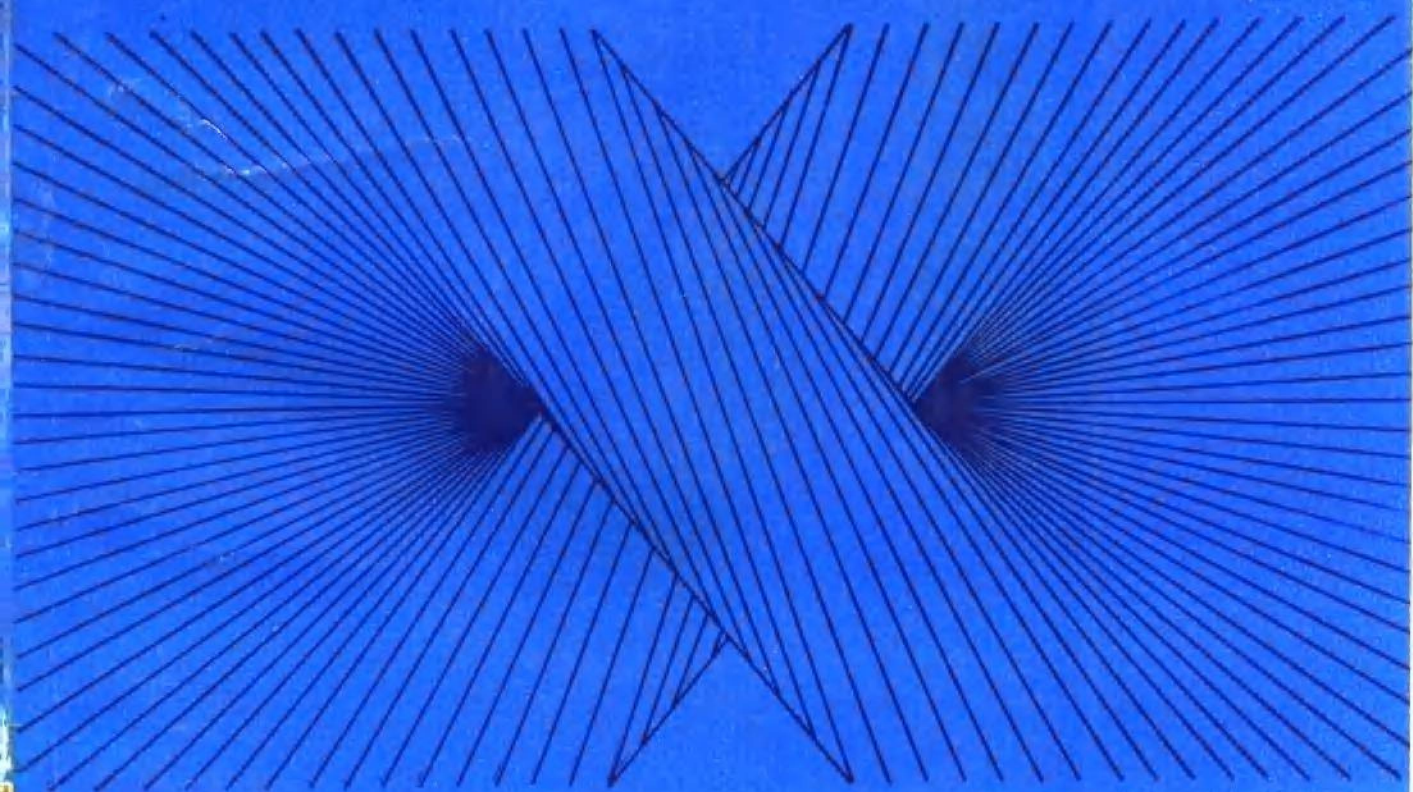


# X射线衍射分析

(第二版)

杨于兴 漆 璿 编



上海交通大学出版社

# X 射线衍射分析

(修 订 版)

杨于兴 漆 璿 编

上海交通大学出版社

(沪)新登字 205 号

## 内 容 提 要

这是一本有关X射线衍射分析的基础教材,全书共九章,内容包括X射线衍射基本原理与各种基本的实验方法,其中特别加入了较为丰富的几何晶体学内容,并单独列为一章。本书系统性强,每章均有习题,便于读者自学。附录中收集了常用的数据表供计算分析时查阅。

本书可作为材料科学专业的X射线衍射分析课程的入门教材,也可作其他专业——冶金、机械、矿物、建材、药物、高分子材料等专业的教学用书。对从事理化检验方面的科技人员有一定参考价值。

责任编辑:张泉宝

封面设计:徐兰贞 杨于兴

### X 射线衍射分析

(修订版)

---

出版:上海交通大学出版社

(上海市华山路 1954 号 邮政编码:200030)

发行:新华书店上海发行所

印刷:常熟市印刷二厂

开本:787×1092(毫米)1/16

印张:14 字数:343000

版次:1994 年 8 月 第 1 版

印次:1994 年 8 月 第 1 次

印数:1310

科目:313—313

---

ISBN 7-313-01299-3/TN·14 定 价:8.20 元

## 序

德国物理学家劳厄(M. V. Laue)于1912年发现了X射线的衍射现象,他将晶体视为三维的衍射光栅,其光栅间距与X射线波长约在同一数量级,从而导出了劳厄晶体衍射公式。紧接着英国物理学家布拉格父子(W. H. & W. M. Bragg)又将此衍射关系用简单的布拉格定律表示,使之更易于接受。他们的卓越工作开辟了X射线理论及应用的广阔天地,因而都被授予诺贝尔奖金,以表彰其功绩。

此后X射线衍射学受到有关学者的极大重视,获得高速的发展,到本世纪四、五十年代,X射线衍射原理、方法及在各方面的应用虽已基本建立,但目前仍在不断前进。其应用范围已遍及物理、化学、地质学、生命科学、工程及材料科学等各个领域,在材料科学与工程方面的贡献尤为显著,成为近代材料微观结构与缺陷分析必不可少的重要手段之一。

本书的编写者在材料的X射线衍射分析方面有丰富的经验,他们在书中以有限的篇幅,扼要地叙述了X射线衍射的原理、设备、方法及若干重要应用。其文字深入浅出,注意理论与实际的联系,对X射线衍射学的基础知识——晶体学给予了较详细的阐述,为本书特色。

许顺生

1988年6月

## 前 言

自 1912 年德国物理学家 M. V. Laue 奠定了 X 射线衍射基础以来, 逐渐发展为一门广泛应用的分析技术。X 射线衍射分析已成为材料科学研究中极为重要的常规试验方法, 如晶体结构、点阵常数、物相组成、宏观及微观应力、单晶与多晶的取向和织构、亚晶块尺寸的测定等。因此,《X 射线衍射分析》是材料科学专业学生必须掌握的一门基础技术课程。

