

X射线在科学 和技术上的应用

伊·維·亚沃尔斯基

科学技术出版社

Q434



X射綫在科学和 技术上的应用

(苏联) 伊·維·亞沃尔斯基著

(И. В. Яворский)

田 玉 譯

科学技^术出版社

1959年·北京

本書提要

本書簡要地闡述了X射綫的物理性質（X射綫激发的条件和它的特性等）及在科学和技术上运用X射綫的基本方法（光譜分析和結構分析）。同时，敘述了利用X射綫来进行对精确測量单胞大小、样品中弹性应力、固溶体結構等方面的研究。

总号：1428

X射綫在科学和技术上的应用

著者：И.В. Яворский

譯者：田

王

出版者：科学技术出版社

（北京市内大街外郎家胡同）

北京市書刊出版業營業許可証出字第001

发行者：新华書

印刷者：北京市通州区印刷

开本：787×1092 $\frac{1}{2}$ 印張：1 $\frac{1}{2}$

1959年9月第1版 字数：20,000

1959年12月第2次印刷 印数：1,001—2,000

統一書号：13051·289

定 价：（9）1角5分

Китайским товарищам
ко дню десятилетия создания
Китайской Народной Республики
от советского друга

Милославский / У. В. Яворский /

致给中国同志：

庆祝伟大的中华人民共和国建国十周年。

苏联朋友。

伊. 维. 瓦茨基斯基

目 次

一、X射綫的發現及其性質	1
二、X射綫的連續光譜和標識光譜的激發	5
三、X射綫光譜分析	13
四、X射綫結構分析	15
五、用X射綫粉末相進行相分析和化學分析	23
六、精確測量單胞的大小	29
七、樣品中彈性應力的研究	31
八、固溶體結構的研究	33
九、X射綫分析在其它物理-化學分析法中的地位 and 作用	36
十、研究物質結構的主要目的	37

一、X射线的发现及其性质

1895年，德国物理学家伦琴（符茨堡大学的教授）在研究电子流通过阴极管^①内的稀薄气体所发生的现象时，发现在电极间电位差较高的条件下，与此过程的同时产生一种新的肉眼见不到的射线，这种射线称为X射线。当它通过管子的玻璃时，在玻璃中产生电荷，致使氡钡发光；它与照相底片的作用，和可见光相似。

X射线具有穿过不透光的材料的卓越本领，例如可穿透马粪纸和铝等等。

由轻的化学元素所组成的物质，对X射线几乎都是透明的，而重元素几乎将X射线完全吸收。

吸收定律：物质的密度和质量愈大，X射线在物质中被吸收（减弱）得也愈多。

当伦琴第一次拍摄了人手和猎枪的照片以后，完全确定X射线在医学和技术上必然引起很大的作用。医学上X射线学的发展引起了X射线技术的迅速发展。

图1为X射线发射示意图。

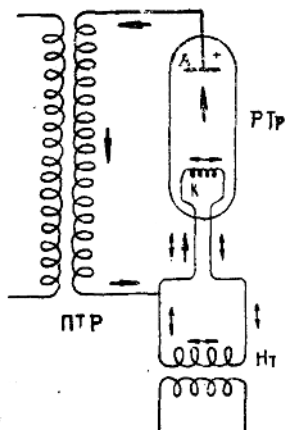


图 1

① 阴极管是有二电极的真空的电学仪器；当其两极接以一定的电位差时，即发生所谓阴极射线（有方向的电子流）。

其中 ПТР——高压变压器；

PT_p——X射綫管；

A——X射綫管陽極（用水流冷却的重金屬）；

K——X射綫管陰極，它是細的鎢絲圈；当电流从相应的电源（灯絲变压器——HT）通过它时，就燒热到 2,000—2,200°C；

→——高压变压器的次級綫路中电子运动的方向；

↔——X射綫管和兩極整流管的灯絲电流。

X射綫管工作的原理如下：將陰極灯絲燒热，放出电子；在陰極上加以高压并將陽極接地，使得管内产生了加速电子飞向陽極的电場。当电子飞向陽極鏡面——焊接在陽極杆端的薄片上时，則产生了由陽極發出的 X射綫；一般說来，这种射綫向四面八方發射的。

