

# X 射线衍射实验报告

Zric 物理学系

**摘要：**本实验利用 X 射线衍射仪进行测量，使用标准 NaCl 晶体对辐射谱调零定标，测量了铜 (Cu) 和锆 (Zr) 对 X 射线的吸收辐射谱并分析了二者区别，拟合计算了远离吸收边处吸收系数随波长变化的指数关系，指数系数均约为 2.65。使用 Ag,Mo,Zr 三种单质测量吸收边，验证了 Moseley 定律，拟合计算了 Rydberg 常量  $R = (1.08 \pm 0.06) \times 10^7 \text{ m}^{-1}$  和 K 层电子屏蔽常数  $\sigma_k = 3.01 \pm 1.13$ 。

## 一、 引言

X 射线是波长在  $0.01\text{nm}$  到  $10\text{nm}$  范围内的电磁波，具有很强的穿透能力和电离作用。X 射线衍射是研究物质微观结构的重要手段之一。通过测量 X 射线在晶体中的衍射现象，可以获得晶体的晶格参数、原子排列等信息。此外，X 射线在物质中的吸收特性也能反映出物质的电子结构和原子性质。在医学成像、材料科学等领域，X 射线技术均具有广泛的应用价值。<sup>[1][2]</sup>

## 二、 实验原理

### 2.1 X 射线的产生

**X 射线特征辐射：**X 射线是波长在  $10^{-8}\text{m}$  到  $10^{-11}\text{m}$  范围内的电磁波。当高速电子与原子内层电子相互作用，使内层电子受到激发跃迁到外层，而在原子内层形成空穴，此时外层电子向内跃迁，填补空位，并产生光子。这种 X 光的产生机制叫做特征辐射，其光子的能量取决于靶原子自身性质，本次实验中使用的 X 射线管的靶材料是钼，其能级图及 X 光发射光谱如下图所示。当钼原子的 K 层电子被激发后，L 和 M 层电子向 K 层跃迁，发出波长在  $7.11 \times 10^{-2} \text{ nm}$  附近 ( $K_\alpha$  线) 和  $6.32 \times 10^{-2} \text{ nm}$  附近 ( $K_\beta$  线) 的 X 光。

**X 射线轫致辐射：**当高速电子与原子核相互作用时，电子在原子核的库伦场中受到加速或减速，从而发出连续光谱的 X 射线，这种 X 射线称为轫致辐射。其光子的能量与入射电子的动能有关，入射电子动能越大，产生的 X 光波长越短。轫致辐射的光谱是连续的，其波长范围从入射电子动能对应的最短波长  $\lambda_{\min}$  一直延伸到较长波长。

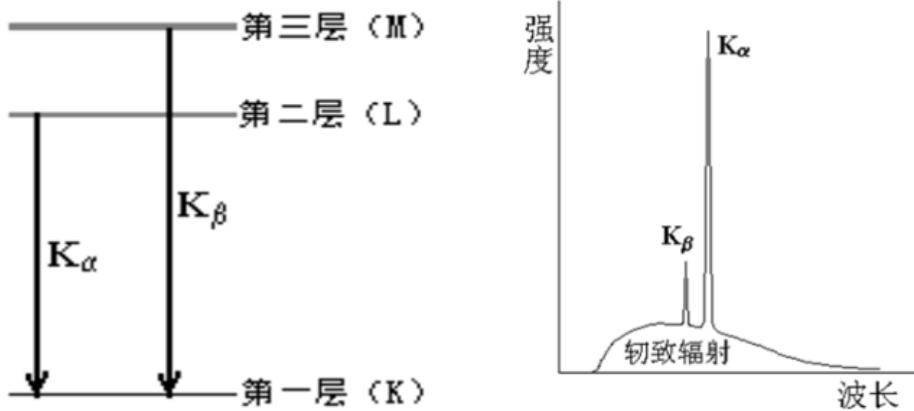


图 1a: 钼的能级图

图 1b: 钼的 X 光发射光谱图

Figure 1 钼靶 X 射线管发射的 X 射线光谱示意图

## 2.2 Bragg 定律

由于晶体内部原子排列呈周期性结构，当入射的 X 射线波长与晶体的晶格间距相当时，X 射线会在晶体内部发生衍射现象。Bragg 定律描述了 X 射线在晶体中发生衍射的条件，其数学表达式为：

$$n\lambda = 2d \sin \beta \quad (1)$$

其中， $n$  为衍射级数， $\lambda$  为入射 X 射线的波长， $d$  为晶体的晶格间距， $\beta$  为入射 X 射线与晶面之间的夹角。仅当入射角  $\beta$  满足 Bragg 定律时，X 射线才能在晶体中发生强烈的衍射现象，从而在反射角等于入射角的方向上获得很大的反射率。<sup>[3]</sup>