本书的前身是上海交通大学材料科学专业金属材料及热处理专业的教材, 在 1980 年和 1984 年两次铅印, 被不少高等院校选作相应专业的教材。经过多次教学实践和听取了兄弟院校任课教师的意见后, 对原书进行了增删补正, 于 1989 年由上海交通大学出版社正式出版, 本书则是该第一版的修订版。

本书主要阐述了 X 射线衍射分析的基础理论和在材料科学研究中常用的一些分析技术。在选材中, 考虑了与其他相关课程和研究生课程的衔接, 并增加了几何晶体学的内容。本书既可做为材料科学、金属材料及热处理专业的教学用书, 亦可供其他有关晶体和材料专业的教材和参考书。并可供理化检验人员参考。

本书末附有各章习题, 凡重要概念均用黑体字印刷, 以便读者自学; 附录中收集了常用数据表供计算分析时查阅。

本书第 1、2、3、4、7、8 章由杨于兴编写, 第 5、6、9 章由漆璿编写。X 射线衍射学会理事长、中科院上海冶金所许顺生教授在百忙中审校了全书, 指正了原稿中不妥之处, 并为本书作序。上海交通大学出版社程锡林及张泉宝副编审为本书的编辑出版和再版作了大量工作, 使本书能以较好的形式出现, 特此一并致谢。

限于编者水平, 对书中不当之处, 恳请读者批评指正。

编 者  
1993 年 5 月

# 目 录

序

前言

|                    |    |
|--------------------|----|
| 第1章 X射线的产生及其性质     | 1  |
| § 1-1 X射线的性质       | 1  |
| 一、X射线的本质           | 1  |
| 二、X射线谱             | 2  |
| 三、X射线和物质的交互作用      | 7  |
| § 1-2 X射线的产生       | 15 |
| 一、X射线管的构造          | 15 |
| 二、其他X射线光源          | 16 |
| 三、X射线的防护           | 17 |
| 第2章 几何晶体学          | 19 |
| § 2-1 晶体结构的周期性和对称性 | 19 |
| 一、晶体与非晶体           | 19 |
| 二、晶体结构的周期性——空间点阵   | 19 |
| 三、晶体的对称性           | 21 |
| § 2-2 布拉菲格子与晶系     | 24 |
| 一、布拉菲格子            | 24 |
| 二、晶系               | 25 |
| § 2-3 晶体学指数        | 25 |
| 一、点坐标              | 26 |
| 二、晶向指数             | 27 |
| 三、晶向指数的对称性         | 28 |
| 四、晶面指数             | 28 |
| 五、单形与聚形            | 30 |
| 六、六方晶系的四轴定向        | 30 |
| 七、晶面间距             | 32 |
| 八、晶带               | 33 |
| § 2-4 晶体投影         | 34 |
| 一、极射赤面投影           | 35 |
| 二、心射切面投影           | 37 |
| 三、极射赤面投影网          | 37 |
| 四、吴氏网的运用           | 38 |
| 五、极点的对称操作          | 40 |

|                               |    |
|-------------------------------|----|
| 六、晶体的标准投影图 .....              | 41 |
| § 2-5 倒易点阵 .....              | 42 |
| 一、倒易点阵的定义 .....               | 42 |
| 二、倒易点阵的某些关系式 .....            | 43 |
| 三、倒易点阵的性质 .....               | 44 |
| 四、倒易点阵概念在晶体几何学中的应用 .....      | 45 |
| § 2-6 点群 .....                | 47 |
| 一、对称元素的组合 .....               | 47 |
| 二、32 个点群 .....                | 49 |
| § 2-7 空间群 .....               | 58 |
| 一、 $n$ 次螺旋轴 .....             | 59 |
| 二、滑移面 .....                   | 60 |
| 三、空间群 .....                   | 60 |
| 四、等效点系 .....                  | 63 |
| § 2-8 晶体定向转换(坐标转换) .....      | 65 |
| 一、晶体定向转换的基本公式 .....           | 65 |
| 二、点坐标和晶向指数转换公式 .....          | 66 |
| 三、晶面指数和单位平行六面体体积转换公式 .....    | 66 |
| 四、倒易点阵中的坐标转换 .....            | 67 |
| 五、非初基格子的倒易格子形式 .....          | 69 |
| <b>第 3 章 X射线运动学衍射理论</b> ..... | 72 |
| § 3-1 X射线衍射方向 .....           | 72 |
| 一、布拉格定律 .....                 | 73 |
| 二、倒易空间中表示衍射条件的矢量方程式 .....     | 74 |
| 三、爱瓦尔德图解 .....                | 75 |
| § 3-2 X射线衍射强度 .....           | 76 |
| 一、一个晶胞的散射振幅 .....             | 76 |
| 二、结构因数的计算 .....               | 77 |
| 三、一个理想小晶体的散射 .....            | 80 |
| 四、粉末衍射法的积分强度 .....            | 83 |
| <b>第 4 章 X射线衍射方法</b> .....    | 89 |
| § 4-1 粉末照相法 .....             | 89 |
| 一、粉末法的成像原理 .....              | 89 |
| 二、德拜-谢勒法 .....                | 89 |
| 三、聚焦法 .....                   | 92 |
| 四、针孔法 .....                   | 93 |
| 五、晶体单色器 .....                 | 93 |
| § 4-2 多晶衍射仪法 .....            | 94 |
| 一、测角器 .....                   | 95 |



