



材料分析测试方法A

第一章：X射线物理学基础

参考书目：材料分析方法（周玉编著）

材料分析测试技术（周玉、武高辉编著）



绪论：X射线的应用

- **X射线照相术**

即通过X射线的透射情况来研究人体或物体的内部情况。这方面的应用就是**医学伤的诊断**和**工业X射线探伤**。

- **X射线光谱学**

通过研究X射线的光谱来了解物质的原子构造，如电子能级分布、电子云状态。还可以通过研究物质发射的X射线的波长确定物质的元素成分。这方面应用的例子是X射线荧光光谱分析及电子探针。

- **X射线晶体学**

又称“X射线结构分析”，它根据X射线照射晶体后所产生的衍射线的方向和强度来确定晶体的结构。



- 物质的性质、材料的性能决定于它们的组成和微观结构。
- 如果你有一双X射线的眼睛，就能把物质的微观结构看个清清楚楚明明白白！
- X射线衍射将会有助于你探究为何成份相同的材料，其性能有时会差异极大。
- X射线衍射将会有助于你找到获得预想性能的途径。



X射线衍射部分具体要求

- (1) 掌握基本原理：X-ray物理基础、本质、产生、晶体学基础，X-ray衍射原理
- (2) 了解基本方法：单晶体衍射方法，多晶体衍射方法，衍射仪法，
- (3) 学会基本应用：点阵常数测定，物相分析，应力测定等



X射线的发现

- **1895年11月8日**，德国物理学家**伦琴**（W. Röntgen）在研究真空管高压放电现象时偶然发现涂有**氰亚铂酸钡**硬纸板发出**浅绿色荧光**，试着木块、硬橡胶等挡也挡不住，甚至可透过人的骨骸！
- 当时对此射线本质尚无了解，故取名**X射线**（**伦琴射线**）。
- 这一伟大发现，**伦琴**于**1901年第一位诺贝尔奖获得者**。



威廉·康拉德·伦琴（1845—1923）摄于1896年

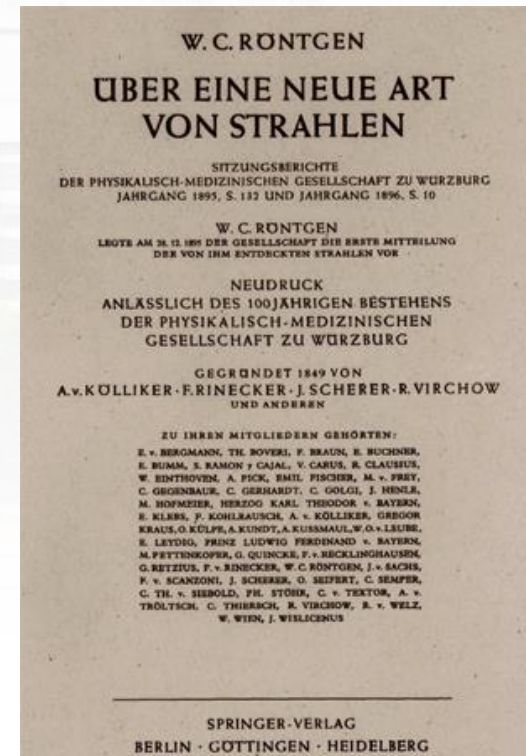


伦琴夫人的手

- **1895年12月22日**，他邀请夫人来到实验室，用光电管照射15分钟，拍下**第一张人手X射线照片**。
- 伦琴发现X射线后，一个月内发表了**《一种新射线》**的文章，引起社会各界强烈的反应，各国竞相开展试验研究。



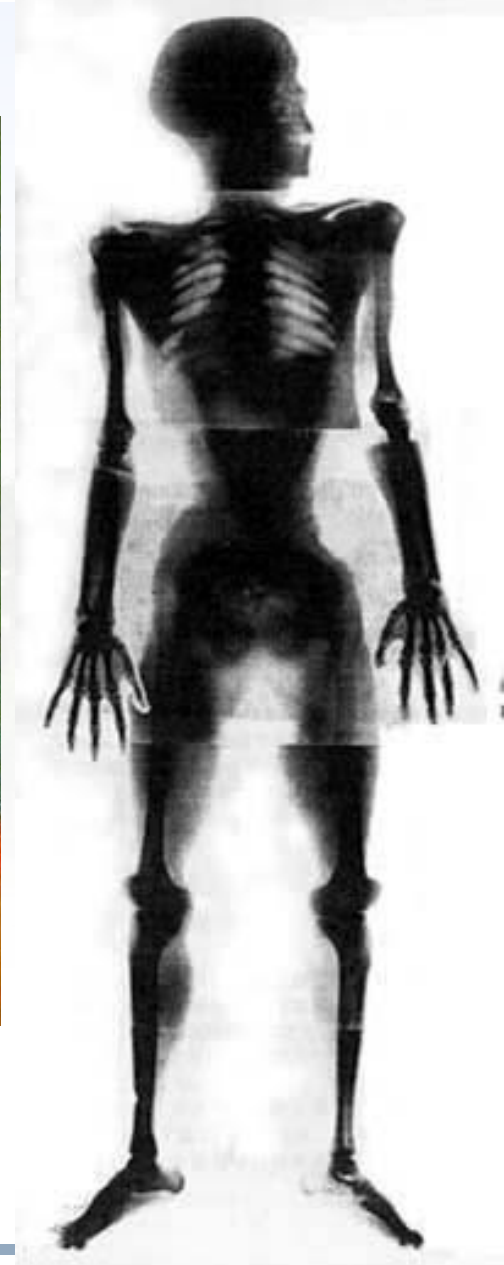
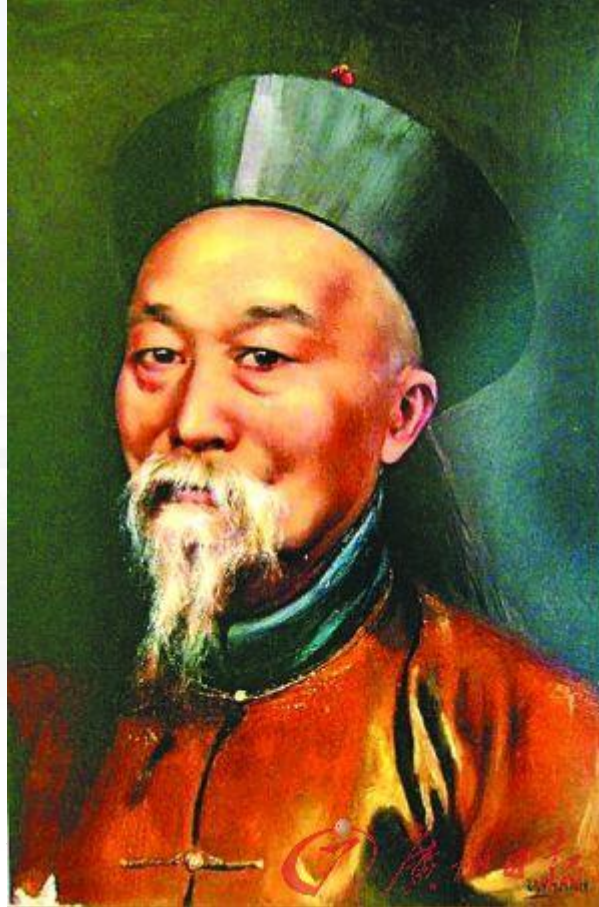
伦琴夫人的手



A New Type of Rays, The Society
for Physics and Medicine

李鸿章在X光被发现后仅7个月就体验了此种新技术，成为拍X光片检查枪伤的第一个中国人。

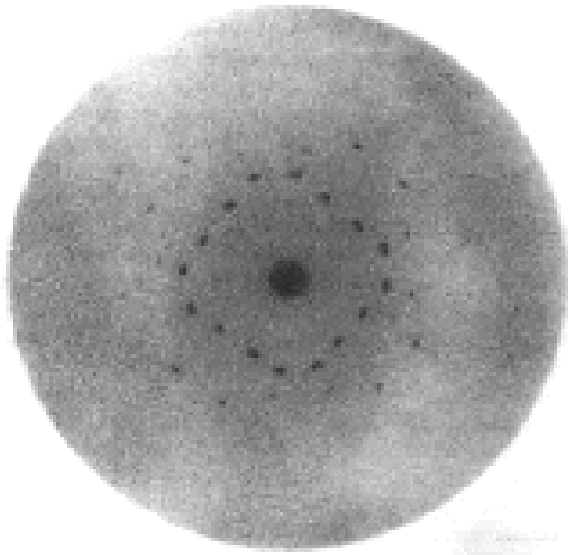
照骨术：“凡衣服、血肉、木石诸质尽化烟云；所留存镜中者，惟五金类及骨殖全副而已”





X射线衍射现象的发现

- 1912年，德国物理学家**劳埃** (M. Von Laue) 利用晶体作为天然光栅成功观察到了**X射线衍射**现象。
- 他用 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 进行实验，获得了**第一张X射线衍射照片**。
- **1914年**，获**诺贝尔物理学奖**。



$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 衍射照片
世界上第一张X射线衍射照片



● Max von Laue
● 马克斯·冯·劳埃(1879-1960)



X射线衍射现象的发现

爱因斯坦曾称此实验为“物理学最美的实验”

- 1、证明**X射线**是光的一种，即是一种电磁波，有**波动性**。
- 2、**证实了晶体结构的周期性**，为晶体微观结构研究提供了崭新的方法。
- 晶体结构认识：从**微米→纳米**级，有更接近本质的认识。
- 用X射线研究晶体结构工作 - **X射线晶体学**或**X射线衍射学**。



与X射线有关的部分诺贝尔奖获得者名单

Table 1. Nonexhaustive List of the Nobel Prizes Involving X-ray Crystallography

Discipline, Year of Prize	Winners	Motivation Cited by the Nobel Prize Committee
Physics, 1901	W.C. Röntgen	Discovery of X-rays
Physics, 1914	M. von Laue	Discovery of X-ray diffraction by crystals
Physics, 1915	W.H. and W.L. Bragg	Use of X-rays to determine crystal structures
Chemistry, 1962	J.C. Kendrew, M. Perutz	Studies of the structures of globular proteins
Medicine or Physiology, 1962	F. Crick, J. Watson, M. Wilkins	Helical structure of DNA
Chemistry, 1964	D. Crowfoot Hodgkin	Structure of many biochemical substances, including vitamin B ₁₂
Chemistry, 1976	W.N. Lipscomb	Structure of boranes
Chemistry, 1985	H. Hauptman, J. Karle	Development of direct methods for solving crystal structures
Chemistry, 1988	J. Deisenhofer, R. Huber, H. Michel	Determination of the 3D structure of a photosynthetic reaction center
Physics, 1992	G. Charpak	Discovery of the multiwire proportional chamber
Chemistry, 1996	R. Curl, H. Kroto, and R. Smalley	Discovery of the fullerene form of carbon
Chemistry, 2009	V. Ramakrishnan, T.A. Steitz, A.E. Yonath	Studies of the structure and function of the ribosome
Physics, 2010	A. Geim, K. Novoselov	Experiments regarding the 2D material graphene
Chemistry, 2011	D. Shechtman	Discovery of quasicrystals
Chemistry, 2012	R.J. Lefkowitz, B.K. Kobilka	Studies of G-protein-coupled receptors

X射线的发现

晶体的X射线衍射

晶体结构的X射线分析

蛋白质的结构测定

DNA的结构测定

青霉素、B12生物晶体测定

硼烷结构方面

应用X射线衍射确定物质晶体结构的直接算法

分析了光合作用反应中心的三维结构

与X射线相关的诺贝尔奖近30人

X射线是近代最伟大的发现之一

对物理学、材料学、生命医学等多方面产生了深刻影响.

JOURNAL OF
CHEMICAL EDUCATION

Commentary

pubs.acs.org/jchemeduc

X-ray Crystallography: One Century of Nobel Prizes

Simona Galli*

Dipartimento di Scienza e Alta Tecnologia, Università dell'Insubria, 22100 Como, Italy

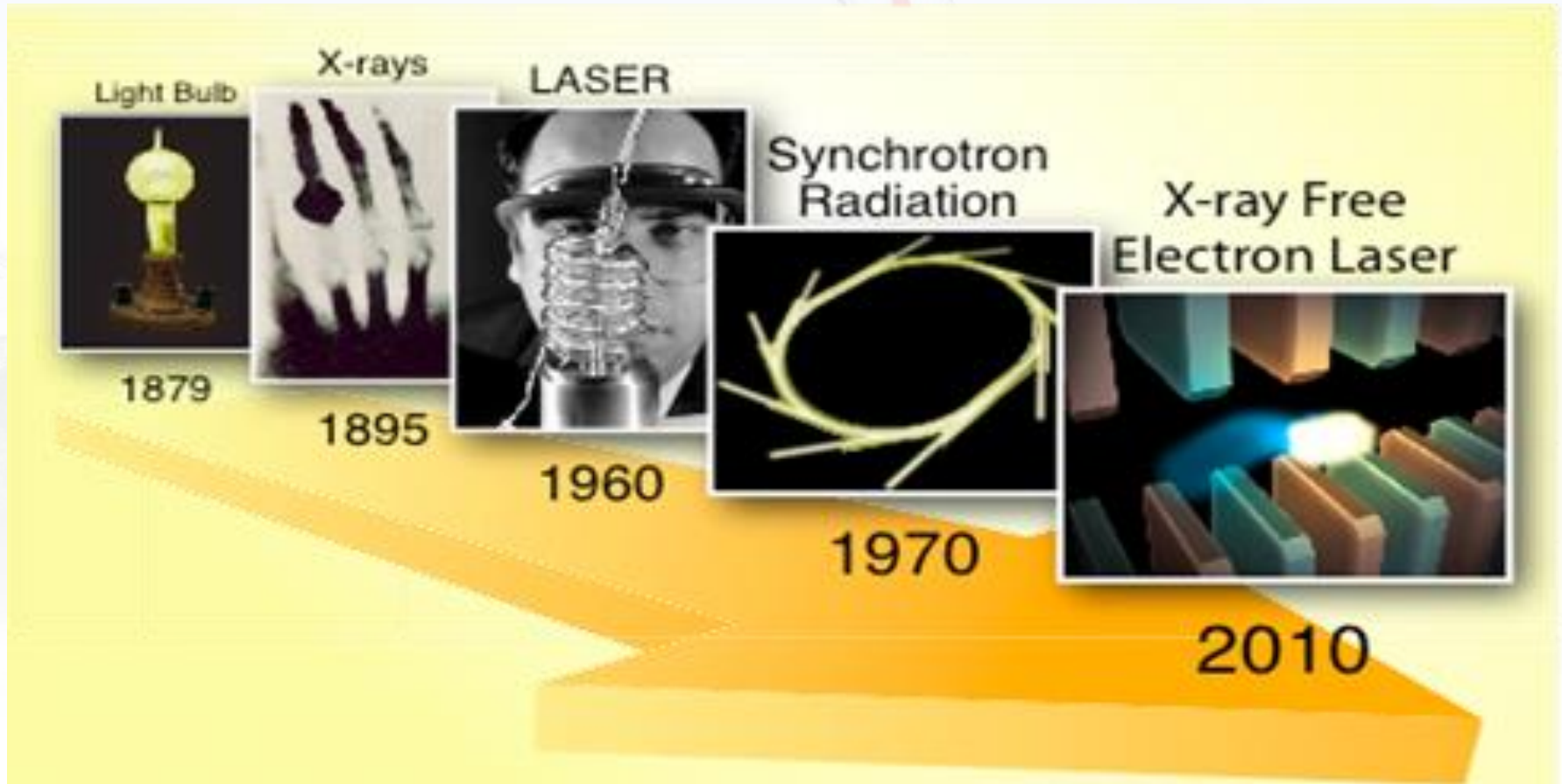
ABSTRACT: In 2012, the United Nations General Assembly declared 2014 the International Year of Crystallography. Throughout the year 2014 and beyond, all the crystallographic associations and societies active all over the world are organizing events to attract the wider public toward crystallography and the numerous topics to which it is deeply interlinked. To increase awareness of modern crystallography and to diminish its halo of exoticism, the present commentary focuses on the fundamental contributions of X-ray crystallography during the last century in chemistry, physics, and medicine, as witnessed by the numerous Nobel Prizes that involved it.

