的绝缘性能和最大使用功率的限制的，不可以无限增大。一般晶体分析用 X 射线机的使用管压约为 30~50kV，而管流为 20~40mA 左右，视 X 射线管的允许功率而定。

图 1-8 示意地画出了连续 X 射线强度随管电压 V 、管电流 i 及阳极材料原子序数 z 的变化情况。若固定电流 i 不变，而将钨靶 X 射线管的使用电压 V 逐步提高，则可得到图 1-8a，若固定管电压 V ，变更管电流 i ，则得图 1-8b。对于不同阳极材料的 X 射线强度也不同，如图 1-8c。

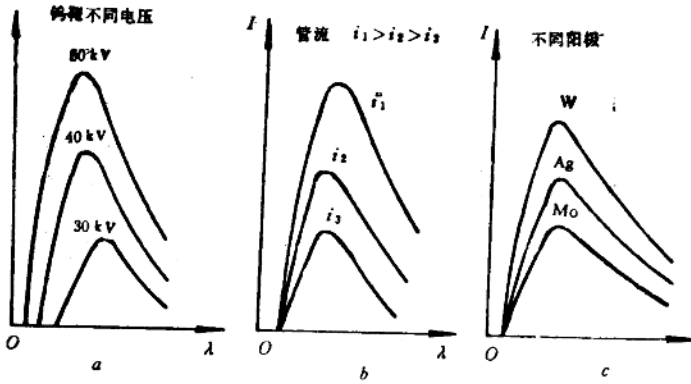


图 1-8 各种条件对连续 X 射线强度的影响 (示意图)

2. 标识 X 射线谱

标识 X 射线的产生可以从原子结构观点得到解释。按照原子结构的壳层模型，原子中的电子分布在以原子核为核心的若干壳层中，光谱学中依次称为 K、L、M、N... 壳层，分别相应于主量子数 $n = 1, 2, 3, 4 \dots$ 。每个壳层中最多只能容纳 $2n^2$ 个电子。处在主量子数为 n 的壳层中的电子，其能量值为：

$$E_n = -\frac{Rhc}{n^2}(Z-\sigma)^2 \quad (1-9)$$

其中 R, h, c 都为常数， Z 是此原子的原子序数， σ 称为屏蔽常数。K 层电子，离原子核最近，主量子数最小 ($n = 1$)，故能量最低，其余 L、M、N... 层中的电子，能量依次递增，从而构成一系列能级。在正常状况下，电子总是先占满能量最低的壳层，如 K、L 层等。

从 X 射线管中的热阴极发出的电子，在高电压的作用下，以很快速度撞到阳极上时，若 X 射线管的管电压超过某一临界值 V_k 时，则电子的动能就足以将阳极物质原子中的 K 层电子撞击出来。于是，在 K 层中就形成了一个空位。这一过程称之为激发。而 V_k 称为 K 系激发电压。按照能量最低原理，电子具有尽量往低能级跑的趋势，所以当 K 层中有一空位出现时，L、M、N... 层中的电子就会跃入此空位，同时将它们多余的能量以 X 射线光子的形式放出来。当电子从主量子数为 n_2 的壳层，跳入主量子数为 n_1 的壳层时，发出的 X 射线光子的频率由下式决定：

$$h\nu_{\dots} = E_{n_1} - E_{n_2} = Rhc(Z-\sigma)^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (1-10)$$

为了方便起见，对 L、M、N... 壳层中的电子跳入 K 层空位时发出的 X 射线，分别称之为 $K_\alpha, K_\beta, K_\gamma \dots$ 谱线，它们共同构成 K 系标识 X 射线。同样，当 L、M... 层电子被激发时，就

会产生L系、M系标识X射线。而K系、L系、M系…标识X射线又共同构成此原子的标识X射线谱。结构分析常用的金属靶的L系、M系标识X射线波长一般都很长，强度很弱，易被物质吸收，在衍射分析工作中很少用到，所以今后我们主要讨论K系标识X射线。图1-9中示意地画出了标识X射线的产生过程。

