

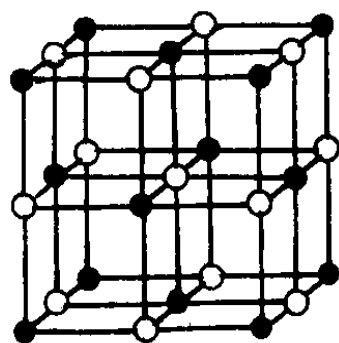
晶体衍射与结构分析

Lec-04

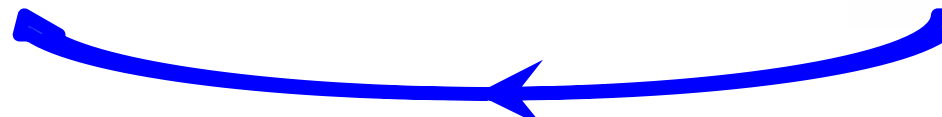
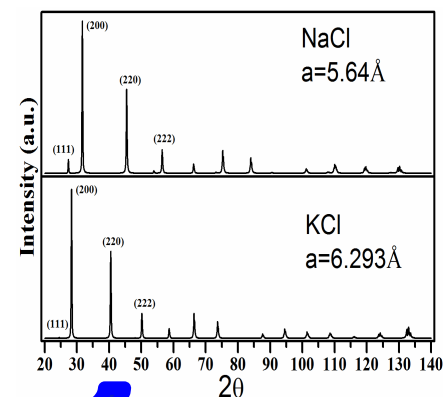
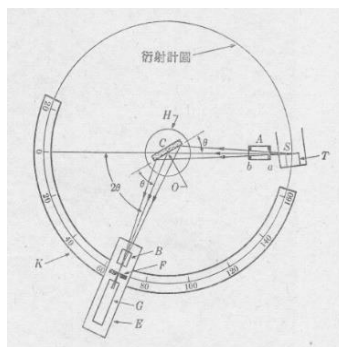
Crystal Diffraction and Structure Analysis

刘 泉 林

北京科技大学材料科学与工程学院



NaCl



二、X射线物理学及衍射理论

2.1 X射线物理学：X射线本质 X射线与物质的相互作用 X射线的探测与防护 X射线散射；
独立电子散射，原子散射，

2.2 X射线衍射的运动学：

结构因数： 一个晶体内所有晶胞对X射线的散射，
干涉函数， 劳厄方程式与布拉格方程式

2.1.1 X射线的发现



伦琴 (W. K. Röntgen)
(1854-1923) 德国

1895 年 1895年11月8日

1901 年 第一诺贝尔物理奖

1858年，德国 盖斯勒 低压气体放电管。

1861年 英国科学家 克鲁克斯

1890年 美国科学家 古德斯柏德

特斯拉：电路 产生X光

1897年 汤姆森 电子 荷质比

Hand mit Ring 52. 1. 19



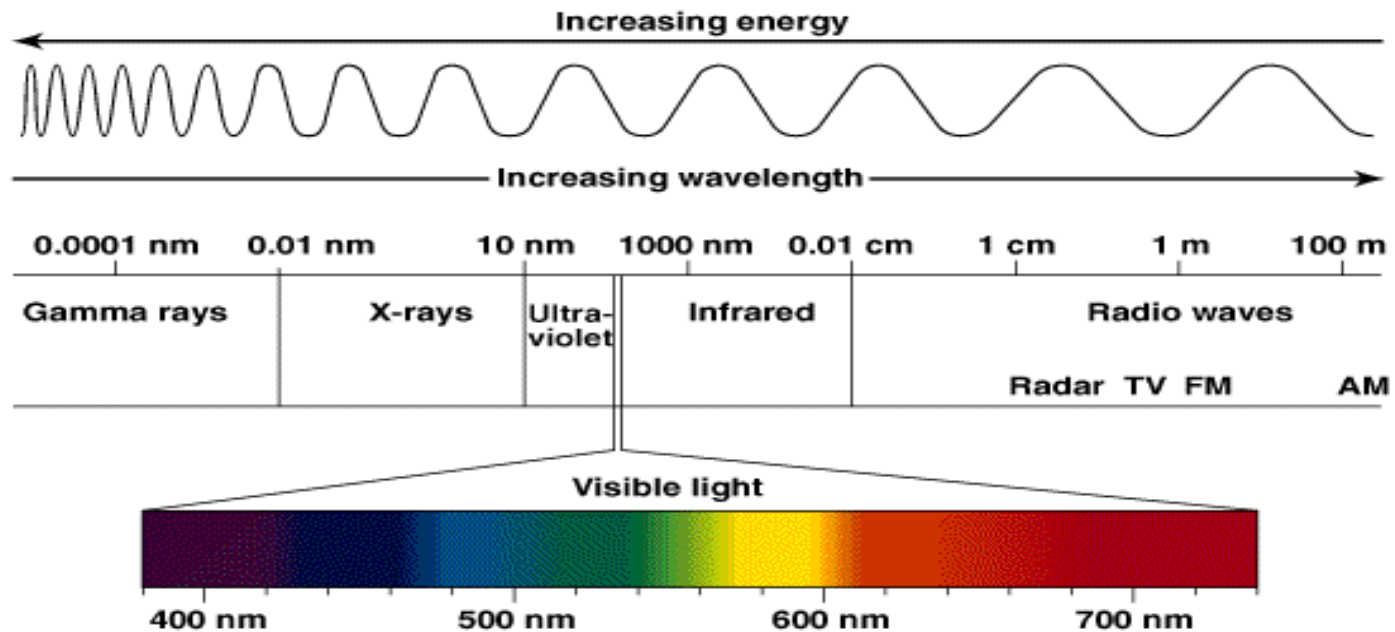
Eigentum von Prof. Zehden
Freiburg i. B.



2.1.2 X射线本质

Thomas T. Arny, Explorations: An Introduction to Astronomy, 2nd edition. Copyright © 1998 The McGraw-Hill Companies, Inc. All rights reserved.

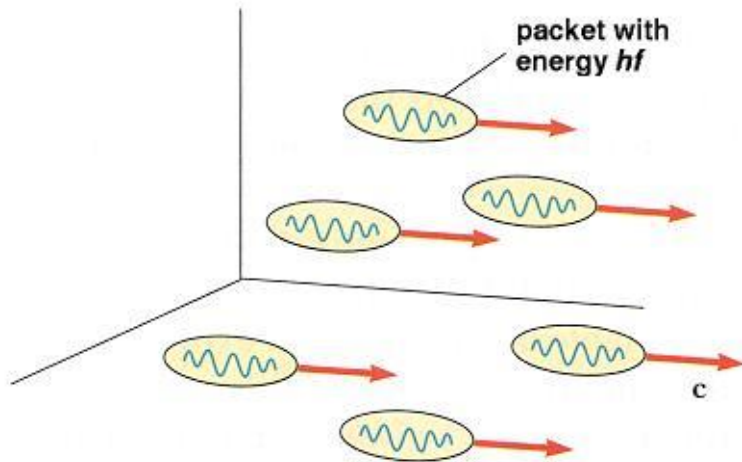
Electromagnetic Spectrum



电磁波/ 光 / X射线 的本质

- 波粒二象性 **Wave-Particle Duality**
- 测不准原理 **Heisenberg Uncertainty Principle**
- 统计性 **statistical**

Planck's Quantum Postulate (1900)