|       |                             |     |
|-------|-----------------------------|-----|
| 二、    | 探测器 .....                   | 96  |
| 三、    | 计数电路 .....                  | 98  |
| 四、    | 实验条件选择及试样制备 .....           | 99  |
| 五、    | 单色器联用 .....                 | 102 |
| § 4-3 | 转晶照相法 .....                 | 103 |
| 第 5 章 | 多晶体的物相分析 .....              | 105 |
| § 5-1 | 物相的定性分析 .....               | 105 |
| 一、    | 原理 .....                    | 105 |
| 二、    | JCPDS 衍射数据卡组 (PDF) .....    | 105 |
| 三、    | 粉末衍射卡组索引 .....              | 107 |
| 四、    | 定性相分析方法 .....               | 108 |
| 五、    | 电子计算机检索简介 .....             | 109 |
| 六、    | 定性相分析应注意的问题 .....           | 111 |
| § 5-2 | 物相的定量分析 .....               | 111 |
| 一、    | 原理 .....                    | 111 |
| 二、    | 定量相分析方法 .....               | 112 |
| 三、    | 定量相分析应注意的问题 .....           | 119 |
| 第 6 章 | 点阵常数的精确测定 .....             | 122 |
| § 6-1 | 粉末衍射花样的指标化 .....            | 122 |
| 一、    | 立方晶体粉末衍射花样的指标化 .....        | 122 |
| 二、    | 非立方晶体粉末衍射花样的指标化 .....       | 124 |
| § 6-2 | 点阵常数测量中误差的来源 .....          | 127 |
| 一、    | 照相法中 $\theta$ 测量误差的来源 ..... | 127 |
| 二、    | 衍射仪法中的测量误差 .....            | 129 |
| § 6-3 | 精确测定点阵常数的方法 .....           | 131 |
| 一、    | 精确的试验技术 .....               | 131 |
| 二、    | 内标法 .....                   | 132 |
| 三、    | 测试结果的数据处理 .....             | 132 |
| 第 7 章 | 宏观残余应力的测定 .....             | 137 |
| § 7-1 | X 射线应力测定的基本原理 .....         | 138 |
| § 7-2 | X 射线应力测定方法 .....            | 140 |
| 一、    | 固定 $\phi_0$ 法 [2] .....     | 140 |
| 二、    | 固定 $\phi$ 法 .....           | 141 |
| 三、    | X 射线应力测定中常用的几种定峰法 .....     | 142 |
| § 7-3 | 弹性常数的测定 .....               | 143 |
| § 7-4 | 侧倾法简介 .....                 | 144 |
| 第 8 章 | 亚晶块大小和“显微畸变”的测定 .....       | 146 |
| § 8-1 | X 射线衍射线的宽化 .....            | 146 |
| 一、    | 亚晶块细化引起的宽化 .....            | 146 |



|                                                                                                                   |            |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 二、“显微畸变”引起的宽化 .....                                                                                               | 148        |
| 三、仪器引起的宽化 .....                                                                                                   | 148        |
| 四、谱线线形的卷积合成 .....                                                                                                 | 148        |
| § 8-2 $K_{\alpha_1}$ 和 $K_{\alpha_2}$ 双重线的分离 .....                                                                | 151        |
| § 8-3 近似函数类型的选择 .....                                                                                             | 151        |
| § 8-4 几何宽化效应的分离 .....                                                                                             | 153        |
| § 8-5 “显微畸变”和亚晶块细化两种效应的分离 .....                                                                                   | 154        |
| 一、“显微畸变”和亚晶块细化效应分离的基本关系式 .....                                                                                    | 154        |
| 二、柯西分布法 .....                                                                                                     | 155        |
| 三、高斯分布法 .....                                                                                                     | 155        |
| <b>第9章 多晶组织和单晶位向的测定</b> .....                                                                                     | <b>157</b> |
| § 9-1 多晶体组织的测定 .....                                                                                              | 157        |
| 一、丝织构指数的测定 .....                                                                                                  | 159        |
| 二、极图 .....                                                                                                        | 161        |
| 三、反极图 .....                                                                                                       | 167        |
| 四、三维取向分布函数 .....                                                                                                  | 170        |
| § 9-2 单晶定向 .....                                                                                                  | 172        |
| 一、劳厄法及单晶劳厄相的特点 .....                                                                                              | 178        |
| 二、单晶定向 .....                                                                                                      | 175        |
| <b>习题</b> .....                                                                                                   | <b>181</b> |
| <b>附录1 元素的晶体结构及物理性质</b> .....                                                                                     | <b>186</b> |
| <b>附录2 标识发射谱线及吸收限波长(<math>\text{\AA}</math>)和能量(<math>\text{keV}</math>)</b> .....                                | <b>190</b> |
| <b>附录3 K系及L系标识X射线谱的激发电势</b> .....                                                                                 | <b>192</b> |
| <b>附录4 质量吸收系数</b> .....                                                                                           | <b>193</b> |
| <b>附录5 点阵几何</b> .....                                                                                             | <b>197</b> |
| <b>附录6 立方晶体晶面间夹角表</b> .....                                                                                       | <b>199</b> |
| <b>附录7 密勒指数的二次式</b> .....                                                                                         | <b>201</b> |
| <b>附录8 X射线的原子散射因子</b> .....                                                                                       | <b>202</b> |
| <b>附录9 原子散射因数在吸收限近旁的减少值<math>\Delta f</math></b> .....                                                            | <b>206</b> |
| <b>附录10 多重因数</b> .....                                                                                            | <b>206</b> |
| <b>附录11 劳伦兹-偏振因数 <math>\left( \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cdot \cos \theta} \right)</math></b> ..... | <b>207</b> |
| <b>附录12 计算温度因子的数据</b> .....                                                                                       | <b>210</b> |
| <b>附录13 应力测定常数表</b> .....                                                                                         | <b>210</b> |
| <b>附录14 常用的物理常数和换算公式</b> .....                                                                                    | <b>211</b> |
| <b>附录15 最小二乘法</b> .....                                                                                           | <b>212</b> |

# 第1章 X射线的产生及其性质

## § 1-1 X射线的性质

### 一、X射线的本质

1895年德国物理学家(W. O. Röntgen)在研究阴极射线时,发现了一种新的射线。它不能被肉眼观察到,却可以使铂氰化钡粉末发出荧光,并使底片感光;它是沿直线传播的,传播方向不受电场或磁场的影响;它具有很强的穿透能力,当穿过物质时它可以被偏振化,并使物质吸收而使强度衰减;它能使空气或其他气体电离,并能杀伤生物细胞等等。由于当时对这种射线的本质不甚了解,所以称之为X射线,后人为了纪念它的发现者,也称之为伦琴射线。

X射线发现以后,鉴于它具有很强的穿透能力,在医学上和工程技术上就广泛地被采用。当它透过密度不同的物质时,由于物质吸收而造成透射强度的差异。因此,利用X射线透照法可以定出骨折或金属材料 and 零件中的裂缝的位置,形成了放射医学和X射线探伤学。但是,直到X射线衍射现象发现以后,人们对它的本质才有了较深刻的认识,并使它得到了更广泛和深入的应用。

1912年德国物理学家劳厄(M. V. Laue)等根据理论预见到,并用实验证实了X射线与晶体相遇时能发生干涉(即衍射)现象,证明了X射线具有电磁波的性质,成为X射线衍射学的第一个里程碑。

X射线和可见光及其他基本粒子(如电子、中子、质子等)一样,同时具有微粒及波动二重性。由于X射线的波长较短,X光子能量也相对地高,因此它的微粒特性也比较明显。

在X射线的衍射分析中,常用的X射线波长约 $0.05\sim 0.25\text{nm}$ ;用于金属材料探伤的X射线波长则要短得多,约为 $0.005\sim 0.1\text{nm}$ 或更短。因为,当X射线波长愈短时,X光子能量愈大,其穿透能力也愈强,可以检验更厚、更重的材料。一般称波长短的X射线为硬X射线,反之则称为软X射线。

