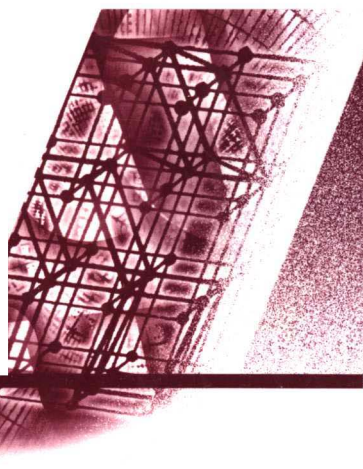


TENGFENG WANGYUMING ZHUBIAN

X 射线分析原理 与晶体衍射实验

● 滕凤恩 王煜明 主编



吉林大学
出版社

X 射线分析原理与 晶体衍射实验

滕凤恩 王煜明 主编

吉林大学出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

X射线分析原理与晶体衍射实验 / 滕凤恩编著. — 长春: 吉林大学出版社, 2001. 9

ISBN 7-5601-2613-8

I. X... II. 滕... III. ①X射线分析—高等学校—教材②晶体—衍射—实验—高等学校—教材
IV. 0434.1②0722

中国版本图书馆CIP数据核字(2001)第073337号

X射线分析原理与晶体衍射实验

滕凤恩 王煜明 主编

责任编辑、责任校对: 唐万新

封面设计: 孙 群

吉林大学出版社出版
(长春市明德路3号)

吉林大学出版社发行
长春市永昌福利印刷厂印刷

开本: 850×1168 毫米 1/32

2002年12月第1版

印张: 15.125

2002年12月第1次印刷

字数: 345千字

印数: 1—500册

ISBN 7-5601-2613-8/O · 273

定价: 22.00元

前 言

本书是为固体物理、金属物理、材料科学、金相热处理、化学、地质、采矿等许多专业进行有关晶体类型和不完整性 X 射线分析的高年级大学本科生编写的教学用书,也可供研究生、教师和科技人员参考。第一章强调 X 射线与物质相互作用中的光电效应和应用;第二章强调晶体结构等于点阵加基元思想;第三章强调在倒易空间中用倒易点阵表示衍射几何条件的方法;第四章强调傅里叶变换与衍射强度分布;第五章至第十一章是七大典型实验的基本原理,每章后附有习题,最后是实验指导。

在编写本书过程中,参阅了国内外许多书籍,根据我国当前及今后相当长一段时间内理工科专业学生特点和对基础理论的要求,进行适当的筛选,力求做到理论知识系统,既有其言,更有其所以言,还有应用思路等等。内容丰富,深入浅出,便于理解,又能与实际工作密切联系。

本书由滕凤恩编写第一至第十章,第十一章由滕凤恩、孟昭富合编,而实验部分(三)是先后担任本专业的于文学、滕凤恩、李向山、崔相旭、安正植、孟昭富、刘延苓、龙北红、王煜明、龙骧袁祖奎、吴颐等等教学人员在近 50 年实验教学中多次修改过的实验讲义基础上编写而成。全书由王煜明教授最后修改与审订,图表及文字修正工作由王春忠完成。

由于编者水平所限,时间仓促,缺乏经验,书中错误和不妥之处在所难免,恳请读者指正。

编 者

2000 年 8 月于长春

目 录

绪论	(1)
----------	-----

第一部分 基础理论

第一章 X 射线及其与物质的相互作用	(11)
§ 1.1 劳厄实验与 X 射线本质	(11)
§ 1.2 X 射线的产生	(13)
§ 1.3 X 射线谱	(15)
§ 1.4 X 射线与物质的相互作用	(23)
§ 1.5 X 射线的产生、性质及与物质相互作用的总结	(38)
习题	(40)
第二章 晶体几何学	(41)
§ 2.1 晶体结构与空间点阵	(41)
§ 2.2 晶体对称性的基本概念	(50)
§ 2.3 晶面指数和晶向指数	(61)
§ 2.4 晶面间距、晶面夹角和晶带	(67)
§ 2.5 晶体投影	(73)
§ 2.6 晶体几何学总结	(87)
习题	(91)
第三章 X 射线衍射光束方向	(95)
§ 3.1 正点阵、倒易点阵与倒易矢量	(96)
§ 3.2 劳厄衍射条件与劳厄方程	(102)
§ 3.3 布喇格定律的推导与应用	(111)
§ 3.4 衍射定律的厄瓦尔德几何图解	(129)