KEYWORDS: General Public, History/Philosophy, Interdisciplinary/Multidisciplinary, Public Understanding/Outreach, Communication/Writing, X-ray Crystallography, Enrichment/Review Materials





Brighter Light Sources Toward Diffraction Limit



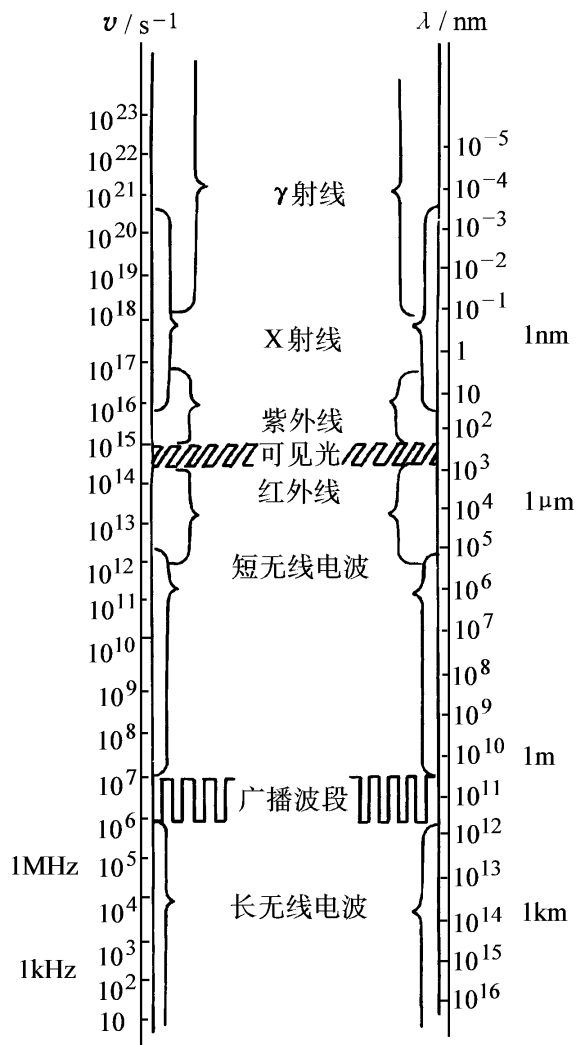
- X射线是近代最具有革命性的发现之一，是一个具有划时代意义的伟大发现，它对物理学、材料学、生命医学等多方面产生了深刻影响。



- 多个同步辐射线站经验，发表X射线相关论文近80篇
- 掌握X射线衍射及倒易空间面扫描、X射线吸收谱（XAS，XLD，XMCD）



第一节：X射线的性质



- X射线本质上是一种波长很短的电磁波
- X射线的波长较可见光短，约与晶体的晶格常数为同一数量级，波长范围为0.01~10nm

图1-1 电磁波谱

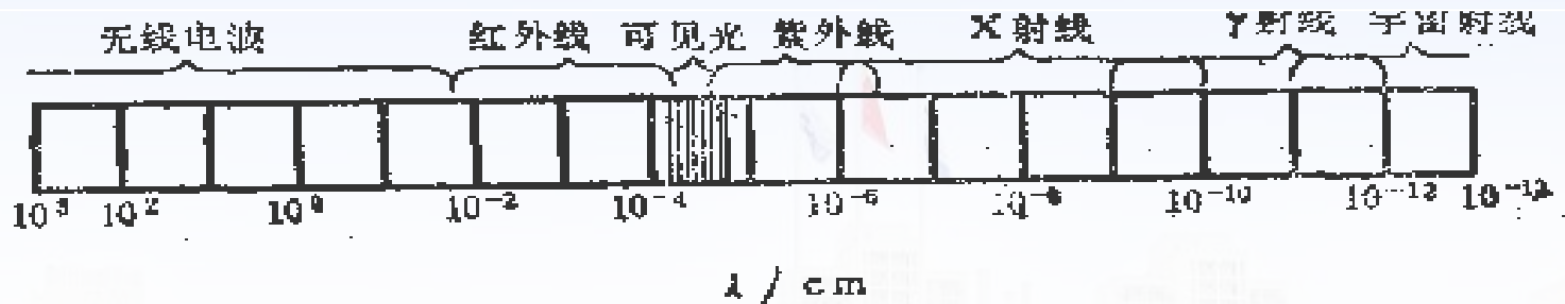
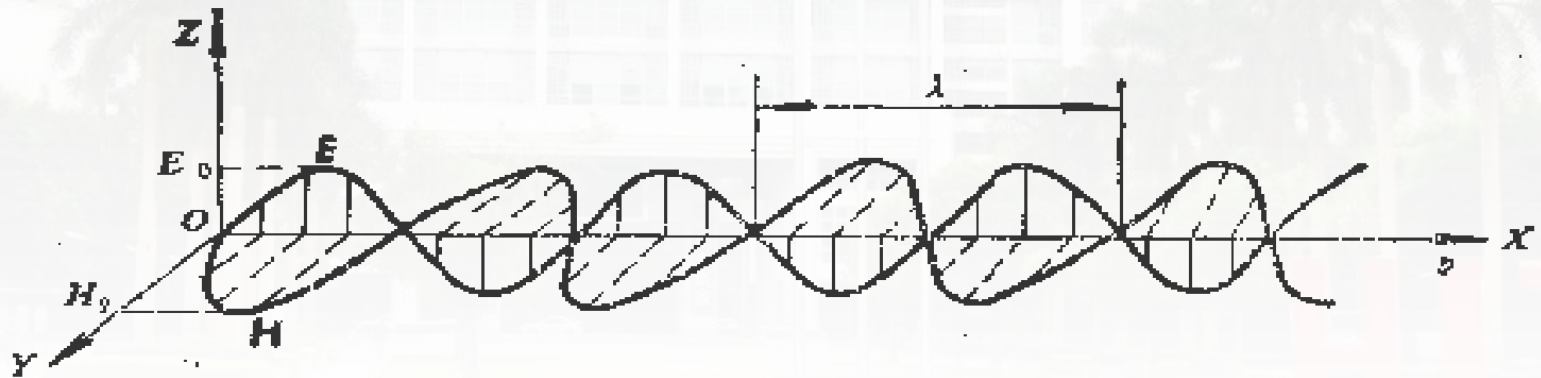


图 1-1 电磁波谱



X射线的**本质是电磁波**，与可见光完全相同，仅是波长短而已，因此具有**波粒二像性**。

X射线一种**横波**，同时具有电场矢量和磁场矢量，磁场分量在与物质的相互作用中效应很弱，所以只考虑它的电场分量



波动性

X射线的波长范围： 0.001~10 nm

**用于晶体结构分析的X射线的波长约
0.25-0.05nm之间**

**用于材料探伤的X射线波长在0.1-
0.005nm之间。**



- **硬X射线**：波长较短的硬X射线能量较高，穿透性较强，适用于金属部件的无损探伤及金属物相分析。
- **软X射线**：波长较长的软X射线能量较低，穿透性弱，可用于分析非金属的分析。
- **X射线波长的度量单位**：常用埃（Å）或晶体学单位（kX）表示；通用的国际计量单位中用纳米（nm）表示，它们之间的换算关系为：
 $1\text{nm}=10\text{Å}=10^{-9}\text{m}$
- $1\text{kX}=1.002056\pm0.000005\text{Å}$ 。



粒子性

- 特征表现为以光子形式辐射和吸收时具有的一定的质量、能量和动量。
- 表现形式为在与物质相互作用时交换能量。如光电效应；二次电子等。



光电效应的解释
(1905年) Einstein



波粒二象性

- X射线的频率 ν 、波长 λ 以及其光子的能量 E 、动量 P 之间存在如下关系：

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad P = \frac{h}{\lambda}$$

- 式中 h ——普朗克常数，等于 6.625×10^{-34} J.s; c ——X射线的速度，等于 2.998×10^8 m/s.
- 波粒二象性是X射线的客观属性
- 德普罗依提出，世界上所有运动物质都具有波粒二象性



X射线的性质

X射线具有波粒二相性

- **波动性**表现为以一定的**频率**和**波长**在空间中传播
- **粒子性**表现为它是由大量的不连续**粒子流**构成的，这些粒子流称为**光子**
- **波动性**反映在物质运动的连续性和在传播过程中发生的干涉、衍射等过程中
- **粒子性**则突出表现在与物质相互作用和交换能量的时候

第一节 X射线的性质

- X射线穿过不同介质时，折射系数接近1，几乎不产生折射现象
- X射线肉眼不可见，但具有能使荧光物质发光、能使照相底板感光、能使一些气体产生电离的现象
- X射线呈直线传播，在电场和磁场中不发生偏转
- X射线因波长较可见光短得多，所以能量和动量很大，具有很强的穿透能力，可以穿透2~3cm厚的木板，1.5cm的铝板，但1.5mm厚的铅板几乎把X射线完全挡住（**粒子性**）
- X射线照射到晶体物质时，将产生散射、干涉和衍射等现象，与光线的绕射现象类似（**波动性**）
- X射线具有破坏杀死生物组织细胞的作用



第二节： X射线的产生及X射线谱

X射线的产生：

X射线是高速运动的粒子（如电子）与某种物质相撞击后骤然减速，且与该物质中的内层电子相互作用而产生的。

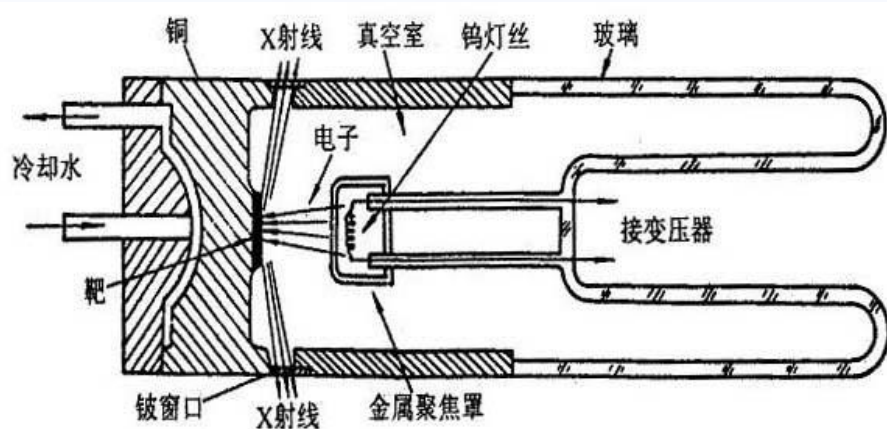
产生X射线的几个基本条件：

- 产生自由电子
- 使电子做定向高速运动
- 在电子运动的路径上设置使其突然减速的障碍物

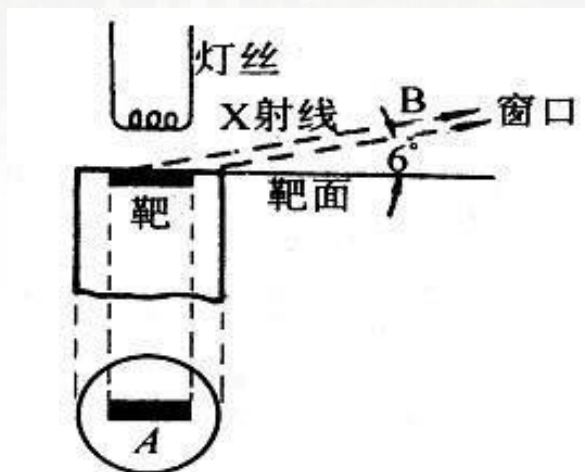
在实验室里，产生x射线是利用具有高真空度的x射线管。



X射线管



X射线管结构示意图



靶的焦点形状及接受方向

- (1) **阴极**——发射电子。一般由钨丝制成，通电加热后释放出热辐射电子。
- (2) **阳极**——靶，使电子突然减速并发出X射线。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。常规实验使用Cu靶。
- (3) **窗口**——X射线出射通道。既能让X射线出射，又能使管密封。窗口材料用金属铍或硼酸铍锂构成的林德曼玻璃。窗口与靶面常成 $3-6^\circ$ 的斜角，以减少靶面对出射X射线的阻碍。