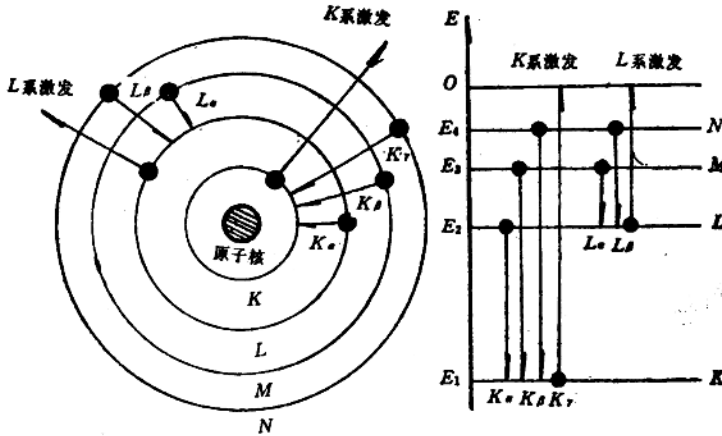


图1-9 标识X射线产生原理图

从式(1-10)可知，对K_α谱线而言，因 $n_1 = 1$ ， $n_2 = 2$ ，所以：

$$h\nu_{K\alpha} = \frac{3}{4} Rhc(Z-\sigma)^2$$

于是K_α谱线的波长 $\lambda_{K\alpha}$ 为：

$$\lambda_{K\alpha} = \frac{c}{\nu_{K\alpha}} = \frac{4}{3} \frac{1}{R(Z-\sigma)^2} \quad (1-11)$$

由上式可见，对于一定线系的某条谱线而言，其波长与原子序数的平方近似成反比关系，这就是著名的莫塞莱定律。

原子的实际能级结构远较上述复杂，根据量子力学的计算，L壳层的能级实际上是由L₁、L₂、L₃三个子能级构成的，它们分别对应于3个子壳层，而M壳层的能级由5个子能级M₁、M₂、…M₅构成，N层由7个能级构成。这些能级分别对应于主量子数n、角量子数l和内量子数j的不同数值，见图1-10，此外，电子在各能级之间的跃迁还要服从如下的选择规则：

$$\begin{aligned} \Delta n &\neq 0, \\ \Delta l &= \pm 1, \\ \Delta j &= \pm 1 \text{ 或 } 0 \end{aligned}$$

图1-10中，画出了按选择规则可能产生的部分标识X射线。可以看出，实际上K_α线是由两条谱线K_{α1}和K_{α2}组成的，它们分别是电子从L₃和L₂子能级跳入K层空位时产生的，由于能级L₃与L₂的能量值相差很小，因此K_{α1}和K_{α2}线的波长很相近，仅差0.004 Å左右，通常无法分辨。为此，常以K_α来代表它们，并以K_{α1}和K_{α2}谱线波长的加权平均值作为K_α线的波长。根据实验测定，K_{α1}线的强度是K_{α2}的两倍，故取其权重也是K_{α2}的两倍，即取：

$$\lambda_{K\alpha} = \frac{2}{3}\lambda_{K\alpha_1} + \frac{1}{3}\lambda_{K\alpha_2}$$

标识X射线的相对强度是由电子在各能级之间的跃迁几率决定的。另外，还与跃迁前原来壳层上的电子数多少有关。例如：L层电子跳入K层空位的几率比M层电子跳入K层空位的几率大，因此 K_{α_1} 线比 K_{α_2} 线强。而对 K_{α_1} 和 K_{α_2} 谱线而言，电子从 L_1 子壳层和 L_2 子壳层跳入K层空位的几率是差不多的，但因处在 L_1 子壳层上的电子数是四个，处在 L_2 子壳层上的电子数只有二个，故 K_{α_1} 的强度是 K_{α_2} 的两倍。根据实验测定 K_{α_1} 、 K_{α_2} 和 K_{β} 谱线的强度比约为

$I_{\alpha_1}:I_{\alpha_2}:I_{\beta} = 100:50:22$ ，与上述道理相符。值得注意的是标识X射线的强度与其同时发生的连续X射线的强度相比是很强的，对一般条件下使用的X射线管而言， K_{α} 线的强度约是其紧邻的连续谱线强度的90倍。

