

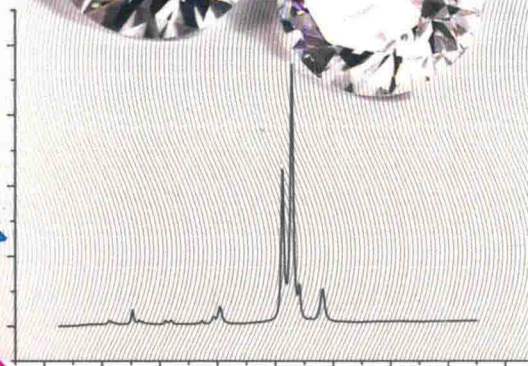
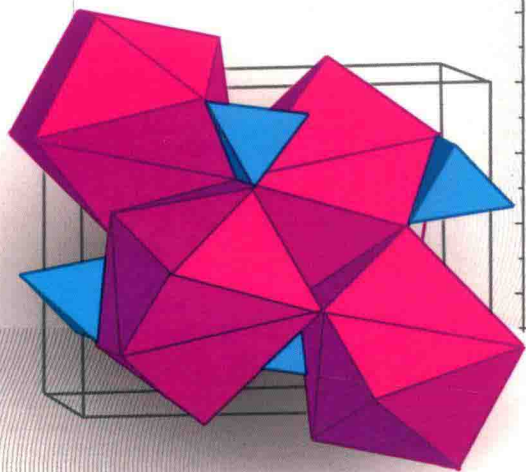
高等学校宝石及材料工艺学系列教材

宝石材料分析方法

祖恩东 编著

BAOSHI CAILIAO

FENXI FANGFA



中国地质大学出版社
ZHONGGUO DIZHI DAXUE CHUBANSHE

材料工艺学系列教材

宝石材料分析方法

BAOSHI CAILIAO FENXI FANGFA

祖恩东 编著



中国地质大学出版社
ZHONGGUO DIZHI DAXUE CHUBANSHE

图书在版编目(CIP)数据

宝石材料分析方法/祖恩东编著. —武汉:中国地质大学出版社,2017.2

ISBN 978-7-5625-3895-0

I. ①宝…

II. ①祖…

III. ①宝石-材料-分析方法

IV. ①P578

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 015331 号

宝石材料分析方法

祖恩东 编著

责任编辑:舒立霞

选题策划:张 琰

责任校对:张咏梅

出版发行:中国地质大学出版社(武汉市洪山区鲁磨路 388 号) 邮政编码:430074

电 话:(027)67883511 传真:67883580 E-mail:cbb@cug.edu.cn

经 销:全国新华书店 <http://cugp.cug.edu.cn>

开本:787mm×960mm 1/16 字数:387千字 印张:19.75

版次:2017年2月第1版 印次:2017年2月第1次印刷

印刷:武汉市籍缘印刷厂 印数:1—1000册

ISBN 978-7-5625-3895-0

定价:50.00元

如有印装质量问题请与印刷厂联系调换

前言

本书是根据 2014 年 8 月在宜昌召开的“全国珠宝类专业职业教育课程体系及教材建设”研讨会议精神立项。

宝石及材料工艺学专业界定在“材料科学与工程专业”一级学科范围内。因此,《材料分析方法》内容涉及面广、信息量大。随着新专业目录的实施,教育改革中各高校专业设置不尽相同,基础与培养目标各具特色,因而教学内容与要求也各不相同,与此相适应,教材建设也必须符合专业目录调整的需要。

《宝石材料分析方法》一书内容包括:X 射线衍射分析、分子光谱分析(红外光谱、拉曼光谱分析)、紫外-可见光谱分析、光致发光光谱、X 射线光谱分析 5 个部分。

本书内容的安排与编写力图实现本课程的教学目的:使学生对宝石材料的各种现代分析方法有一个初步的、较全面的认识 and 了解;使学生了解衍射分析、分子光谱分析、电子探针分析等方法的基本原理和过程及应用,掌握相应的基本知识、基本技能及必要的理论基础,从而使学生学习本课程后能够做到:

- (1) 正确选择宝石材料的测试分析方法;
- (2) 看懂或会分析一般的测试分析结果;

(3)可以与专业分析测试人员共同商讨有关宝石材料研究的实验方案和分析较复杂的测试结果;