陽極鏡面可以用各种材料制成，用銅或鉄作为陽極的 X射綫管，在 X射綫結構分析方面运用得最廣。在工業和医学上采用的 X射綫管的陽極鏡面是用鎢制成的，有时用鋁制成。

由这种 X射綫管發出的射綫性質决定于附加管压、管流强度（陽極电流）和陽極材料；而陽極电流又决定于陰極的灯絲电流（H_T）。

在BCB[●]型X射綫結構分析管中，当电压在30千伏左右时，最大的陽極电流为15—25毫安。若超过这一限度，陽極鏡面就会很快燒坏，因为冷却陽極的水流来不及將电子冲击陽極时产生的热發散出去。如果忘記了打开冷却陽極的水流，那末管子必然受到損坏；陽極假如不加以冷却，經過數分鐘后則可燒热

● BCB-4-6型管是作結構分析用的裝有冷却裝置安全的X射綫管；管內有四个小窗，用来放出X射綫。供給X射綫管的最大允許电压为60千伏。

到白熾，管內真空情况就显著变坏，以致使管子破裂。

應該經常記住：电子束的能量仅有非常微小的一部分轉变为 X射綫能（小于 1%），实际上射入 X射綫儀的全部能量几乎都分解为热量。

进行結構分析时所加在管上的电压不大（25—50 千伏）。在工業和医学上采用的电压較高（100—400 千伏，有时达 2,000 千伏）。附加的管压愈高，射綫的穿透能力也愈大；也就是說射綫愈硬。当电压为 180—200 千伏时，所产生的射綫为最硬，用这种射綫不仅可以發現人体内部的毛病，也可檢驗出金屬制成品内部的缺陷。用 X射綫檢驗制成品和半制成品内部的缺陷是 X射綫学应用在工業上的主要方面。

X 射綫缺陷檢驗和医学上 X射綫診斷，是以首先为倫琴所發現的这个新射綫的特性——穿透的本領——为基础的。

此外，医学上的 X射綫治疗是利用射綫的另一种特性，这就是射綫与生物机体細胞的作用。实验証明直接用硬射綫（穿透人体内部的射綫），可以治疗癌腫，这是因为 X射綫破坏癌的細胞要比破坏健全組織的細胞快得多^①。X 射綫在其它方面的运用，是在更深一步地研究与 X射綫自然性質有关的特性的基础上發展起来的。

关于新射綫的自然性質这一問題，在很長时期里，是一个不明了的問題。有些物理学家認為 X射綫是与电子相似的快速飞行的小質点；另一些物理学家（包括倫琴在內）則認為 X射綫是电磁波；与無線电天綫發射的电波类似，也和可見光波类似，只是波長很短。