Max Planck (1858-1947) is generally regarded as the father of quantum theory

光量子:

$$E = \hbar\omega = hc$$

$$p = E / c = \hbar\omega / c \\ = h / \lambda = \hbar k$$

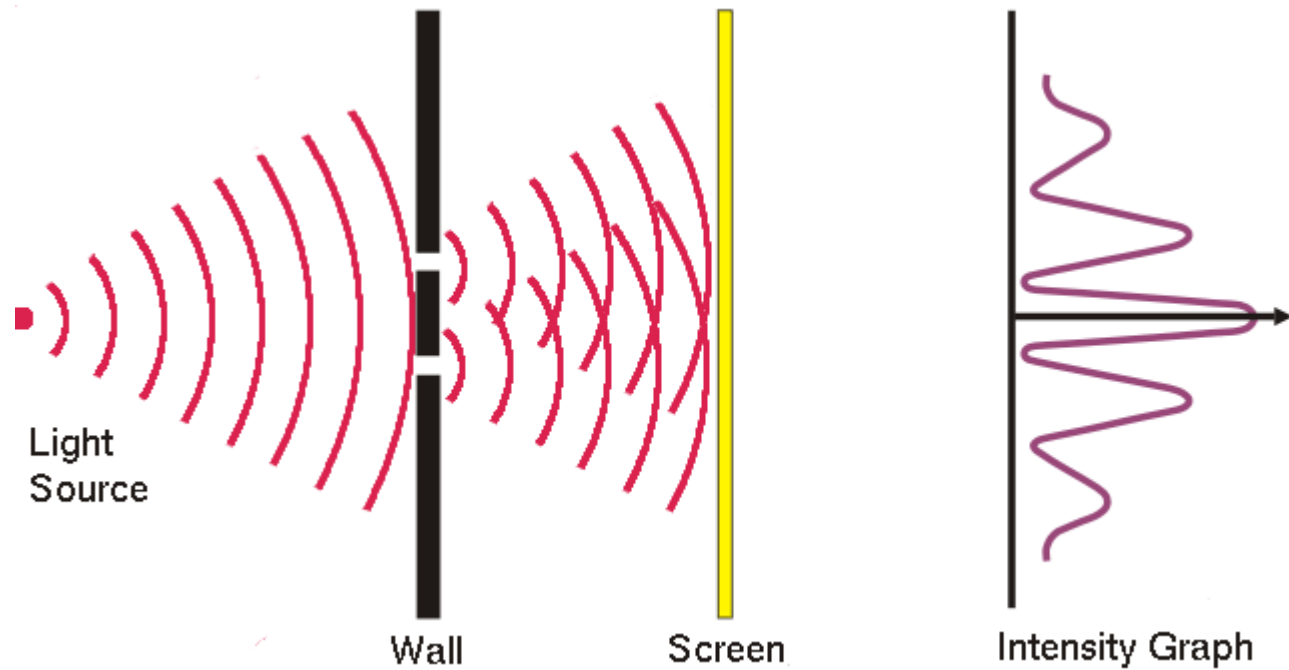
$$S = \pm h$$

Wave

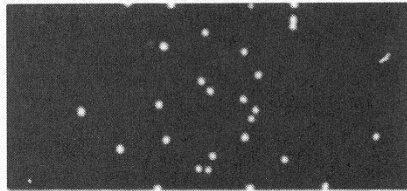


Ocean waves passing through slits in Tel Aviv, Israel

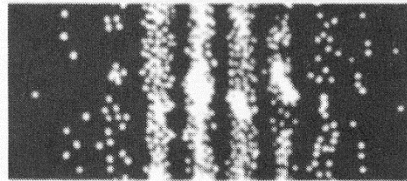
Double-Slit Experiment



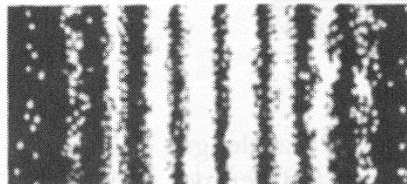
概率统计性



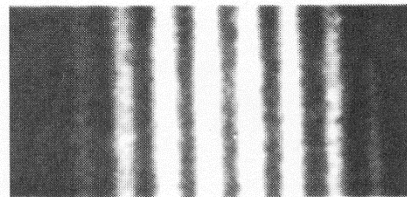
(a) After 28 electrons



(b) After 1000 electrons



(c) After 10,000 electrons



(d) Two-slit electron pattern

(a), (b), and (c) are computer simulations of an interference pattern for electrons.

(d) is a photograph of a double slit interference pattern.

概率统计性

Very very dim



Very dim



Dim



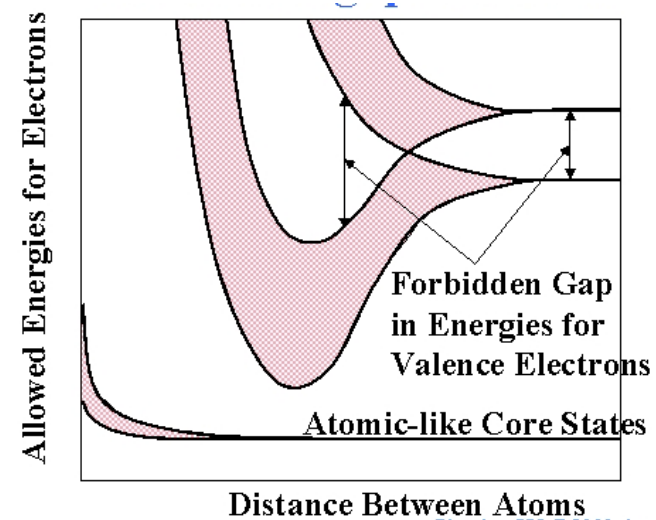
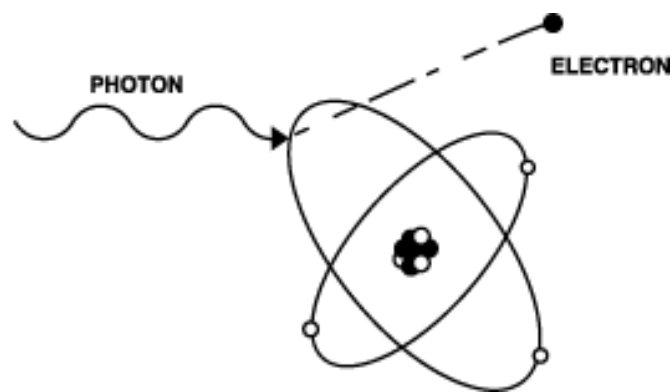
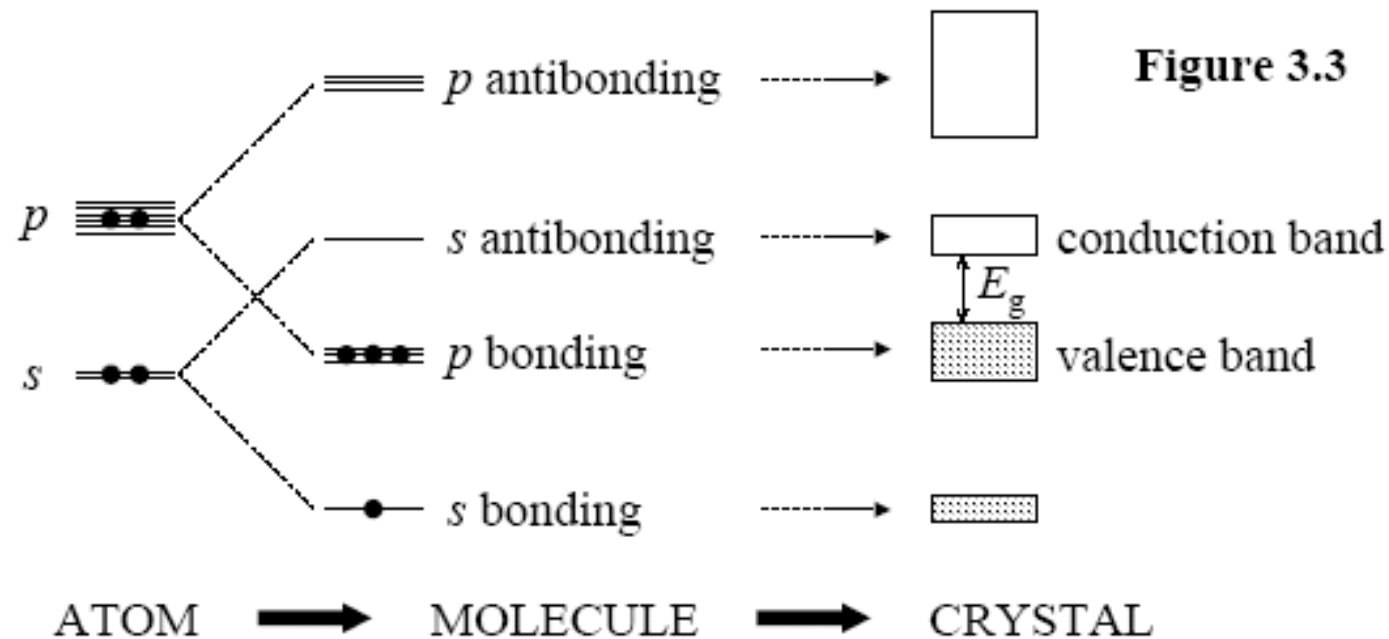
Bright



