



中南大学

X射线衍射分析技术

# X射线物理学基础

材料科学与工程学院

艾延龄

E-mail: [ylai@mail.csu.edu.cn](mailto:ylai@mail.csu.edu.cn)

1-1 X射线的本质

1-2 X射线谱

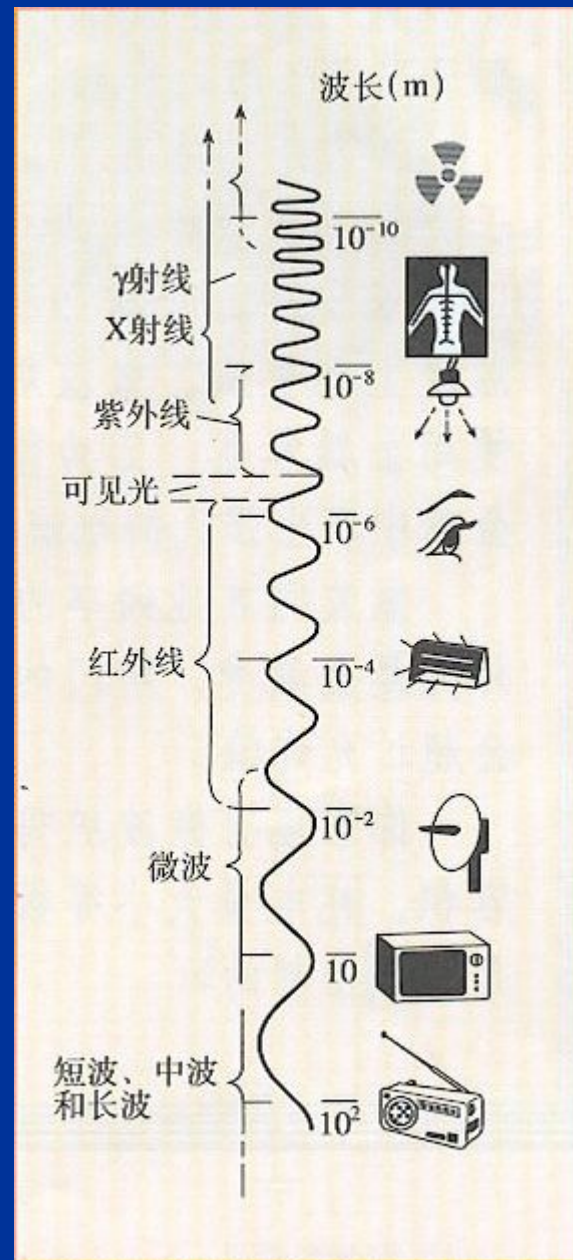
1-3 X射线与物质的相互作用

1-4 X射线的防护

1-5 总结

1895年伦琴发现X射线以后很长一段时间内，人们只认识到这种肉眼看不见的、穿透能力很强的射线所呈现出来的一些现象特征，诸如穿越磁场时不偏转；能使底片感光，使荧光物质发光和使气体电离；对生物细胞有杀害作用等。直到发现了晶体的衍射现象和康普顿效应以后，人们才逐步揭示X射线的真谛。

X射线和无线电波、红外线、可见光、紫外线、 $\gamma$ 射线、宇宙射线一样，本质上同属于电磁波。只不过彼此占据不同的波长范围而已。X射线的波长很短，大约在 $0.01\sim 100 \text{ \AA}$ 之间，在电磁波谱中，它与紫外线及 $\gamma$ 射线互相搭接。

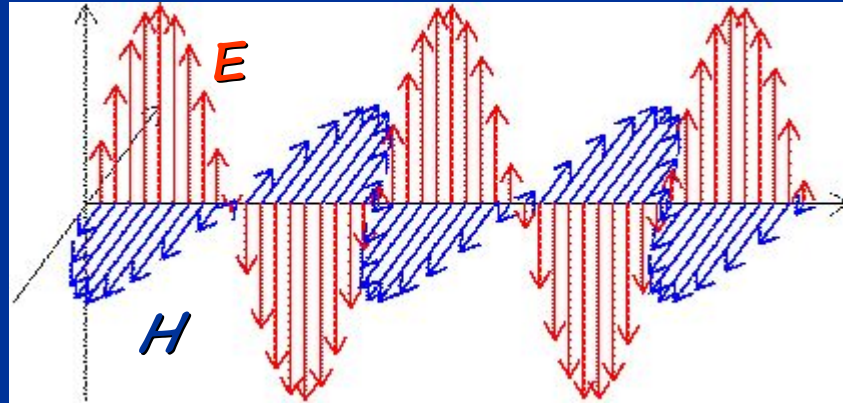


电磁波谱

## 电磁波传播示意图

**$E$** : 电场强度矢量

**$H$** : 磁场强度矢量



电磁波是一种横波，它由交替变化的电场和磁场组成。电场和磁场矢量总是以相同的周相，在两个相互垂直的平面内作周期振动。电磁波的传播方向总是与矢量 $E$ 和 $H$ 的振动方向垂直，传播速度等于光速。

*在X射线的分析实验中，我们记录的是电场强度矢量 $E$ 起作用的物理效应！*

X射线虽然和可见光一样（没有静止质量，但有能量），与光传播有关的一些现象（如反射、折射、散射、干涉、以及偏振）都会发生，但由于相对可见光而言，X射线的波长要短得多（光量子的能量相应要高得多），上述物理现象在表现方式上与可见光存在很大的差异。

■X射线只有当它几乎平行的掠过光洁的固体表面时，才有可能发生类似于可见光那样的全反射；

■X射线穿过不同媒质时，几乎不发生偏折（X射线的折射率十分接近1，只在 $10^{-6}$ 数量级上有差异）。

**不能象可见光一样使X射线会聚、发散、和变向，使得X射线无法制成显微镜！**

■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。用于金属探伤的X射线波长约为0.1~0.005nm或者更短，而用于晶体结构分析的X射线波长约在0.25~0.05nm之间。

■软X射线：波长较长的软X射线能量较低，穿透性弱，可用于医学和非金属的分析。

X射线与其它微观粒子一样，既具有波动的特性，又具有粒子的特性。

描述X射线波动性质的物理量，如频率  $\nu$ ，波长  $\lambda$  和描述其粒子性的光量子能量  $E$ 、动量  $P$  之间，遵循爱因斯坦关系式：

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

式中

J.s;

$2.998 \times$

$h$ : 普朗克常数，等于  $6.625 \times 10^{-34}$

$c$ : X射线的速度，等于

cm/s.