## 2.3 Lambert 定律与 X 射线吸收

Lambert 定律指出 X 光在某种材料中的衰减满足如下的指数关系：

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (2)$$

其中： $I_0$  是入射 X 光的强度， $I$  是出射 X 光的强度， $\mu$  为该材料的衰减系数， $x$  为该材料的厚度；造成 X 光在材料中衰减的原因是材料对 X 光的吸收和散射。设吸收系数为  $\tau$ 、散射系数为  $\sigma$ ，则  $\mu = \tau + \sigma$ ，这些系数通常正比于物质的质量密度  $\rho$ ，对单质材料，又可以定义相应的“原子吸收系数”和“原子散射系数”为  $\tau_a = \frac{\tau A}{\rho N_A}$ ,  $\sigma_a = \frac{\sigma A}{\rho N_A}$ ， $A$  为单质材料原子的摩尔质量， $N_A$  为阿伏伽德罗常数。

在远离材料吸收边限的区域，对不同波长的 X 射线，原子吸收系数满足关系：

$$\tau_a \propto \lambda^\alpha \quad (3)$$

由于满足 Bragg 衍射条件的波长随 X 光的入射角而变化，我们可以借助于 X 光在单晶上的布拉格衍射来分辨不同的波长。实验时，我们可以通过在接收器前不加吸收片和分别加铜片、铝片时测量氯化钠晶体的衍射谱，得出不同波长 X 射线的透射率  $T = R/R_0 = e^{-\mu x}$ ，进而得出吸收系数  $\tau_a$  随波长  $\lambda$  的变化曲线。在  $\lambda = 35 \sim 100 \text{ pm}$  范围内散射截面要远小于吸收截面，并成立下面的经验公式：

$$\tau_a = -\frac{\ln T}{\rho x} \frac{A}{N_A} - 0.2 \frac{A}{N_A} \quad (4)$$

其中， $\rho$  为吸收材料的密度， $x$  为吸收片的厚度， $A$  为吸收材料原子的摩尔质量， $N_A$  为阿伏伽德罗常数。

## 2.4 Moseley 定律

内层电子的电离是物质对 X 射线吸收的主要原因。X 射线若要电离某一壳层（如 K 层）的电子，则其能量  $E$  必须大于该壳层电子的结合能  $E_k$ ，用相应的波长  $\lambda = \frac{hc}{E}$  来描述则有： $\lambda < \lambda_k$ 。当波长小于  $\lambda_k$  而越接近于 0 时，越容易激发电离，因而吸收系数越大；当波长大于  $\lambda_k$ ，吸收系数就会突然下降。因此，吸收系数在  $\lambda_k$  两侧有一个突变，把吸收系数发生突变处所对应的波长称为吸收边。Moseley 定律指出，K 壳层吸收边与原子序数  $Z$  之间存在如下关系：

$$\sqrt{\frac{1}{\lambda_k}} = \sqrt{R}(Z - \sigma_k) \quad (5)$$

其中， $R$  为 Rydberg 常量， $Z$  为原子序数， $\sigma_k$  为 K 层电子的屏蔽常数。实验表明，K 壳层的屏蔽系数  $\sigma_k$  在原子序数为 30 到 60 的范围内可视为常数。本实验的任务是测定  $R$  和  $\sigma_k$  这两个常数。<sup>[4]</sup>

## 三、实验仪器与步骤

### 3.1 实验仪器

X 光管的结构如右图所示。它是一个抽成高真空的石英管，其下面 (1) 是接地的电子发射极，通电加热后可发射电子；上面 (2) 是钼靶，工作时加以几万伏的高压。电子在高压作用下轰击钼原子而产生 X 光，钼靶呈斜面，以利于 X 光向水平方向射出；(3) 是铜块，用以散热；(4) 是管脚。<sup>[5]</sup>