Very bright



Very very bright



X射线特性

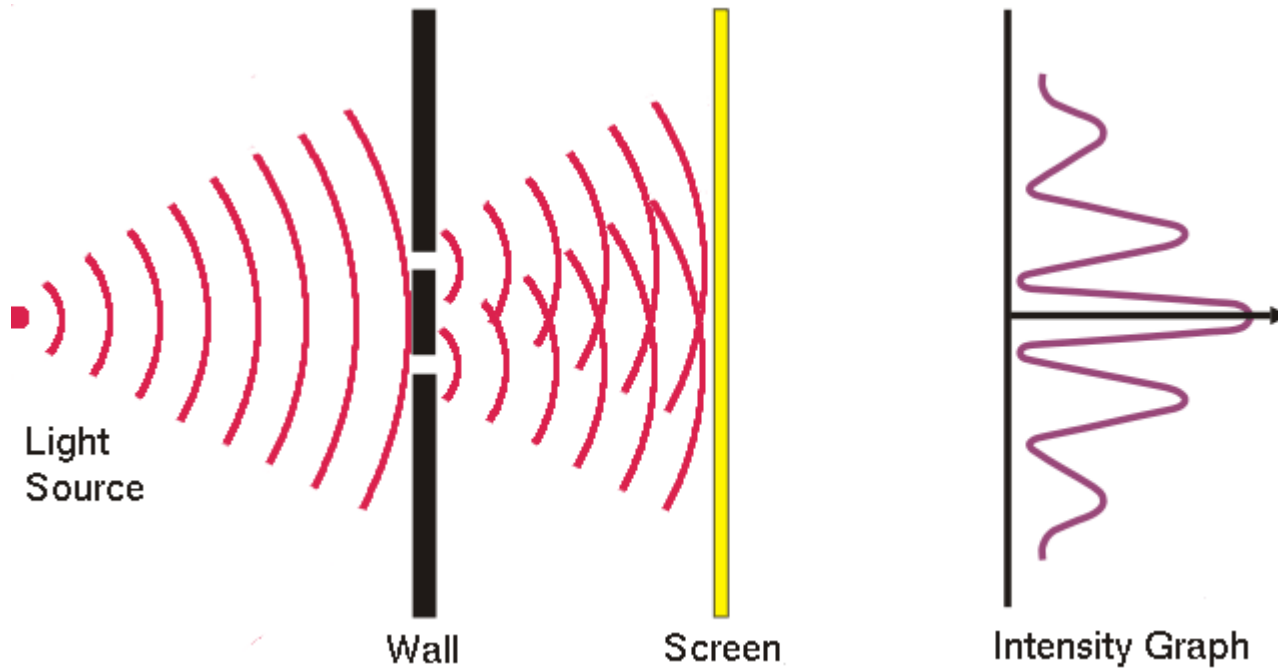
(1) X射线在光洁的固体表面上不会发生象可见光那样的反射，因而不易用镜面把他聚焦和变向。

(2) X射线在物质分界面上只发生微小的折射，折射率稍小于1，与1只差 10^{-5} 左右。故X射线由空气射入固体中或由固体射入空气中时，偏折非常小，可近似认为是直线传播，因而它不能象可见光那样用透镜来加以会聚和发散，也不能用棱镜分光 and 变向；(X射线成像)