# 小结

■ X射线本质上属于电磁波，它与无线电波、可见光等并没有本质的区别；它所展示出来的一些特殊的属性是由于其波长处于特定的范围造成的；

■ X射线可以分为硬X射线和软X射线，波长短的称为硬X射线，其能量高、穿透力强；波长长的称为软X射线，其能量低、穿透力差。

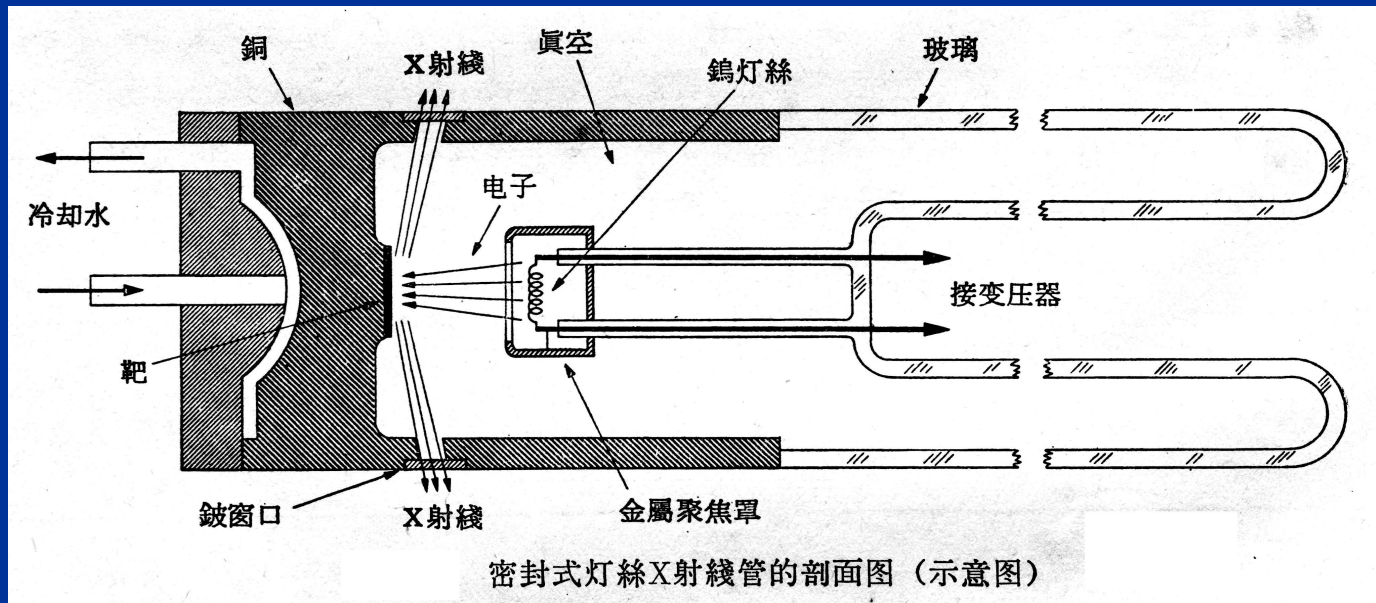
1-1 X射线的本质

1-2 X射线谱

1-3 X射线与物质的相互作用

1-4 X射线的防护

1-5 总结



高速运动的电子与物体碰撞时，发生能量转换，电子的运动受阻失去动能，其中一小部分（1%左右）能量转变为X射线，而绝大部分（99%左右）能量转变成热能使物体温度升高。

## X射线的产生机理，按量子理论的观点，源自两个物理过程：

■阴极射出的高速电子与靶材碰撞，运动受阻而减速，其损失的动能便以X射线光子的形式辐射出来，因此这种辐射称之为轫致辐射；由于高速电子的碰撞过程和条件是千变万化的，因而X射线光量子的波长必然是按统计规律连续分布，覆盖一个很大的波长范围，故称这种辐射为连续辐射（或称白色X射线）；

■当阴极电子的动能足够大时，其中的一部分电子将有可能将靶材原子的某个内层电子击出到电子未添满的外层，此时原子将处于不稳定的高能激发态，各外层电子便争相向内层跃迁，以填补被击出电子的空位，以使系统能量回到低能稳定态。外层电子向内层跃迁过程中所降低的能量，便转而以一个X射线光量子的形式向外辐射。X射线光量子的波长由电子跃迁所跨越的两个能级的能量差来决定。由于这种X射线的波长能够标识原子的原子序数特征，故称这种辐射为特征辐射或者标识辐射。