X射线管

(4) 高速电子转换成X射线的效率只有1%，其余99%都作为热而散发了。所以靶材料要导热性能好，常用黄铜或紫铜制作，还需要循环水冷却。因此X射线管的功率有限，大功率需要用旋转阳极

(5) 焦点——阳极靶表面被电子轰击的一块面积，X射线就是从这块面积上发射出来的。焦点的尺寸和形状是X射线管的重要特性之一。焦点的形状取决于灯丝的形状，螺形灯丝产生长方形焦点



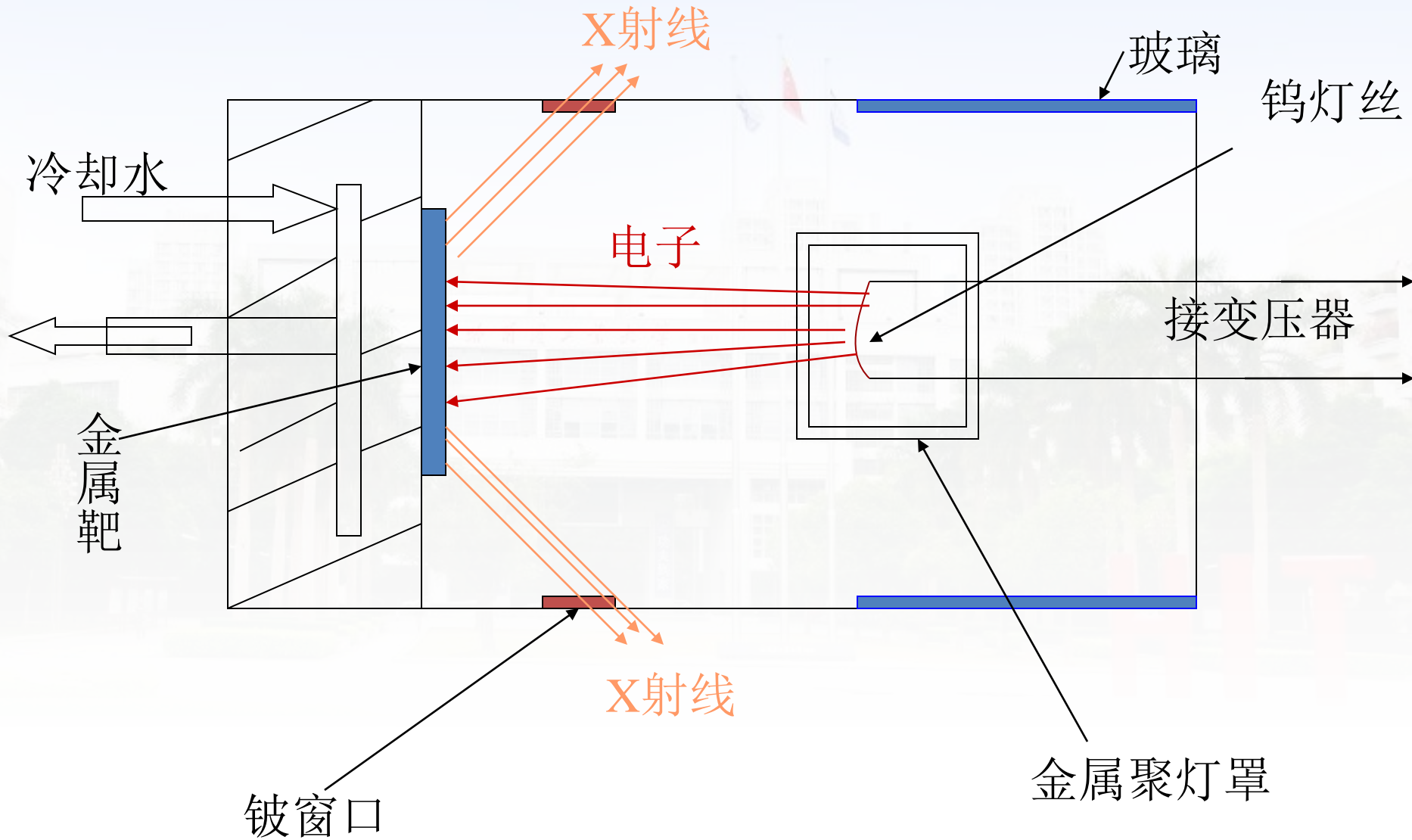
X射线管

X射线管的工作原理

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的高电压时，阴极灯丝产生的电子在电场的作用下被加速并以高速射向阳极靶，经高速电子与阳极靶的碰撞，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。



过程演示



X射线管剖面示意图



X射线谱

➤ **X射线谱**指的是X射线的强度 I 随波长 λ 变化的关系曲线

➤ 由X射线管发射出来的X射线可以分为两种类型：

(1) 连续X射线：

连续x射线谱的强度是随波长的变化而连续变化。

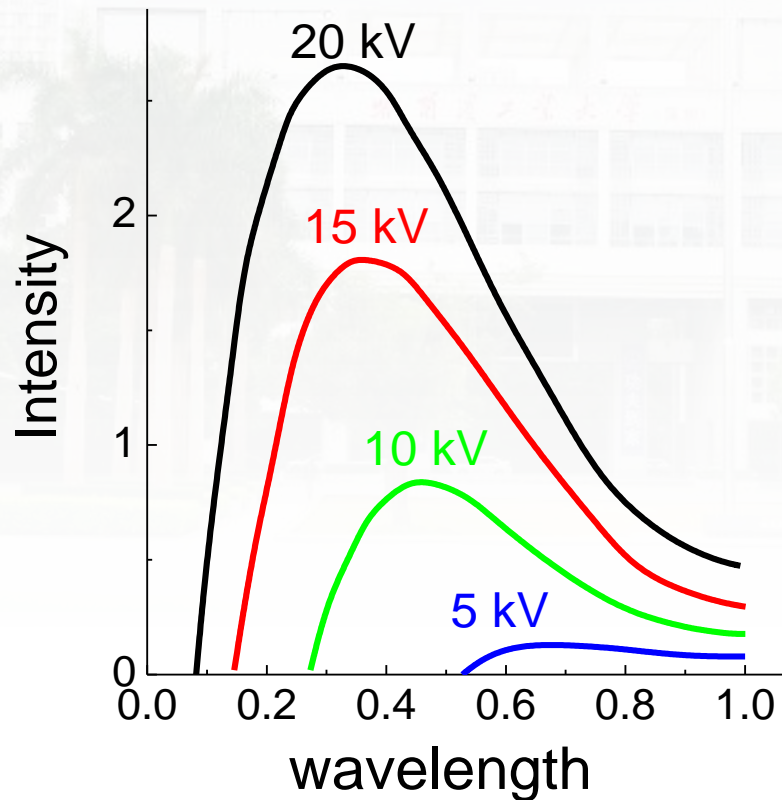
(2) 特征标识X射线：

在连续谱的基础上产生波长一定，强度很高的谱线。



连续X射线

- 具有连续波长的X射线，构成连续X射线谱，它和可见光相似，亦称多色X射线。





X射线的强度

- X射线的强度是指垂直X射线传播方向的单位面积上在单位时间内所通过的光子数的能量总和。常用的单位是 $\text{J}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ 。
- X射线的强度 I 是由光子能量 $h\nu$ 和它的数目 n 两个因素决定的, 即 $I = nh\nu$. 连续X射线强度最大值在 $1.5\lambda_0$, 而不在 λ_0 处。

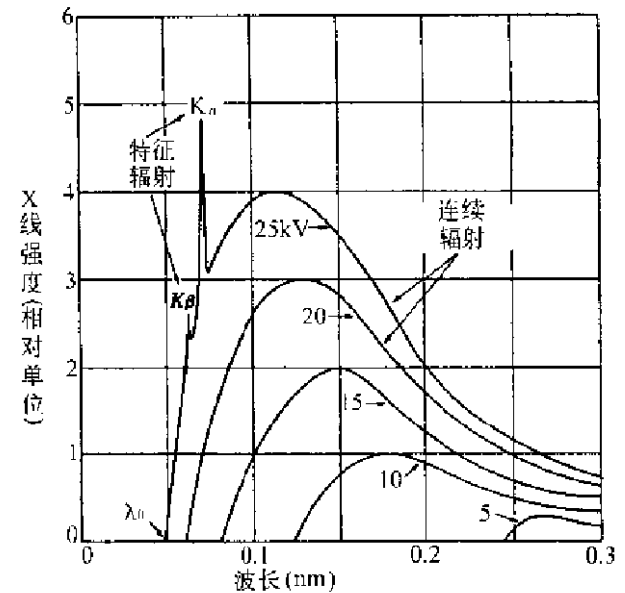
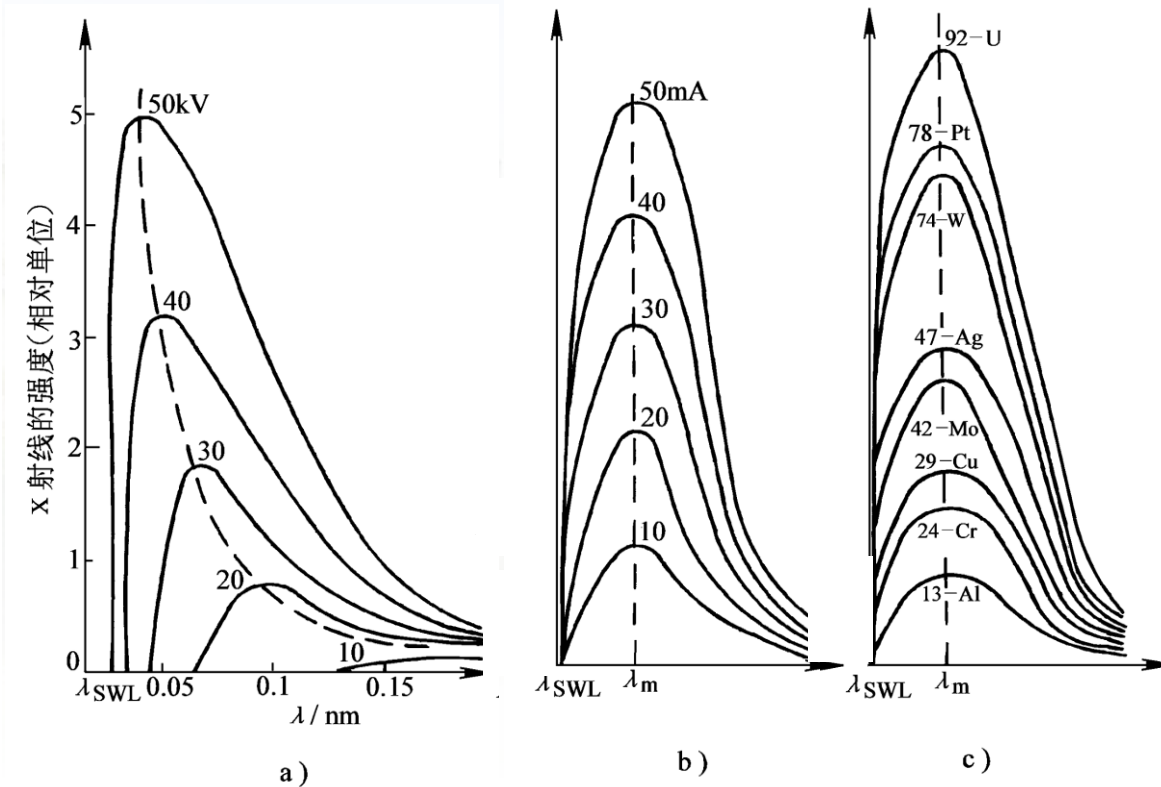


图 1-5 连续 X 射线谱

连续X射线谱



规律:

- X射线连续谱的强度随着管电压增加而增大, 最大强度所对应的波长 λ_m 变小, **最短波长界限 λ_{SWL} 减小**。
- 保持管压、增加管流时, 各波长的X射线的相对强度均增高, 但 λ_m 和 λ_{SWL} 不变。
- 改变阳极靶元素时, 各波长的X射线的相对强度随靶元素的原子序数增加而增加, 但 λ_m 和 λ_{SWL} 不变。

管电压、管电流和阳极靶原子序数对连续谱的影响

a) 管电压的影响 b) 管电流的影响 c) 阳极靶原子序数的影响

第二节 X射线的产生及X射线谱

一、连续X射线谱

为什么连续X射线谱存在短波限 λ_{SWL} ?