(3) X射线的波长与晶体中原子间距相当，故在通过晶体时发生衍射现象。可以用来研究晶体内部结构。

Diffraction

Double-Slit Experiment



X射线

电子 中子

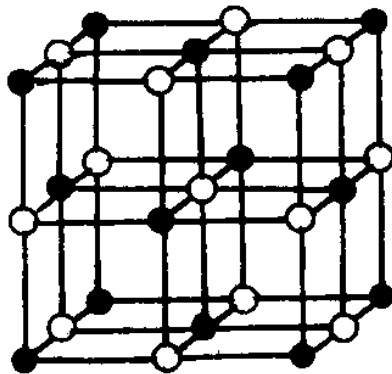
晶体

探测器

图谱

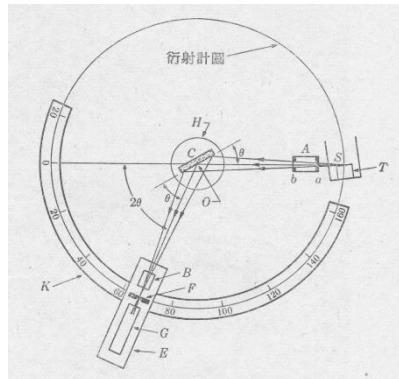
X射线晶体衍射

晶体结构
Crystal
structure

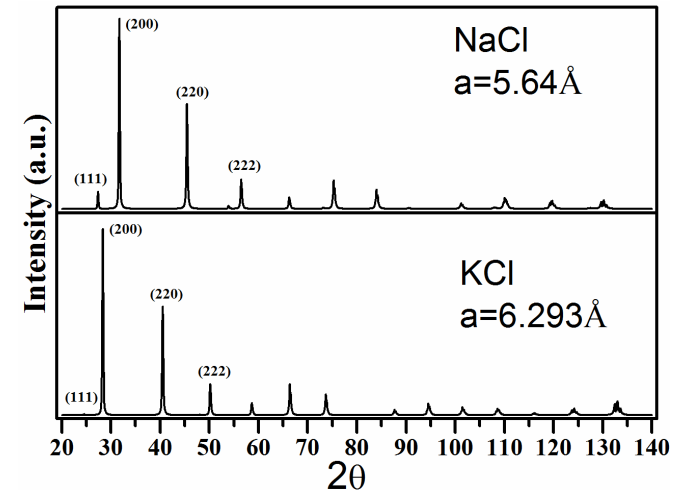


NaCl

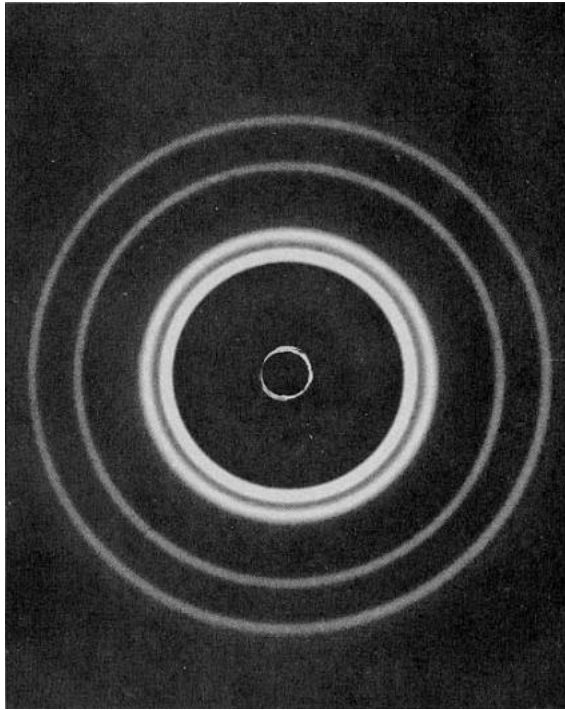
X-射线衍射



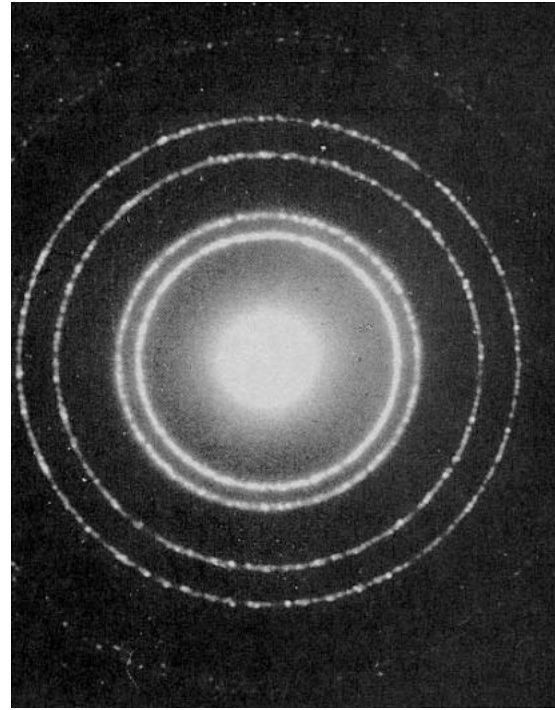
衍射图谱
Diffraction
Spectrum



Electron Diffraction



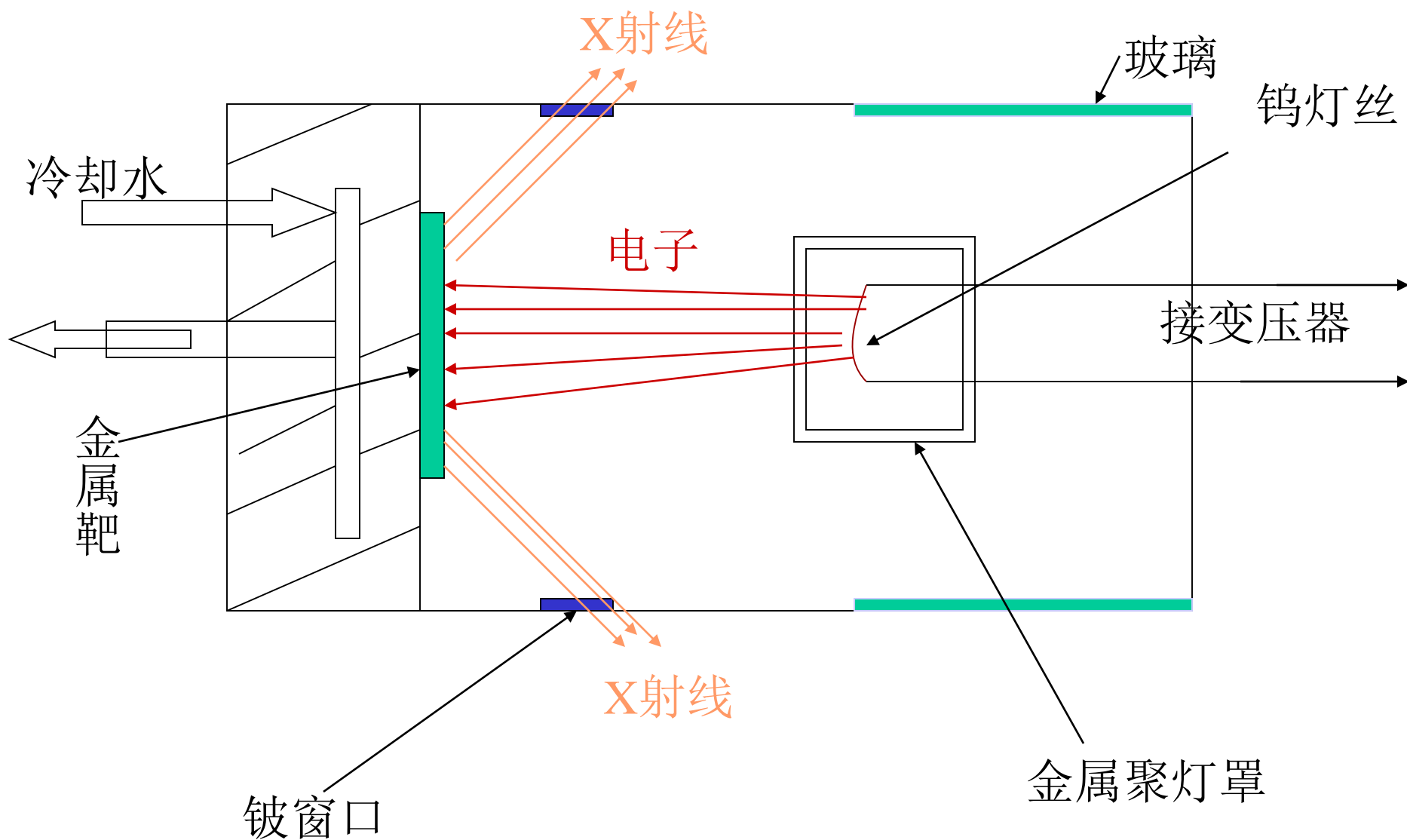
X-rays



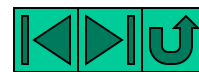
electrons

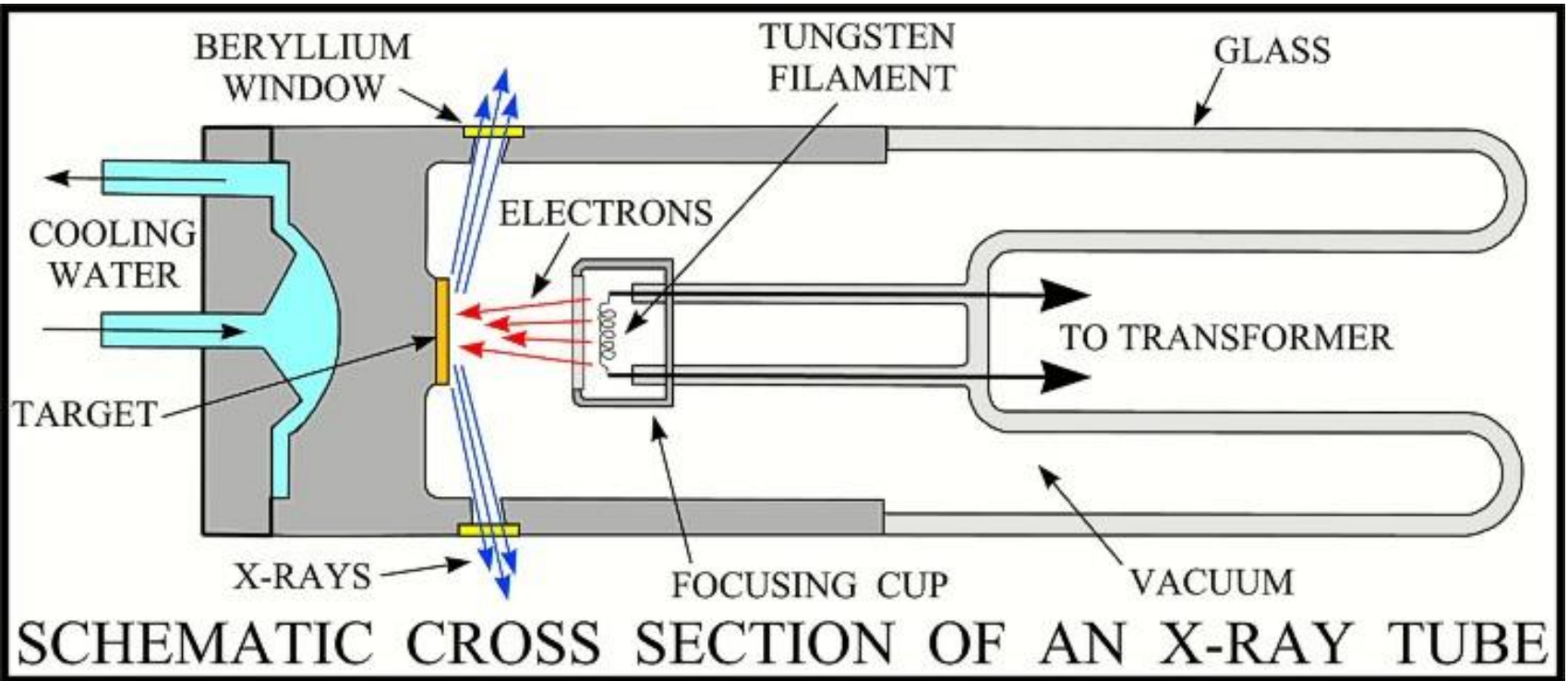
2.1.3 X射线产生与分类






X射线管剖面示意图








高速电子在穿过某原子核的强电势时被减速，电子所减少的能量 ΔE 作为一个X射线光子而出现，这也是一个量子过程，其频率由下式决定：

$$\Delta E = h\nu$$

式中 h 为普朗克常数，它给出波长连续变化的谱带。

其短波极限为为电子加速电压的函数：

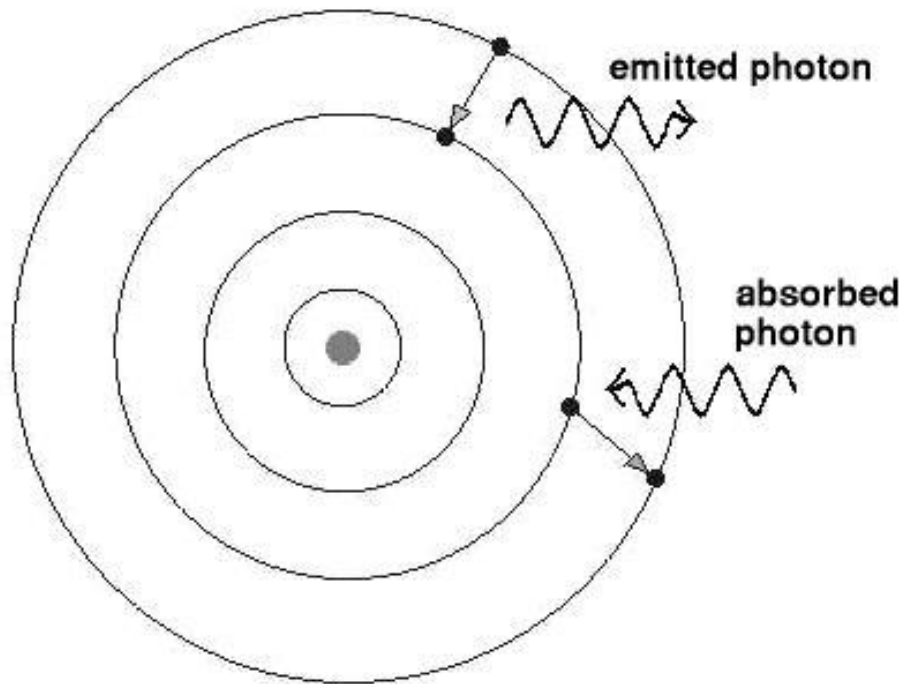
$$\lambda_{\min} = \frac{hc}{eV} = \frac{1240}{V} (nm)$$