习题	(136)
第四章 X 射线衍射光束强度	(139)
§ 4.1 傅氏变换、卷积定理与 X 射线衍射	(139)
§ 4.2 单个自由电子的散射本领与晶体中 电子散射	(150)
§ 4.3 单个原子的散射强度与原子因数 $f(\frac{\sin\theta}{\lambda})$	(154)
§ 4.4 单晶胞的散射强度与结构因子 $F(hkl)$	(162)
§ 4.5 一个小晶块(嵌镶块)的衍射强度与干 涉函数 $ G ^2$	(174)
§ 4.6 一个小晶块衍射的积分强度与反射本领 Q	(184)
§ 4.7 德拜照相粉末多晶体衍射的积分强度与 几种影响因数校正	(189)
§ 4.8 消光效应与近完整晶体中动力学衍射	(198)
§ 4.9 衍射强度测量与晶体结构测定	(205)
§ 4.10 存在宏观或微观应力状态下晶体的 X 射线衍射	(212)
习题	(217)

第二部分 实验原理

第五章 劳厄照相与单晶定向	(223)
§ 5.1 劳厄衍射花样的形成与诠释	(223)
§ 5.2 劳厄衍射斑点指标化	(231)
§ 5.3 晶体取向的测定	(240)
习题	(246)
第六章 德拜照相与点阵参数的精确测定	(247)
§ 6.1 德拜照相花样的形成与测量	(247)

§ 6.2	理想衍射花样的获得及其指标化	(251)
§ 6.3	理想衍射花样的精确测量与点阵参数的准确确定	(258)
§ 6.4	点阵参数精确测定的应用	(269)
§ 6.5	其他照相方法	(275)
习题		(277)
第七章	衍射仪测量与物相及应力分析	(279)
§ 7.1	衍射仪装置与工作原理	(279)
§ 7.2	计数测量方法及多晶衍射强度计算公式	(289)
§ 7.3	衍射线位置和强度测定的应用	(291)
§ 7.4	衍射强度分布线形测定的应用	(298)
§ 7.5	衍射仪法与照相法比较	(312)
习题		(313)
第八章	单晶转动摆动照相与四圆衍射仪结构测定	(315)
§ 8.1	转动照相花样的形成与诠释	(315)
§ 8.2	层线上衍射斑点的指标化	(322)
§ 8.3	晶体点阵等同周期的测定	(324)
§ 8.4	单晶四圆衍射仪简介及原子在单胞中位置测定	(326)
习题		(328)
第九章	聚合物 X 射线衍射及半晶结构分析	(330)
§ 9.1	聚合物概述	(330)
§ 9.2	半晶聚合物的散射与衍射全谱分析及其结晶度测定	(336)
§ 9.3	聚合物平板照相纤维图分析及其取向度测定	(339)
§ 9.4	次晶聚合物的宽化衍射线形分析及其微晶尺寸和晶区畸变度测定	(343)
第十章	择优取向多晶材料的极图分析与织构测定	(348)

§ 10.1	择优取向多晶材料形成与极图分析	(348)
§ 10.2	轴对称取向多晶材料 X 射线衍射花样 与织构分析测定	(352)
§ 10.3	复杂取向多晶材料织构的 X 射线分析 与取向密度的近代测试概述	(357)
第十一章	非晶固体小角 X 射线散射分析	(360)
§ 11.1	概述	(360)
§ 11.2	小角 X 射线散射原理	(363)
§ 11.3	小角 X 射线散射分析	(373)