用量子理论可以解释连续谱和短波限，若管电压为 U ，则电子到达阳极靶的动能为 eU ，当电子在一次碰撞中将全部能量转化为一个光量子，可获得最大能量 $h\nu_{\text{max}}$ ，其波长即为 λ_{SWL} ，

$$eU = h\nu_{\text{max}} = hc / \lambda_{\text{SWL}}$$

$$\lambda_{\text{SWL}} = K / U \quad (1-5)$$

式中， $K = 1.24 \text{ nm} \cdot \text{kV}$ 。而绝大部分电子到达阳极靶经多次碰撞消耗其能量，因每次能量消耗不同而产生大于 λ_{SWL} 的不同波长的X射线，构成连续谱



X射线管的效率

一、连续X射线谱

连续谱强度分布曲线下的面积即为连续 X 射线谱的总强度，其取决于X射线管 U 、 i 、 Z 三个因素

$$I_{\text{连}} = K_1 i Z U^2 \quad (1-4)$$

式中， K_1 是常数。X射线管仅产生连续谱时的效率 η

$$\eta = I_{\text{连}} / iU = K_1 Z U$$

可见，X射线管的管电压越高、阳极靶原子序数越大，X射线管的效率越高。因 K_1 约 $(1.1 \sim 1.4) \times 10^{-9}$ ，即使采用钨阳极($Z = 74$)、管电压100kV， $\eta \approx 1\%$ ，效率很低。电子击靶时大部分能量消耗使靶发热

第二节 X射线的产生及X射线谱

二、特征(标识)X射线谱

当 X射线管压高于靶材相应的某一特征值 U_K 时，在某些特定波长位置上， 将出现一系列**强度很高、波长范围很窄的**

线状光谱，称为特征谱或标识谱，见图1-4；其波长与阳极靶材的原子序数有确定关系，见式(1-6)，故可作为靶材的标志和特征，

$$\sqrt{\frac{1}{\lambda}} = K_2 (Z - \sigma) \quad (1-6)$$

式中， K_2 和 σ 是常数。表明**阳极靶材的原子序数越大，同一线系的特征谱波长越短**

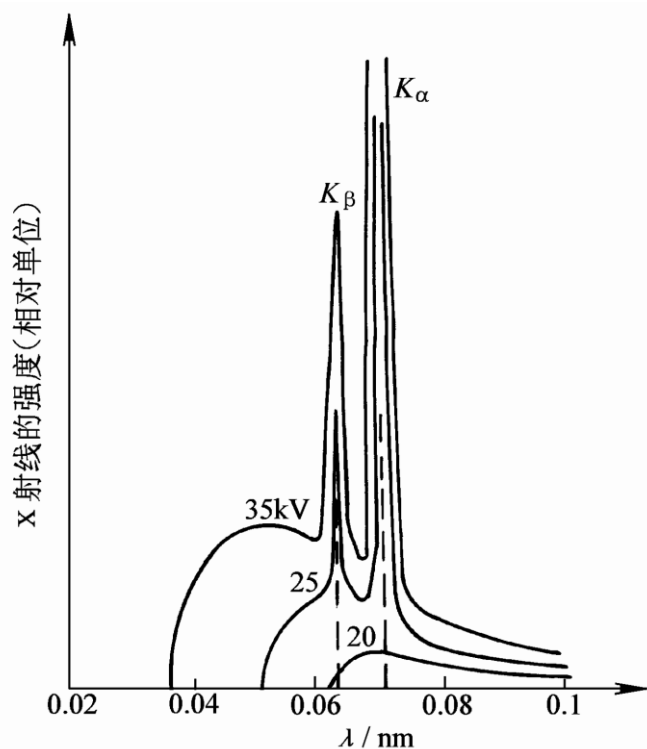
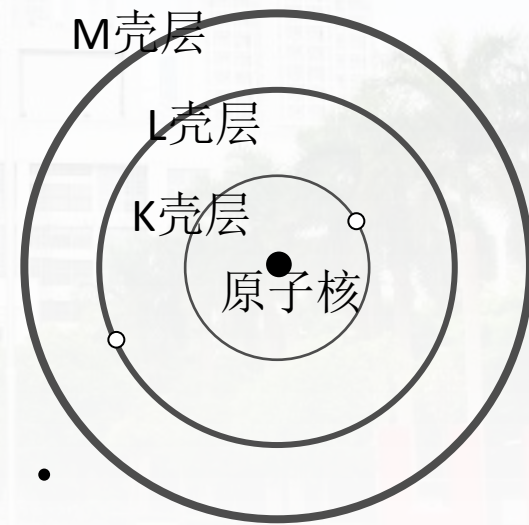


图1-4 特征X射线谱



特征X射线的产生机理

- 特征X射线谱的产生机理与阳极物质的原子内部结构紧密相关的。
- 原子系统内的电子按泡利不相容原理和能量最低原理分布于各个能级。
- 根据经典原子模型，原子内电子分布在一系列的壳层上，最内层(K层)能量最低，按L、M、N、顺序递增



第二节 X射线的产生及X射线谱

二、特征(标识)X射线谱的产生机理

特征X射线的产生可以用图1-5示意说明，冲向阳极的电子若具有足够能量，将内层电子击出而成为自由电子，此时

原子处于高能的不稳定状态，必然自发地向稳态过渡。若 L 层电子跃迁到 K 层填补空位，原子由 K 激发态转为 L 激发态，能量差以X射线的形式释放，这就是特征X射线，称为 K_{α} 射线

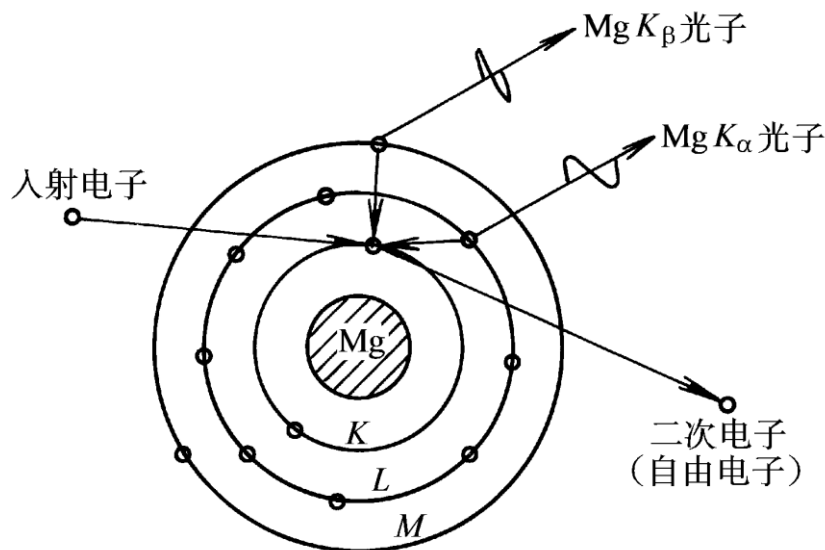


图1-5 特征X射线产生示意图

第二节 X射线的产生及X射线谱

二、特征(标识)X射线谱

由于L层内还有能量差别很小的亚能级，不同亚能级的电子跃迁将辐射 $K_{\alpha 1}$ 和 $K_{\alpha 2}$ 射线。若M层电子向K层空位补充，则辐射波长更短的 K_{β} 射线。特征X射线的频率可由下式计算

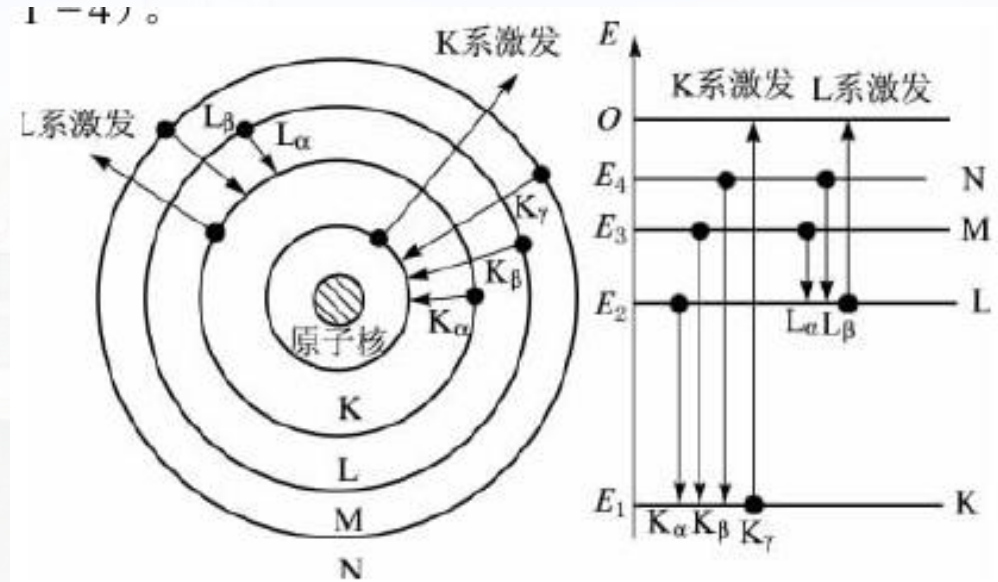
$$h\nu = hc/\lambda = W_2 - W_1 = (-E_{n2}) - (-E_{n1}) \quad (1-8)$$

式中， W_2 、 W_1 分别为电子跃迁前后原子激发态能量， E_{n2} 和 E_{n1} 是所在壳层上的电子能量。根据经典原子模型，原子内电子分布在一系列的壳层上，最内层(K层)能量最低，按L、M、N、...顺序递增



特征X射线的命名

- 主量子数 $n=1\ 2\ 3\ 4\ 5\ 6\ 7$ (K L M N O P Q),
- $L \rightarrow K, M \rightarrow K$ **K谱线**.
- $M \rightarrow L, N \rightarrow L$ **L谱线**.
- α, β, γ 等角标, $L \rightarrow K$ $M \rightarrow K$ $N \rightarrow K$ 标以 $K_\alpha, K_\beta, K_\gamma, \lambda_{K_\gamma} < \lambda_{K_\beta} < \lambda_{K_\alpha}$.



■ 能级差并不均匀分布, 愈靠近原子核相邻能级间的能量差愈大。同一靶材K系谱线波长由不同外层上的电子跃迁到同一内层上来而辐射出来的特征谱线属于同一线系, 以内层的标号作为谱线的标号, 并按电子所跨越的电子能级数目为顺序, 分别标以 $\alpha\ \beta\ \gamma$ 。



K系激发机理

K层电子被击出时，原子系统能量由基态升到K激发态，高能级电子向K层空位填充时产生K系辐射。L层电子填充空位时，产生 K_{α} 辐射；M层电子填充空位时产生 K_{β} 辐射。

为什么 K_{α} 比 K_{β} 波长长而强度高？为什么 K_{α} 包含有 $K_{\alpha 1}$ 和 $K_{\alpha 2}$ ，它们的大小和强度怎样？

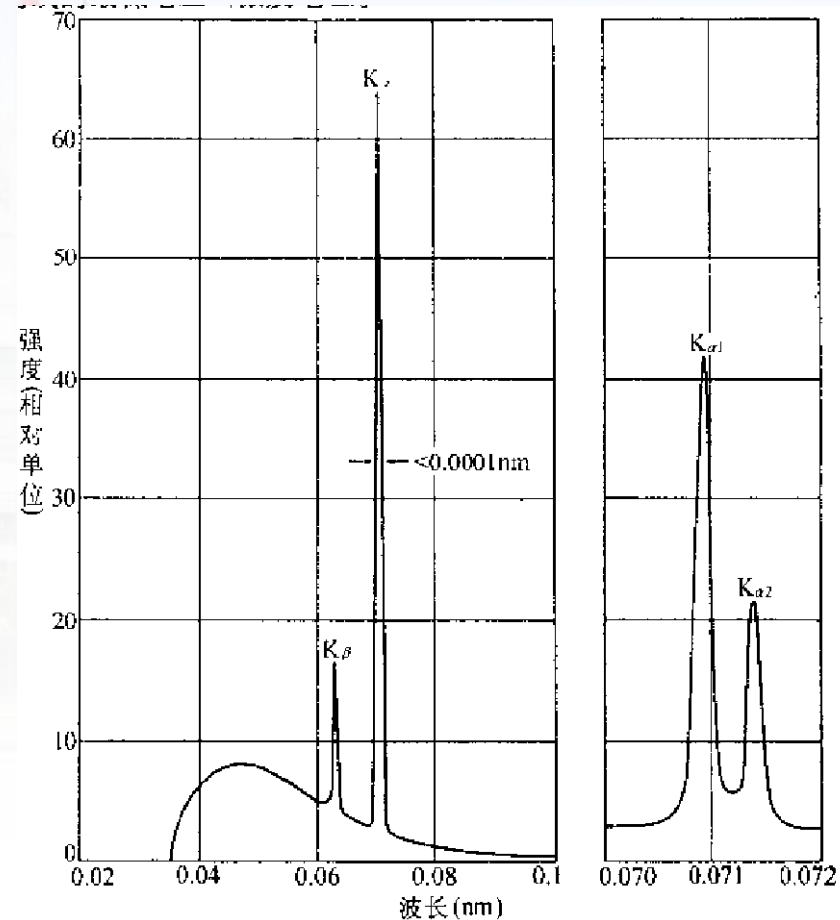
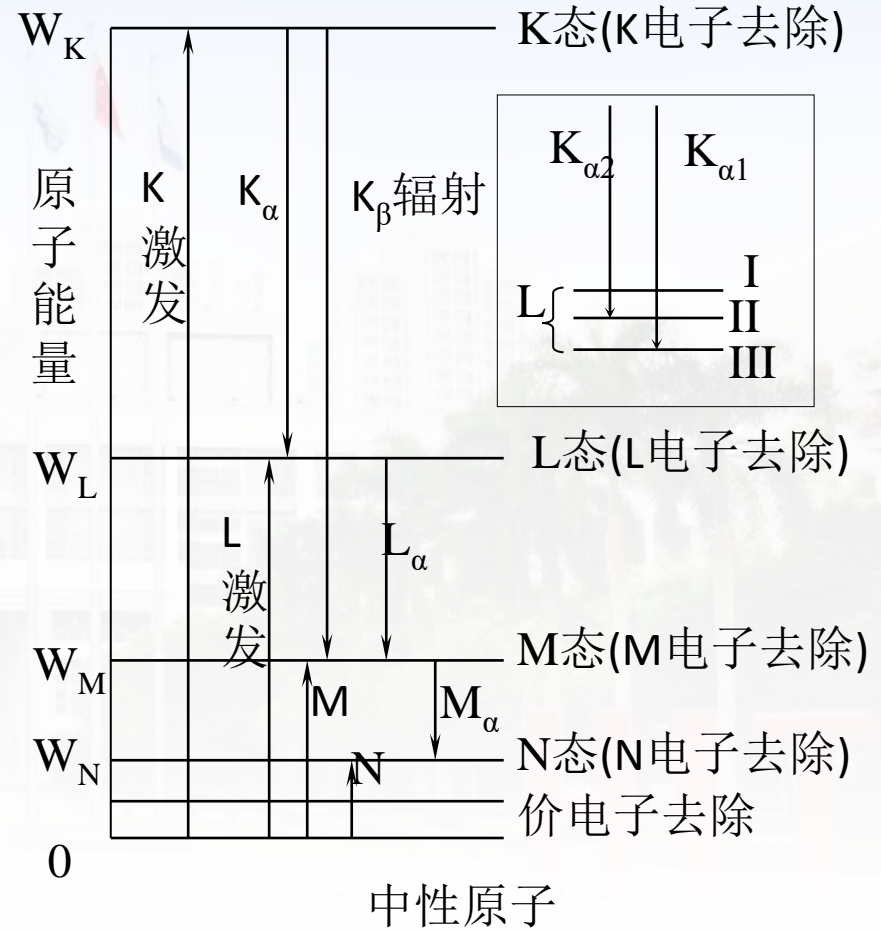