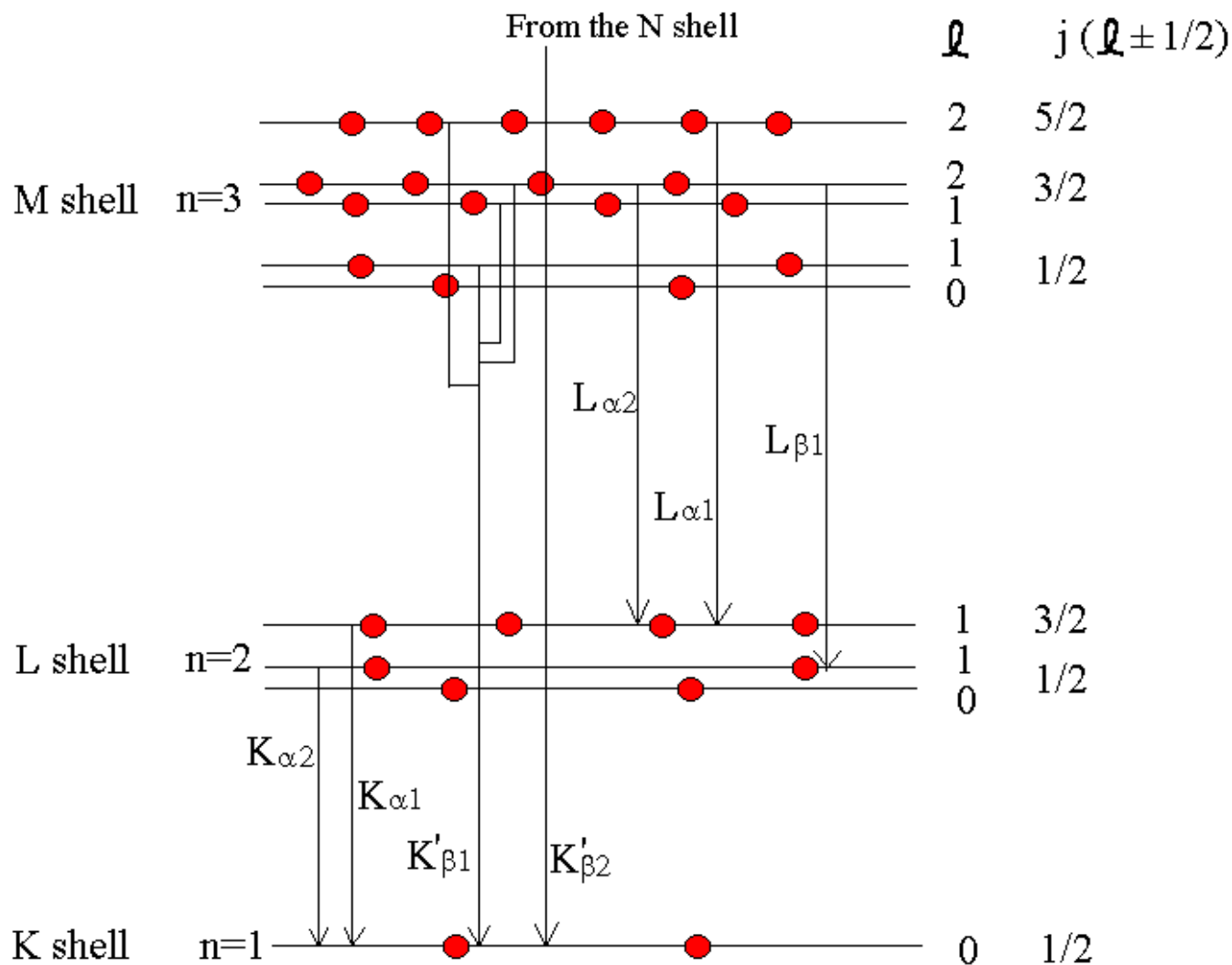
一种是高速电子击出物质原子深处靠近核的束缚得很紧的内层电子，原子被电离，外层的一个电子便会跃入空位，而发射出该原子的特征X射线，所发射的特征X射线与靶的材料有关。这种X射线的产生过程是一个量子跃迁过程，与光学光谱的起源相似。另一种作用是高速电子在穿过某原子核的强电势时被减速，电子所减少的能量 ΔE 作为一个X射线光子而出现(连续谱)，这也是一个量子过程，其频率由下式决定：

$$\Delta E = h\nu$$

Bohr's Model of the Hydrogen Atom (1913)



Generic Energy Level Diagram



巴克拉由于发现标识X射线
(characteristic X-radiation)
在**1917**年获得了诺贝尔物理学奖

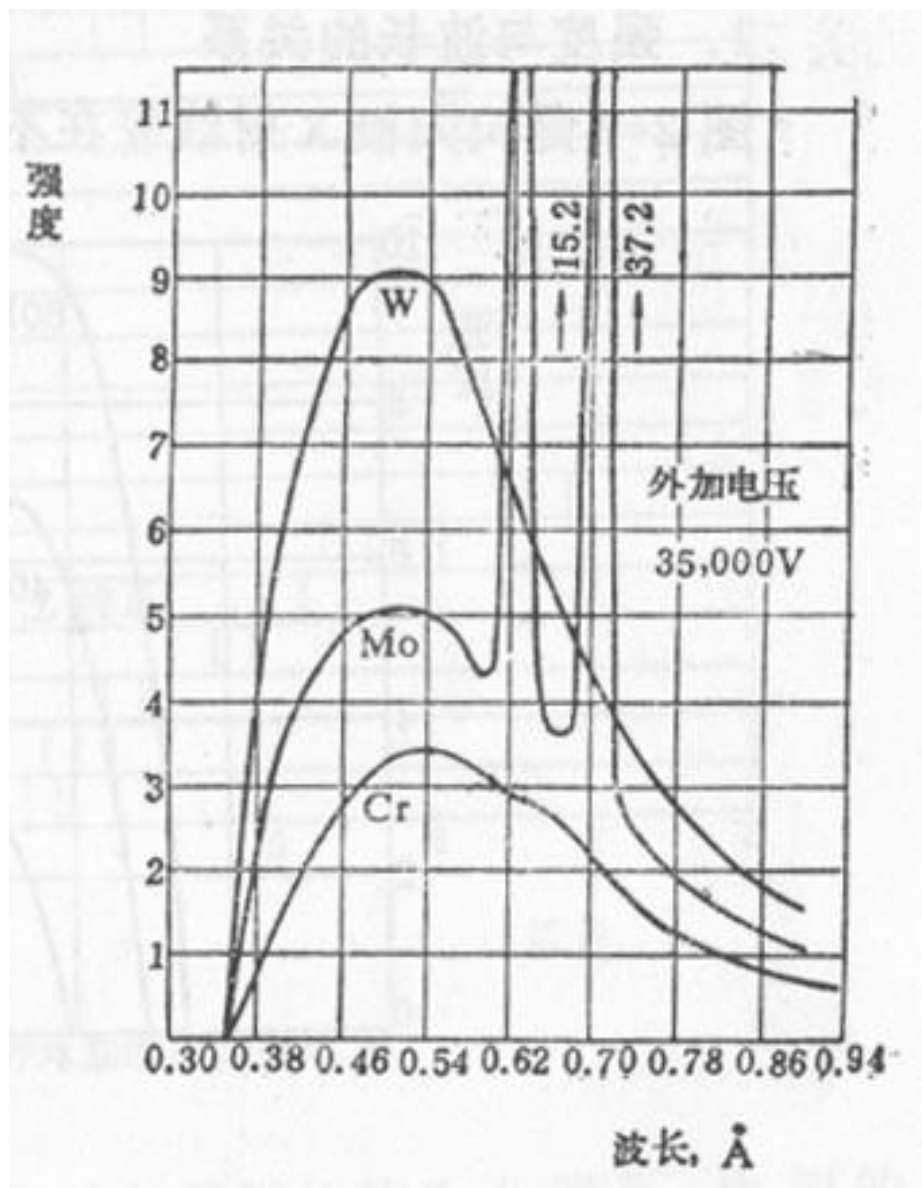
偏振性



巴克拉 (C. G. Barkla)
(1877-1944) 英国

标识谱线

连续谱线



在上述K线系中，只含有三条具有显著强度的线，为 $K\alpha_1$ ， $K\alpha_2$ ， $K\beta$ 。 $K\alpha_1$ 和 $K\alpha_2$ 线相互靠得很近， $K\alpha_1$ 波长略短，一般 $\Delta\lambda\approx 0.004\text{nm}$ ， β 。 $K\alpha_1$ 强度约比 $K\alpha_2$ 强一倍。