由于X射线是一种电磁波,它与无线电波、可见光和 $\gamma$ 射线等其他各种高能射线无本质上的区别,只是波长不同而已。作为电磁波的一种,X射线具有它的一般属性。若有单色的X射线沿X轴方向传播,在垂直于波传播方向的平面内存在着互相垂直的电场强度 $E$ 和磁场强度 $H$ 。二者在空间和时间上作周期变化(见图1-1)。如果,研究的是一平面偏振的波(Plane Polarized wave),即 $E$ 只沿 $xOz$ 平面传播,那么, $E$ 随距离 $x$ 和时间 $t$ 的周期变化可表示为

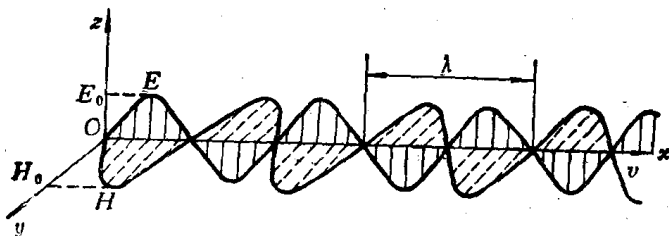


图1-1 向x方向传播的偏振X射线引起的电场 $E$ 与磁场 $H$

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

式中： $E_0$  为电场强度振幅； $\lambda$  为电磁波的波长，即电场强度和磁场强度变化的一个循环周期； $\nu$  为电磁波的频率， $\nu = c/\lambda$  ( $c$  为光速)； $t$  为时间。

由各种波长的电磁波构成电磁波谱，其中有由电子管发出波长达几千米的无线电波，直至由原子核反应所产生的波长为  $10^{-12}\text{m}$  以下的  $\gamma$  射线及波长更短的宇宙射线。在这两端之间顺次分布着红外线、可见光、紫外线和 X 射线，其邻近部分的波长互相重叠。电磁波谱的组成部分及其波长见图 1-2。

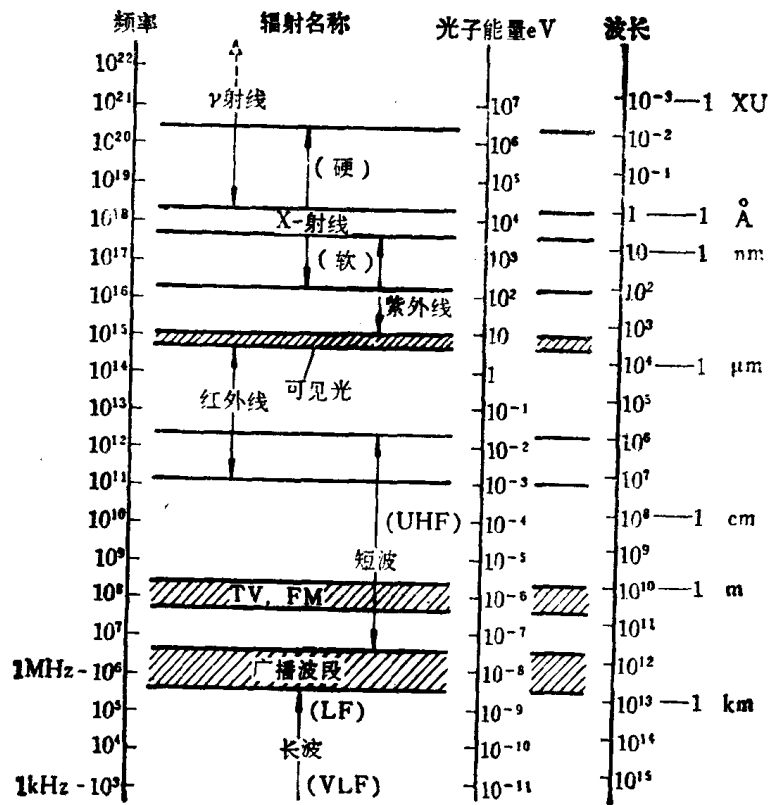


图 1-2 电磁波谱

## 二、X射线谱

由 X 射线管发出的 X 射线可以分为两种。一种是由无限多波长组成的 **连续 X 射线谱** (continuous spectrum)。这种连续 X 射线因和白色光相似，所以也叫做白色 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 射线上，称为**标识(或特征)X 射线**。当加在 X 射线管两端的电压达到一定数值以后，它们就可以发生。这些谱线的波长取决于 X 射线管中阳极材料。由于它们和单色可见光相似，所以称为单色 X 射线。由这些单色 X 射线谱构成了**标识 X 射线谱(或特征 X 射线谱)** (characteristic spectrum)。

### 1. 连续 X 射线

当加在 X 射线管两端的电压未超过一定数值时所产生的 X 射线的波长是在一定范围内连续分布的，图 1-3 是阳极(靶)为 Mo 的 X 射线管产生的连续谱，它包含着从某一个短波限  $\lambda_{SWL}$  开始的全部波长，强度连续地随波长而变化。

如逐渐改变加速电压值(在产生连续 X 射线的范围内)，最高强度射线的波长( $\lambda_{max}$ ) 逐渐

变短, 各种波长射线的相对强度相应增高。短波极限值逐渐变小 ( $\lambda_{\text{SWL}}$  向左方移动), 如图 1-4(b) 所示。

当保持一定管压, 增加管流时, 各种波长射线的相对强度也随之增高, 但  $\lambda_{\text{SWL}}$ 、 $\lambda_{\text{max}}$  保持不变, 如图 1-4(a) 所示。

当改变阳极物质时, 随靶的原子序数增高, 各种波长射线的相对强度增大, 但  $\lambda_{\text{SWL}}$  保持不变, 如图 1-4(c) 所示。

在这些实验的基础上, 人们运用经典物理学的概念来解释连续谱产生的机理。在 X 射线管两端加上高压后, 从热阴极发出的电子在强电场作用下, 以极高的速度飞向阳极, 当电子掠过阳极物质原子中的原子核附近时, 由于受到