图 1-6 特征 X 射线谱(右图为将横轴放大后观察的 K_{α} 双重线)



由能级可知 K_β 辐射的光子能量大于 K_α 的能量，但K层与L层为相邻能级，故L层电子填充几率大，所以 K_α 的强度约为 K_β 的5倍。

L层有三个亚层 L_I ， L_{II} ， L_{III} ，**跃迁遵守选择定则**， L_I 不向K层跃迁， L_{III} 存在4个电子， L_{II} 存在2个电子，跃迁几率大， $K_{\alpha 1}$ 和 $K_{\alpha 2}$ 射线的强度比约为2:1。 K_α 的波长为 $K_{\alpha 1}$ 和 $K_{\alpha 2}$ 波长的加权平均值,即 $\lambda_{K\alpha} = (2\lambda_{K\alpha 1} + \lambda_{K\alpha 2}) / 3$



元素特征X射线的激发机理图

- 在X射线多晶衍射中，主要利用强而窄的 K_α 线做辐射源，L和M系因波长太长，容易被物质吸收而不用

第二节 X射线的产生及X射线谱

二、特征(标识)X射线谱

在莫塞莱定律 (1-6)式中,

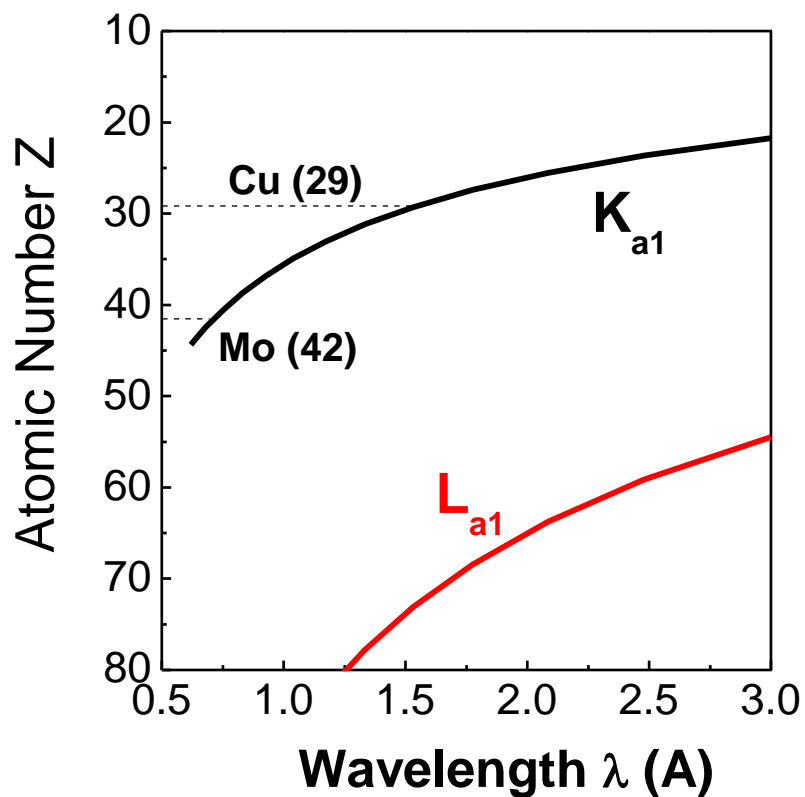
$$K_2 = \sqrt{\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^3 c} \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right)} = \sqrt{R \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right)}$$

其中 R 称为里德伯常数, $R = 1.0974 \times 10^7 \text{m}^{-1}$; n_1 和 n_2 是电子跃迁前后壳层的主量子数, 如 K 层 $n = 1$, L 层 $n = 2$, M 层 $n = 3$ 等, ...

对于原子序数一定的物质来说, 各原子能级所具有的能量是固有的, 所以特征X的波长为定值。

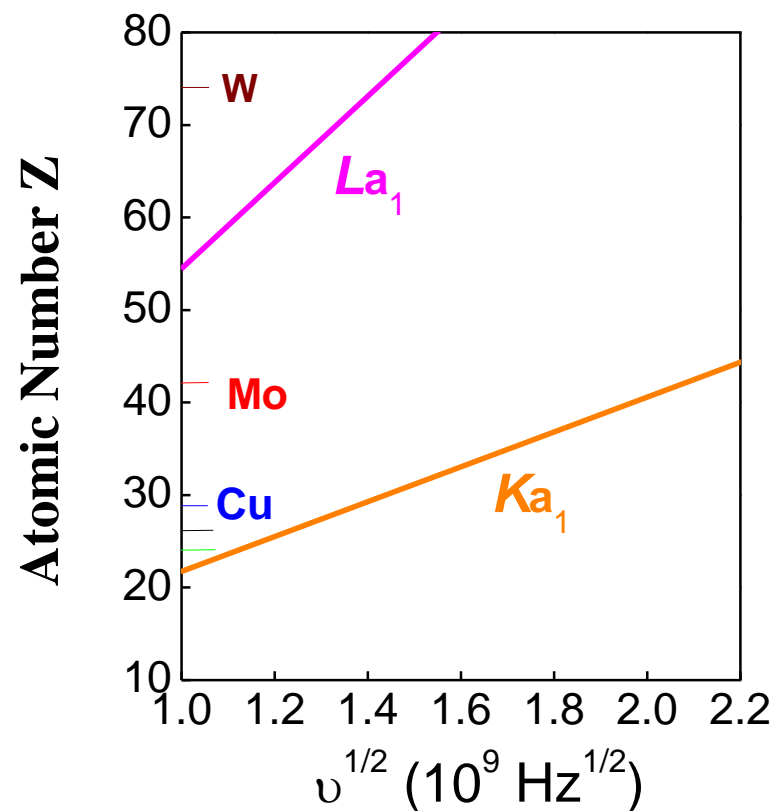
在 K 激发态下, L 层电子向 K 层跃迁的几率远大于 M 层跃迁的几率, 所以 K_α 谱线的强度是 K_β 的5倍; $K_{\alpha 1}$ 和 $K_{\alpha 2}$ 谱线的关系为 $\lambda_{K\alpha 1} < \lambda_{K\alpha 2}$, $I_{K\alpha 1} \approx 2I_{K\alpha 2}$ 。几种元素的特征波长和 K 系谱线的激发电压见表1-1

莫塞莱定律



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

$K_{\alpha 1}$: $C = 3 \times 10^3$
 $\sigma = 2.9$



$$\sqrt{\nu} = C_1(Z - \sigma)$$

$K_{\alpha 1}$: $C_1 = 5.2 \times 10^7$
 $\sigma = 2.9$

第二节 X射线的产生及X射线谱

表1-1 几种阳极靶材及其特征谱参数

靶材	Z	K系列特征谱波长/0.1nm				K 吸收限 $\lambda_K/0.1\text{nm}$	U_K /kV	$U_{\text{适宜}}$ /kV
		$K_{\alpha 1}$	$K_{\alpha 2}$	K_{α}	K_{β}			
Cr	24	2.28970	2.29361	2.29100	2.08487	2.07020	5.43	20~25
Fe	26	1.93604	1.93998	1.93736	1.75661	1.74346	6.40	25~30
Co	27	1.78897	1.79285	1.79026	1.72079	1.60815	6.93	30
Ni	28	1.65791	1.66175	1.65919	1.50014	1.48807	7.47	30~35
Cu	29	1.54056	1.54439	1.54184	1.39222	1.28059	8.04	35~40
Mo	42	0.70930	0.71359	0.71730	0.63229	0.61978	17.44	50~55

注： $\lambda_{K\alpha} = (2\lambda_{K\alpha 1} + \lambda_{K\alpha 2}) / 3$

莫塞莱定律已成为现代 X 射线光谱分析法的基础。如果能测到材料中元素发射的特征X射线的波长，就能知道产生这些特征X射线元素是什么。这就是X射线荧光光谱和电子探针分析的理论基础。

第二节 X射线的产生及X射线谱

二、特征(标识)X射线谱

由表1-1中的数据可见，欲获得波长更短的特征X射线，需要选用原子序数更大的物质作为阳极。表中 U_K 是K系特征谱的临界激发电压，**阳极靶材原子序数越大，所需临界激发电压越高**。特征谱的强度随管电压 U 和管电流 i 增大而提高

$$I_{\text{标}} = K_3 i (U - U_n)^m \quad (1-10)$$

式中， K_3 为常数； U_n 为特征谱的临界激发电压，对于K系， $U_n = U_K$ ； m 为常数(K系 $m = 1.5$ ，L系 $m = 2$)

多晶衍射分析中希望应用以特征谱为主的单色光源，即有尽可能高的 $I_{\text{特}}/I_{\text{连}}$ 。为了提高特征谱的强度，应采用较高的管电压，当 $U/U_k = 4$ 时， $I_{\text{特}}/I_{\text{连}}$ 最大，所以X射线管适宜的电压为，

$$U = (3 \sim 5)U_K$$



小结

连续谱 (软X射线)	高速运动的 粒子能量转 换成电磁波	谱图特征:强 度随波长连 续变化	是衍射分析的 背底; 是医学采用的
特征谱 (硬X射线)	高能级电子 回跳到低能 级多余能量 转换成电磁 波	仅在特定波 长处有特别 强的强度峰	衍射分析采用



前一节课内容回顾

- X射线本质上波长很短的电磁波，具有波粒二象性和较强的穿透能力。
- 产生X射线的几个基本条件：
 - 产生自由电子
 - 使电子做定向高速运动
 - 在电子运动的路径上设置使其突然减速的障碍物
- X射线分为连续谱和标识谱（或特征谱），前者贡献于衍射谱的背景，后者贡献于衍射信号，用于结构分析。标识谱的产生机理及命名。
- 莫塞莱定律： $\sqrt{\frac{1}{\lambda}} = K_2(Z - \sigma)$
- 阳极靶材的原子序数越大，同一线系的特征谱波长越短

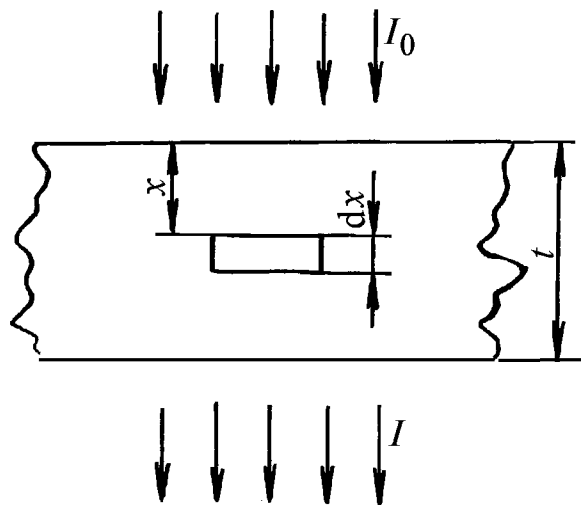
第三节 X射线与物质的相互作用

- X射线与物质相互作用时，会产生各种不同的和复杂的过程。但就其能量转换而言，一束X射线通过物质时，它的能量可分为三部分：其中一部分被**散射**，一部分被**吸收**，一部分透过物质继续沿原来的方向**传播**。透过物质后的射线束由于散射和吸收的影响强度被衰减。
- 物质对X射线的**吸收是指X射线能量在通过物质时转变为其它形式的能量**。物质对X射线的吸收主要是由原子内部的电子跃迁引起的。在这个过程中发生X射线的**光电效应**和**俄歇效应**，使X射线的部分能量转变成为**光电子、荧光X射线及俄歇电子的能量**。此外入射X射线的能量还消耗于产生热量。因此，X射线的强度被衰减。

第三节 X射线与物质的相互作用

一、衰减规律和吸收系数

如图1-6，强度为 I_0 的X射线照射厚度为 t 的均匀物质上，穿过深度为 x 处的 dx 厚度时的强度衰减量 dI_x/I_x 与 dx 成正比，



$$\frac{dI_x}{I_x} = -\mu_l dx \quad (1-11)$$

式中， μ_l 是常数，称线吸收系数

$$I = I_0 e^{-\mu_l t} \quad (1-12)$$

I/I_0 称为透射系数， μ_l 是X射线通过单位厚度(即单位体积)物质的强度衰减量，图1-7表示强度随透入深度的指数衰减关系

图1-6 X射线通过物质后的衰减

第三节 X射线与物质的相互作用

一、衰减规律和吸收系数

单位体积内物质质量随其密度而异，因此对于一确定的物质 μ_l 并不是常量，为表达物质本质的吸收特性，采用质量吸收系数 $\mu_m = \mu_l / \rho$ (ρ 是吸收物质的密度)，代入式(1-12)可得

$$I = I_0 e^{-\mu_m \rho t} = I_0 e^{-\mu_m m} \quad (1-14)$$

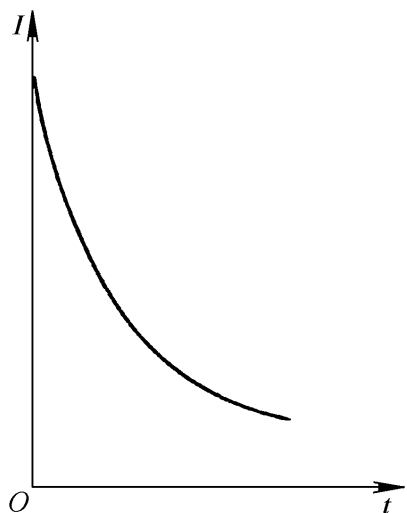


图1-7 X射线强度随透入深度的变化

m 为单位面积厚度为 t 的体积中物质的质量。因此， μ_m 的物理意义是X射线通过单位面积单位质量物质的强度衰减量

它避开了密度的影响，可以作为反映物质本身对X射线吸收性质的物理量

第三节 X射线与物质的相互作用

一、衰减规律和吸收系数

● 复杂物质的质量吸收系数

对于多元素组成的复杂物质，如固溶体、化合物和混合物等，其质量吸收系数仅取决于各组元的质量系数 μ_{mi} 及各组元的质量分数 w_i ，即

$$\bar{\mu}_m = \sum_{i=1}^n \mu_{mi} w_i \quad (1-15)$$

● 连续谱的质量吸收系数

连续X射线穿过物质时，其质量吸收系数相当于一个有效波长 $\lambda_{\text{有效}}$ 值($\lambda_{\text{有效}} = 1.35\lambda_{\text{SWL}}$)所对应的 μ_m