(4)具备专业从事宝石材料测试分析工作的初步基础,具备通过继续学习掌握宝石材料分析新方法、新技术的自学能力。

由于编者水平有限,加之时间仓促,书中难免有不当之处,敬请同行和读者批评指正。

作 者

2016年4月

目录

第 1 章 X 射线衍射分析	(1)
1.1 X 射线的物理基础	(1)
1.2 倒易点阵	(14)
1.3 X 射线运动学衍射理论	(19)
1.4 X 射线衍射方法	(35)
1.5 X 射线物相分析	(54)
1.6 衍射谱的数据标定	(72)
1.7 点阵常数的精确测定	(77)
第 2 章 宝石矿物分子振动光谱学	(82)
2.1 振动光谱的基本原理	(82)
2.2 红外光谱学	(87)
2.3 拉曼光谱学	(120)
第 3 章 宝石矿物紫外-可见光谱学	(155)
3.1 量子力学的基本方程——薛定谔方程	(155)
3.2 晶体场理论	(168)
3.3 分子轨道理论	(178)

3.4	能带理论	(205)
3.5	光吸收光谱和宝石矿物颜色的本质	(209)
第4章	光致发光光谱	(238)
4.1	发光光谱的基本概念	(238)
4.2	矿物发光机制	(238)
4.3	宝石矿物发光光谱研究	(243)
第5章	X射线光谱分析	(255)
5.1	电子探针仪	(257)
5.2	能谱仪	(257)
5.3	波谱仪	(259)
5.4	波谱仪和能谱仪的分析模式及应用	(263)
5.5	波谱仪与能谱仪的比较	(264)
5.6	X射线光谱分析及应用	(266)
附 录	(278)
主要参考文献	(306)

第 1 章 X 射线衍射分析

1895 年德国物理学家伦琴(W. C. Röntgen)在研究真空管高压放电时,偶然发现镀氰亚铂酸钡的硬纸板发出荧光。认为可能在真空管施加高压时,产生了一种不同于可见光的射线,因当时对其性质知之甚少,故称为 X 射线,也称伦琴射线。

这种射线具有以下几种性质:①肉眼观察不到,但可使照相底片感光、荧光板发光、气体电离;②能透过可见光不能透过的物体;③这种射线沿直线进行,在电场、磁场中并不偏转;④对生物有伤害的生理作用。

1901 年,伦琴(W. C. Röntgen)成为世界上第一个诺贝尔物理学奖获得者。

1912 年,德国物理学家劳厄(M. V. Laue)利用晶体作为产生 X 射线衍射的光栅,使 X 射线产生衍射,证实了 X 射线本质上是一种电磁波,同时也证实了晶体结构的周期性。同年,英国物理学家布拉格父子(W. H. Bragg 和 W. L. Bragg)首次利用 X 射线方法测定了 NaCl 晶体结构,并推导出布拉格方程,开创了 X 射线晶体结构分析的历史。

1.1 X 射线的物理基础

1.1.1 X 射线的本质

X 射线本质和无线电波、可见光、紫外线、 γ 射线等一样,属于电磁波或电磁辐射,具有波粒二象性。X 射线波动性表现在它以一定的频率和波长在空间传播,反映物质运动的连续性,可以解释传播过程中发生的干涉、衍射等现象;而其粒子性则表现在与物质相互作用产生能量交换的时候。

X 射线的波长较可见光短,约为 $10^{-12} \sim 10^{-8} \text{ m}$,与晶体的晶格常数为同一数量级,介于紫外线和 γ 射线之间(图 1.1)。

度量 X 射线波长的单位主要有 2 种:

(1)埃(\AA)。 $1\text{\AA} = 10^{-8} \text{ cm}$, $10\,000\text{\AA} = 1\mu\text{m}$ 。