结构分析中有时 $K\alpha_1$ 和 $K\alpha_2$ 不易分辨，这时波长采用权重平均值表示

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

K_β 线的波长比 K_α 约短10%，强度约为 K_α 的1/7, 或为 K_{α_1} 的1/5。

莫塞莱定律

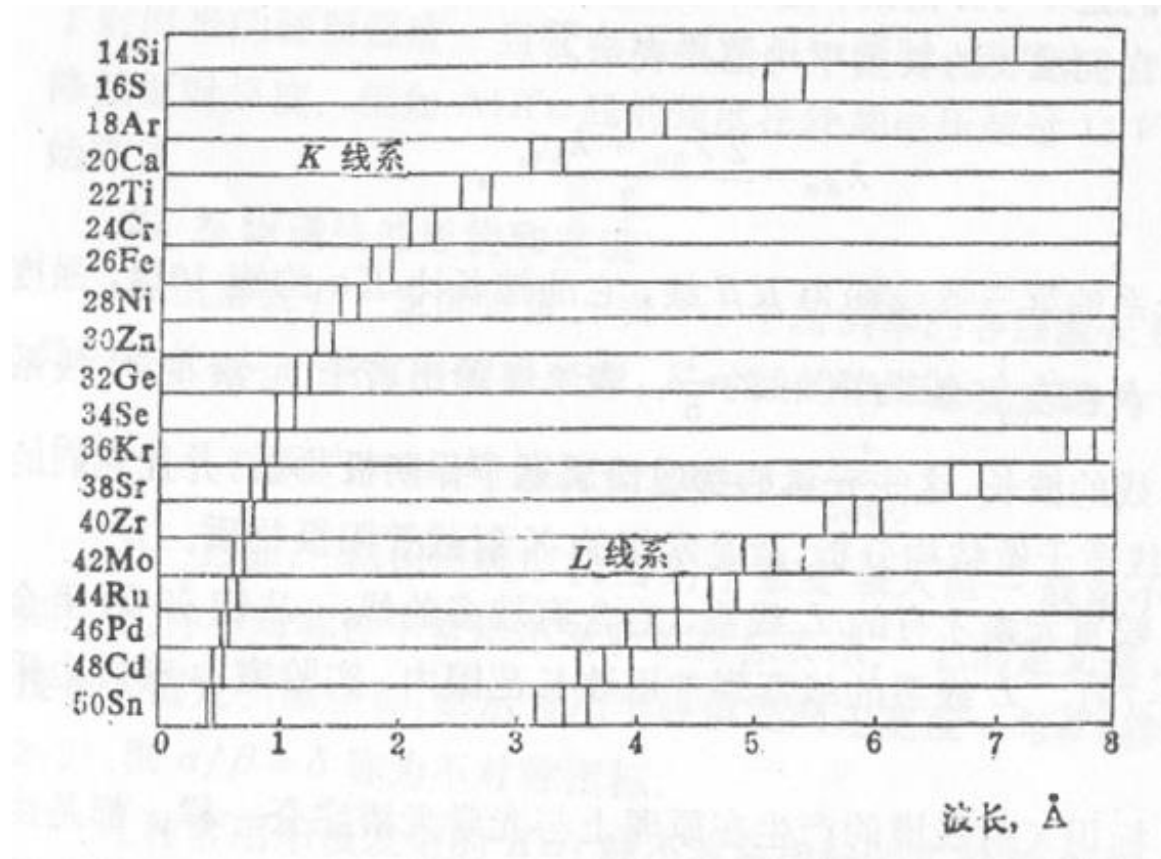
标识X射线谱的频率和波长只取决于阳极靶物质的原子能级结构，是物质的固有特性。且存在如下关系：

莫塞莱定律：标识X射线谱的波长 λ 与原子序数 Z 关系为：

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



莫塞莱定律



1914年，英国物理学家莫塞莱（Henry Moseley, 1887-1915）**1917年**

西格班获得了1924年的诺贝尔物理学奖

X射线光谱学

他测量波长的精确度比莫塞莱提高了1000倍。

各种元素的标识X辐射整理出系统的规律，为与之有关的现象作出量子理论解释建立了坚实的经验基础。

《伦琴射线谱学》(1923)



西格班 (K.M.G.Siegbahn)

(1886-1978) 瑞典

X射线光电子能谱学XPS

(X-ray Photoelectron
Spectroscopy)

1981年 诺贝尔物理奖

Nicolaas Bloembergen
(1920-)



Arthur L. Schawlow
(1921-)

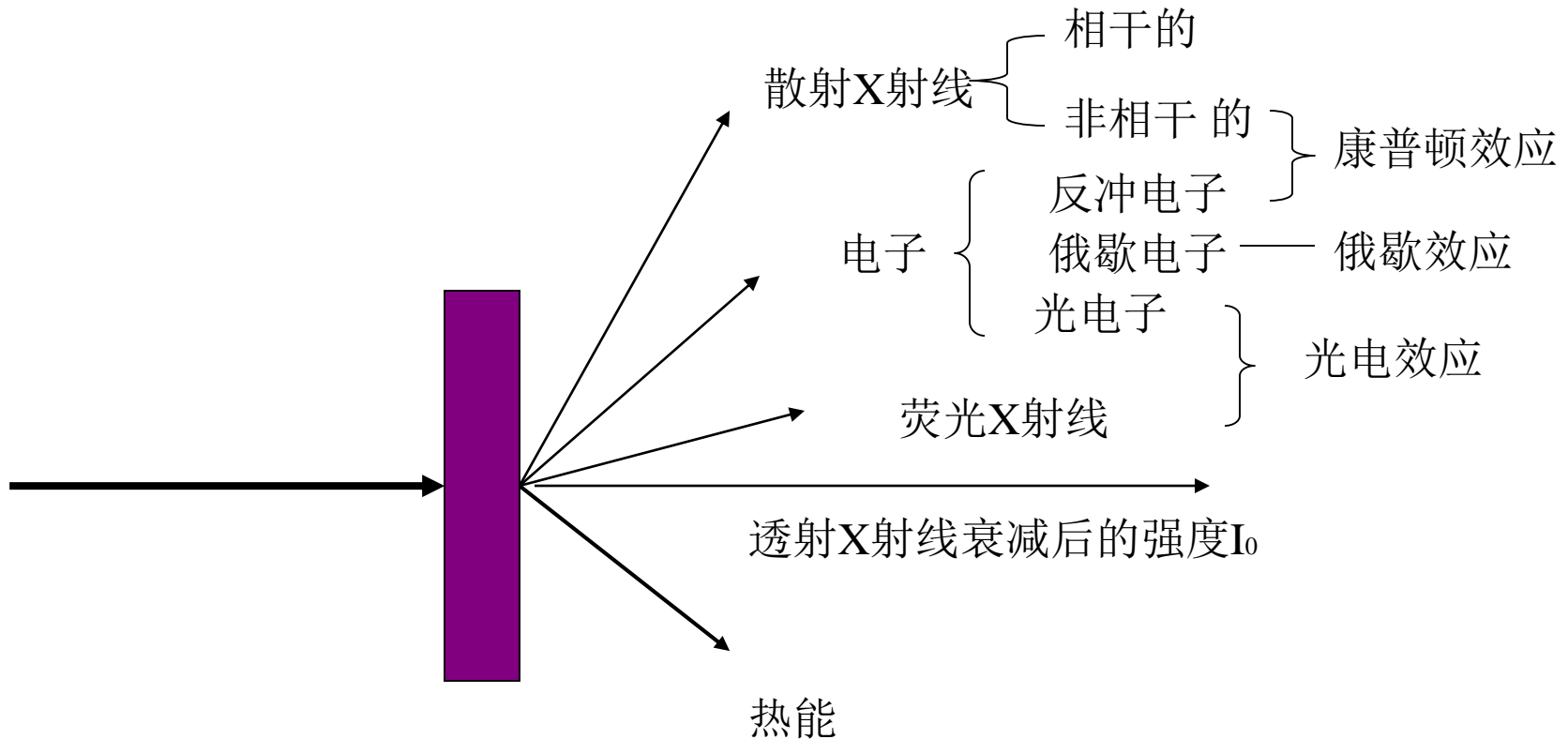



凯.西格班 (K. M. Siegbahn)
(1918-)