第三部分 实验指导

实验一	用劳埃照相法确定单晶体的取向	(389)
实验二	衍射仪的构造与操作 测角仪的 调整与使用	(400)
实验三	用衍射仪法进行物相分析并确定 晶格常数	(406)
实验四	淬火钢中残余奥氏体含量的 X 射线测定 ...	(412)
实验五	淬火钢的宏观应力 X 射线测定	(420)
实验六	半晶高聚物结晶度的 X 射线测定	(427)

附 录

附录 1	物理常数	(437)
附录 2	标识发射谱线及吸收限波长($\text{\AA}$)	(438)
附录 3	质量吸收系数 μ_l/ρ 及密度 ρ	(439)
附录 4	原子散射因数 f	(441)
附录 5	原子散射因数在吸收限近旁的减小值 Δf	(443)

附录 6	各种点阵的结构因数 F_{hkl}^2	(443)
附录 7	粉末法的多重性因数 P_{hkl}	(444)
附录 8	角因数 $\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta}$	(445)
附录 9	德拜函数 $\frac{\varphi(\chi)}{\chi} + \frac{1}{4}$ 之值	(448)
附录 10	某些物质的特征温度 Θ	(449)
附录 11	$\frac{1}{2} \left(\frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \right)$ 的数值	(449)
附录 12	K_α 双重线分离度 $(\theta_{a_2} - \theta_{a_1})$	(453)
附录 13	立方系晶面间夹角	(455)
附录 14	元素的物理性质	(460)
附录 15	Voigt 函数的 $2\omega/\beta, k [= \beta_c/(\sqrt{\pi}\beta_g)]$ 和 β_g/β 值	(464)
参考文献		(468)

绪 论

一、X 射线及 X 射线衍射的发现与 X 射线分析方法的发展

1895 年 11 月 8 日,长期进行真空阴极射线研究的德国维尔茨堡大学物理所所长威廉·伦琴教授把高压电流通入真空玻璃泡时,首次观察到从玻璃泡中发出一种未知的辐射线,可使工作台上的小片钡-氰屏幕发出荧光(虽然中间隔着黑纸板),同时又使被黑纸包着的底片感光,能穿透手指骨骼.于是他意识到有一种不同于可见光的看不见的射线存在,但不知道是什么射线,故叫 X 射线,后人也叫伦琴射线.

由于这一重大发现的结果,伦琴本人极度高兴,达到乐而忘返,一连数日呆在实验室里.在社会上也引起一场风波,乃至胡言乱语.而他自己更加坚定了对这种伟大发现的决心,并对这种新射线的运行方向,在各种障碍物上的表现等进行系统研究.从 1895 年到 1897 年间,伦琴确定了此后 16 年(1912)才完全搞清楚的这些 X 射线的大部分特性.他的研究成果分为 17 小节,写出《关于一类新的射线初步报告》等三篇论文,说明 X 光的产生、传播、穿透力等性质.由此伦琴在 1901 年成为世界上第一个诺贝尔奖获得者.

伦琴的发现使全世界的物理学家为之震惊和激动,许多人马上利用克鲁克斯阴极射线管和感应线圈来重复他的实验.报界为 X 射线的发现而欢呼,同时把一些风闻传谣,想象的推测,滑稽的反响介绍给公众.伦琴太太说:“我们的家庭安宁全没有了.”真正有胆有识之士,上百人步伦琴之后尘,继欧洲的阴极射线热之后,掀起 X 射线热,相继得到一系列有关 X 射线技术的

重大发展,以至今天仍在发展中.为什么会有 X 射线的发现呢?原因有两个,一是社会环境,二是科学家本人因素.在 19 世纪末,继 1848 年以蒸汽机为核心的工业革命之后,又掀起以工程师为主体的在产业内部开始的以高压条件下的气体动力学研究,而在实验室工作的一些人却反其道设想在低压下会产生什么现象?故形成了 1878 年以后的欧洲真空实验热,如果没有欧洲的真空实验热怎么可能会有阴极射线管的出现呢!没有阴极射线管的出现便不会有 X 射线的发现.