(2)纳米(nm)。 $1\text{nm} = 10\text{\AA}$, $1000\text{nm} = 1\mu\text{m}$ 。

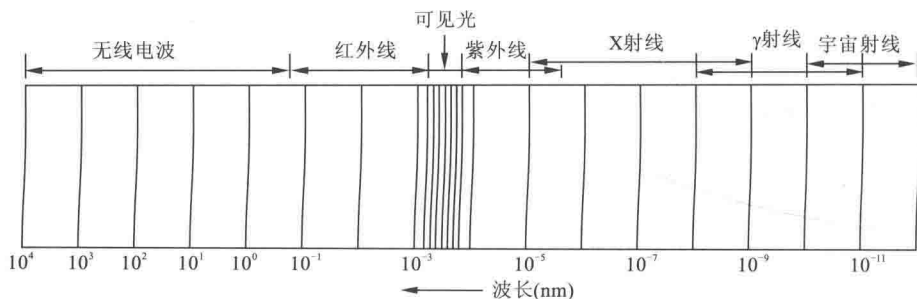


图 1.1 电磁波谱

描述 X 射线波动性的参量有 $\lambda(\text{\AA})$ 、振动频率 $\nu(\text{Hz})$ 和传播速度 $c(\text{m/s})$ ，其符合：

$$\lambda = c/\nu \quad (1-1)$$

用于晶体结构分析的 X 射线波长一般为 $0.25 \sim 0.05 \text{nm}$ ，由于波长较短，能量较大，习惯上称为“硬 X 射线”，金属部件的无损探伤用更短的波长，一般为 $0.1 \sim 0.005 \text{nm}$ ，而用于医学上的波长较长，称之为“软 X 射线”。

描述 X 射线粒子性的参量有光子能量 E 、动量 P 、质量 m ，它们存在下述关系：

$$E = h\nu = hc/\lambda \quad (1-2)$$

$$P = h/\lambda \quad (1-3)$$

h 为普朗克常数， $h = 6.626\ 176 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$ ，是 1900 年普朗克在研究黑体辐射时首次引进的，它是微观现象量子特性的表征。

X 射线作为一种电磁波，传播过程中是携带着一定能量的，所携带能量的多少，表示其强弱的程度，即用单位时间内通过垂直于 X 射线传播方向上单位面积的能量(光子数目)来表示其强度。

当 X 射线作为波时，其强度 I 与电场强度向量的振幅 E_0 的平方成正比：

$$I = \frac{C}{8\pi} E_0^2 \quad (1-4)$$

当 X 射线作为光粒子时，它的强度为光子流密度和每个光子能量的乘积。

1.1.2 X 射线的获得

可见光的产生是由大量分子、原子在热激发下向外辐射电磁波的结果，而 X 射线则是由高速运动着的带电粒子与某种物质相撞后猝然减速，且与该物质的内层电子相互作用而产生的。也就是说 X 射线的产生要有几个条件：①产生自由电子的电子源；②使电子作定向高速运动；③在电子运动的路径上设置使其突然减速

的障碍物。

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、电压和电流调节稳定系统等,其主要线路如图 1.2 所示。为保证 X 射线机运行的稳定性、安全性及可靠性,须配置其他辅助设备,如冷却系统、安全防护系统等。

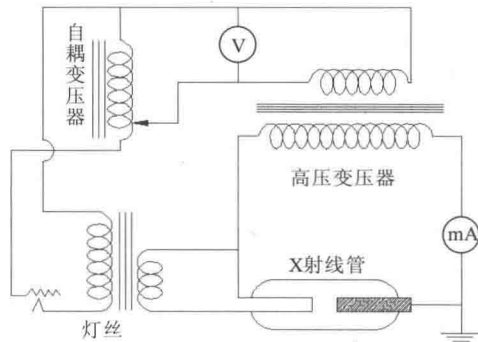


图 1.2 X 射线机的主要线路图

X 射线管是 X 射线机最重要的部件之一。目前常见的 X 射线管均为封闭式电子 X 射线管(图 1.3),而大功率 X 射线机一般使用旋转阳极 X 射线管。

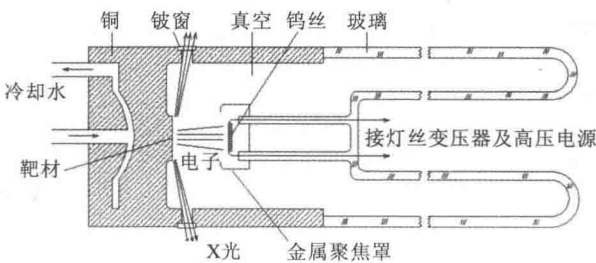


图 1.3 X 射线管示意图和实物图

X 射线管实质上就是一个真空二极管,其结构主要由产生电子并将电子束聚焦的电子枪(阴极)、发射 X 射线的金属靶(阳极)及 X 射线的射出通道(窗口)3 部分构成。