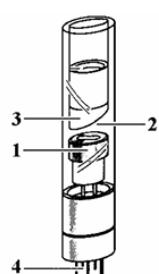


Figure 2 X 光管结构示意图

仪器使用 GM 计数管探测 X 光强度，在其线性工作区，它所测得的计数  $R$  与 X 光的强度成正比。根据统计规律，X 光的强度为  $R \pm \sqrt{R}$ ，其相对不确定度为  $\frac{1}{\sqrt{R}}$ ，故计数  $R$  越大相对不确定度越小。因此延长每次测量的持续时间，从而增大总强度计数  $R$ ，有利于减少计数的相对不确定度。

### 3.2 实验步骤

由于本实验包含较多内容，此处仅介绍必做内容和我们组的选做内容。

#### (1) 调校测角器的零点

由于各种原因，测角器的零点可能会不准，即靶台位置显示值为零时，实际位置并不与入射 X 光平行；而传感器位置显示值为零时，实际位置并不正对 X 光入射缝。此时，应用已知晶面间距的晶体来调校测角器的零点。通常用氯化钠（NaCl）晶体（已知其晶面间距为 0.283 nm）来调校测角器的零点，

设置 X 光管高压为 35 kV，管电流为 1 mA，将完整标准 NaCl 晶体放置于靶台并固定。分别手动调节旋转靶台和传感器的位置，仔细寻找计数率最大的传感器和靶台位置。找到此位置后，将靶台反向旋转 7.2°。此时应为真正的零点位置（实际显示值可能是正或负）。

#### (2) 研究 X 光在材料中的衰减系数与波长及材料的原子序数的关系

后续测量均使用 NaCl 衍射 X 光，不放吸收片记录一条衍射谱线，采样时间 5 秒；接收器前放 Cu 片记录一条衍射谱线（吸收片宜安装在 X 光的出射光阑处），采样时间 10 秒；接收器前放 Zr 片记录一条衍射谱线，采样时间 10 秒；绘制 X 光在 Cu 和 Zr 中的透射率随波长的变化曲线，计算出吸收系数  $\tau_a$  随波长的变化关系，并拟合计算公式(3) 中的指数  $\alpha$ ，吸收片参数如下表所示：

Table 1 Cu,Zr 吸收片参数表

元素	$\rho/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$x/\text{cm}$	$A/\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$
Cu (Z=29)	8.92	0.007	63.55
Zr (Z=40)	6.49	0.005	91.22

### (3) 检验莫塞莱定律

分别在无吸收片和有 Zr 吸收片（适当选择  $\theta$  的扫描范围）、Mo 吸收片、Ag 吸收片的情况下测量 NaCl 晶体的衍射谱（将吸收片安装在 X 光的出射光阑处），并求出 X 光在上述 3 种材料中的透射率随波长的变化，计算得到各种材料 K 壳层吸收边的位置，验证 Moseley 定律，线性拟合计算 Rydberg 常量和 K 层电子屏蔽常数  $\sigma_k$ 。由于仅需测量吸收边位置，故每种材料吸收片的采样时间可适当减小，且吸收片（均较薄）厚度不同对结果影响不大。