X 射线为什么没有被别人发现呢?翻开科学史,不难发现,面对同样的问题,有着同样的机遇,有的科学家能够有所发现,有所发明,有所创造,但却没有.究其原因是科学家本人的学识基础和心理素质不同,尤其是心理素质在科学研究中的重要作用越来越被人们所认识.比如(A)高度强烈的求异心理;(B)百折不挠的求胜心理,顽强拼搏,不达目的誓不罢休;(C)一丝不苟的求实心理,要有讲究实际,不分昼夜,动脑思索,动手实干;(D)献身科学的求是心理,不管遇到任何凶险环境和艰难之路也要坚持真理,排除谬误,乃至牺牲自己的一切,同行的排斥和权威的阻挠或金钱引诱都不要成为影响自己献身科学事业的理由.结合伦琴对 X 射线的发现过程反映伦琴确实具备求异、求胜、求实、求是的四求心理.为了研究阴极射线管产生的现象,伦琴一连数日呆在实验室不回家引起妻子误解,当发现新射线后达到乐而忘返程度,这种求实求胜心理可想而知.在伦琴之前已经不少人观察到类似现象,英国科学家克鲁克斯曾多次发现放在阴极射线管附近的底片会感光,他认为只是偶然现象,没有去深思,错失了良机.伦琴独具慧眼,他深知这偶然发现的重要性,穷追不舍,对偶然情况下出现的异常现象有强烈的兴趣和敏锐的直觉,从而他才抓住偶然机遇,收到胜利之果.而且伦琴并不停步,对此偶然发现敢于标新立异地提出自己的观点,不盲从、不迷信、不惟上、不惟书,他认为这种绿莹莹的光是一种新的

物质的存在.而且伦琴对当时所引起的社会风波和奇谈怪论乃至议会权威的冷言和压力,认为是无知的表现,而他自己更加详细地研究 X 射线的一切性质,最后才成为第一个诺贝尔奖获得者.伦琴的伟大发现过程对我们有什么启发呢?由于伦琴掌握了大量的物理资料,才能很快地从一个问题的理论概念进展到实验证明.

二、X 射线发现的伟大意义

1. 促进微观认识论的变革

科学发展的特点之一是继承性和连续性.一个重大发现的意义不仅在于本身的作用,而它往往起着承上启下的效果——一石激起千层浪的动力,将导致一系列新的发现,而 X 光的发现正是如此.1895 年发现 X 光,1896 年法国贝克勒尔在 X 光启示下,想到阴极射线照射下是否还可能产生新的物质射线,从而他得到氧化铀射线.1897 年发现电子,1898 年居里夫人发现钋和镭元素,镭的发现证明了原子是可分的,从而开始了原子时代.

2. 成为物理学史上的转折点

到 1890 年为止,物理学看起来似乎已经很完善了.当时已有的重大成就有:牛顿三定律、万有引力定律、光的色散、偏振和干涉现象以及光的波动性、热力学、热动力学、能量守恒和转换、麦克斯韦气体动力学、安培-奥斯特-法拉弟的电磁现象和电磁感应定律等等现象或定律的解释均已成熟.仅留下 1887 年发现的光电效应现象尚无法解释外,其他均可完满得到解决.上述全部内容均属于经典物理学范畴,这些内容整体上已告完成.当然有些细节尚待求新与完备.