第三节 X射线与物质的相互作用

一、衰减规律和吸收系数

- 质量吸收系数与波长 λ 和原子序数 Z 的关系

质量吸收系数取决于X射线的波长 λ 和吸收物质的原子序数 Z ，其关系的经验式如下

$$\mu_m \approx K_4 \lambda^3 Z^3 \quad (1-16)$$

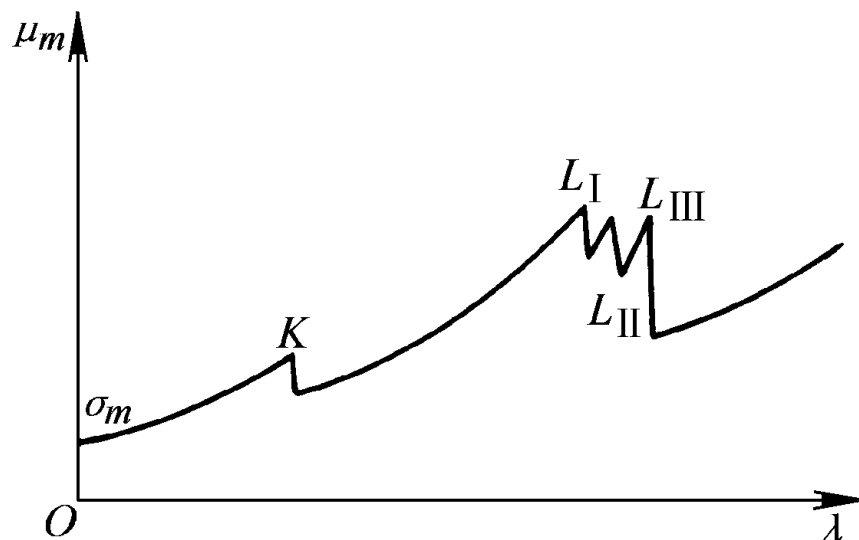
式中， K_4 为常数。上式表明，物质的原子序数越大，对X射线的吸收能力越强；对于一定的吸收体，X射线波越短，穿透能力越强，吸收系数下降。但随波长减小， μ_m 并非单调下降，见图1-8

第三节 X射线与物质的相互作用

一、衰减规律和吸收系数

- 质量吸收系数与波长 λ 和原子序数 Z 的关系

如图1-8所示，吸收系数在某些波长位置突然升高，所对应的波长称为吸收限



每种物质都有其特定的一系列吸收限，吸收限是吸收元素的特征量，将这种带有特征吸收限的吸收系数曲线称该物质的吸收谱

为什么会存在吸收限？

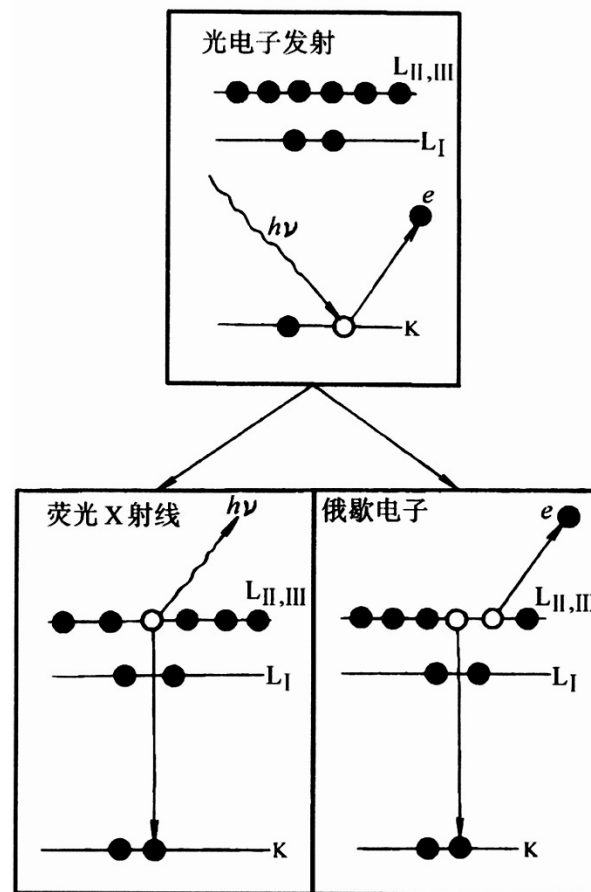
图1-8 质量吸收系数与波长的关系曲线

第三节 X射线与物质的相互作用

二、X射线的真吸收

● 光电效应

当入射X射线光量子能量等于或略大于吸收体原子某壳层电子的结合能时，电子易获得能量从内层逸出，成为自由电子，称为光电子，这种现象称为光电效应。将消耗大量入射能量，导致吸收系数突增。光电效应引起的入射能量消耗为真吸收。



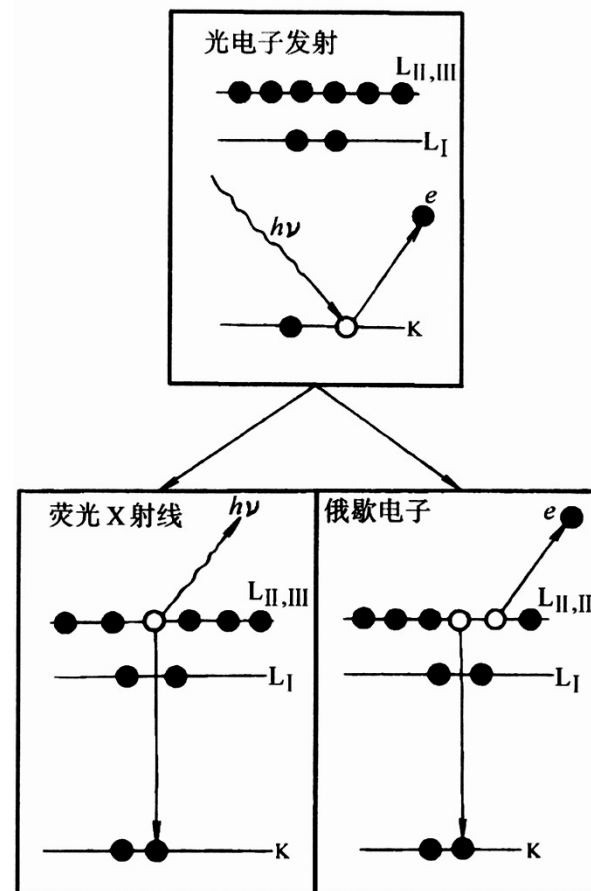
光电效应、荧光效应和俄歇效应过程示意图

第三节 X射线与物质的相互作用

二、X射线的真吸收

● 荧光效应

因光电效应处于相应的激发态的原子，将随之发生如前所述的外层电子向内层跃迁的过程，同时辐射出特征X射线，称X射线激发产生的特征辐射为二次特征辐射，称**这种光致发光的现象为荧光效应**



光电效应、荧光效应和俄歇效应过程示意图

第三节 X射线与物质的相互作用

二、X射线的真吸收

● 荧光效应

欲激发原子产生 K 、 L 、 M 等线系的荧光辐射，入射X射线光量子的能量必须大于或至少等于从原子中击出一个 K 、 L 、 M 层电子所需的能量 W_K 、 W_L 、 W_M ，如，

$$W_K = h \nu_K = hc / \lambda_K \quad (1-17)$$

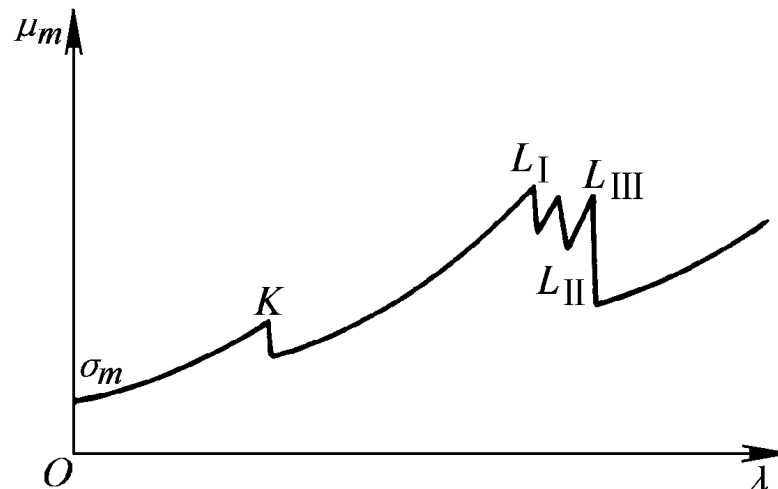
式中， ν_K 、 λ_K 是产生 K 系荧光辐射时，入射X射线须具有的频率和波长的临界值。荧光辐射将导致入射X射线的大量吸收，故称 λ_K 、 λ_L 、 λ_M 等为被照射物质的吸收限

对于同一元素， $\lambda_K < \lambda_{K\beta} < \lambda_{K\alpha}$ ，此为同一元素的X射线发射谱与其吸收谱的关系



X射线的衰减

- 从荧光X射线的产生机理，可以解释吸收突变。当 λ 非常短时，它能够打出 K 电子，形成 K 吸收。但因 λ 太短， K 电子不易吸收这样的光子能量，因此衰减系数小。
- 随着 λ 的逐渐增加， K 电子也越来越容易吸收这样的光子能量，因此衰减系数也逐渐增大，直到 λ_K 为止。
- 如果入射X射线的 λ 比 λ_K 稍大一点，此时入射光子的能量已无法打出 K 电子，不产生 K 吸收。而对 L 层电子来说，入射光子的能量又过大，也不易被吸收，因此，入射X射线的 λ 比 λ_K 稍大一点时，衰减系数有最小值。同理，可以解释 K 吸收限至 L 吸收限之间曲线的变化规律。



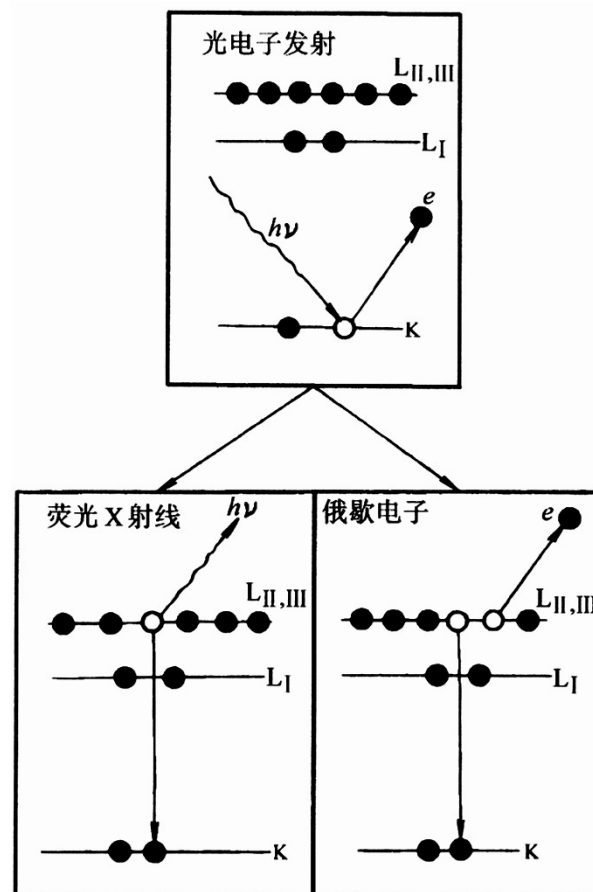
第三节 X射线与物质的相互作用

二、X射线的真吸收

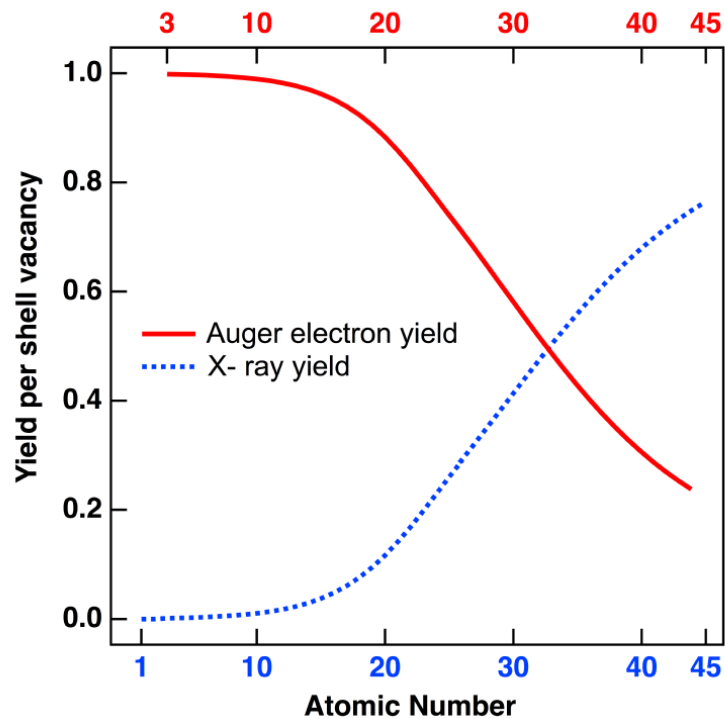
● 俄歇效应

原子K层电子被击出后，L层一个电子跃入K层填补空位，而另一个L层电子获得能量逸出原子成为俄歇电子，称这种一个K层空位被两个L层空位代替的过程为俄歇效应

荧光X射线和俄歇电子均为物质的化学成分信号。荧光X射线用于重元素的成分分析，俄歇电子用于表面轻元素分析



光电效应、荧光效应和俄歇效应过程示意图



激发态原子在释放能量时只能进行一种发射：特征X射线或俄歇电子。原子序数大的元素，特征X射线的发射几率较大，**原子序数小的元素，俄歇电子发射几率较大**。因此，俄歇电子能谱适用于轻元素的分析。每种原子的俄歇电子均具有一定的能量，测定俄歇电子的能量，即可确定该种原子的种类，所以，**可以利用俄歇电子能谱作元素的成分分析**。不过，俄歇电子的能量很低，一般为几百eV，其平均自由程非常短，人们能够检测到的只是**表面**两三个原子层发出的俄歇电子，因此，俄歇谱仪是研究物质表面微区成分的有力工具。