标识X射线的绝对强度随X射线管电流*i*和管电压*V*的增大而增大，对K系谱线而言，有下列近似关系：

$$I_K = Bi(V - V_K)^n \quad (1-12)$$

其中*B*为常数。*n*也是常数，约等于1.5。 V_K 称为K系激发电压，只有当 $V > V_K$ 时才会产生标识X射线，因为当 $V < V_K$ 时，电子受电场加速所得到的动能*eV*不足以将电子从K层上击出来。所以 V_K 实际上是与能级 E_K 的数值对应的，即

$$eV_K = E_K \quad (1-13)$$

由式(1-12)可知，增加管电压*V*和管电流*i*可以提高标识X射线的强度。但应当注意，管电压增加时，与标识X射线同时产生的连续X射线强度也提高了，这对只要单色X射线的实验工作是不利的。实践经验告诉我们，适宜的工作电压约为 V_K 的3~5倍。在表1-1中列出了常用的几种标识X射线的波长以及其它有关数据。

从上可知，标识X射线产生的根本原因是原子内层电子的跃迁。实际上，除用高速运动的电子可激发出标识X射线外，用高速运动的质子、中子以及X射线、 γ 射线也可激发出标识X射线来，例如，用X射线照射某种物质时，若X射线的光子能量大于该物质的(E_K)就能激发出该物质的K系标识X射线来，这种由X射线激发而产生的次级标识X射线又称为

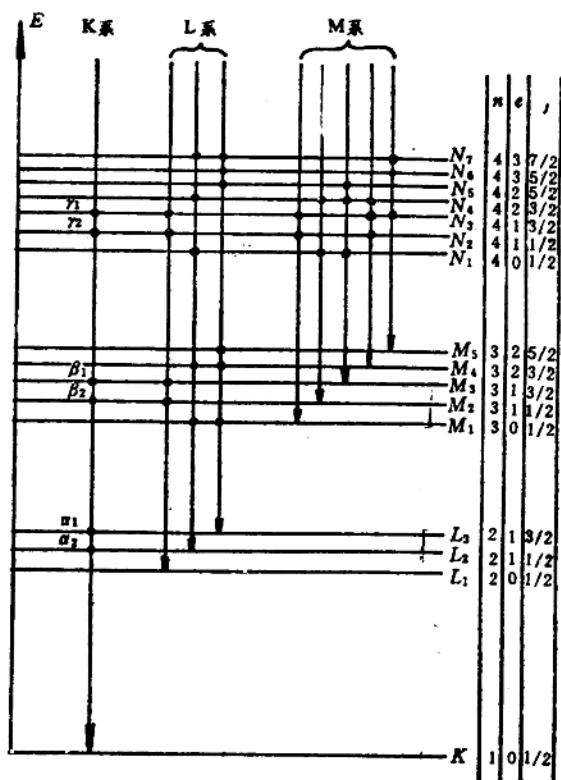


图1-10 电子能级及可能产生的部分标识X射线

荧光X射线，它是荧光X射线光谱分析的基础。

表 1-1 常用X射线管波长表

靶子元素	原子序数	$K_{\alpha 1}(\text{\AA})$	$K_{\alpha 2}(\text{\AA})$	$K_{\alpha}^*(\text{\AA})$	$K_{\beta}(\text{\AA})$	$\lambda_K(\text{\AA})$	激发电压 V_K (kV)	适宜的工作电压 (kV)	K_{β} 将被强烈吸收的元素
Cr	24	2.28962	2.29352	2.2909	2.08479	2.0701	5.93	20—25	V
Fe	26	1.93597	1.93991	1.9373	1.75654	1.7429	7.10	25—30	Mn
Co	27	1.78890	1.79279	1.7902	1.62076	1.6072	7.71	30	Fe
Ni	28	1.65783	1.66168	1.6591	1.50008	1.4869	3.29	30—35	Co
Cu	29	1.54050	1.54434	1.5418	1.39217	1.3802	8.86	35—40	Ni
Mo	42	0.70926	0.71354	0.7107	0.63225	0.6192	2.00	50—55	Nb, Zr
Ag	47	0.55941	0.56381	0.5609	0.49701	0.4855	2.55	55—60	Pb, Rh