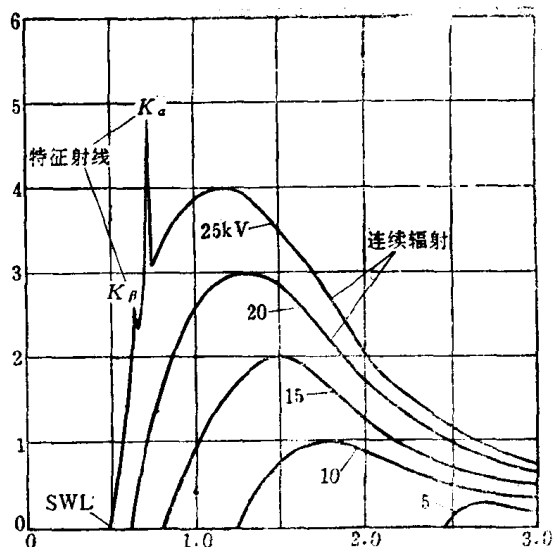


图 1-3 不同管压下 Mo 的 X 射线谱

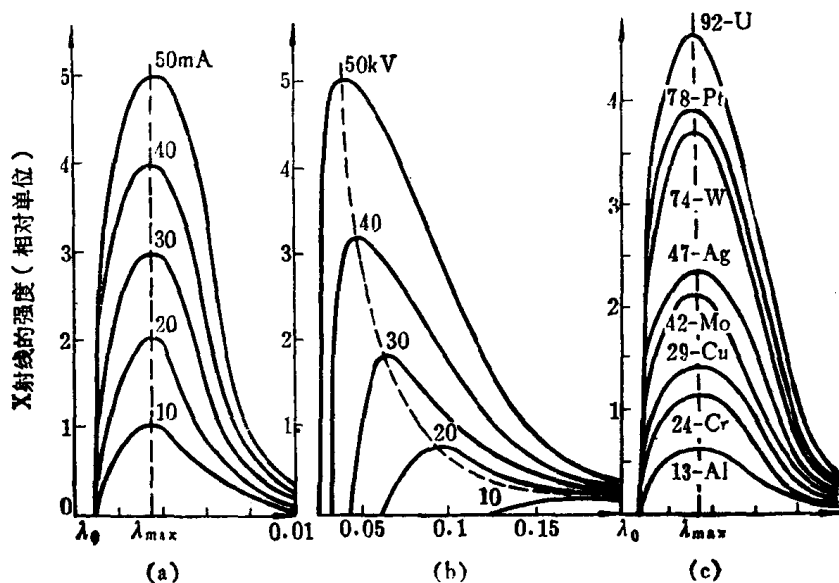


图 1-4 管流、管压及阳极物质对连续谱的影响

静电引力的作用而获得负加速度。按照经典电磁学理论, 一个具有加速度的电子(正的或负的加速度)必然向周围辐射电磁波, 这种现象称为**轫致辐射**<sup>[1]</sup>。由于大量电子掠过各个原子核附近的距离不可能相同, 因此, 获得的负加速度也不完全一致, 显然, 由它们辐射的光子频率谱一定是包含各种波长的连续波。其中, 必有某些电子获得的负加速度最大, 它的全部动能 ( $\frac{1}{2}mv^2 = eV$ ) 转化为一个辐射光子, 即  $h\nu_{\text{max}} = eV$ ,

所以

$$\lambda_{\text{SWL}} = \frac{hc}{eV} \quad (1-2)$$

式中:  $e$  为电子的电荷, 等于  $1.602 \times 10^{-19} \text{C}$ ;  $V$  为电子通过两极时电压降, 单位:  $V$  ( $1V = 1J \cdot C^{-1}$ );  $h$  为普朗克(Plank)常数, 等于  $6.626 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{S}$ ;  $\nu$  为辐射光子的频率 ( $\text{s}^{-1}$ );  $c$  为 X 射

线速度, 等于  $2.998 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ;  $\lambda_{\text{SWL}}$  为 X 射线波长的短波限, 单位: m。以上述数字代入式 (1-2), 则

$$\lambda_{\text{SWL}} = \frac{hc}{eV} = \frac{12.4}{V} \times 10^{-7} (\text{m}) \quad (1-3)$$

X 射线的强度(Intensity)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光子数目, 用  $I$  表示, 其绝对单位为  $\text{J} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 。连续 X 射线谱的总强度就是图 1-3 曲线下的总面积:

$$I_0 = \int_{\lambda_{\text{SWL}}}^{\infty} I(\lambda) d\lambda \quad (1-4)$$

实验证明, 它与阳极的原子序数  $Z$ 、管电压  $V$  和管电流  $i$  有下列关系:

$$I_0 = K_1 i Z V^m. \quad (1-5)$$

式中:  $K_1$  和  $m$  都是常数,  $m$  约等于 2。

X 射线管中电子的能量绝大部分在和阳极物质撞击时生成热能而损失掉, 因此, X 射线管的效率极低。

$$\eta = \text{X 射线管效率} = \frac{K_1 i Z V^2}{i V} = K_1 Z V,$$

式中:  $K_1$  约为  $1.1 \sim 1.4 \times 10^{-9}$ 。当用钨阳极( $Z = 74$ )、管电压为 100kV 时, 其效率约为 1% 或者更低。

## 2. 标识 X 射线谱(特征辐射)

当管压增高到某一临界值  $V_k$  时, 则在连续谱的某些特定波长上出现一些强度很高的锐峰, 由它们构成标识 X 射线谱。刚好激发标识谱的临界管电压称为激发电压  $V_k$ , 不同阳极物质具有不同  $V_k$  值。大于激发电压后继续增高电压, 将使连续谱的  $\lambda_{\text{SWL}}$  继续缩短, 整个谱

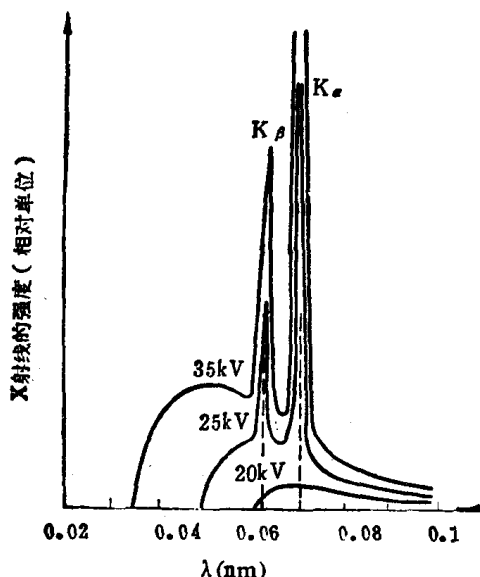


图 1-5 Mo 靶 X 射线管的 X 射线强度曲线

线强度增加更快。但标识射线的波长及其强度之间比例依然不变。在图 1-5 中所示为 Mo 靶的标识谱线, 波长为 0.063nm 的是  $K_\beta$  辐射, 波长为 0.071 nm 的是  $K_\alpha$  辐射。 $K_\alpha$  辐射又可细分为  $K_{\alpha_1}$  和  $K_{\alpha_2}$  双重线,  $K_{\alpha_1}$  和  $K_{\alpha_2}$  辐射的强度之比约为 2:1, 它们统称为 Mo 的 K 系辐射线。当用原子序数较高的金属作阳极时, 除去 K 系辐射线外, 还可以得到 L、M 等系的标识 X 射线。在通常 X 射线衍射工作中, 只需要单色的 X 射线, 一般均采用  $K_\alpha$  辐射进行。