光电效应小结

光电子	被X射线击出壳层的电子即 光电子 ,它带有壳层的特征能量,所以可用来进行成分分析(XPS)
俄歇电子	高能级的电子回跳,多余能量将同能级的另一个电子送出去,这个被送出去的电子就是 俄歇电子 带有壳层的特征能量(AES)
二次荧光	高能级的电子回跳,多余能量以X射线形式发出.这个二次X射线就是 二次荧光 也称荧光辐射同样带有壳层的特征能量

第三节 X射线与物质的相互作用

二、X射线的真吸收

● 吸收限的应用

在一些衍射分析工作中，我们只希望是 K_α 辐射的衍射线，但X射线管中发出的X射线，除 K_α 辐射外，还含有 K_β 辐射和连续谱，它们会使衍射花样复杂化。

如图1-9所示，可利用吸收限两侧吸收系数差别很大的现象选用滤波片，用以吸收不需要的辐射，而得到基本单色的X射线

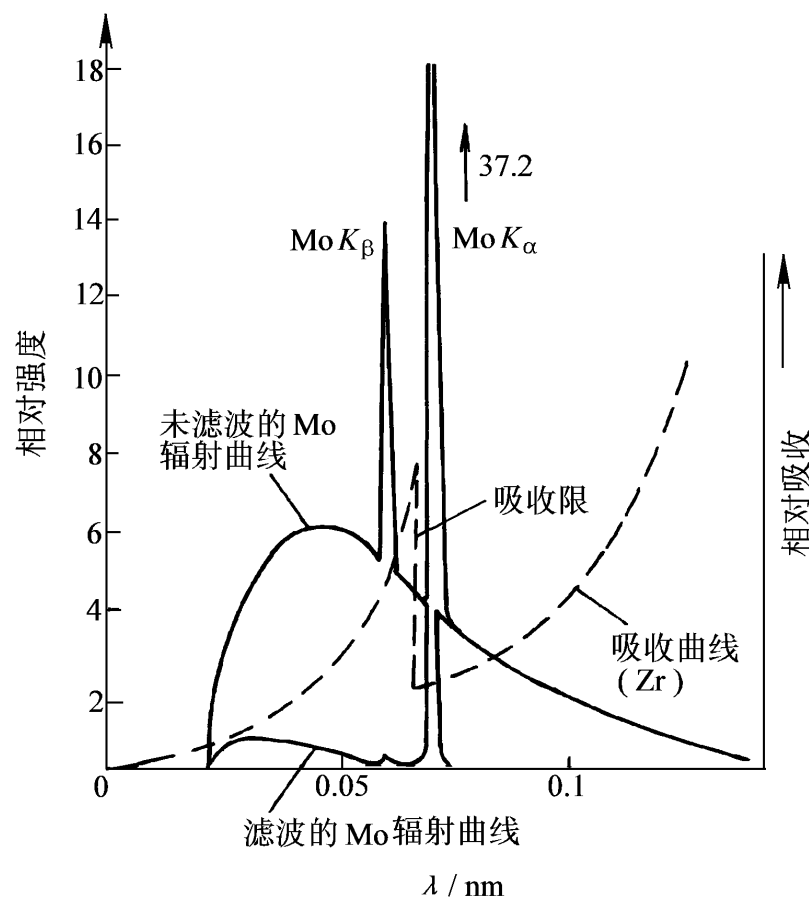


图1-9 滤波片原理示意图

第三节 X射线与物质的相互作用

二、X射线的真吸收

● 吸收限的应用---X射线滤波片的选择

根据吸收限为 λ_k 的物质可以强烈地吸收 $\lambda \leq \lambda_k$ 的X射线，而很少吸收 $\lambda > \lambda_k$ 的X射线这一特性，参照图1-9，可选择一种合适的材料，使其吸收限恰好位于特征谱的 K_α 和 K_β 波长之间，且尽可能靠近 K_α 线波长。把这种材料制成薄片—滤波片，置于入射线光路中，将强烈吸收 K_β 线，而对 K_α 线吸收很少，可以获得基本上为单色的辐射

常用靶材的滤波片选择见表1-2，滤波片比靶材的原子序数小1~2，通过调整滤波片厚度，使滤波后 $I_{K\beta} / I_{K\alpha} \approx 1/600$

当 $Z_{\text{靶}} < 40$ 时， $Z_{\text{滤}} = Z_{\text{靶}} - 1$

当 $Z_{\text{靶}} > 40$ 时， $Z_{\text{滤}} = Z_{\text{靶}} - 2$

第三节 X射线与物质的相互作用

二、X射线的真吸收

- 吸收限的应用 当 $Z_{\text{靶}} < 40$ 时, $Z_{\text{滤}} = Z_{\text{靶}} - 1$; 当 $Z_{\text{靶}} > 40$ 时, $Z_{\text{滤}} = Z_{\text{靶}} - 2$

表1-2 与几种常用的阳极靶及配用的滤波片参数

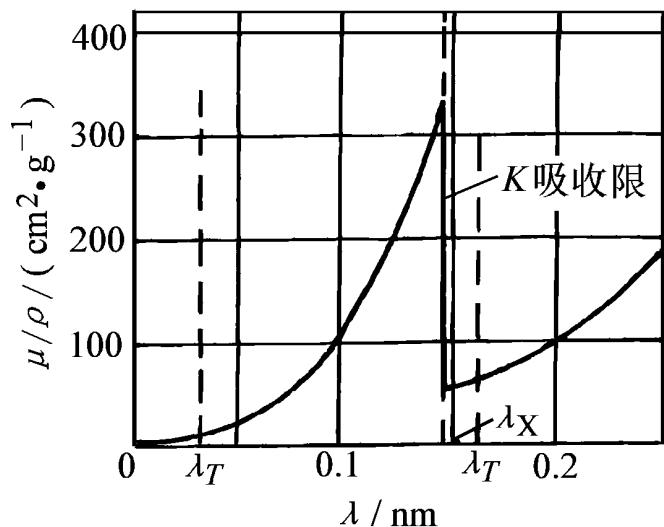
阳 极 靶			滤波片(使 $I_{K\beta} = 1/600$)				I / I_0 (K_{α})
元素Z	$\lambda_{K\alpha} / \text{nm}$	$\lambda_{K\beta} / \text{nm}$	元素Z	λ_K / nm	厚度/mm	$\rho t / \text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$	
银 47	0.0561	0.0497	铈 45	0.0534	0.079	0.096	0.29
钼 42	0.0711	0.0632	锆 40	0.0688	0.108	0.069	0.31
铜 29	0.1542	0.1392	镍 28	0.1488	0.021	0.019	0.40
钴 27	0.1790	0.1621	铁 26	0.1743	0.018	0.014	0.44
铁 26	0.1937	0.1757	锰 25	0.1895	0.016	0.012	0.46
铬 24	0.2291	0.2085	钒 23	0.2268	0.016	0.009	0.50

第三节 X射线与物质的相互作用

二、X射线的真吸收

● 吸收限的应用---阳极靶材料的选择

在衍射分析时，希望试样对 X射线的吸收尽可能少，以获得高的衍射强度和低的背底。避免出现大量荧光辐射的原则就是选择入射X射线的波长，使其不被样品强烈吸收，也就是选择阳极靶材料，让靶材产生的特征X射线波长偏离样品的吸收限。因此应按图1-10所示选用靶材，入射线波长 λ_T 略大于或远小于试样的 λ_K ，即根据样品选择靶材的原则是，



$$Z_{\text{靶}} \leq Z_{\text{样}} + 1$$

$$\text{或 } Z_{\text{靶}} \gg Z_{\text{样}}$$

图1-10 X射线管靶材的选择

例如研究纯铁（原子序数**26**）样品时，最好选用钴靶（原子序数**27**）或铁靶，而不能用镍靶（原子序数**28**）或铜靶（原子序数**29**）。因为铁的 $\lambda_K = 1.7429\text{\AA}$ ，而钴、镍的 K_α 波长分别为**1.7902** \AA 及**1.6591** \AA ，这样由钴靶产生的X射线不能激发铁的K系荧光，同样铁靶产生的X射线也不能激发试样（铁）的K系荧光。由于钴靶的 K_α 波长非常靠近试样铁的 λ_K ，所以试样铁对钴靶 K_α 辐射的吸收也最小。

镍靶产生的X射线却能激发试样铁的K系辐射，造成严重的非相干散射背景。

如果试样中含有一种元素，原则上应以其主组元中原子序数最小的元素来选择阳极靶选择。

第三节 X射线与物质的相互作用

三、X射线的散射

- X射线穿过物质后强度产生衰减
- 强度衰减主要是由于真吸收消耗于光电效应和热效应
- 强度衰减还有一小部分是偏离了原来的入射方向，即散射
- X射线的**散射**包括

与原波长相同的相干散射

与原波长不同的不相干散射

第三节 X射线与物质的相互作用

三、X射线的散射

1.相干散射

- 当入射 X射线与受**原子核束缚较紧的电子**相遇，使电子在 X射线交变电场作用下发生受迫振动，像四周辐射与入射 X射线波长相同的辐射
- 因各电子散射的X射线波长相同，有可能相互干涉，因此称**相干散射**，亦称经典散射
- 物质对X射线的散射可以认为**只是电子的散射**
- 相干散射波仅占入射能量的极小部分
- 相干散射是 **X 射线衍射分析的基础**

第三节 X射线与物质的相互作用

三、X射线的散射

1. 相干散射

当入射X射线是非偏振光，如图1-11,电子在空间P点的相干散射强度

$$I_e = \frac{I_0}{R^2} \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \left(\frac{e^2}{mc} \right)^2 \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} = \frac{I_0}{R^2} f_e^2 \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \quad (1-18)$$

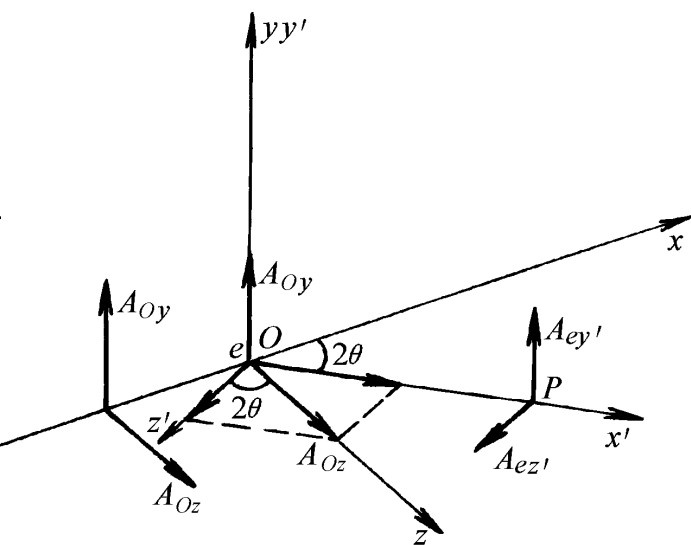


图1-11 一个电子的相干散射

式中， I_0 为入射线强度； I_e 为一个电子的相干散射强度； R 为电子到空间一点P的距离； 2θ 为散射角；

电子散射因数 $f_e^2 = 7.94 \times 10^{-30} \text{m}^2$ ，说明一个电子的相干散射强度很小； $(1 + \cos^2 2\theta)/2$ 称偏振因数，表明相干散射线是偏振的，强度随 2θ 而变化

第三节 X射线与物质的相互作用

三、X射线的散射

1.相干散射

定义原子散射因数为一个原子中所有电子相干散射波合成振幅与一个电子相干散射波振幅的比, 则有

$$f = \int_V \rho(r) e^{i\phi} dV \quad (1-21)$$

式中, $\rho(r)$ 是原子中总的电子分布密度; dV 是位矢 r 端点周围的体积元, ϕ 是相位差,

$$\phi = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} r \cos \alpha$$

α 是 r 与 $(k'-k)$ 间夹角(图1-12)

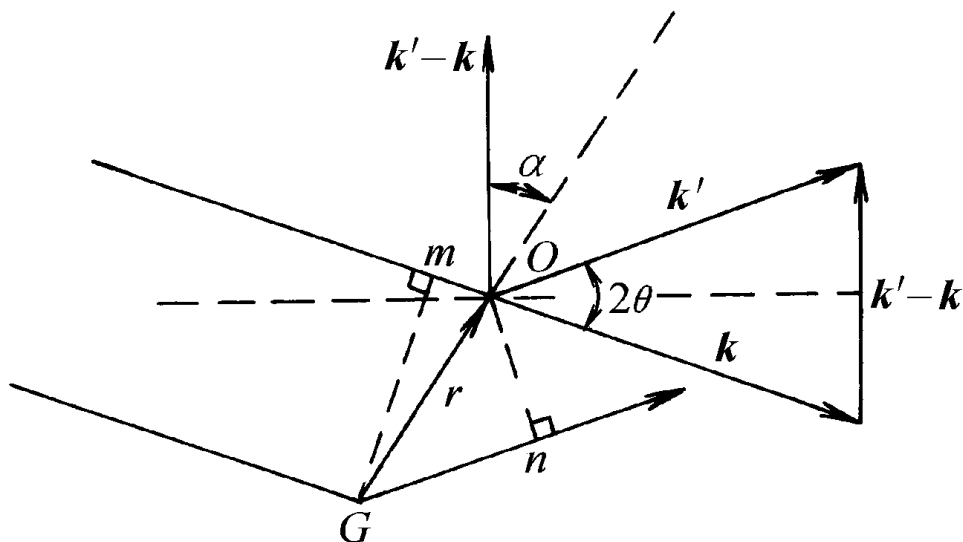


图1-12 一个原子中电子的相干散射

第三节 X射线与物质的相互作用

三、X射线的散射

1. 相干散射

若原子中电子云相对原子核呈球形对称分布, $U(r)$ 为其径向分布函数(半径为 r 的球面上的电子数), $U(r)=4\pi r^2\rho(r)$,

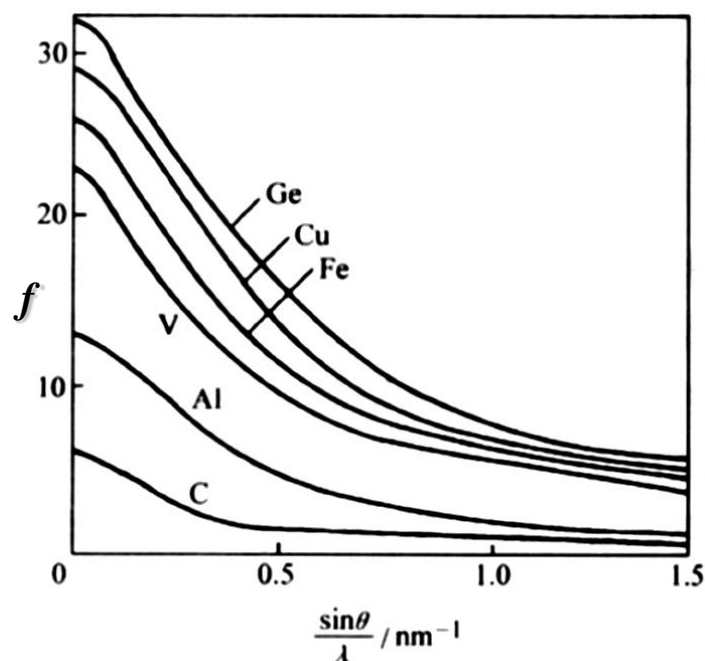


图1-13 f 随 $\sin \theta / \lambda$ 的变化

令 $K = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$

则 $\phi = Krcos\alpha$ (1-19)

$$f = \int_0^\infty U(r) \frac{\sin Kr}{Kr} dr \quad (1-22)$$

见图1-13, 当 $\theta=0$ 时, $f=z$; 当 $\theta \neq 0$ 时, $f < z$, 且随 $\sin \theta / \lambda$ 增大迅速衰减