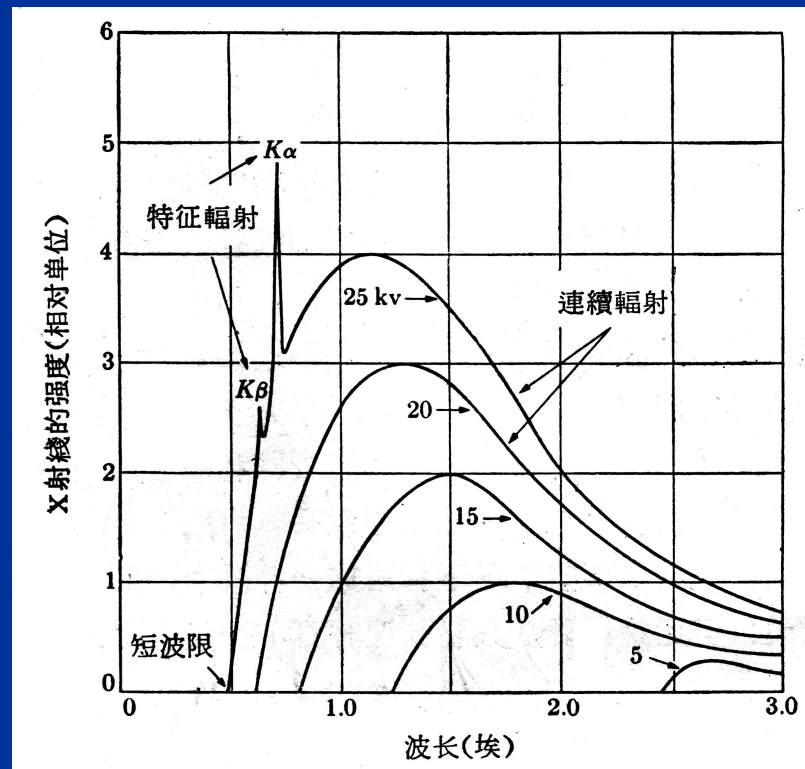
# 一、连续X射线谱

具有连续波长的X射线，其强度与波长的关系曲线即为连续X射线谱。

## 短波限

在不同管压下的连续谱的短波端，都有一个突然截止的极限波长  $\lambda_0$ ，称之为短波限。

**短波限只与阴极射线管的电压有关，而与电流强度无关，电流强度改变只会改变连续X射线谱的相应强度，不会改变短波限的位置。**



X射线谱

用量子理论很容易解释短波限的问题，即如果在外加电压  $U$  的作用下，击靶时电子的最大动能就是  $eU$ ，极限情况是电子在一次碰撞中将全部能量都转化为一个光量子，这个具有最高能量的光量子的波长就是短波限  $\lambda_0$ 。

$$E = eU = hn_{\max} = \frac{hc}{\lambda_0}$$

$$\lambda_0 = \frac{hc}{eU} = \frac{K}{U}$$

其中  $U$  是电压； $e$  是电子电荷； $h$  是普朗克常量； $c$  是光速。

# 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目的能量总和。常用的单位是 $J/cm^2.s$ .
- 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 $I=n h\nu$ .连续X射线强度最大值在 $1.5 \lambda_0$ ,而不在 $\lambda_0$ 处。

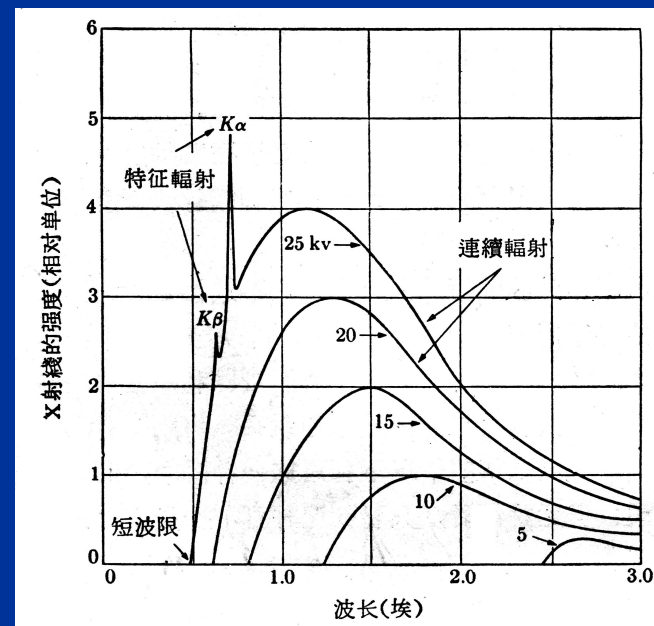
连续X射线谱中每条曲线下的面积表示连续X射线的总强度。也是阳极靶发射出的X射线的总能量。

■实验证明， $I$ 与管电流 $i$ 、管电压 $U$ 、阳极靶的原子序数 $Z$ 存在如下关系： $I = K_1 i Z U^2$   
且X射线管的效率为：

$$\eta = X\text{射线管效率} = \frac{X\text{射线功率}}{\text{电子流功率}} = \frac{K_1 i Z U^2}{i U} = K_1 Z U$$