X 射线的标识谱线是由 W·E·布拉格发现, 并经 H·G·莫塞莱系统研究, 发现了波长和原子序数之间存在某种必然的联系, 称之为莫塞莱定律,

即

$$\sqrt{\frac{1}{\lambda}} = K(Z - \sigma).$$

式中:  $\lambda$  为标识谱线的波长;  $K$  和  $\sigma$  均为常数;  $Z$  为阳极物质的原子序数。

上式表明, 当 X 射线管中阳极物质的原子序数  $Z$  逐渐增加时, 相应同一系的标识谱线波

长逐渐变小,如图 1-6 所示,但没有周期性。这也说明标识 X 射线的产生只与原子内层电子的跃迁有关。由于这种谱线波长严格取决于激发态原子的原子序数,故称它为标识 X 射线(特征 X 射线)。显然,利用上式可以测定未知样品中元素的种类,从而形成了 X 射线光谱学(X-ray Spectroscopy)。

根据半经典的波尔原子模型,原子内的电子是分布在一系列量子化的壳层上,各层分别用英文字母K、L、M 等来依次表示,最内层的 K 层的能量为最低,然后按 L、M 逐层递增,第  $n$  壳层上电子的能量  $E_n$  可表达为

$$E_n = - \frac{2\pi^2 m e^4 (Z - \sigma)^2}{h^2 n^2} \quad (1-6)$$

式中:  $m$  为电子质量;  $n$  为主量子数;  $\sigma$  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静电引力作用外,还受到在它和核之间的其他电子的排斥作用而引入的。其他符号意义同前。当原子中的电子按上述规则分布时,原子具有最低的能态,即基态。

若一个具有高动能的外界电子冲入基态原子中,它可将原子内层的某一个电子击出,使原子处于高能的激发态,因而不稳定的,必然自发地向基态过渡。若 K 层上的一个电子被击出,则 L 层上的任意一个电子将自动地跃迁到 K 层上,因此由 K 激发态过渡到 L 激发态,多余的能量将以 X 射线光量子的形式辐射出来,这就是  $K_\alpha$  线射。当然,也可能由 M 层上的电子直接跃迁到 K 层上,则相应会有  $K_\beta$  射线辐射。总之,每一次这种外层电子向内层轨道的跃迁都伴随着原子能态的下降。所降低的能量将以一个 X 射线量子的形式辐射出来,图 1-7 所示为原子中各个激发态和相应的辐射线。辐射的频率由下列方程式来决定:

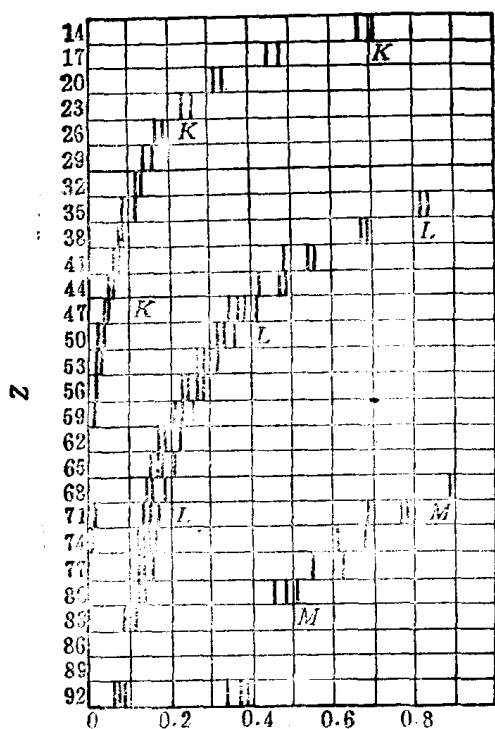


图 1-6 元素的原子序与其标识线波长的关系

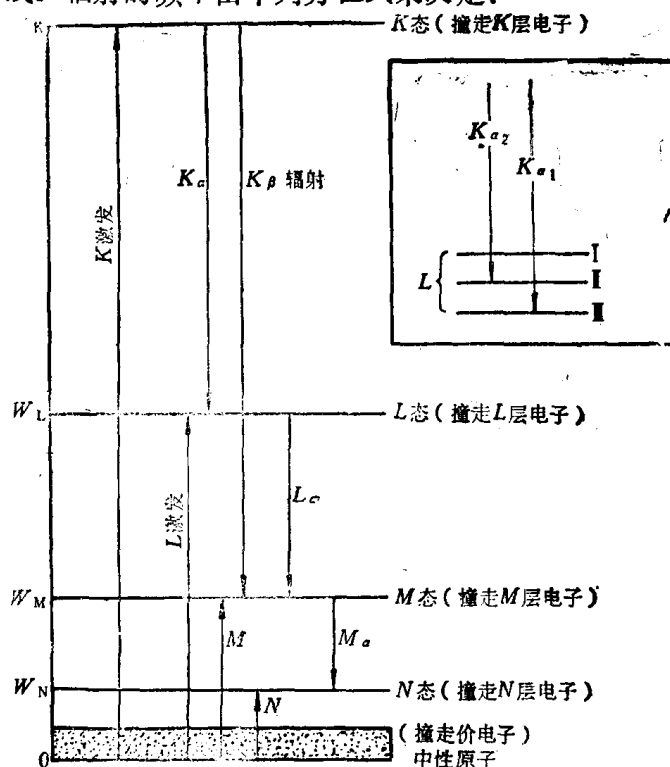


图 1-7 原子中各个激发态和相应的辐射线<sup>[2]</sup>

$$h\nu = E_{n_1} - E_{n_2} = W_{n_2} - W_{n_1}$$

上式表示,电子由离核较远而主量子数为  $n_2$  的壳层跃迁至离核较近而主量子数为  $n_1$  的壳层上

时所辐射的光子能量。 $E_{n_1}$  及  $E_{n_2}$  分别为两层上电子的能量,而  $W$  表示将电子由一个壳层移至无穷远时所作的功。例如,当 L 层电子向 K 层跃迁时,则 K 层的  $n_2 = 1$ , L 层的  $n_1 = 2$ 。利用公式(1-6)则有

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

也即 
$$\frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = \frac{2\pi^2 me^4}{ch^3} (Z - \sigma)^2 \left( \frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right), \quad (1-7)$$