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

每种化学元素都有其特定波长的标识X射线谱，正如每种元素都有其特有的可见光谱一样，因此也可从标识X射线的波长来识别化学元素，进行成分分析，这就是X射线光谱分析的原理，它是很多近代分析仪器的理论基础。

四、X射线与物质的相互作用

当X射线照射到物体上时，一部分光子由于和原子碰撞而改变了前进的方向，造成散射线；另一部分光子可能被原子吸收，产生光电效应；再有部分光子的能量可能在与原子碰撞过程中传递给了原子，成为热振动能量，这些过程大致上可以用图 1-11 来表示。下面我们分别讨论X射线的散射和光电效应。

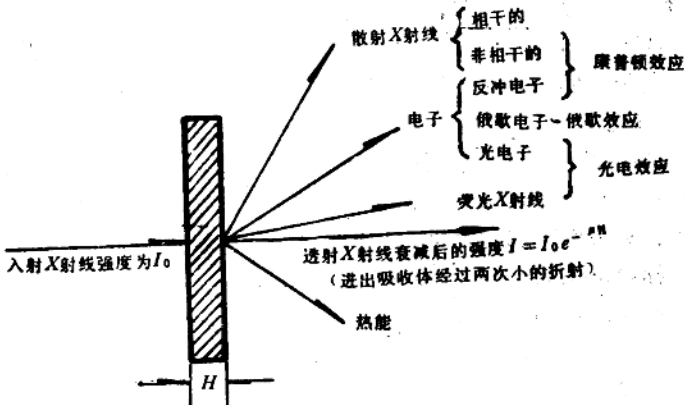


图 1-11 X射线经过物质时的相互作用

1. 散射现象

X射线的散射可以分为相干散射与不相干散射二类。

(1) 相干散射

当X射线光子与原子内的紧束缚电子相碰撞时，就好象乒乓球与质量大的刚性球碰撞一样，这时光子的能量可认为不受损失，而只改变方向。因此这种散射线的波长与入射线相同，并且有一定的位相关系，它们可以相互干涉，形成衍射图样，所以称为相干散射，它是我们今后的主要研究对象，以后将作详细讨论。由于这种射线过程也可用经典的电动力学理论来说明，故又称经典散射。

(2) 不相干散射

当X射线光子与自由电子或束缚很弱的电子碰撞时，类似于乒乓球与一个质量小的刚性球相碰。这时光子的部分能量传递给原子，损失了自己部分能量，因而波长变长了。可以将这个过程视为非弹性碰撞过程，根据动量和能量守恒定律算出波长的变化量 $\Delta\lambda$ 。计算表明， $\Delta\lambda$ 与散射角 2θ （入射线与散射线的交角）等有关：

$$\Delta\lambda = \lambda' - \lambda = \frac{h}{m_0 c} (1 - \cos 2\theta)$$

将普朗克常数 h ，光速 c 和电子的静止质量 m_0 的数值代入，则可得：

$$\Delta\lambda = 0.0243(1 - \cos 2\theta) \quad (\text{\AA}) \quad (1-14)$$

可见随着散射角的不同，散射波的波长也不相同。康普顿(A.H.Compton)和我国物理学家吴有训等首先发现和阐明了这种不相干散射现象，所以有时又称之为康普顿散射。又因为这种不相干散射过程是X射线的粒子性的突出表现，必须用量子理论来说明，因此又称为量子散射。

不相干散射线由于波长各不相同，因此不会互相干涉形成衍射，所以它们散布于各个方向，强度一般很低，它们在衍射工作中只形成连续的背景。不相干散射的强度随 $\sin\theta/\lambda$ 的增大而增强，而且原子序数愈小的物质，其不相干散射愈大，造成对衍射分析工作的不利影响。