## 四、实验结果和分析

### 4.1 NaCl 调零定标

首先使用 NaCl 晶体对 X 射线衍射仪进行调零定标，测量结果如下图所示：

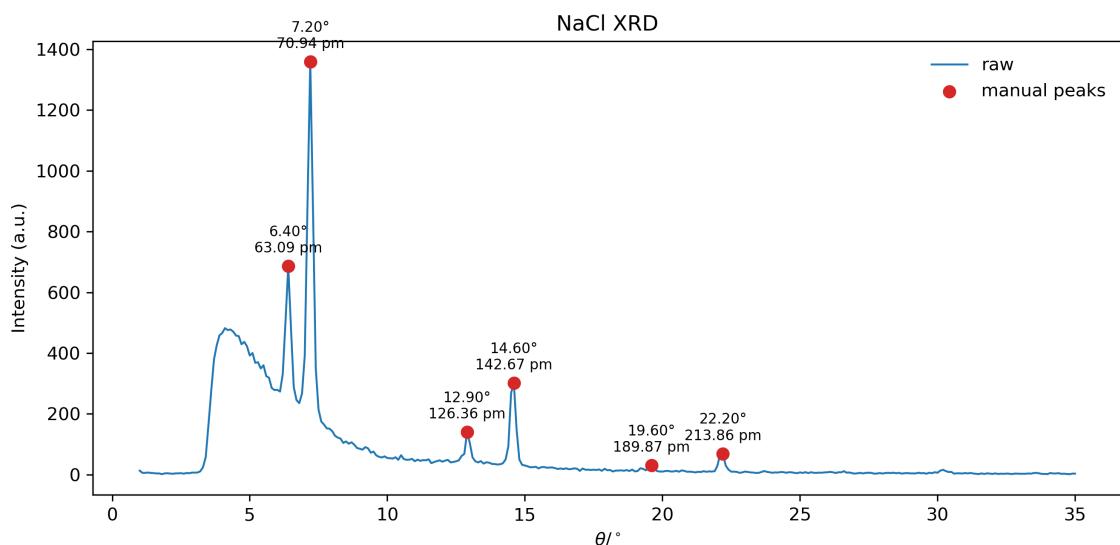


Figure 3 NaCl 晶体衍射谱定标曲线

从图中可以看到，转角  $7.2^\circ$  处有一个明显的峰值，峰值强度接近 1400，取 NaCl 晶体晶面间距  $0.283\text{nm}$  得到对应波长  $70.94\text{pm}$ ，这与钼靶 X 射线管的  $K_\alpha$  线波长  $\lambda = 7.11 \times 10^{-2}\text{nm}$  非常接近，以此线作为基准证明调零工作较为成功。图中还可以看到，特征谱线通常成对出现，对应于  $K_\alpha, K_\beta$  线，此处一共出现 3 组较为明显的衍射峰，分别对应于 Bragg 衍射的 1,2,3 级峰，波长和转角在图中标出。

除了特征谱线，还可以看到连续轫致辐射谱，其波长范围从约  $32.6\text{pm}$  开始延伸到较长波长处，且强度逐渐减小，这与轫致辐射的连续光谱特性是一致的。

## 4.2 X 射线在 Cu 和 Zr 中的吸收

在无吸收片和分别放置 Cu、Zr 吸收片的情况下测量 NaCl 晶体的衍射谱，在波长范围 35pm 到 100pm 分别将放置 Cu、Zr 吸收片下的谱线强度与无吸收片时的强度做比值，进而计算出 X 射线在 Cu 和 Zr 中的透射率，结果如下图所示：