其中 $K_1$ 是常数，其值约为： $(1.1 \sim 1.4) \times 10^{-9}$

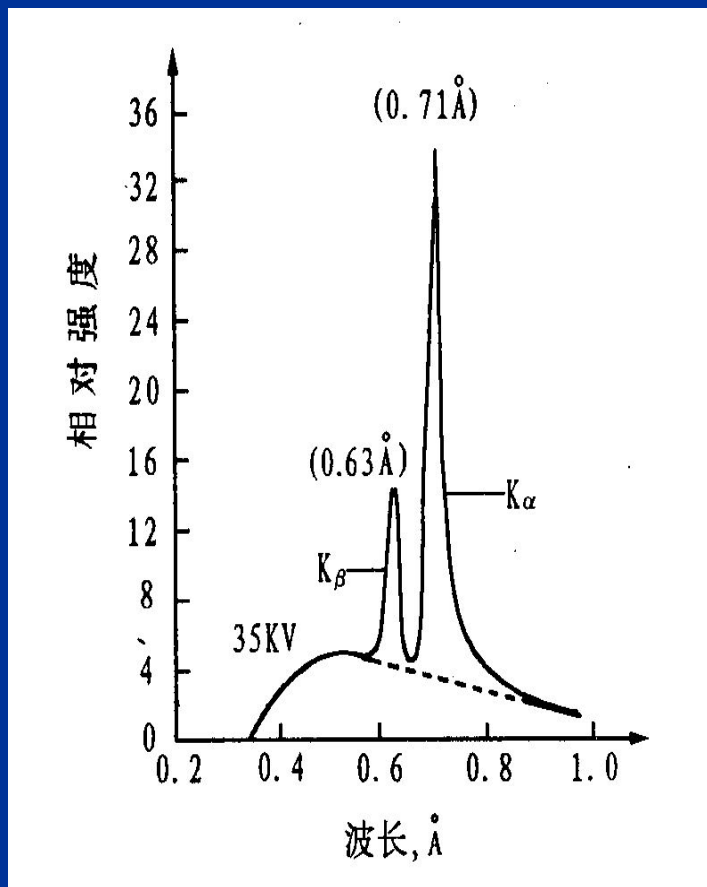
**可见要提高X射线管发射连续X射线的效率，就要选用重金属靶并施以高电压！**

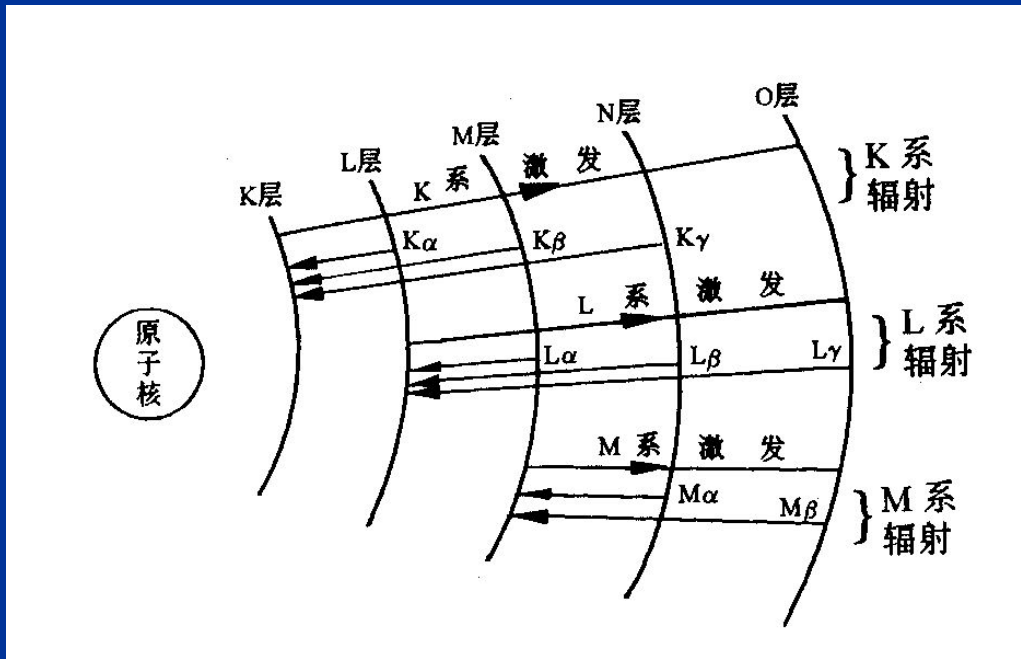




## 二、特征（标识）X射线谱

当X射线的管压超过一定值时，会在某些特定的波长位置处出现强度很高、非常狭窄的谱线叠加在连续谱强度分布曲线上。改变管流、管压，这些谱线只改变强度，而波长值固定不变。这样的谱线称之为特征X射线谱或者标识X射线谱。





## 特征X射线产生示意图

$$h\nu_{n_2-n_1} = E_{n_2} - E_{n_1}$$

$$\lambda_{n_2-n_1} = \frac{hc}{E_{n_2} - E_{n_1}}$$

$h$ : 普朗克常量;

$n_2, n_1$ : 电子跃迁前后所在的能级;

$c$ : 光速

# 特征X射线的命名规则

我们定义由不同外层上的电子跃迁到同一内层而辐射的特征谱线属于同一线系，如从L、M、N层上的电子跃迁到K层时产生的特征X射线都属于K系特征谱线。

按电子跃迁时所跨越的电子能级数目的多少，将同一线系的谱线分别标以 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 等符号。如电子从L层跃迁到K层时，跨越了一层，所以其特征谱线为 $K_{\alpha}$ 线，而电子从M层跃迁到K层时，要跨越两层，所以其特征谱线记为 $K_{\beta}$ 线，依次类推。

电子能级间的能量差并不是均等分布的，愈靠近原子核，相邻能级间能量差愈大，所以同一靶材的K、L、M系谱线中，以K系谱线的波长最短，而L系谱线的波长又短于M系；

$$\lambda_K < \lambda_L < \lambda_M$$

此外，在同一线系各谱线间，如在K系谱线中，必定有：

$$\lambda_{K_\alpha} > \lambda_{K_\beta} > \lambda_{K_\gamma}$$

原子中同一壳层上的电子并不处于同一能量状态，而分属于若干个亚能级。如L层中的8个电子分属于 $L_I$ 、 $L_{II}$ 、 $L_{III}$ 三个亚能级； $L_I$ 亚能级上的电子不能跃迁到K能级上（选择定则），所以 $K_\alpha$ 线是电子从 $L_{III}$ 到K（ $K_{\alpha 1}$ ）、 $L_{II}$ 到K（ $K_{\alpha 2}$ ）跃迁时辐射出来的 $K_{\alpha 1}$ 和 $K_{\alpha 2}$ 两根谱线组成， $L_{III}$ 层上的四个电子跃迁到K层的几率比 $L_I$ 层的两个电子跃迁到K层的几率大一倍，所以组成 $K_\alpha$ 线的两根线的强度比为二比一。双线的波长相差很小，在结构分析中常用的K系谱线中： $\Delta\lambda \approx 4 \times 10^{-4} \text{ nm}$ 一般情况下是分辨不出来的，这时 $K_\alpha$ 线的波长是用双线波长的加权平均值来表示的：

$$\lambda_{K\alpha} = \frac{2\lambda_{K\alpha 1} + \lambda_{K\alpha 2}}{3}$$

特征谱线的波长随原子序数 $Z$ 的增大而变短，波长和原子序数之间的关系符合莫塞莱定律：

$$\sqrt{\frac{1}{\lambda}} = K(Z - \sigma) \quad K \text{ 和 } \sigma \text{ 是常数}$$

特征谱线的辐射强度随管流 $i$ 、管压 $U$ 的增大而增大。 $K$ 系谱线强度的经验公式为：

$$I = Ai(U - U_k)^n$$

$A$ : 比例常数；  
 $U_k$ :  $K$ 系谱线的临界激发电压；  
 $n$ : 常数，约为1.5

经验表明，欲得到最大的特征X射线与连续X射线的强度比，X射线管的工作电压应选在 $3 \sim 5U_k$ 时为最佳。

# 小结

- 连续X射线是高速运动的电子运动受阻而减速时，由于能量降低而产生的辐射，其波长可以是任意值，它不需要击出靶材原子的内层电子；
- 特征X射线是在靶材原子的内层电子被击出以后，外层电子向内层跃迁时产生的；对于确定的元素其波长是特定的。

1-1 X射线的本质

1-2 X射线谱

1-3 X射线与物质的相互作用

1-4 X射线的防护

1-5 总结



# 一、X射线的散射

## A) 相干散射

物质中的电子在X射线电场的作用下，产生强迫振动。这样每个电子在各方向产生与入射X射线同频率的电磁波。这种散射就是相干散射，又称为经典散射或者汤姆逊散射。

## B) 非相干散射

- X射线光子与束缚力不大的外层电子 或自由电子碰撞时电子获得一部分动能成为反冲电子，X射线光子离开原来方向，能量减小，波长增加。
- 非相干散射是康普顿 (*A.H.Compton*) 和我国物理学家吴有训等人发现的，亦称康普顿效应。非相干散射突出地表现出X射线的微粒特性，只能用量子理论来描述，亦称量子散射。它会增加连续背影，给衍射图象带来不利的影响，特别对轻元素。