式中:  $\frac{2\pi^2 me^4}{ch^3}$  称为里德伯(Rydberg)常数,以  $R$  表示,,  $R = 1.097 \times 10^7 \text{m}^{-1}$ 。式(1-7)就是莫塞莱定律表达式:

$$\sqrt{\frac{1}{\lambda}} = K(Z - \sigma)$$

其中,  $K = \sqrt{R \left( \frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right)}$ 。

当 M 层上的电子跃迁到 K 层时,原子能态将由 K 激发态过渡到 M 激发态,相应发出的辐射为  $K_\beta$  线,其光量子能量为

$$h\nu_{K\beta} = W_K - W_M。$$

显然,  $h\nu_{K\alpha} < h\nu_{K\beta}$ , 也即  $\lambda_{K\alpha} > \lambda_{K\beta}$ , 但整个  $K_\alpha$  线强度却比  $K_\beta$  线高五倍左右,这由于电子自 L 层跃迁至 K 层的几率远大于 M 层跃迁的几率。

当 K 系射线产生时,必然引起 L 系和 M 系射线产生,但由于强度太低一般测不到。严格地讲,属于同层的各个电子能量也并不完全相同。例如,由 L 层上不同亚层上电子向 K 层跃迁会辐射  $K_{\alpha_1}$  和  $K_{\alpha_2}$  射线,且  $\lambda_{K_{\alpha_1}} < \lambda_{K_{\alpha_2}}$ , 由于相互靠得很近,通常很难分辨。因  $K_{\alpha_1}$  的强度是  $K_{\alpha_2}$  的两倍,故  $K_\alpha$  射线的波长取其权重平均值,

$$\lambda_{K_\alpha} = \frac{2\lambda_{K_{\alpha_1}} + \lambda_{K_{\alpha_2}}}{3}。$$

标识 X 射线的强度随管压、管流的加大而增加,其变化规律由下式表示:

$$I_K = Ci(V - V_K)^n, \quad (1-8)$$

式中:  $C$  为比例常数;  $i$  为管流强度;  $V$  为管压;  $V_K$  为阳极物质 K 系标识 X 射线的激发电压。对于 K 系,  $n$  常取 1.5。

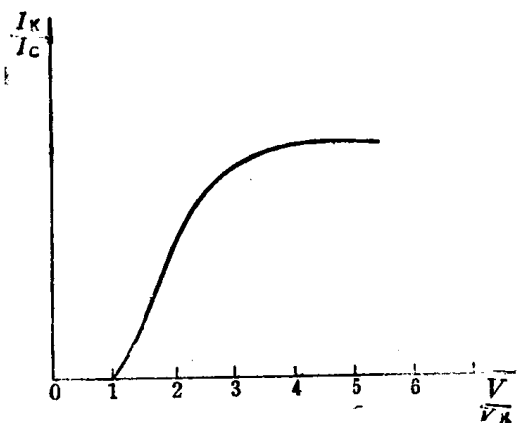


图 1-8  $I_K/I_C$   $V/V_K$  关系曲线

在利用标识 X 射线进行衍射分析时,总希望找到一个适宜的工作电压,使得标识谱线相对于连续谱线有最大的强度比,根据式(1-5)和式(1-8),对于 K 系标识射线:

$$\begin{aligned} \frac{I_K}{I_C} &= \frac{Ci(V - V_K)^{1.5}}{K i Z V^2} \\ &= C' \frac{\left( \frac{V}{V_K} - 1 \right)^{1.5}}{Z V_K^{0.5} \left( \frac{V}{V_K} \right)^2}, \end{aligned}$$

式中:  $C' = \frac{C}{K}$  为常数。若以  $I_K/I_C$  为纵坐标,

以  $V/V_K$  为横坐标作图,可得如图 1-8 所示



的曲线。可见当管压比激发电压高 3~5 倍时, 标识谱线相对于连续线的强度比最大。因此, X 射线管的工作电压约为阳极物质激发电压的 3~5 倍为最适宜。衍射分析工作中常用的 K 系标识 X 射线波长及其他有关数据见表 1-1。

表 1-1 常用的 K 系标识 X 射线波长及有关数据

| 靶子元素 | 原子序数 | $K_{\alpha_1}(\text{nm})$ | $K_{\alpha_2}(\text{nm})$ | $K_{\alpha}(\text{nm})$ | $K_{\beta}(\text{nm})$ | $\lambda_K(\text{nm})$ | $V_K(\text{kV})$ | 工作电压<br>(kV) | 被强烈吸收及散射的元素  |             |
|------|------|---------------------------|---------------------------|-------------------------|------------------------|------------------------|------------------|--------------|--------------|-------------|
|      |      |                           |                           |                         |                        |                        |                  |              | $K_{\alpha}$ | $V_{\beta}$ |
| Cr   | 24   | 0.22896                   | 0.22935                   | 0.22909                 | 0.20848                | 0.20701                | 5.98             | 20~25        | Ti, Sc, Ca   | V           |
| Fe   | 26   | 0.19360                   | 0.19399                   | 0.19373                 | 0.17565                | 0.17438                | 7.10             | 25~30        | Cr, V, Ti    | Mn          |
| Co   | 27   | 0.17889                   | 0.17928                   | 0.17902                 | 0.16298                | 0.16081                | 7.71             | 30           | Mn, Cr, V    | Fe          |
| Ni   | 28   | 0.16578                   | 0.16619                   | 0.16591                 | 0.15001                | 0.14880                | 8.29             | 30~35        | Fe, Mn, Cr   | Co          |
| Cu   | 29   | 0.15405                   | 0.15443                   | 0.15418                 | 0.13922                | 0.13804                | 8.86             | 35~40        | Co, Fe, Mn   | Ni          |
| Mo   | 42   | 0.07093                   | 0.07135                   | 0.07107                 | 0.06323                | 0.06198                | 20.0             | 50~55        | Y, Sr, Ru    | Nb, Zr      |
| Ag   | 47   | 0.05594                   | 0.05594                   | 0.05609                 | 0.04920                | 0.04855                | 26.5             | 55~60        | Ru, Mo, Nb   | Pd, Rh      |

### 三、X 射线和物质的交互作用

当 X 射线与物质相遇时, 会产生各种形式的错综复杂的交互作用。在一般情况下, 除贯穿部分的光束外, 射线能量损失在与物质作用过程之中, 基本上可以归为两大类, 其中一部分可能变成次级、三级或更高次的 X 射线, 即所谓荧光 X 射线(fluorescent X-ray), 与此同时, 从物质的原子中激发出光电子(Photoelectron)或俄歇(Auger)电子; 另一部分消耗在 X 射线的散射之中, 包括相干散射和不相干散射。上述两类是物质对 X 射线吸收的主要部分。此外, 它还能变成热量逸出。