(3) 散射系数

为了衡量物质对X射线的散射能力，我们定义质量散射系数 σ_m ，它表示单位质量的物质对X射线的散射，由经典物理理论可求出 σ_m 的表达式（只考虑相干散射的情况）：

$$\sigma_m = \frac{8\pi N e^4 Z}{3m^2 c^4 A} \quad (1-15)$$

其中 Z 和 A 为散射体的原子序数和原子量， N 为阿佛伽德罗常数， c 为光速， m 和 e 为电子的质量和电荷。上述公式是近似的，因为推导此公式时，没有考虑散射体中电子与电子、电子与原子核之间的相互作用等因素。实验表明，它对原子序数小的轻元素比较适用，对Au、Ag等重元素而言， σ_m 的实测值比理论计算值可以大几倍以至十几倍。

2. 光电吸收（光电效应）

当X射线的波长足够短时，其光子的能量就很大，以至能把原子中处于某一能级上的电子打出来，而它本身则被吸收。它的能量就传递给该电子了，使之成为具有一定能量的光电子，并使原子处于高能的激发态。这种过程我们称之为光电吸收或光电效应。有些书上也称之为真吸收。为了打出K层电子，入射光子的能量就必须大于阈值能量 $W_K (= E_K)$ ，为了打出 L_1 、 L_2 、 L_3 壳层上的电子，光子能量必须大于 $W_{L_1} (= E_{L_1})$ ， $W_{L_2} (= E_{L_2})$ ， $W_{L_3} (= E_{L_3})$ ，

依次类推。

伴随光电吸收而发生的有荧光X射线和俄歇(P. Auger)电子。因为光电吸收后,原子处于高能激发态,内层出现了空位,这时外层电子往此空位跳,就会产生标识X射线,这种由X射线激发出的X射线我们称为荧光X射线。另一方面,当外层电子跃入内层空位时,其多余的能量也可以不以X射线的形式放出,而是传递给其它外层的电子,使之脱离原子,例如,当K层电子被打出后,L₁层电子会跃入K层,而将它的多余能量传递给L₂层电子,使之脱离原子,这样的电子称为俄歇电子。俄歇电子常用参与俄歇过程的三个能级来命名,如上述的即为KL₁L₂俄歇电子。俄歇电子的能量与参与该过程的三个能级能量有关,因此也是有一定值的,分析俄歇电子的能量可获得试样成分及表面状态等很多信息。通常荧光X射线与俄歇电子是同时存在的。

五、X射线的吸收及其应用

当X射线穿过物体时,由于受到散射、光电效应等的影响,强度将会减弱,这种现象称为X射线的吸收。

1. 强度衰减规律

当X射线穿过物体时,其强度是按指数规律下降的。若以 I_0 表示入射到物体上的X射线束的原始强度,而以 I 表示穿过厚度为 x 的匀质物体后的强度,则有:

$$I = I_0 e^{-\mu_1 x} \quad (1-16)$$

式中 μ_1 称之为线吸收系数,它相应于单位厚度的该种物体对X射线的吸收,对于一定波长的X射线和一定的吸收体而言为常数。但它与吸收体的原子序数 Z ,吸收体的密度(疏密状态)及X射线波长 λ 有关。实验证明, μ_1 与吸收体的密度 ρ 成正比,即 $\mu_1 = \mu_m \rho$,这里的 μ_m 称为质量吸收系数,它只与吸收体的原子序数 Z 及X射线波长有关,而与吸收体的密度无关。据此有

$$I = I_0 e^{-\mu_m \rho x} \quad (1-17)$$

若吸收体并非单一元素,而是由多种元素组成的化合物、混合物、陶瓷、合金等。则其质量吸收系数是其组分元素的质量吸收系数的计权平均值,也即:

$$\mu_m = \omega_1 \mu_{m1} + \omega_2 \mu_{m2} + \omega_3 \mu_{m3} + \dots \quad (1-18)$$

式中 $\omega_1, \omega_2, \omega_3 \dots$ 为吸收体中各元素的质量百分数,而 $\mu_{m1}, \mu_{m2}, \mu_{m3} \dots$ 为它们的质量吸收系数。