(1)阴极(电子枪):产生电子并将电子束聚焦,钨丝烧成螺旋式,通以电流烧热钨丝放出自由电子。

(2)阳极(金属靶):发射 X 射线,因高速电子的动能仅有不足 1%转变为 X 射

线,其余 99% 以上都以热能释放出来。因此,阳极靶通常由传热性好、熔点较高的金属材料制成,如铜、钴、镍、铁、铝等。此外,为获取不同波长的 X 射线,可在靶面上镀上(或镶嵌)一层过渡金属元素,按波长增高次序分别为 W, Ag, Mo, Cu, Ni, Co, Fe 和 Cr。

(3)窗口:是 X 射线射出的通道,通常窗口有 2 个或 4 个。窗口材料要求既要有足够的强度以维持管内的高真空,又要对 X 射线的吸收较小,例如金属铍、硼酸铍锂构成的林德曼玻璃。

整个 X 射线光管处于真空状态,当阴极和阳极之间加以数十千伏高电压时,阴极灯丝产生的电子在电场作用下被加速并以高速射向阳极靶,经高速电子与阳极靶碰撞,从阳极靶产生 X 射线,这些 X 射线通过用金属铍(厚度约为 0.2mm)做成的 X 射线管窗口射出,即可提供给实验所用。

阳极靶面被电子束轰击的区域称为焦斑,X 射线从焦斑区域发出。焦斑的形状对 X 射线衍射图的形状、清晰度和分辨率有较大影响。焦斑的形状和大小一般由阴极灯丝的形状及聚焦罩所决定。

实验工作中有时需要较小的焦点和较强的 X 射线强度,设计在与靶面成出射角为 $3^{\circ}\sim 6^{\circ}$ 处接受 X 射线,这样在与焦斑的短边相垂直的方向处,可得到面积为 $1\text{mm}\times 1\text{mm}$ 的正方形焦点,称之为点光源;而在与焦斑长边相垂直的方向处,可得到 $0.1\text{mm}\times 10\text{mm}$ 的细线形焦点,称之为线光源。

1.1.3 X 射线谱

常规 X 射线管发出的 X 射线束并不是单一波长的辐射。用适当方法将辐射展谱,可得到图 1.4 所示的 X 射线随波长而变化的关系曲线,称为 X 射线谱。这种 X 射线谱实质上由两部分叠加而成,即强度随波长连续变化的连续谱和波长一定、强度很大的特征谱叠加而成。

1.1.3.1 X 射线连续谱

根据经典电动力学理论,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压作用下以极大的速度撞向阳极,其中大部分动能转变为热能而损耗,只有一小部分动能以 X 射线的形式释放能量。由于撞到阳极的电子数目众多,例如,当管电流为 16mA 时,每秒就有 10^{17} 个电子被发出,这

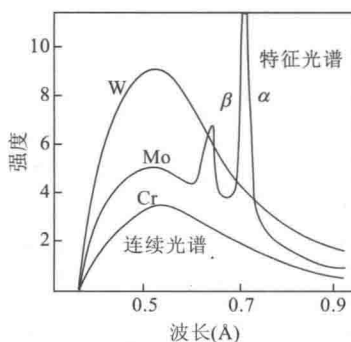


图 1.4 X 射线谱

些电子与阳极碰撞的时间和条件各不相同,并且绝大多数电子与靶进行多次碰撞,才逐步把能量释放为零,因此导致辐射的电磁波具有各种不同的波长,形成连续X射线谱。

按量子理论观点,当能量为 eV 的电子与靶原子碰撞时,电子将失去能量,其中一部分能量以光子形式辐射掉,而每碰撞一次产生一个能量为 $h\nu$ 的光子。由于电子数目众多,所以可以产生一系列能量为 $h\nu_i$ 的光子序列,从而构成连续谱(图 1.5)。在极限条件下,极少数电子在一次碰撞中将全部能量一次性转化为一个光子,这个光子具有最高能量和最短波长:

$$h \frac{c}{\lambda_0} = eV \quad (1-5)$$

$$\lambda_0 = \frac{hc}{eV} = \frac{1.24}{V} (\text{nm}) \quad (1-6)$$

其中, λ_0 称为短波限。

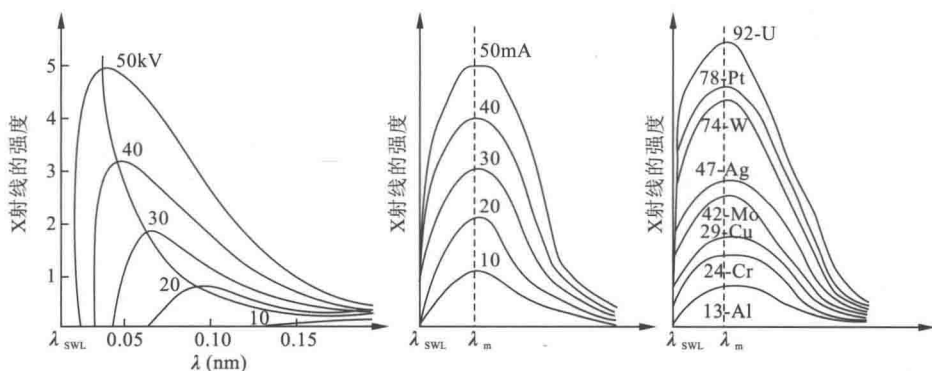


图 1.5 管电压、管电流、阳极靶原子序数对连续谱的影响

连续谱具有以下实验规律:

- (1) X 射线连续谱的强度随着 X 射线管的管电压增加而增大,最大强度所对应的波长 λ_{\max} 变小,最短波长界限 λ_0 减小;
- (2) 当管电压恒定,增加管电流,各种波长 X 射线的相对强度一致增高,但 λ_{\max} 和 λ_0 数值大小不变;
- (3) 当改变阳极靶材时,各种波长的相对强度随靶材原子序数的增加而增加。

连续谱的经验公式可表达为:

$$I_{\text{透}} = \int_{\lambda_0}^{\lambda_{\infty}} I_{\lambda} d\lambda = K_1 IZV^m \quad (1-7)$$

$$\eta_{\text{效率}} = \frac{K_1 IZV^2}{IV} = K_1 ZV \quad (1-8)$$

可见管电压越高,阳极靶材的原子序数越大,X射线管的效率越高。但由于常数 K_1 是个很小的数,约为 $(1.1 \sim 1.4) \times 10^{-9} \text{ V}^{-1}$,故即使采用钨阳极 ($Z=74$),管电压为 100kV,其效率 $\eta \approx 1\%$ 或更低,这是由于 X 射线管中电子的能量绝大部分在同阳极靶碰撞时产生热能而损失,只有极少部分电子的能量转化为 X 射线能。所以 X 射线管工作时必须以冷却水冲刷阳极,达到冷却阳极的目的。

1.1.3.2 特征 X 射线

当高速电子能量大到一定程度后,与阳极靶碰撞能够将原子内层电子驱逐,如在 K 层产生一个空位。按照能量最低原理,电子具有尽可能占据低能级轨道的趋势,则当 K 层出现空位时,L,M,N...等各层电子会跃入此空位,而多余的能量以 X 射线光子的形式释放出来。由于不同原子具有不同的结构,电子跃迁所释放的能量也不同。不同元素所具有特定波长的 X 射线,称为特征 X 射线。特征 X 射线为一线性光谱,由若干互相分离且具有特定波长的谱线组成,其强度大大超过连续谱线的强度并可叠加于连续谱线之上(图 1.6)。

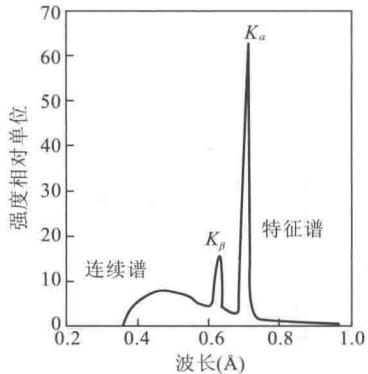


图 1.6 Mo 靶 X 光管发出 X 光谱强度 (35kV 时)

波长一定、强度很大的特征谱只有当管电压超过一定值(如激发电压 V_K) 时才会产生,只取决于 X 光管的阳极靶材料,不同靶材具有其特有的特征谱线。特征谱线又称为标识谱,即可以用来标识物质元素。