① 詳見 1954 年 4 月地質出版社出版的伊·維·亞沃尔斯基著的“X射綫学基础”一書附录：X 射綫實驗室組織工作和生产工作的技术規範。

在1912年勞埃和他的助手弗里德里赫和克尼賓格，試驗用 X 射綫穿过晶体时，观察到干涉和衍射圖案，这就証實了倫琴和其它学者的波的概念的正确性。

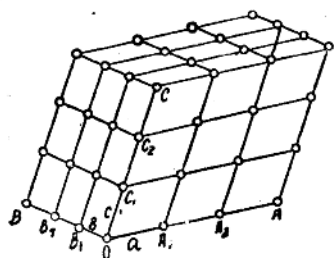


圖 2

勞埃在理論上的研究和所作的實驗，对于 X 射綫学和結晶体学有着基本的意义，这是因为第一次証實了下列两个假設：

1. X 射綫是电磁波 (表 1)，其波長为 1 埃(Å)；

表 1 电 磁 波

各种波(射綫)的名称		一秒鐘內振盪頻率 (平均)	波長 λ (厘米)	波長 λ (实际單位)	
用电子仪器得到的 电磁波	交流电流	$5 \cdot 10$	$6 \cdot 10^8$	6,000公里	
	無線电波	電話电流	$5 \cdot 10^2 - 5 \cdot 10^3$	$6 \cdot 10^7 - 6 \cdot 10^6$	600公里—60公里
		長波	$5 \cdot 10^4 - 5 \cdot 10^5$	$6 \cdot 10^5 - 6 \cdot 10^4$	6公里—600米
		短波	$5 \cdot 10^6 - 5 \cdot 10^7$	$6 \cdot 10^3 - 6 \cdot 10^2$	60米—6米
	超短波	$5 \cdot 10^9$	$6 \cdot 10$	60米	
原子的电磁輻射 (平均数)	紅外綫	$5 \cdot 10^{13}$	$6 \cdot 10^{-4}$	6μ	
	可見光綫	$4 \cdot 10^{14} - 8 \cdot 10^{14}$	$4 \cdot 10^{-5} - 8 \cdot 10^{-5}$	$0.8\mu - 0.4\mu$	
	紫外光綫	$5 \cdot 10^{15}$	$6 \cdot 10^{-6}$	600Å	
	軟 X 射綫	$5 \cdot 10^{16} - 5 \cdot 10^{17}$	$6 \cdot 10^{-7} - 6 \cdot 10^{-8}$	60Å—6Å	
	硬 X 射綫	$5 \cdot 10^{18} - 5 \cdot 10^{19}$	$6 \cdot 10^{-9} - 6 \cdot 10^{-10}$	0.6Å—0.06Å	
	伽瑪射綫	$5 \cdot 10^{20}$	$6 \cdot 10^{-11}$	0.006Å	

$1\text{Å} = 10^{-8}$ 厘米, $1\mu = 0.001$ 毫米。

2. 晶体中原子之间的距离同样为1埃(Å), 而且原子在晶体中的排列是有规则的并形成空间格子(圖2)。

在劳埃实验以前, 对这两个假设人们还是有些怀疑的; 但当发现了X射线对晶体能产生衍射以后, 这些假设便变成了实验所肯定的事实了。

布拉格父子发展了劳埃的富有成效的实验, 为X射线光谱分析和X射线结构分析奠定了基础。并且证明了如果找出了由某种物质所发射出的射线成分(此物质的X射线谱), 就可以确定出此物质是由何种化学元素组成的。另一方面, 将射线穿过结构不明的晶体, 就可明确定出该晶体中原子的排列。

X射线结构分析和X射线光谱分析是以研究X射线与晶体中原子相互作用时所引起的一切现象为基础的。在讲述这种相互作用之前, 必须说明X射线管辐射的特征。

与可见光谱一样, X射线也有各种不同的类型。下面介绍光谱的两种主要类型。

1. 连续光谱——是由X射线管发射的由全部波长(在某一范围内)构成的光谱。

2. 标识光谱——是由X射线管发射出的一种波长所构成的光谱●(在一般情况下, 是由某些严格规定的波长构成的)。

二、X射线的连续光谱 和标识光谱的激发

当电子从灼热的阴极灯丝飞出时, 电场强度迫使电子飞向阳极, 此时, 电子的速度不断地增大——电场的位能(阴极和阳极之间)转变为电子的动能。若电场的电位沿着路径改变了

● 标识光谱总是产生在连续光谱的背景上。

V 伏 (由 0 至 $-V$)，在此路徑上电子所获得的动能則为，

$$\frac{mv^2}{2} = eV.$$

任何不匀速运动的电荷 (这种情况下为电子) 在自己的周圍激發起交变的电磁場，向四面八方以光速 (3×10^{10} 厘米/秒) 傳播。当具有高速的电子达到陽極的表面时，电子極其猝然地被截止，随之也剧烈地發生电磁場的变化，电磁場的这种剧烈的变化——电磁脉冲——这就是管子輻射出来的 X 射綫量子。

在一般情况下，X 射綫管中的电流强度是 10 毫安 = 0.01 安，即一秒鐘內通过 0.01 庫侖的电荷。因为电子电荷等于 1.6×10^{-19} 庫侖，則在一秒鐘內应当有 6×10^{16} 个电子射到陽極上，因而也产生同样多的电磁脉冲 (量子)，此脉冲的总和就是从波長 $\lambda_{\text{最小}}$ 到 λ_{∞} 連續放射出的 X 射綫流。