五年之后的 1895 年发现 X 光,1896 年发现元素放射性,1897 年发现电子,1900 年发现黑体辐射中的光谱分布,普朗克解释为含有量子整数倍的能量分布.1923 年完成了量子力学理

论,这就开辟了近代物理学的新领域,成为物理学史上新篇章,即近代物理学。

而 X 光的发现正是经典物理学与近代物理学的转折点。

3. X 射线衍射的发现

虽然在 1895 年伦琴就已经发现了 X 射线,但十多年来人们对它的本质并不了解, X 射线究竟是一种电磁波还是微粒辐射呢,仍然无法确定.因此这也就成了当时的许多物理学家积极研究探讨的课题。

1910 年作为青年研究生的厄瓦耳德在慕尼黑大学索莫非耳德教授指导下撰写有关光学性质方面的博士论文,于 1912 年完成初稿.当时厄瓦耳德与该校的物理学家劳厄讨论有关他对光散射问题的新发现.然而劳厄却对晶体中共振体的间距发生兴趣,并提出询问.厄瓦耳德回答约为可见光波长的五百分之一到千分之一.劳厄考虑,如按当时矿物学家所认为的,晶体是由一规则排列的共振体(偶极子)所构成的空间点阵,各共振体间距如按 $10^{-8} \sim 10^{-7}$ cm 量级计算,则利用波长为 10^{-8} cm 量级的 X 射线照射晶体,就有可能发生衍射.这一设想并未能得到其他一些著名物理学家的认可,主要原因是他们考虑晶体中共振体的幅度可能比 X 射线波长更大.因而不可能产生相干散射(衍射)现象.但劳厄仍坚持用实验证明这一设想,当时得到伦琴原来的两名研究生 Friedrich 和 Khipping 的协助,认真考虑了各种实验条件和影响因素,改善实验设计,终于在 1912 年春完成了这一划时代的发现,获得 1914 年诺贝尔物理奖(详见第一章第一节).从上述过程可见青年研究生的思想敏锐,善于发现问题,勇于设想。

4. X 射线及 X 射线衍射发现后的 X 射线热

从 1895 年开始,经 1912 年劳厄实验证明了 X 射线本质为电磁波,可被晶体衍射.之后形成世界范围内的 X 射线热,使得几乎每一年都有一两项重大进展。

1896年5月起被医学界用于人体异物检查和帮助骨折复位,即正式作为人体透视方法.后来用于工业上叫无损探伤.

1912年劳厄实验获得成功,一箭双雕地证明了X射线的波动性和晶体结构的周期性.后又导出了劳厄方程,从而奠定了X射线衍射学的基础.晚年又用数学方法对此理论进行补充与完善.

1912年到1913年,布喇格父子总结出形式简单的布喇格定律,成为X射线结构分析的基础.

莫塞莱于1913年发现若用适当能量的X射线照射不同元素物质时,产生不同波长的次级特征X射线,叫荧光X射线,总结出后人所称为的莫塞莱定律,奠定了X射线光谱学研究的基础.以后西格班继续研究X射线谱学,并有突破性进展.

1913年到1916年达尔文和厄瓦耳德建立了衍射动力学理论,为完整晶体形貌照相分析技术建立了动力学衍射方法.

1913年厄瓦耳德根据吉布斯的倒易空间概念,提出倒易点阵并构造出反射球,从而完成了后人所称的厄瓦耳德图解法.

1923年康普顿-吴有训发现非相干散射现象.

1930年到1940年柏尔格和几尼叶建立了衍衬法和聚焦法.1939年又建立了小角散射法,以及非晶体X射线散射和径向分布函数分析.

1948年Stokes、1959年Warren、1970年Wagner、1970年Wilkens、1982年Wang等人对缺陷晶体X射线衍射效应进行全面分析,发展了所谓线形分析技术.

1975年Wagenfeld进行反常散射研究和偏径向分布函数计算.

1980年Teo B K用扩展X射线吸收精细结构研究原子分布,建立了所谓EXAFS方法.