根据原子结构壳层理论,高能电子撞击阳极靶时,会将阳极物质原子中 K 层电子撞出电子壳层,在 K 壳层中形成空位,原子系统能量升高,使体系处于不稳定的激发态,按能量最低原理,L,M,N...层中的电子会跃入 K 层空位。为保持体系能量平衡,在跃迁的同时,这些电子会将多余能量以 X 射线光量子的形式释放(图 1.7)。光谱学中壳层分别对应于主量子数 $n=1,2,3,4 \dots$ 每个壳层最多容纳 $2n^2$ 个电子,处于主量子数 n 的壳层中的电子,其能量值为:

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

对于从 L,M,N...壳层中的电子跃入 K 壳层空位时所释放的 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。同时,当 L,M,N...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。

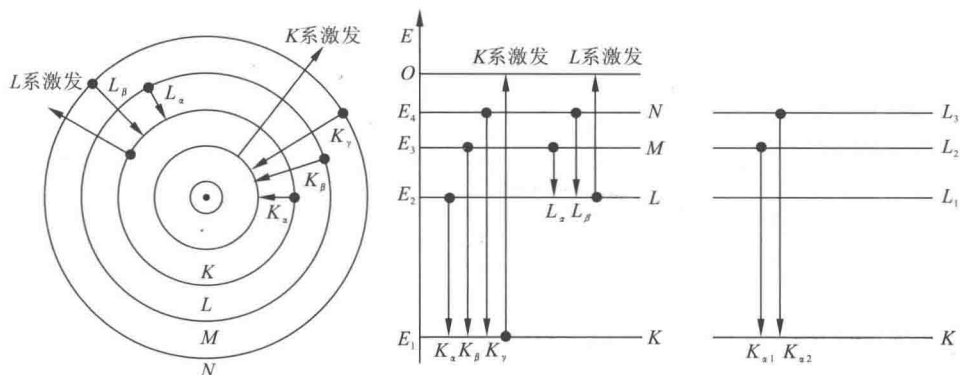


图 1.7 特征 X 射线产生原理图

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

从图 1.7 可以看出,实际上 K_α 线由两条谱线 K_{α_1} 和 K_{α_2} 组成,它们分别是电子从 L_3 和 L_2 子能级跳入 K 层空位时产生的,由于能级 L_3 与 L_2 的能量值相差很小,因此 K_{α_1} 和 K_{α_2} 线的波长很相近,仅差 0.004\AA 左右,通常无法分辨。为此,常用 K_α 来表示它们,以 K_{α_1} 和 K_{α_2} 谱线波长的计权平均值作为 K_α 线的波长。根据实验测定, K_{α_1} 线的强度是 K_{α_2} 的 2 倍,故其权重也是 K_{α_2} 的 2 倍,即:

$$\lambda_{K_\alpha} = \frac{2}{3}\lambda_{K_{\alpha_1}} + \frac{1}{3}\lambda_{K_{\alpha_2}} \quad (1-11)$$

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,还与跃迁前原壳层上的电子数多少有关。例如, L 层电子跃入 K 层空位的几率比 M 层电子跃入 K 层空位的几率大,因此 K_α 线比 K_β 线强,而对 K_{α_1} 和 K_{α_2} 谱线而言,电子从 L_1 和 L_2 子壳层跃入 K 层空位的几率差不多,但因处在 L_3 子壳层上的电子数是 4 个,处于 L_2 子壳层的电子数只有 2 个,故 K_{α_1} 谱线的强度是 K_{α_2} 的 2 倍。

根据实验测定 K_{α_1} 、 K_{α_2} 和 K_β 谱线的强度比约为:

$$I_{K_\alpha} : I_{K_\beta} = 10 : 2 \text{ 或 } 10 : 3 \quad (1-12)$$

$$I_{\alpha_1} : I_{\alpha_2} : I_\beta = 100 : 50 : 20 \quad (1-13)$$

特征 X 射线波长取决于阳极靶元素的原子序数,实验证明:

(1)管电压超过激发电压时才能产生该元素的特征谱线,且靶元素的原子序数越大,其激发电压越高。

(2)每个特征谱线都对应于一个特定的波长,不同阳极靶元素的波长不同,管电流 I 和管电压 V 的增加只能增强特征 X 射线的强度,而不改变其波长。

$$I_{\text{特}} = CI(V - V_{\text{激}})^n \quad (1-14)$$

其中, C 为常数, K 系 $n=1.5$, L 系 $n=2$ 。

(3) 不同阳极靶元素的原子序数与特征谱线波长之间的关系由 Moseley 定律确定:

$$\sqrt{\frac{1}{\lambda}} = K_2(Z - \sigma) \quad (1-15)$$

$$K_2 = \sqrt{\frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^3 c} \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right)} = \sqrt{R \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right)}$$