实验证明,元素的质量吸收系数 μ_m 与X射线的波长近似有图1-12的关系曲线,它由一系列吸收突变点和这些突变点之间的连续曲线段构成。在二个相邻的突变点之间的区域, μ_m 近似地与波长 λ 和吸收体原子序数的乘积的三次方(即 $\lambda^3 Z^3$)成正比。即X射线波长愈短,吸收体原子愈轻(Z 愈小),则透射线愈强。在曲线的突变点处的波长称为吸收限。正如各种元素有K系、L系、M系标识X射线一样,在此也有K系(包含一个),L系(包含L₁、L₂、L₃三个)、M系(包含五个)……吸收限之分。通常分别以 $\lambda_K, \lambda_{L1}, \lambda_L \dots$ 来表示。

吸收限的存在实际上与上面所说的光电吸收有关。随着入射X射线波长的减小,光子能量越来越大,穿透力也愈大,即吸收系数减小,但当波长短于某一临界值 λ_K 时,则光子的能量大到足以将对应能级 E_K 上的电子打出来,这时光子就被大量吸收,造成吸收系数的突然增加,光子的能量转变为荧光X射线、光电子及俄歇电子的能量了,当波长继续减小时,

虽然它已足能撞出内层电子，但由于穿透力相应增加了，所以 μ_m 又趋向减小。这样就造成在长波方向具有明显边缘的吸收带。可见，吸收限波长 λ_K 、 λ_{L_1} 、 λ_{L_2} 、 λ_{L_3} …分别是与能量 E_K 、 E_{L_1} 、 E_{L_2} 、 E_{L_3} …对应的。例如 λ_K 与 E_K 有下列关系：

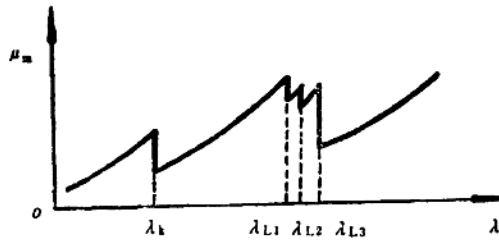


图 1-12 质量吸收系数 μ_m 与波长 λ 的关系

$$h \frac{c}{\lambda_k} = E_k$$

即

$$\lambda_k = \frac{hc}{E_k} \quad (1-19)$$

2. X射线滤波片

利用吸收限两边吸收系数相差十分悬殊的特点，可制作X射线滤波片。许多X射线工作都要求应用单色X射线，由于 K_α 谱线的强度高，因此当要用单色X射线时，一般总是选用 K_α 谱线。但从X射线管发出的X射线中，当有 K_α 线时，必定伴有 K_β 谱线及连续光谱，这对衍射工作是不利的，必须设法除去或减弱之。通常使用滤波片来达到这一目的。

如果选取适当的材料，使其K吸收限波长 λ_k 正好位于所用的 K_α 与 K_β 线的波长之间，则当将此材料制成的薄片放入原X射线束中时，它对 K_β 线及连续谱这些不利成分的吸收将很大，从而将它们大部分去掉，而对 K_α 线的吸收却较小，故 K_α 线的强度只受到较小的损失。

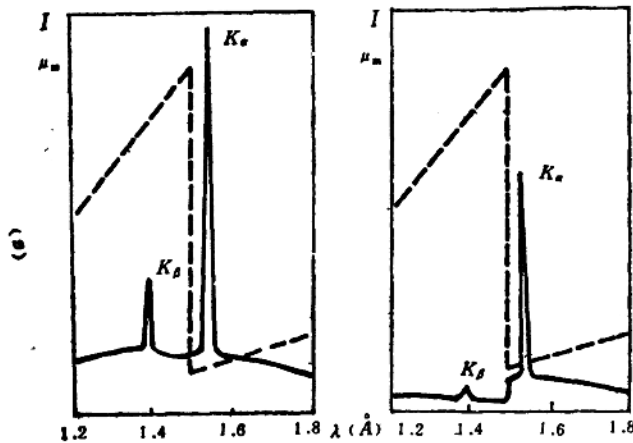


图 1-13 滤波片的原理示意图