## 二、X射线的吸收

### A) 光电效应与荧光辐射

当入射X射线的光量子的能量足够大时，同样可以将原子内层电子击出，这就是光电效应。被击出的电子称为**光电子**。受激原子的外层电子向内层跃迁时，同样会辐射出波长严格一定的特征X射线。

由X射线激发产生的特征辐射称为二次特征辐射。

二次特征辐射本质上属于光致发光的荧光现象，故也称这种辐射为荧光辐射。

欲激发原子产生K系荧光辐射，入射X射线光量子的能量必须大于或者至少等于从原子中击出一个K层电子所做的功

$W_k$ .

$$W_k = h\nu_k = \frac{hc}{\lambda_k}$$

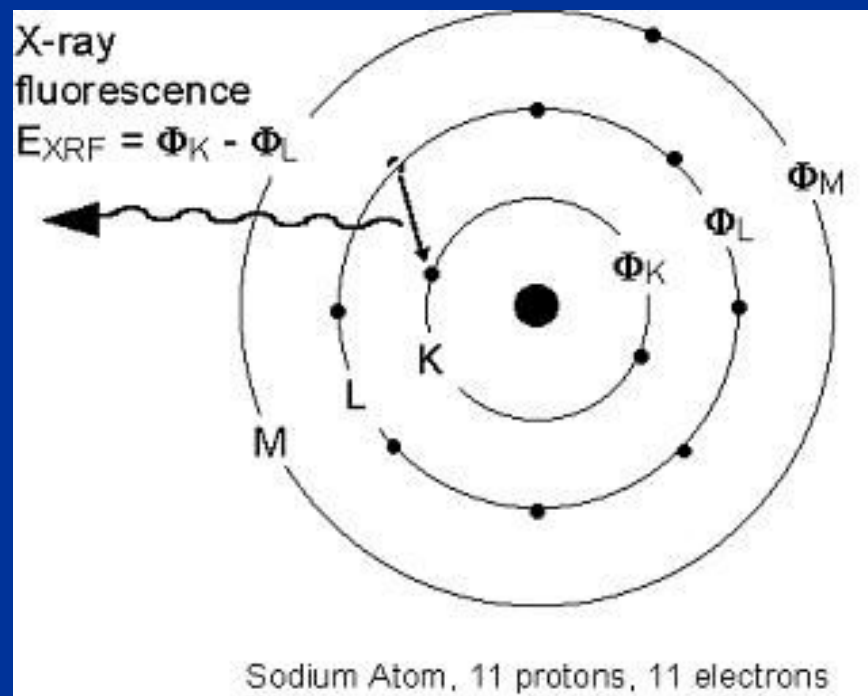
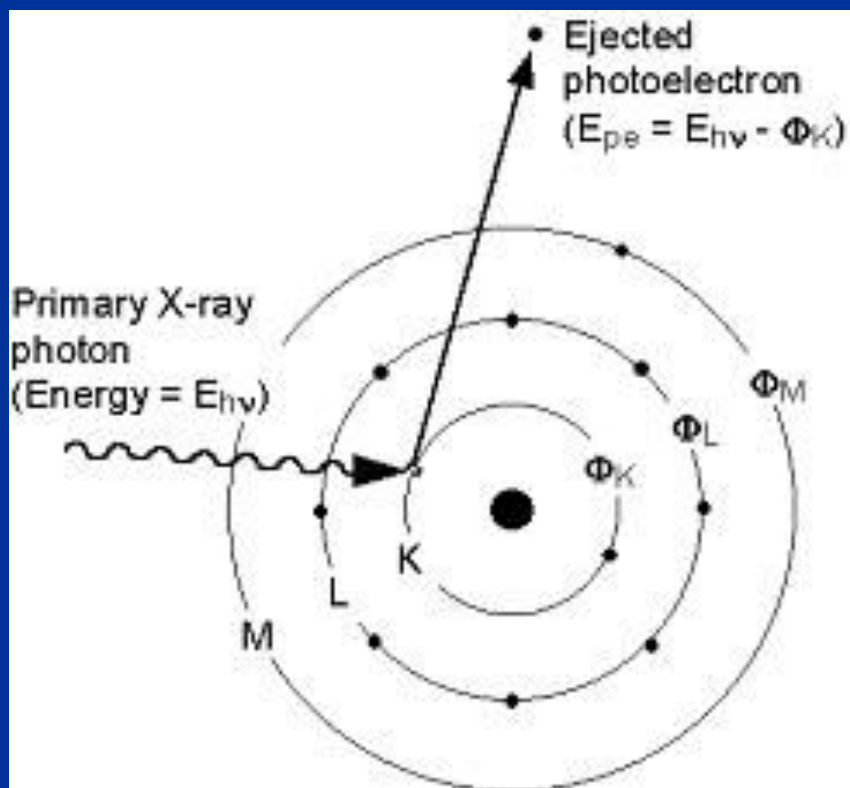
$$\lambda_k = \frac{hc}{W_k}$$