1984年以来又有人正进行X射线激光的研究工作,其中,在英国牛津大学工作的中国青年科学家张杰教授所领导的一个

包括中、英、法等国科学家在内的联合研究小组,最近在卢瑟福实验室进行复合机制 X 射线激光实验中,成功地获得增益系数为 $12.5/\text{cm}$ 的高增益 X 射线,创造世界新记录。

由以上略述可见,自从 1912 年劳厄实验获得成功以来,几乎每一年里都取得一两件重大研究成果,使得这一物理学分支在物理学的发展史上曾占有光辉的一页.仅就 1901 年到 1927 年 27 年间就有伦琴、劳厄、布喇格父子、贝克勒尔德、西格班和康普顿七人因在 X 射线研究中有突破性进展而获得诺贝尔奖,说明当时在有关 X 射线方面研究是何等兴旺发达.虽然不能说“一日千里”,但与其他技术相比可以看出 X 射线技术发展是何等迅速,可以说日新月异.我们重温这一项研究成果的出现过程,对于当今的大学生和科研人员在思想方法与科研工作上会有很大启发。

三、X 射线分析技术领域及其将来发展趋势

全部 X 射线分析技术包括三个方面:一是透视术,如人体透视学和冶金机械产品探伤等;二是光谱术,包括荧光化学成分分析和微区电子探针成分分析等;三是晶体衍射术,包括运动学理论中的晶体结构类型和结构不完整性分析,分属 X 射线金属学、X 射线晶体学、X 射线材料学,以及动力学理论中的衍衬花样观测.透视术是根据物质对 X 射线的吸收效应大小来分析出物体内部缺陷的象、形态、组态;光谱术是根据物质的发射 X 射线谱特征来分析出物质的单质化学成分、组元、含量;衍射术是根据晶态物质对 X 射线的衍射效应来分析作为一种相物质的组织结构.例如,铜板上滴一滴 H_2SO_4 ,由探伤可分析此滴反应物的大小和形状,由成分分析可知 Cu、S、O 含量,由衍射分析可知 Cu 和 CuSO_4 两相物质的结构类型和它们的含量比.X 射线分析技术现已渗透到物理学、化学、生物学、药理学、生命科学、地质学、冶金学、机械学、材料科学、有机合成和各种工程技术科学

等领域。

X 射线分析技术发展趋势:第一,走上两个极端.一是微细光束技术,目前有发射光束直径 $10\ \mu\text{m}$ 设备;另一个是在大面上高强度,目前分别有功率为 2、3、12、60、100 kW 的衍射仪.作为这两个极端的结合,即现代同步辐射 X 光光源的出现.第二、新型专业化附件的出现.例如旋转阳极,闪烁计数器, Si-Li 探测器,旋转或圆环状接收器,多圆测角器,以及大规模计算机连用化和运行自动化运算与数据处理程序仪等,可预料到 X 射线分析将会出现新的飞跃.第三,应用领域不断扩大.例如医学上出现 CT 扫描透视设备,工业上有 X 射线印刷术(即光刻),还有 X 射线天文学、X 射线激光术.在固体材料研究上已远远超出金属学或晶体材料学范畴.如高分子、生物、复合材料、非晶材料等.因为 X 射线方法对材料的成分、组织和结构和各种缺陷等均可在宏观,微观及介观范围内给出相应的不同信息,成为比较成熟和相当活跃的一门独立学科,即 X 射线材料学.第四,在细观力学中的应用.目前发展起来的微观结构力学即细观或介观力学,它是从介观与微观尺度上研究材料的微观结构类型及结构缺陷的数理表征、变形运动和演化规律.因此是固体力学与材料科学之间的沟通与结合的纽带,是宏观与微观相结合的理论,它是理论力学、断裂力学、损伤理论、计算力学、实验力学、材料物理理论(位错理论,晶体范性,界面结构)的综合力学,同时又把上述理论分析与显微测试,近代物理实验手段结合起来的理论与实验有机结合的技术科学,旨在建立宏观与微观定量联系.其中 X 射线结构分析完全可以在宏观与微观,理论与实验两个结合中起到纽带与桥梁作用,原因在于:①力性是结构数量,结构类型和结构缺陷的灵敏量,而这些结构参量又是引起 X 射线衍射效应的可测量量;②力性是结构的平均效应,X 射线分析结果也是照射体积内的平均结果;③X 射线分析属于非破坏性的无损检验手段.可见 X 射线方法在细观或介观力学中的重要地位.

原书空白页