#### 1. X 射线的衰减

当 X 射线穿过物质时, 其强度要衰减。由于衰减的程度与所经过物质中路程  $dx$  和入射线强度  $I$  成正比, 如图 1-9 所示。因此下列关系成立:

$$dI = -\mu_i I dx,$$

式中比例常数  $\mu_i$  为线吸收系数( $\text{cm}^{-1}$ ), 它的大小由被测物质的密度与 X 射线的波长决定。式中负号表示强度是衰减的。当一束强度为  $I_0$  的 X 射线透过厚度为  $D$  的物质时, 其强度按下列关系衰减。

$$I_D = I_0 e^{-\mu_i D} \text{ 或 } I_D/I_0 = e^{-\mu_i D} \quad (1-9)$$

$I_D/I_0$  比率称为透射系数。当式(1-9)中的  $D$  为单位长(1cm)时, 则有  $\mu_i = \ln I_0 - \ln I_D$ , 所以, 线吸收系数  $\mu_i$  可理解为: 当 X 射线透过单位长物质时, 入射强度( $I_0$ )和透射强度( $I_D$ )的对数之差。由于  $\mu_i$  与物质的密度有关, 所以, 不同物理状态(固态、液态或气态)的同一物质具有不同的  $\mu_i$  值。考虑到 X 射线与物质相互作用而造成的衰减仅决定于单位体积内所含的分子数(或原子数)及这些分子的组成。为此引进质量吸收系数  $\mu_m = \mu_i/\rho$  的概念,  $\rho$  为物质的密度(单位为  $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )。  $\mu_m$  (单位为  $\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) 表征一定数目的原子所引起的衰减。因而与物质的

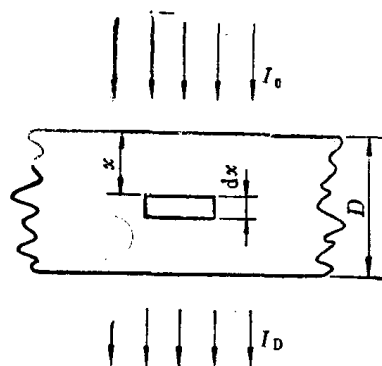


图 1-9 X 射线穿过物质时被衰减的示意图

状态无关,仅与原子序数有关。这样,强度衰减公式可改写为

$$I = I_0 e^{-(\mu_1/\rho)\rho D} = I_0 e^{-\mu_m \cdot m} \quad (1-10)$$

式中:  $m$  表示 X 射线穿透截面为  $1\text{cm}^2$  而厚度为  $D$  的体积内的物质质量(单位为  $\text{g}$ )。所以,  $m = \rho D$ 。

当吸收体不只是一种元素而是由  $p$  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  $\mu_m$  可以用下式求出:

$$\mu_m' = W_1 \mu_{m1} + W_2 \mu_{m2} + \cdots + W_p \mu_{mp},$$

式中:  $W_1, W_2, \cdots, W_p$  为吸收体中各组成元素的质量分数;  $\mu_{m1}, \mu_{m2}, \cdots, \mu_{mp}$  为其各自在一定 X 射线波长时的质量吸收系数(可由附录 4 中查到)。

对于所有物质,它们的质量吸收系数随着 X 射线的波长变短而减小,而射线的贯穿本领却随之增加。吸收系数与波长的关系近似地按下式变化:

$$\mu_m \approx K \lambda^3 Z^3.$$

式中:  $K$  为常数;  $Z$  为吸收体的原子序数。当波长缩短到某一值( $\lambda_K$ )时,  $\mu_m$  值发生跃变,此

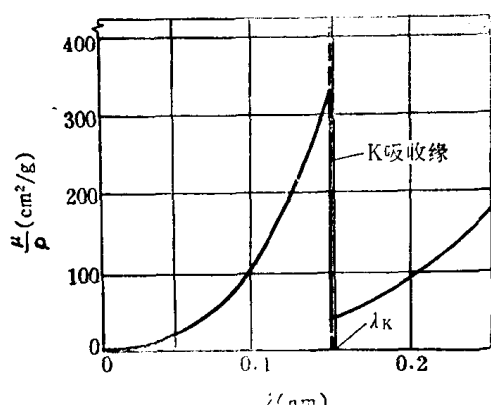


图 1-10 Ni 的质量吸收系数随波长的变化

点称之为**吸收限** (absorption edge), 见图 1-10 所示。这一事实从另一侧面揭示了原子内层电子的跃迁过程, 它有助于了解标识谱线和真吸收的本质。

此外, X 射线穿过物质时, 还受到电子的散射。因此,  $\mu_m$  值包括了真吸收和散射这两种截然不同的 X 射线吸收。由于电子散射 X 射线可以在任何方向上进行, 绝大部分散射线能量不会再次出现于透射光束之中, 因此, 将电子散射的 X 射线能量也归入吸收。下面分别对真吸收和散射这两个过程进行讨论。

## 2. X 射线的真吸收

(1) 光电效应(荧光辐射): 当入射光量子的能量增至等于或略大于 K 激发所需的能量时, 它足以将原子中 K 层电子击出而使原子处于激发态, 同时辐射出二次荧光标识射线。由此消耗很大的入射能量, 造成吸收系数的突变(吸收限)。物质中原子被入射 X 射线电离而发生荧光散射的现象称为**光电效应**; 由光电效应所消耗的入射能量称为**真吸收**; 被击出的电子称为**光电子**。显然, 吸收限的数目应与能级的数目相等, 即有一个 K 吸收限, 三个 L 吸收限、五个 M 吸收限等, 它们构成了物质的 X 射线吸收谱, 见图 1-11 所示。

在了解真吸收的本质之后, 它的某些性质已在衍射分析和光谱分析方面得到应用。

**激发电压计算** 为了在 X 射线管靶面上激发出 K 系射线, 阴极辐射的电子能量至少等于  $W_K$ , 因此有。

$$eV_K = W_K = h\nu_K = \frac{hc}{\lambda_K},$$

$$V_K = \frac{hc}{e\lambda_K} = 1240/\lambda_K (\text{V}).$$

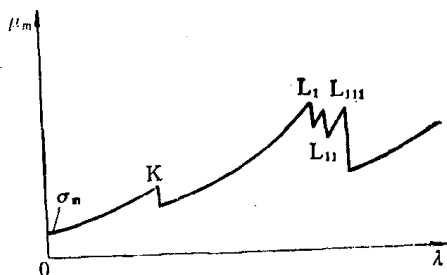


图 1-11 质量吸收系数与波长的关系