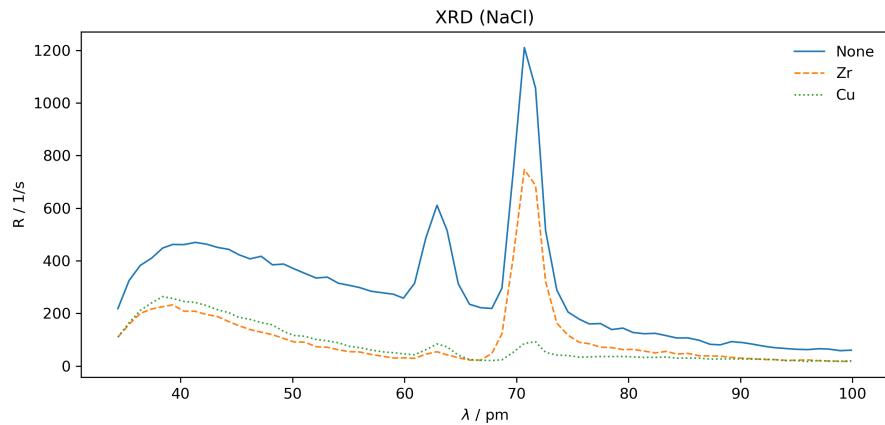


Figure 4 X 射线辐射谱

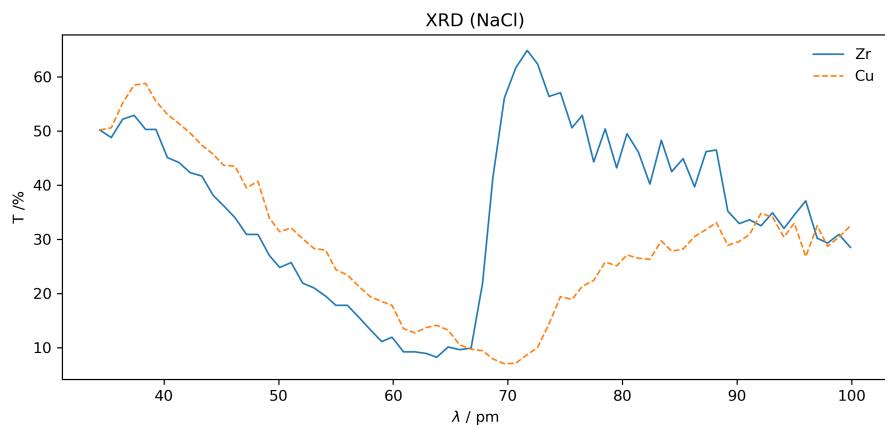


Figure 5 X 射线在 Cu 和 Zr 中透射率随波长变化曲线

从图中可以看出 Zr 和 Cu 对 X 射线的吸收特性有明显差异，在 35pm-70pm 波长范围两者透射率相近，Zr 的吸收略强于 Cu；在约 66pm 处 Zr 透射率出现明显的升高跳跃，此处对应其吸收边，Cu 的透射率没有出现明显的跳变；在 70pm-100pm 波长范围，Zr 的透射率整体高于 Cu，说明 Cu 对此波长范围 X 射线的吸收更强。根据透射率使用公式 (4) 计算出吸收系数  $\tau_a$  随波长的变化关系，结果如下图所示：

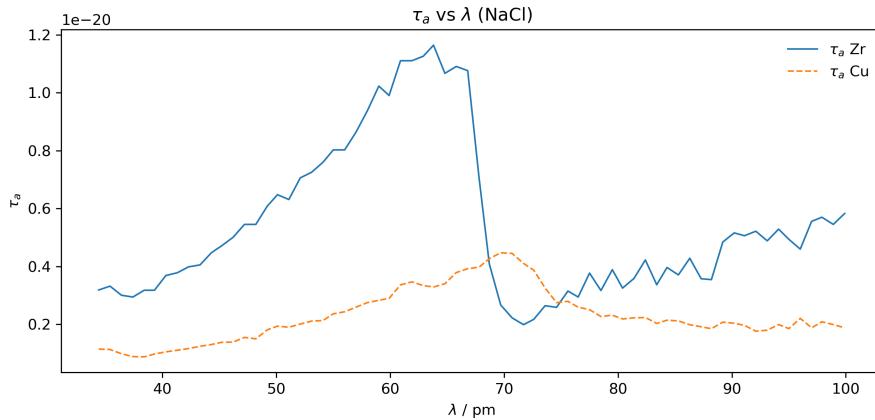


Figure 6 X 射线在 Cu 和 Zr 中吸收系数  $\tau_a$  随波长变化曲线

图中 Zr 的吸收系数在 67.0pm 处出现明显的降低突变，对应其吸收边位置，Cu 的吸收系数没有明显的降低突变，曲线的峰值转折点较平滑，对应波长 70.0pm。二者的区别主要是因为 Zr(40) 和 Cu(29) 的原子序数不同，因而导致内层电子的所需激发能量也不同，在当前波长范围内仅有 Zr 的 K 层电子能够被激发电离，从而出现明显的吸收边，Cu 没有满足此能量范围的内层电子激发，因而没有出现吸收边。

在远离吸收边区域内，此处选取波长范围 40-60pm，使用公式 (3) 对 2 种材料的吸收系数随波长的指数变化关系分别进行拟合，得到  $\lambda^\alpha$  指数系数结果如下所示：

Table 2 X 射线在 Cu 和 Zr 中吸收系数随波长变化关系拟合结果

	Cu	Zr
$\alpha$	$2.65 \pm 0.06$	$2.64 \pm 0.05$
$R^2$	0.9899	0.9921

### 4.3 Moseley 定律验证

和上一步类似，测量 NaCl 晶体的衍射谱，分别在无吸收片和有 Zr、Mo、Ag 吸收片的情况下测量 3 种材料对 X 射线的吸收系数随波长变化曲线，结果如下图所示：