連續光譜的强度 (每秒鐘內量子数) 和电流强度 (i)、陽極物質的原子序数 (Z) 及附加管压的平方 (V^2) 成正比^②。

連續光譜在結構分析中一般仅仅在最初阶段用来研究單晶 (确定晶体中的对称要素，定出晶体主軸的方位等等)。

研究多晶体粉末的結構时，不仅不采用連續光譜，甚至在攝譜时連續光譜成了干扰物，因为有了連續光譜，在 X 射綫譜

① 波長不可能等于零，因为等于零后所得的电子能量將是無有限大，实际上，

$$E = \frac{mV^2}{2} = eV = h\nu = \frac{hc}{\lambda},$$

由此应得： $\lambda_{\text{最小}} = \frac{hc}{e} \cdot \frac{1}{V}$ 或 $\lambda_{\text{最小}} (\text{Å}) = \frac{12.34}{V(\text{千伏})}$

若 $\lambda = 0$ ，則 $V = \infty$ ，推得 $E = \infty$ 。

② J (强度) $= ai$ ； $J = bV^2$ ； $J = cZ$ 。(因此，在医学上和工業上应用的 X 射綫陽極鏡面大部分是由原子序数为 74 的鎢制成的。)

照相上产生了不希望有的背景。

連續光譜主要应用在医学上和工業上的透視方面（X射綫診斷、X射綫治疗、X射綫缺陷檢驗）。

在特殊的条件下，在連續光譜的背景上产生标識X射綫。

标識光譜的产生是与陽極原子能量的变化有关，这种能量的变化是在快速电子“冲入”原子时的作用中發生的。当这些电子穿入原子內層时，如果电子的能量相当大，則可將內層电子“打击”；原子的正常状态遭受破坏。当原子恢复到原来未激發状态时，就以輻射 X射綫的形式放出能量。

因为原子的能量只可以具有分立的数值，所以輻射就包含着一条条分离开来的譜綫——标識 X射綫譜就是这样产生的。

根据电子开始由何層逸出，分为K、L、M、N、O、P……

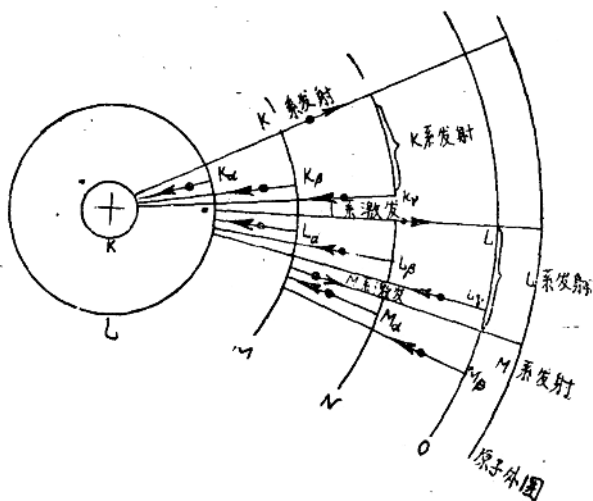


圖 3

等標識光譜系。

因為每種元素原子的電子層（能量級）的結構都有所不同，所以每種化學元素都具有自己的標識光譜。

實際上，在一秒鐘內能有很多的原子變為激發狀態，例如帶有銅靶的X射線管，在工作條件為15毫安、30千伏下，一秒鐘內“逸出”的K-電子（排列在距原子核最近的“K”層上的電子）大約有 3×10^{14} 個原子。

在不同的原子中，由激發狀態回復到正常狀態的轉變可按不同的方式進行：在一些原子中，一個L-電子跳躍到K層的空穴上；在另一些原子中，可能是一個M-電子跳躍到K層的空穴上。因此同時產生出K-系譜線以及L-系、M-系、N-系……譜線。如果L-電子中的一個電子“逸出”，除K-系譜線外，能