$\lambda_k$ 是为激发被照射物质产生K系荧光辐射，入射X射线须具有的波长的临界值，一般称之为被照射物质大量吸收X射线的吸收限。

荧光辐射光量子的能量一定小于激发它产生入射X射线光量子的能量。

**荧光辐射对X射线衍射分析是有害的，它增加衍射花样的背景，但它是X射线光谱或能谱分析的基础！**

# 光电效应 —— 光电子和荧光X射线示意图



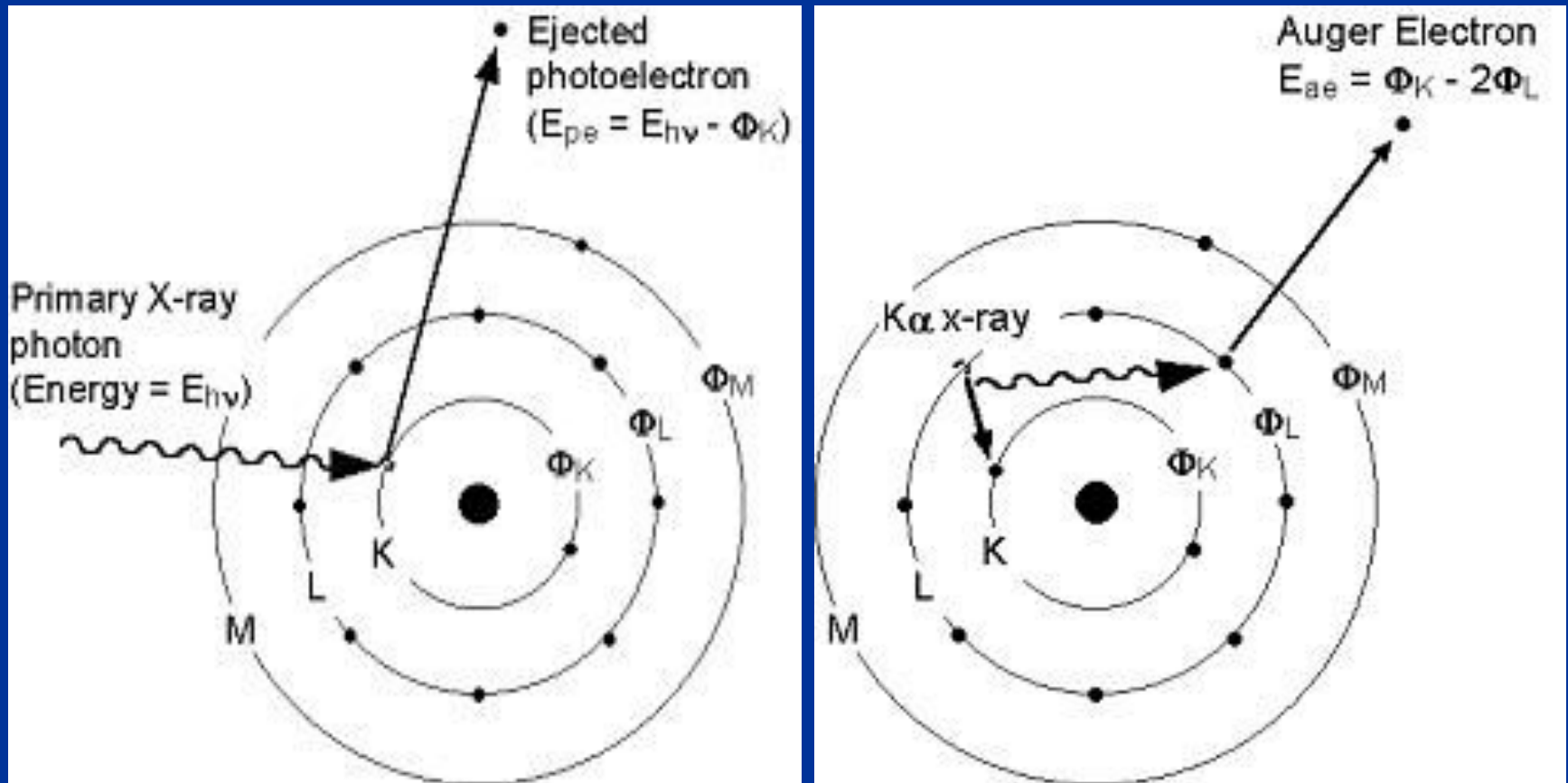
## B) 俄歇效应

原子的K层电子被X射线击出后，处于激发态，当L层的电子向K层跃迁时，将释放出 $\Delta E = E_k - E_l$ 能量，这个能量可以用荧光X射线的形式释放，也可以被原子内部的某个电子（内层或者外层）所吸收，使这个电子受激发而逸出原子成为自由电子，这就是俄歇效应，这个电子就是俄歇电子。