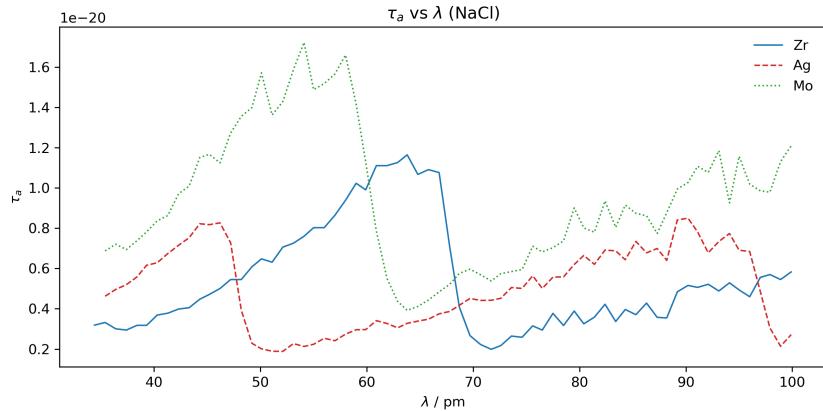


Figure 7 X 射线在 Zr、Mo、Ag 中的吸收系数随波长变化曲线

此处可以看到，Zr、Mo、Ag 的吸收系数在各自的 K 层吸收边处出现明显的突变，由于吸收边在这里对应波长在小范围内吸收系数快速减小的区域，将实际吸收边对应波长取在该区域中点处以减小误差。将各材料 K 层吸收边位置代入公式 (5)，拟合计算 Rydberg 常量  $R$  和 K 层电子屏蔽常数  $\sigma_k$ ，结果如下所示：

Table 3 各材料 K 层吸收边位置

	Zr	Mo	Ag
K 层吸收边波长 $\lambda_k$ (pm)	67.8	60.4	47.8
原子序数 $Z$	40	42	47

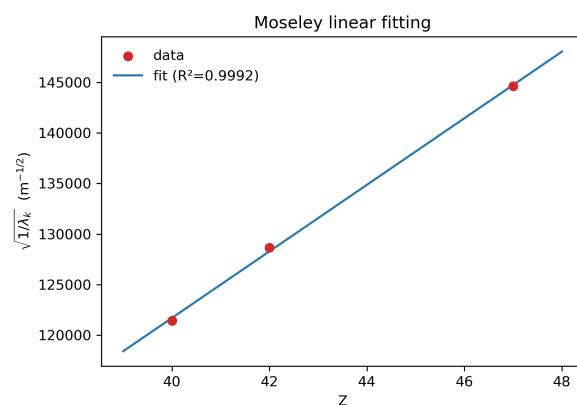


Figure 8 Moseley 定律拟合结果

最小二乘法拟合结果为：Rydberg 常量  $R = (1.08 \pm 0.06) \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ ，K 层电子屏蔽常数  $\sigma_k = 3.01 \pm 1.13$ ， $R^2 = 0.9992$

参考值是： $R = 1.097373 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ ， $\sigma_k = 3.6$ （对于中等重核）。Rydberg 常量相对误差为 0.9%，K 层电子屏蔽常数  $\sigma_k$  相对误差 16.4%。由于此处仅有 3 个数据点且原子序数采样范围较小（40-48），因此截距  $\sigma_k$  具有较大的不确定度。综上，我们验证了 Moseley 定律的正确性。

## 五、实验结论

本次 X 射线衍射实验中，利用 NaCl 晶体对 X 射线进行了有效的定标，成功校准了 X 射线衍射仪的零点，在  $7.2^\circ$  观察到 1 级衍射峰，谱图上可以清晰看到共 3 级 Bragg 衍射峰。测量了铜（Cu）和锆（Zr）对 X 射线的吸收辐射谱，发现 Zr 在约 67.0 pm 处出现明显的吸收边，而 Cu 未出现明显吸收边，这主要是由于二者原子序数不同，导致内层电子激发能量的差异。在远离吸收边区域 40-60 pm 内，拟合得到 Cu 和 Zr 的吸收系数随波长变化的指数关系，指数系数  $\alpha$  均约为 2.65。

此外，我们测量了 Zr、Mo、Ag 三种单质的 K 层吸收边位置，并验证了 Moseley 定律。通过最小二乘法拟合，计算得到了 Rydberg 常量  $R = (1.08 \pm 0.06) \times 10^7 \text{ m}^{-1}$  和 K 层电子屏蔽常数  $\sigma_k = 3.01 \pm 1.13$ ，其结果与参考值较为接近，验证了 Moseley 定律的正确性。

## 六、参考文献

- [1] 沈元华 and 陆申龙. 基础物理实验. 高等教育出版社, 北京, 2003.
- [2] 李志超 and 其他. 大学物理实验（第三册）. 高等教育出版社, 北京, 2001.
- [3] 杨福家. 原子物理学. 高等教育出版社, 北京, 第 3 版 edition, 2000.
- [4] 杨国洪, 韦敏习, 侯立飞, and 等. 基于 x 射线衍射仪的 x 光晶体本征参量的标定. 光子学报, 41(09):1090–1093, 2012.
- [5] 孙桂芳, 叶杰, 刘思彤, and 等. X 射线衍射仪在实验教学中的应用. 课程教育研究, (32):235, 2016.
- [6] 胡安 and 章维益. 固体物理学 (BZ). 高等教育出版社, 2005.