表 2 用作 X 射線管陽極的某些金屬 K-系譜線的波長

元素周期表中的元素號	元素名稱	波長 λ (KX) ●			K-系激發電位 (千伏) ②	X射線管上適宜的工作電壓 (千伏)
		強 K_{α_2}	最強 K_{α_1}	中等 K_{β_1}		
1	2	3	4	5	6	7
24	Cr	2.2889	2.2850	2.0806	5.98	20—25
26	Fe	1.9360	1.9321	1.7530	7.10	30
27	Co	1.7892	1.7853	1.6174	7.71	30
28	Ni	1.6584	1.6545	1.4971	8.29	30—35
29	Cu	1.5412	1.5374	1.3894	8.86	35—40
42	Mo	0.7128	0.7078	0.6310	20.00	60
74	W	0.2135	0.2086	0.1842	69.30	110 (220)

● $1 \text{ KX} = 1.002 \text{ \AA}$ 。

② 激發電位——是X射線管上的電壓，由此電壓開始有K-系激發（達到陽極表面的電子所具有的能量可打出原子中的K-電子）。

产生出L-系、M-系、N-系……全部譜綫。

圖3为各系标識光譜产生示意图。

为了說明获得标識光譜的条件，有必要熟悉一下上面的表2。

现在再来談談X射綫与物質的相互作用問題。

在一般情况下，当射綫通过物質时所散失的一部分入射X射綫能量[●]可能形成次級X射綫(散射之綫)，使电子由物質的原子中跳出并放出热量。

次級輻射的强度 $J_{\text{次級}}$ 是由如下三部分組成的：

$$J_{\text{次級}} = J_{\text{古典}} + J_{\text{标識}} + J_{\text{量子}}。$$

其中 $J_{\text{古典}}$ ——古典散射的强度(波長 λ 不变)；

$J_{\text{标識}}$ ——次級标識射綫强度。

这些次級射綫是当原射綫束的X射綫量子將物質中原子的电子打出时才被激發，随后电子轉入到能量級低的軌道上，致使發射出次級标識光譜。

$J_{\text{量子}}$ ——波長稍有增加(与原射綫束比較的一种次級輻射的强度。波長的增加(而光子可能損失一部分能量，是由于X射綫量子与物質中电子彈性碰撞的結果)。

参与量子效应的电子称为反冲电子，而光子的能量供給了从原子中打出的电子称为光电子。

如果反冲电子和光电子不能从物質中跳出来，則所得到的能量將以热的形式变成了物質的内能。

圖4为X射綫与物質相互作用的示意图。

量子散射是結構分析中的干扰物，使背景(X射綫相的黑度)增强，如果正确地选择了發射射綫(X射綫管的陽極)，次級标識射綫并不影响对古典散射綫的研究。

[●] 为簡便起見，假定入射綫束中的波長具有同一严格規定的值。

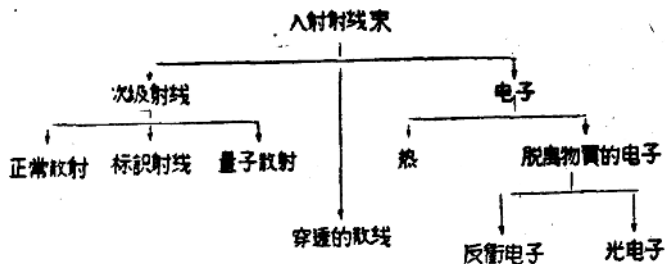


图 4

由于 X 射线古典散射的最强点在空间的强度和方向是决定于散射物质中的原子排列，因而研究和描述这种散射的特征具有特别重要的意义。

为了对古典散射能有一般的概念，必须注意到当 X 射线在物质中传播时，物质中产生了按简谐规律^①而变化的交变电场，这些交变电场与原子的电子相互作用时，使原子的电子发生振动，电子的振动是强迫的振动，振动频率与电场的振动频率相同。