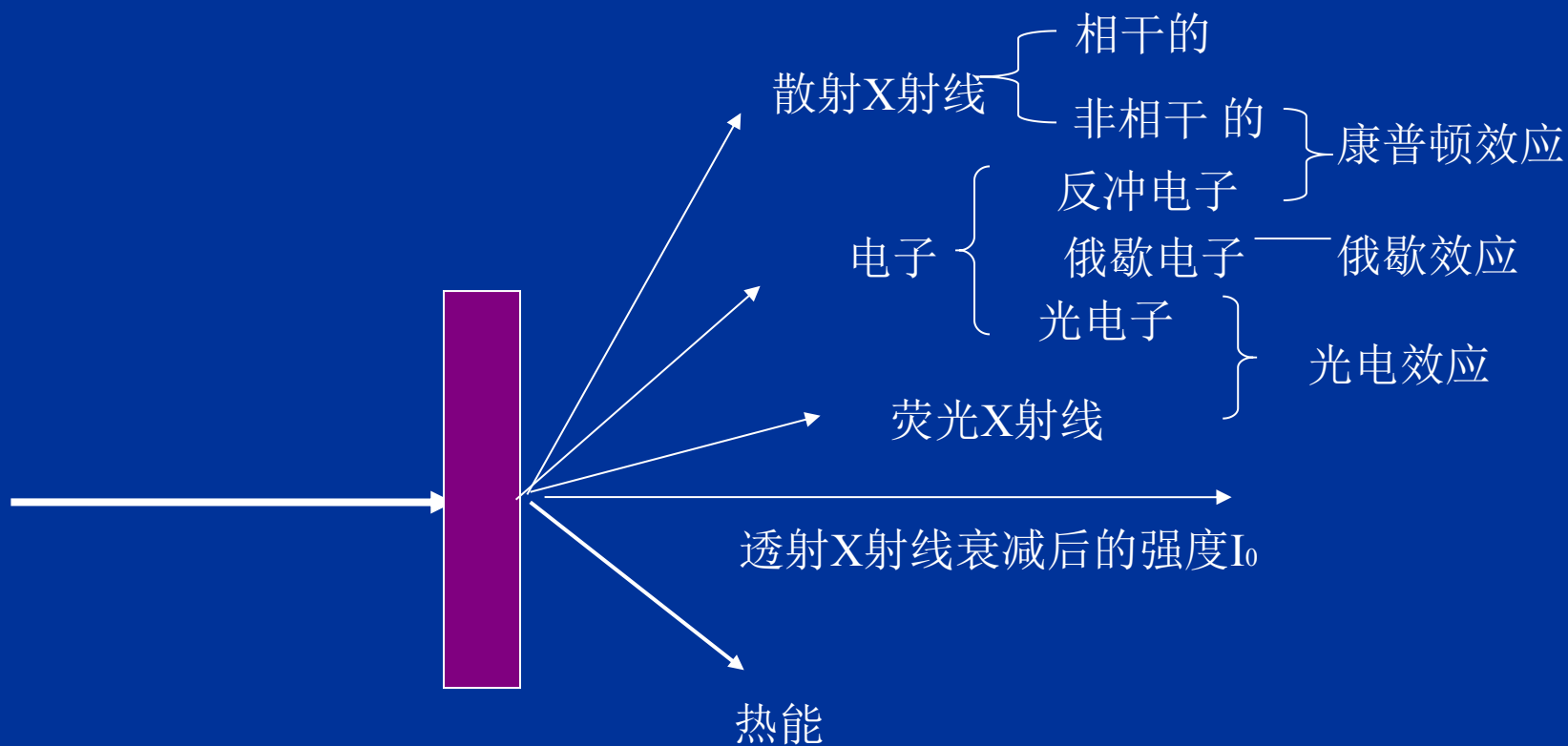
俄歇电子的能量为： $\Delta E = E_k - E_l - E_l$

*俄歇电子的能量与入射X射线的波长无关，仅与产生俄歇效应的物质的元素种类有关。俄歇电子的能量很低，一般只有几百电子伏特，因此，只有表面几层原子所产生的俄歇电子才能逸出表面被探测，所以俄歇电子可以带来物质表层化学成分信息，俄歇电子显微镜就是表面物理研究的重要工具之一。*

# 光电效应-----俄歇效应示意图



# C) 热能





### 三、X射线的衰减

当一束X射线通过物质时，由于散射和吸收的作用以及热能的转变，使其透射方向上的强度衰减。衰减的程度与所经过物质的距离成正比。

$$I_T = I_0 e^{-(\mu/\rho)\rho t} = I_0 e^{-\mu_m \rho t}$$

$I_T$ : 透射束的强度;  $I_0$ : 入射束的强度;

$t$ : 物质的厚度;  $\rho$ : 物质的密度;