2.1.4 X射线与物质的相互作用

X射线与物质相互作用





X射线光子被原子吸收，而原子本身发生电离，发出光电子，这是光电效应。受激原子在回到正常状态时重新发射出次生电子（俄歇效应）和次生标识辐射（荧光效应）。这次生标识辐射的波长与原射线的截然不同，它们是受激原子的标识辐射。

俄歇（Auger）效应

1925年俄歇在研究X射线光电效应时，发现原子在受到X射线照射时除发射光电子外还发射一种能量与入射波长无关，只随元素不同而异的电子。原子在受到高能电子轰击时也和被X射线照射时一样发射这种电子。后人称这种电子为俄歇电子。


产生机制：在原子K电离后，外层电子（例如L2电子）填补了K能级的空穴，原子变成了L2电离，同时释放出能量。 $E(KL2) = E(K) - E(L2)$ 。

能量的释放有两种方式，一种是产生标识X射线辐射，光子能量等于 $E(KL2)$ 。另一种能量被另一外层电子吸收（例如L2电子）。该L2电子逸出原子之外，它的能量近似地为 $E = E(K) - E(L2) - E(L2')$ 。 $E(L2')$ 为逸出离化能，一般比 $E(L2)$ 大些。这电子称为KL2L2俄歇电子。

可利用俄歇电子能谱仪，测定轻元素物质表面层化学成分。

荧光辐射

原子在吸收了X射线光子以后抛出光电子，本身变成电离状态。原子的这种受激状态与阳极原子受到阴极线电子轰击后的受极状态完全一样，都是较深壳层电子被打出。因此这两种受激原子回复到正常状态时发射出相同的标识辐射；谱线具有严格一定的波长，各谱线之间具有严格一定的相对强度。物质原子受X射线光子激发后放射的次生标识辐射称为荧光辐射。这种次生辐射的强度远小于阴极线激发的标识辐射的强度。可以利用标识荧光辐射现象做微量化学分析。



X射线偏离了原来的方向，即发生了散射。如果光子能量保持原来的不变，这为弹性散射；如果能量丧失少许，波长发生了变化（变长），这为非弹性散射或康普顿散射。

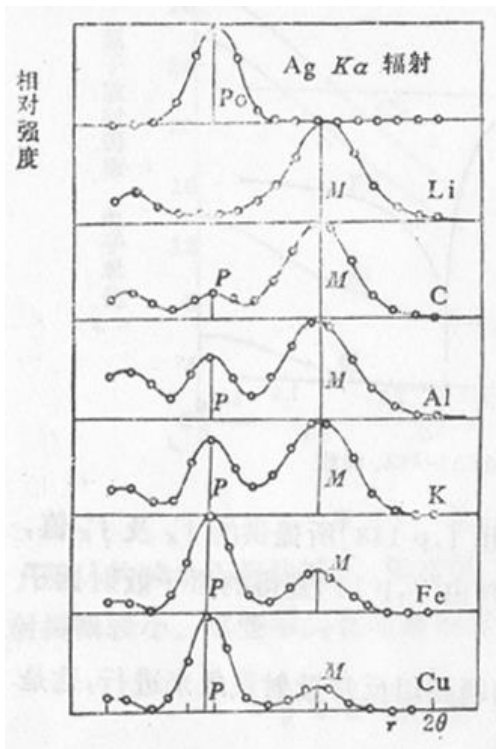
康普顿散射

康普顿于1927年与英国的物理学家威尔逊同获诺贝尔物理学奖

$$\Delta\lambda = \lambda_{\theta} - \lambda_0 = (h/mc)(1 - \cos\theta)$$



康普顿 (Arthur Holy Compton)
(1892~1962) 美国



L. W. Alvarez, 在吴有训之后十年获得博士,
于1968年获得诺贝尔物理学奖

X射线的衰减规律

当一束X射线通过物质时，由于散射和吸收的作用使其透射方向上的强度衰减。衰减的程度与所经过物质中的距离成正比。式

$$\frac{I_x - I_{x+dx}}{I_x} = \frac{dI_x}{I_x} = -\mu dx$$

$$I_H = I_0 e^{-(\mu/\rho)\rho H} = I_0 e^{-\mu_m \rho H}$$

μ 为线吸收系数，是与X射线波长，吸收物质及吸收物质的物理状态（单位体积内的分子数）有关的量。为了消除吸收系数对物理状态的依赖性，平常改用 μ/ρ 代替 μ ， ρ 是吸收物质的密度。 μ/ρ 叫做质量吸收系数，对一定波长和一定物质来说为一常数， μ_m 。