根据电动力学原理，振动电子必须发射出电磁波，这电磁波中的电场振动频率与电子振动频率相同。

这样一来，物质中的电子在与入射的 X 射线的作用下发生振动的同时，向四面八方发射出同一波长的电磁波辐射，也就散射出 X 射线。

由各种不同电子散射出的射线必然是相互干涉的。在一定

① 简谐振动能够以正弦的数学式表示： $y = a \sin 2\pi \frac{t}{T}$

式中 y ——中间状态的振动大小（在这情况下为电场强度的变化），

a ——最大振动（振幅），

$2\pi \frac{t}{T}$ ——振动相（ t ——时间， T ——周期）。

方向上散射线相互增强，也就是说在这些方向上散布出衍射的最强点。

衍射^①最强点的方向可用布拉格方程式来描述，

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

其中 n ——整数（衍射级）；

λ ——X射线波长；

θ ——衍射角之半（衍射角—— 2θ ——这是原X射线束的方向与衍射最强点的方向之间的夹角）；

d ——晶体中面间距离。

在晶体中通过原子作出平面，这种相邻两平面（平行平面簇中的平面）之间的距离称为面间距离，这一概念可从三维空间的图解（图5）上得到理解。

如果X射线经受了原子平面（图6）的镜面反射，则对于任何一种类型的晶体结构都可以得到布拉格方程。

如果相邻两射线（例如 K_n 和 K_{n+1} ）的光程差（ $2d\sin\theta$ ）（在这种情况下为 $2d\sin\theta = AC - AB$ ）等于X射线波长（ $n\lambda$ ）整数倍，则每对射线相互增强，结果在给定的方向上（和原射线束成 2θ 的方向）散布出衍射最强点。

晶体中平行平面簇很多，因此衍射最强点的个数也很多^②。

用布拉格方程描述衍射最强点为最方便，但是应该注意在实际上原子平面没有任何反射，仅仅当三维空间格子的原子散射出的波相互作用时，除一条射线（对于已知平面簇和已知衍射级 n ）外，全部射线相互抵消，而得到一种效应，这种效

① 衍射——偏离原射线传播方向的射线。在衍射时，原射线束分成数个射线束，而原射线束（这时射线束大大的减弱了）在空间的方向仍保持不变。

② 衍射最强点的强度是不一样的，实际上（如果为多晶体粉末）仅可记录数个衍射最强点。

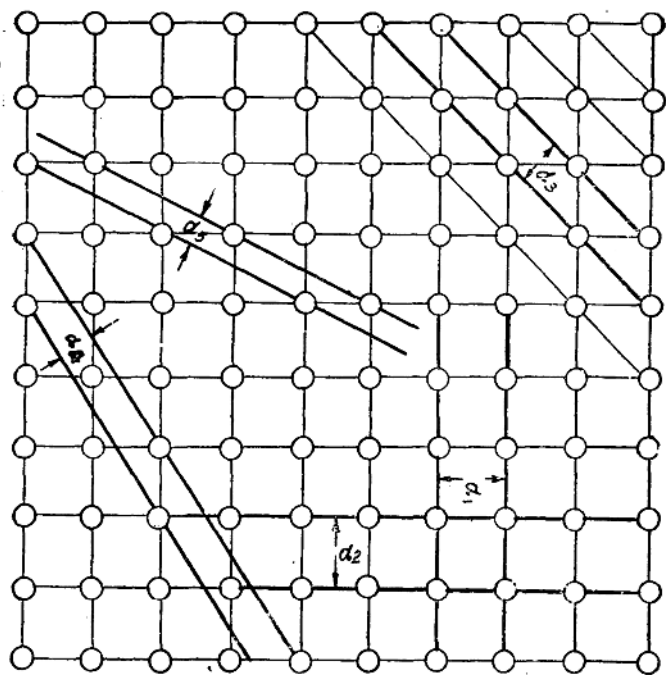


圖 5

应相当于 X 射线在一系列原子平面上發生“反射”。

分析一下布拉格方程，就很容易理解到 X 射线分析法的兩大分类：X 射线結構分析和 X 射线光譜分析。

在布拉格方程

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

中，波長(λ)和面間距离(d)[●]都可能是未知数。

● 关于这一点，在前面第 11 頁已扼要提过。