$\mu_m$ : 物质的质量吸收系数。

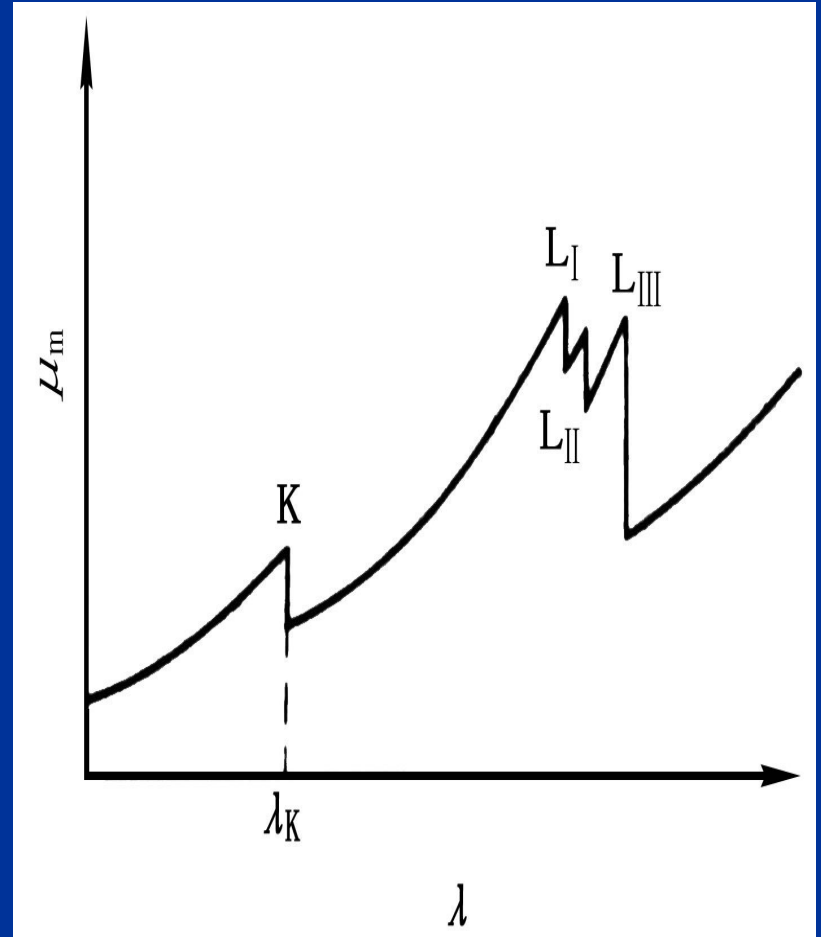
# X射线的吸收曲线

## 实验表明

质量吸收系数与入射X射线的波长和被照射物质的原子序数有以下的函数关系：

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

$K$ 是常数。



## 四、吸收限的应用

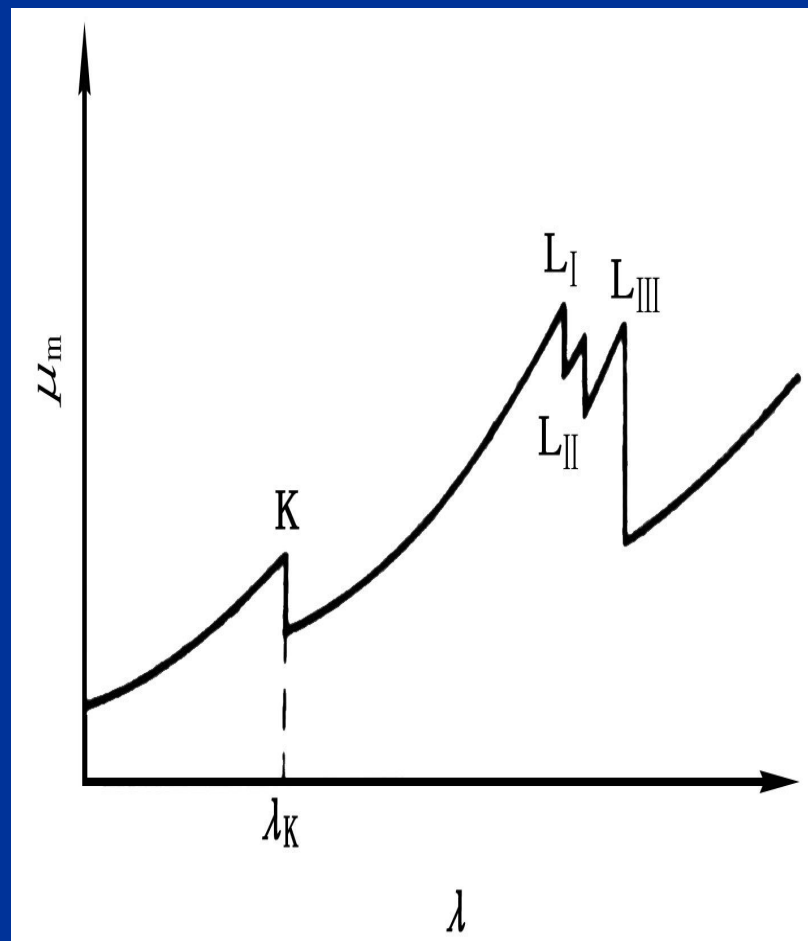
### A) 根据样品成分选择靶材

X射线结构分析要求尽可能少的激发样品的荧光辐射，以降低衍射花样的背底。为此，最好使入射X射线的波长略长于样品的K系吸收限 $\lambda_K$ ，或者短很多。

**实践表明，选择靶材的原则是：**

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

$$Z_{\text{靶}} \gg Z_{\text{样}}$$

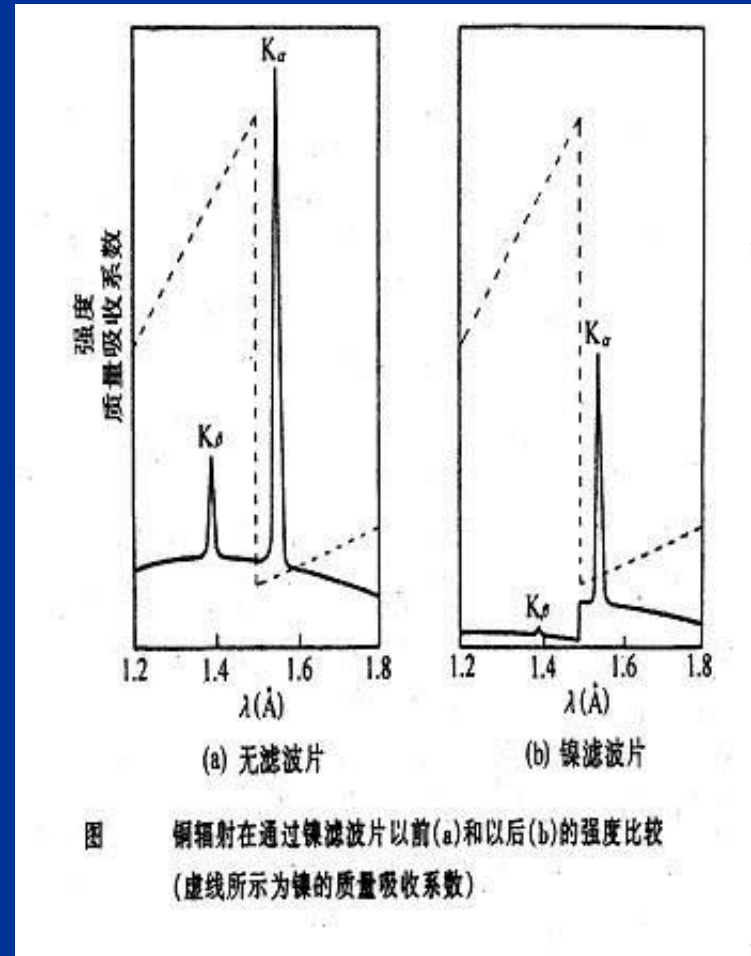


## B) 滤波片的选择

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

■ 获得单色光的方法之一是在X射线出射的路径上放置一定厚度的滤波片，可以简便地将 $k_{\beta}$  和连续谱衰减到可以忽略的程度。

- 1:  $Z_{\text{靶}} < 40$  时,  $Z_{\text{滤}} = Z_{\text{靶}} - 1$ ;
- 2:  $Z_{\text{靶}} > 40$  时,  $Z_{\text{滤}} = Z_{\text{靶}} - 2$



对于几种阳极靶常采用的滤波片

阳极靶				滤波片				
靶材	原子序数	$K_{\alpha}$ 波长 Å	$K_{\beta}$ 波长 Å	材料	原子序数	$\Lambda_K$ Å	厚度* mm	$I/I_0$ ( $K_{\alpha}$ )
Cr	24	2.2909	2.08480	V	23	2.2690	0.016	0.50
Fe	26	1.9373	1.75653	Mn	25	1.8964	0.016	0.46
Co	27	1.7902	1.62075	Fe	26	1.7429	0.018	0.44
Ni	28	1.6591	1.50010	Co	27	1.6072	0.013	0.53
<b>Cu</b>	<b>29</b>	<b>1.5418</b>	<b>1.39217</b>	<b>Ni</b>	<b>28</b>	<b>1.4869</b>	<b>0.021</b>	<b>0.40</b>
Mo	42	0.7107	0.63225	Zr	40	0.6888	0.180	0.31
Ag	47	0.5609	0.49701	Rh	45	0.5338	0.079	0.29

\* 滤波后的 $K_{\beta} / K_{\alpha}$ 强度比为1/600

# 小结

- X射线与物质的相互作用包括两个方面，分别是物质对X射线的散射、物质对X射线的吸收；
- X射线的散射包括相干散射和非相干散射，相干散射又称为经典散射或者汤姆逊散射；而非相干散射是由于X射线与原子外层电子发生碰撞后能量降低引起的散射；
- X射线的吸收主要是由于X射线光子击出原子内层电子产生光电效应，并由此引发荧光辐射和俄歇效应。

1-1 X射线的本质

1-2 X射线谱

1-3 X射线与物质的相互作用

1-4 X射线的防护

1-5 总结

- 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、毛发脱落、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。



# 总结

- X射线本质上属于电磁波，它与无线电波、可见光等并没有本质的区别；
- 连续X射线是高速运动的电子运动受阻而减速时，由于能量降低而产生的辐射，其波长可以是任意值，特征X射线是在靶材原子的内层电子被击出以后，外层电子向内层跃迁时产生的；对于确定的元素其波长是特定的；
- X射线与物质的相互作用包括两个方面，分别是物质对X射线的散射、物质对X射线的吸收；X射线的散射包括相干散射和非相干散射；X射线吸收主要是指荧光辐射和俄歇效应。