其中, R 为里伯德常数, $R = \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^3 c} = 1.0974 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$

由式(1-14)可知, V 和 I 的升高, 都能使 $I_{\text{特}}$ 值上升。但 $I_{\text{特}}$ 上升的同时, 连续 X 射线的强度也要升高, 不利于分析的进行。故适宜的操作电压一般为 $(3 \sim 5)V_{\text{激}}$ 。一般常用 X 光管的适宜工作电压见表 1.1。

表 1.1 常见 X 光管适宜工作电压

靶元素	原子序数	$\lambda_{K_{\alpha 1}}$ (Å)	$\lambda_{K_{\alpha 2}}$ (Å)	$\lambda_{K_{\alpha}}^*$ (Å)	$\lambda_{K_{\beta}}$ (Å)	λ_K (Å)	激发电压 V_K (kV)	适宜的工作电压(kV)	将被 K_{β} 强烈吸收的元素
Cr	24	2.289 62	2.293 52	2.290 9	2.084 79	2.070 1	5.93	20~25	V
Fe	26	1.935 97	1.939 91	1.937 3	1.756 54	1.742 9	7.10	25~30	Mn
Co	27	1.788 90	1.792 79	1.790 2	1.620 76	1.607 2	7.71	30	Fe
Ni	28	1.657 83	1.661 68	1.659 1	1.500 08	1.486 9	8.30	30~35	Co
Cu	29	1.540 50	1.544 34	1.541 8	1.392 17	1.380 2	8.86	35~40	Ni
Mo	42	0.709 26	0.713 54	0.710 7	0.632 25	0.619 2	20.00	50~55	Nb, Zr
Ag	47	0.559 41	0.563 81	0.560 9	0.497 01	0.485 5	25.50	55~60	Pb, Rh

注: $\lambda_{K_{\alpha}} = \frac{2}{3}\lambda_{K_{\alpha 1}} + \frac{1}{3}\lambda_{K_{\alpha 2}}$ 。

1.1.4 X 射线与物质的作用

X 射线透过物质后会变弱, 这是入射 X 射线与物质相互作用的结果。X 射线与物质的相互作用十分复杂, 作用过程会产生物理、化学和生化过程, 引起各种效应。X 射线可使一些物质发出可见的荧光, 使离子固体发出黄褐色或紫色的光, 破坏物质的化学键, 促使新键形成, 促进物质的合成, 引起生物效应, 导致新陈代谢发生变化。但就 X 射线与物质之间的物理作用, 可分为 X 射线散射和吸收。图 1.8 为 X 射线与物质作用的示意图。

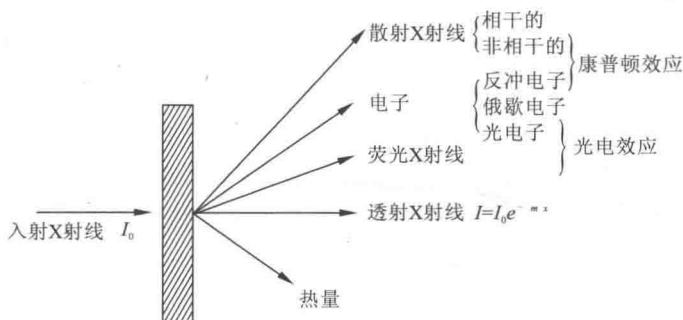


图 1.8 X 射线与物质作用示意图

总之,当一束 X 射线通过物质时,其能量分为 3 个部分:一部分被散射,一部分被吸收,而其余部分则透过物质继续沿原来的方向传播。

1.1.4.1 X 射线的透射与吸收系数

X 射线穿过物质后减弱,其强度衰减规律如图 1.9 所示。

设入射 X 射线强度为 I_0 ,透过厚度为 d 的物质后强度为 $I, I < I_0$,在被照射物质中取一深度为 x 处的小厚度元 d_x ,照到此小厚度元上 X 射线的强度为 I_x ,透过此厚度元的 X 射线强度为 I_{x+d_x} ,则强度的改变为:

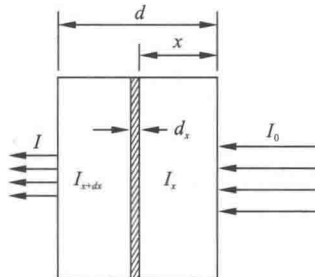


图 1.9 X 射线减弱规律的图示

$$\frac{I_{x+d_x} - I_x}{I_x} = \frac{dI_x}{I_x} = -\mu_l d_x \quad (\text{负号表示 } dI_x \text{ 与 } d_x \text{ 符号相反}) \quad (1-16)$$

式中, μ_l 为线吸收系数 (cm^{-1}), 指在入射线传播方向上单位长度上 (1cm) X 射线强度的衰减程度, 与入射 X 射线束的波长及被照射物质的元素组成和状态有关。

对式 (1-16) 积分 (积分限 $0 \sim x$) 得:

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

式中, I/I_0 称为透射系数。

质量吸收系数 μ_m , 是单位质量物质 (单位截面的 1g 物质) 对 X 射线的衰减程度, 其值的大小与温度、压力等物质状态参数无关, 但与 X 射线的波长及被照射物质的原子序数有关。

$$\mu_m = \mu_l / \rho \quad (1-18)$$

式中, ρ 为被照射物质的密度。

将式(1-18)代入式(1-17)得:

$$I = I_0 e^{-\mu_m \rho x} = I_0 e^{-\mu_m m} \quad (1-19)$$

式中, m 为单位面积厚度为 x 的体积中物质的质量($m = \rho x$)。由此可知 μ_m 的物理意义: μ_m 指 X 射线通过单位面积上单位质量物质后强度的相对衰减量, 这样就消除了密度的影响, 使 μ_m 成为反映物质本身对 X 射线吸收性质的物理量。若吸收体是多元素化合物、固溶体或混合物时, 其质量吸收系数仅取决于各组元的质量吸收系数 μ_{mi} 及各组元的质量分数 w_i , 即

$$\mu_m = \sum_{i=1}^n \mu_{mi} w_i \quad (1-20)$$

式中, n 为吸收体的组元数。

质量系数 μ_m 取决于吸收物质的原子序数 Z 和 X 射线波长 λ , 其关系的经验式为:

$$\mu_m \propto \lambda^3 Z^3 \quad (1-21)$$

式(1-21)表明, 物质的原子序数越大, 对 X 射线的吸收能力越强; 对一定的吸收体, X 射线的波长越短, 穿透能力越强, 表现为吸收系数的下降。但随波长的减小, μ_m 并非呈连续变化, 而是在某些波长位置上突然升高, 出现吸收限。每种物质都有它本身确定的一系列吸收限, 这种带有特征吸收限的吸收系数曲线称为该物质的吸收谱(图 1.10)。

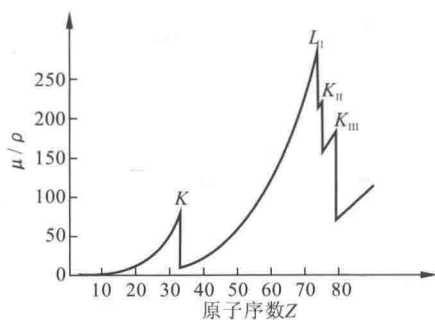


图 1.10 波长为 1.00 \AA 的辐射的质量吸收系数与吸收元素原子序数的关系曲线

1.1.4.2 X 射线的光电效应

吸收系数的突变现象可用 X 射线的光电效应来解释。当入射光量子的能量等于或略大于吸收体原子某壳层电子的结合能(即该层电子激发态能量)时, 此入射光量子就容易被壳层电子吸收, 获得能量的壳层电子从内层溢出, 成为自由电子, 称为光电子。此时, 原子则处于相应的激发态, 这种原子被入射光量子辐射电离的现象即为光电效应。此效应消耗大量入射能量, 表现为吸收系数突增, 对应的入射即为波长。假设使 K 层电子变成自由电子所需的能量是 w_K , 亦即可引起激发态的入射光量子能量必须达到此值。

$$h\nu_K = w_K = \frac{hc}{\lambda_K} \quad (1-22)$$

式中, ν_K 、 λ_K 分别为 K 吸收限的频率和波长。L 层包括 3 个能量差很小的亚能级