质量衰减系数 μ_m

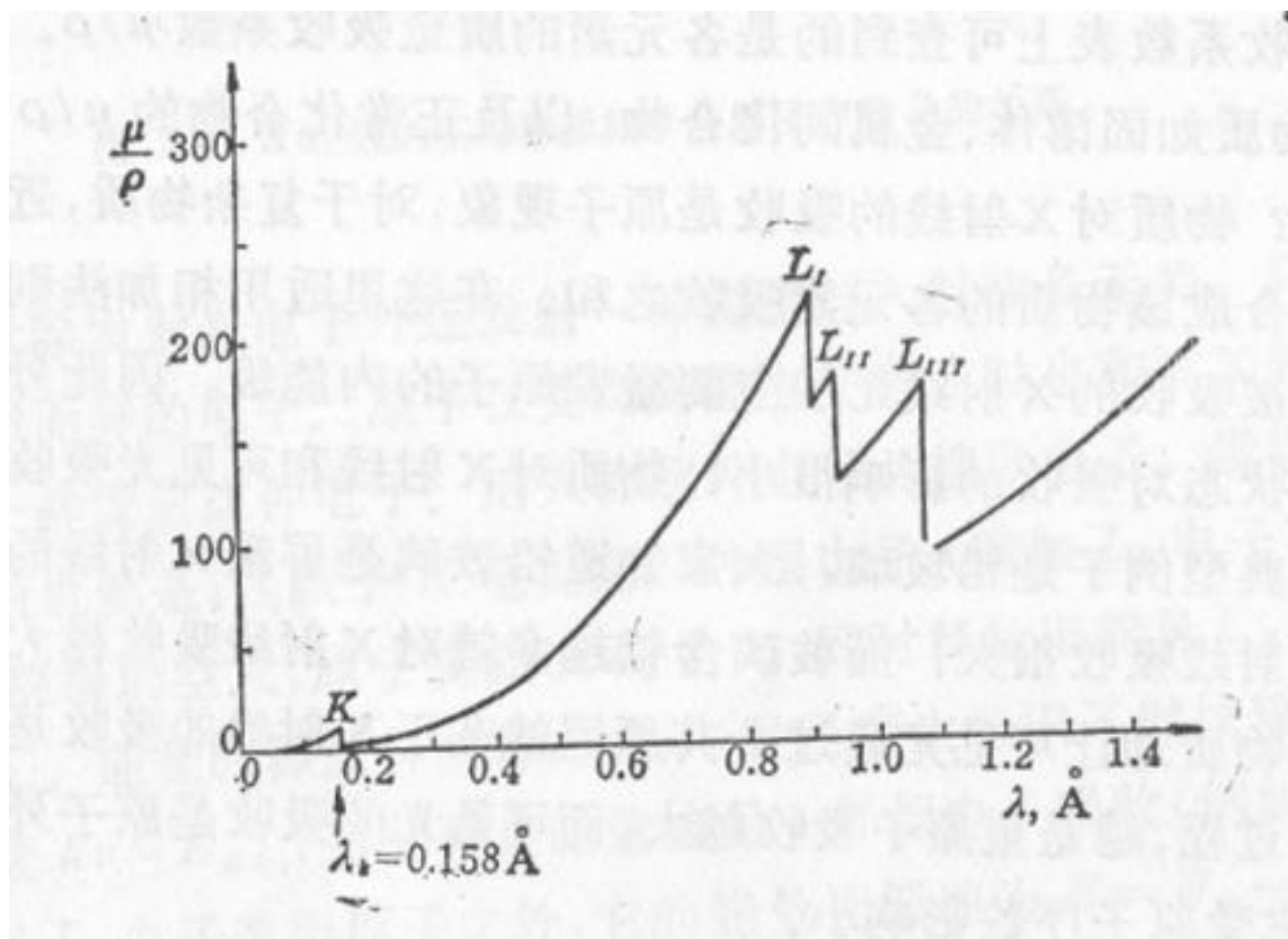
表示单位重量物质对X射线强度的衰减程度。

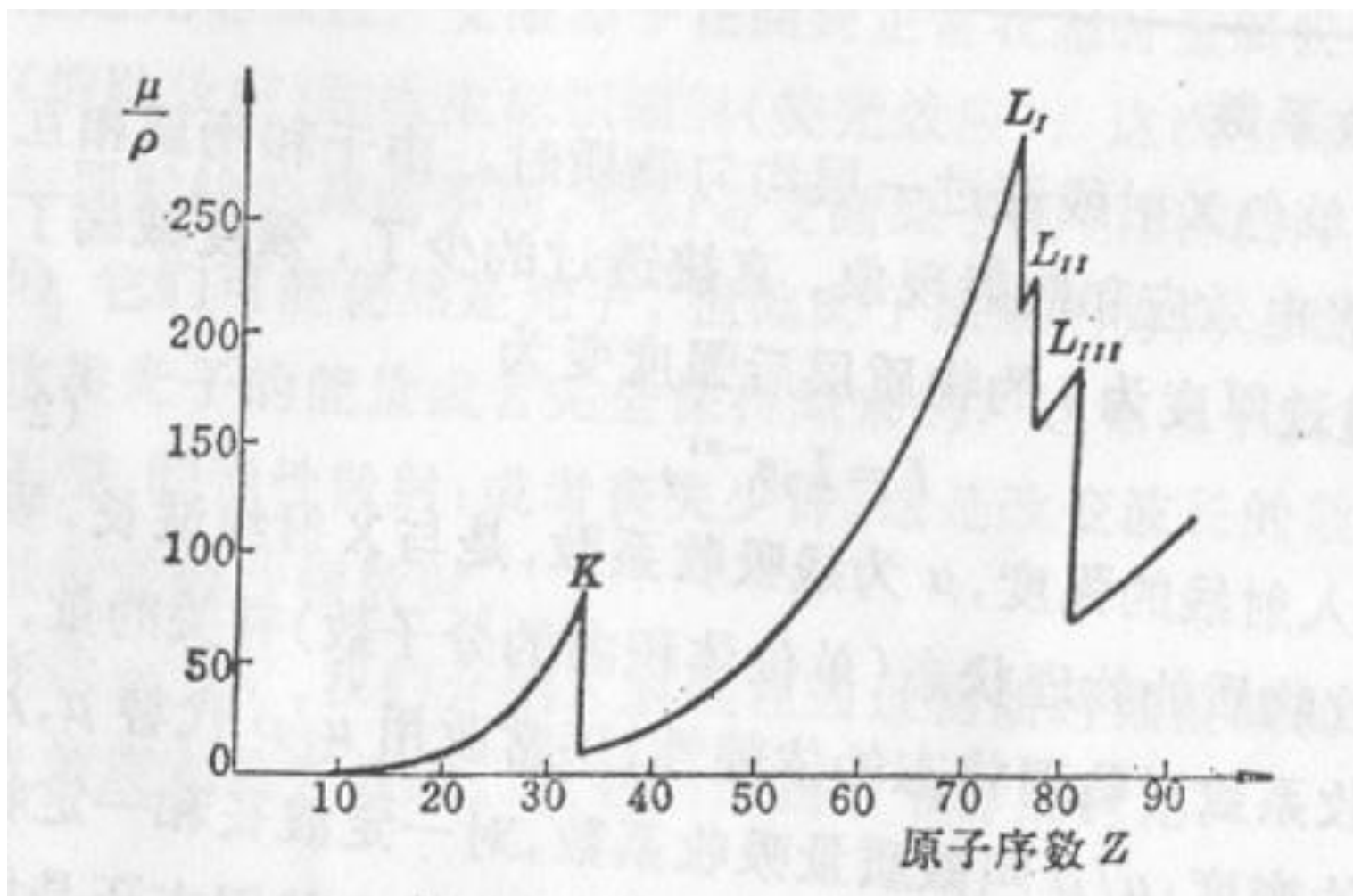
质量衰减系数与波长和原子序数 Z 存在如下近似关系：

K 为常数

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

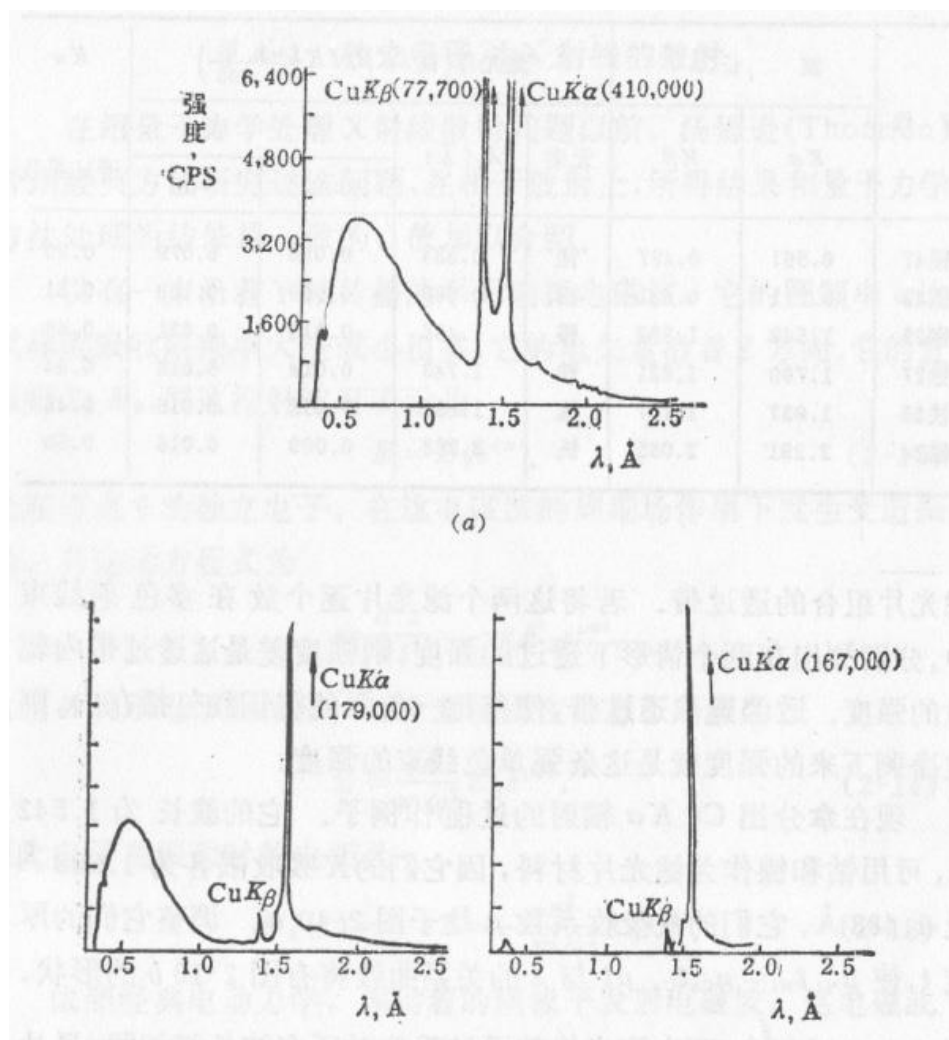
μ_m 随 λ 的变化是不连续的其间被尖锐的突变分开。突变对应的波长为 K 吸收限。





滤波片

例如: Ni 的 K 吸收限
(0.1488nm),
正好在 Cu 阳极的
 $K\alpha$ (0.1543nm)
与 $K\beta$ (0.1392nm) 之间



X射线的探测

荧光屏法；

照相法；

辐射探测器法：X射线光子对气体和某些固态物质的电离作用可以用来检查X射线的存在与否和测量它和强度。按照这种原理制成的探测X射线的仪器电离室和各种计数器。

X射线的安全防护

X射线设备的操作人员可能遭受电震和辐射损伤两种危险。电震的危险在高压仪器的周围是经常地存在的，X射线的阴极端为危险的源泉。在安装时可以把阴极端装在仪器台面之下或箱子里、屏后等方法加以保证。

辐射损伤是过量的X射线对人体产生有害影响。可使局部组织灼伤，可使人的精神衰颓、头晕、脱发、血液的组成和性能改变以及影响生育等。安全措施有：严格遵守安全条例、配带笔状剂量仪、避免身体直接暴露在X射线下、定期进行身体检查和验血。

安全第一，但不盲目