第三节 X射线与物质的相互作用

三、X射线的散射

1.相干散射

原子的相干散射强度,

$$I_a = f^2 I_e$$

以上分析将电子看成是自由电子, 忽略了原子核对电子的束缚和其它电子的排斥作用。因此对原子散射因数需进行修正

$$f_{\text{有效}} = f_0 + f' + if'' \quad (1-23)$$

式中, f' 和 f'' 称色散修正项。虚数项 f'' 通常可忽略不计; 对于给定的散射体和波长, f' 与散射角无关, 它仅与 (λ/λ_K) 值有关, 此值越接近1, $f_{\text{有效}}$ 与计算值 f_0 差值越大

第三节 X射线与物质的相互作用

三、X射线的散射

2.不相干散射

当 X射线与自由电子或受核束缚较弱的电子碰撞时，使电子获得部分能量离开原子核而成为反冲电子，X 射线能量

损失，而发生**波长变长的不相干散射**

不相干散射效应首先由康普顿和吴有训发现，并用 X射线光子与自由电子碰撞的量子理论解释这一现象，见图1-14

不相干散射亦称量子散射

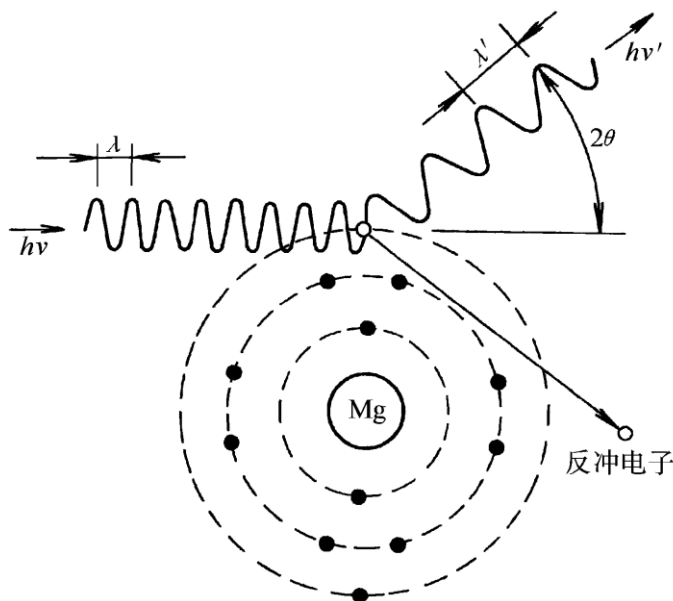


图1-14 康普顿-吴有训效应

第三节 X射线与物质的相互作用

三、X射线的散射

2.不相干散射

- 不相干散射引起的波长变化 $\Delta\lambda$ 为

$$\Delta\lambda = \lambda' - \lambda = 0.00243(1 - \cos 2\theta) = 0.00468 \sin^2 \theta \quad (1-24)$$

- 不相干散射的波长与入射波不同，且随散射方向(2θ)变化，不能发生衍射，而形成衍射图的背底
- 不相干散射强度随 $\sin \theta / \lambda$ 增大而增大，入射波长愈短，被照物质轻元素愈轻，康普顿-吴有训效应愈显著



小结

相干 (经典散射)	与原子内紧束缚电子刚性碰撞	波长与入射波相同 有一定的位相关系	相互干涉产生衍射条纹，是X射线衍射基础
非相干 (康普顿效应)	与自由电子或受核束缚较弱的电子非刚性碰撞	波长与入射波不同	不互相干涉由于散射于各个方向，强度很低，形成连续的背景

第三节 X射线与物质的相互作用

图1-15归纳了X射线穿过物质时，X射线与物质发生复杂的相互作用，即物质对X射线的吸收、散射；入射X射线对样品原子的电离，及随后的荧光效应和俄歇效应等

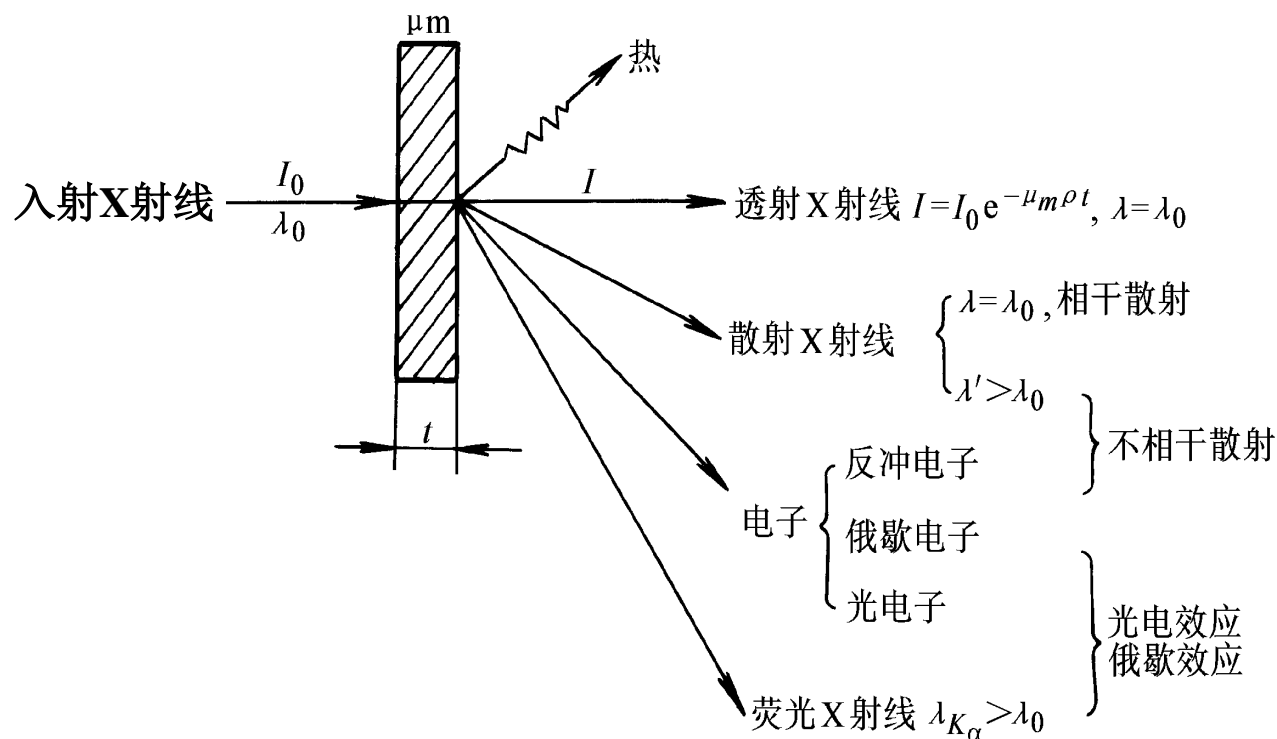
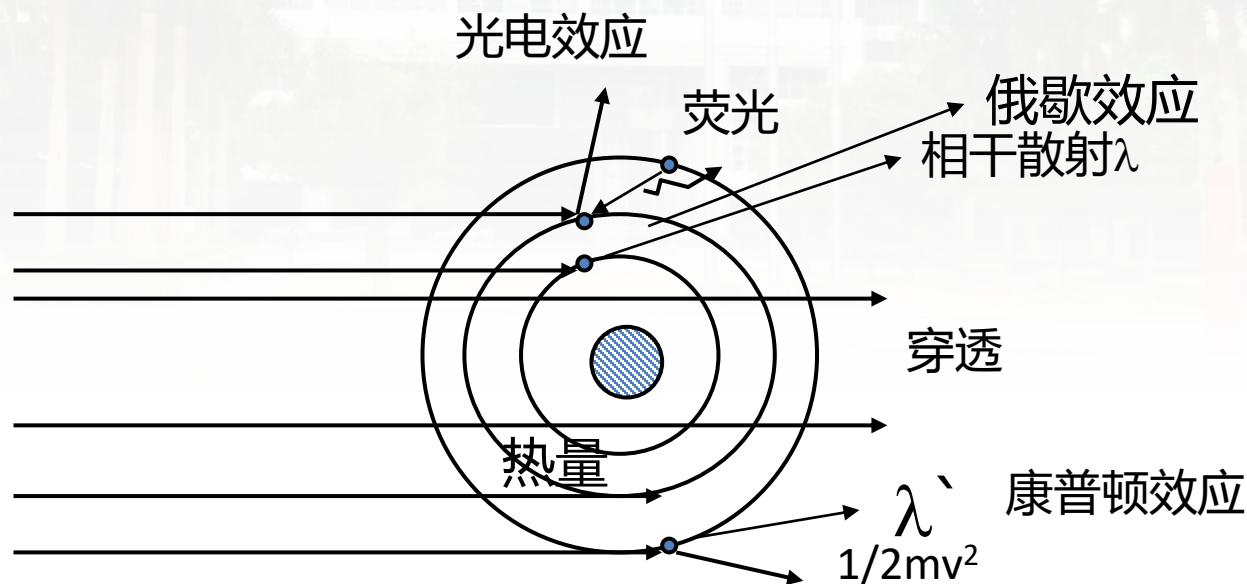
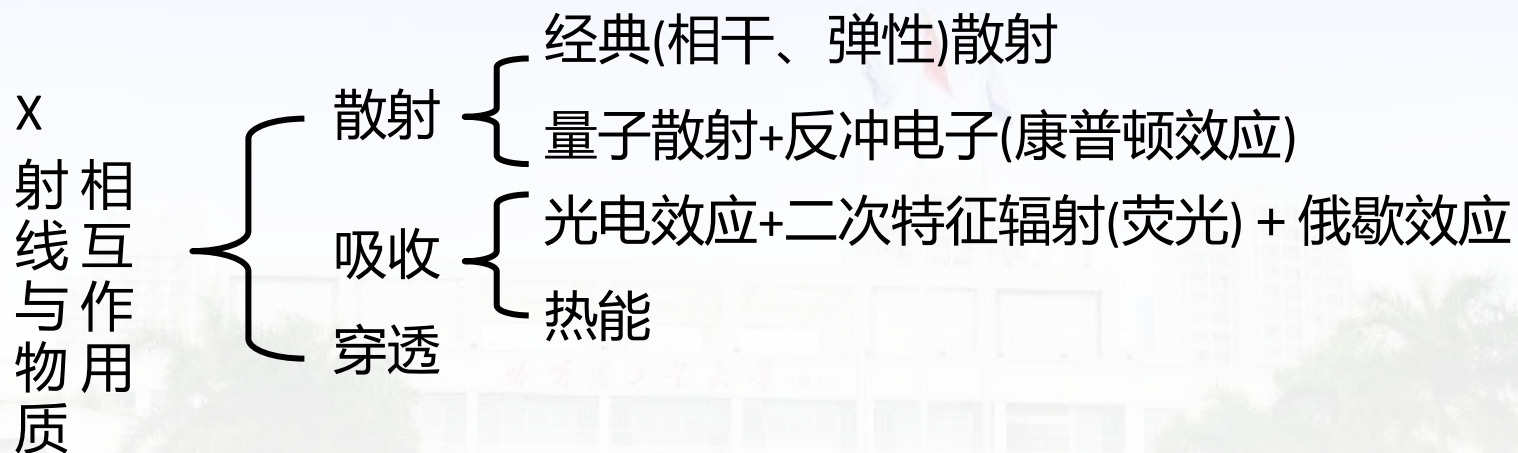


图1-15 X射线与物质的相互作用



X射线与物质相互作用的总结





小结

散射	<p>散射无能力损失或损失相对较小 相干散射是X射线衍射基础,只有相干散射才能产生衍射.</p> <p>散射是进行材料晶体结构分析的工具</p>
吸收	<p>吸收是能量的大幅度转换,多数在原子壳层上进行,从而带有壳层的特征能量,因此是揭示材料成分的因素</p> <p>吸收是进行材料成分分析的工具 可以在分析成分的同时告诉你元素价态</p>



总结

- 关于X射线与物质的相互作用
 - 1. 宏观效应——X射线强度衰减
 - 2. 微观机制——X射线被散射, 吸收
 - (1) 散射——相干散射, 康谱顿散射
 - (2) 吸收——产生光电子, 二次荧光, 俄歇电子
 - (3) 什么是吸收限? 如何选择滤波片, 阳极靶?