

固体物理实验方法

X 射线结构分析

2010

固体物理实验方法

——（二）X 射线结构分析

教学、考核方法

教学：讲课为主，阅读文献为辅

考核：阅读一篇以上近五年内发表在学术刊物上的有关 X 射线的英文论文，并写出一千字（中文）左右的文献阅读报告，交阅读报告并附上一篇主要的英文文献；或参加开卷考试。

主要内容：X 射线源及其发射谱、X 射线与物质的相互作用、晶体的 X 射线衍射、X 射线吸收精细结构。

参考书目

王华馥，吴自勤．固体物理实验方法，第二章 固体 X 射线学．高等教育出版社，1990

黄胜涛．固体 X 射线学．高等教育出版社

B.E.Warren, X-ray Diffraction, Addison-Wesley Pub.Co.Inc.

Jens Als-Nielsen, Des McMorrow, Elements of Modern X-ray physics, John Wiley&Sons Ltd, 2000

§ 1. X 射线源及其发射谱

1. X 射线的发现及其本质的确定

1) 1895 Röntgen W.C. 发现 X 射线 (1901 年首届诺贝尔物理奖)

1912 Laue.M. 晶体的 X 射线衍射, Laue 方程 (1914 年诺贝尔物理奖)

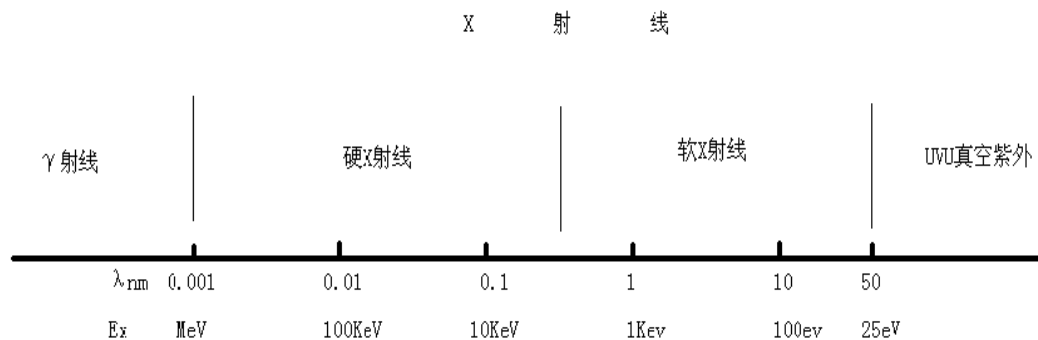
1913 Bragg, W.H&W.L. Bragg 定律 (1915 年诺贝尔物理奖)

——X 射线是一种波长很短($\sim \text{\AA}$)的电磁辐射

1923 A.Compton X 射线的 Compton 散射 (1927 年诺贝尔物理奖)

——X 射线的量子特性

X 射线是波长很短的电磁辐射，是光子能量很高($\sim \text{Kev}$)的光子流。它具有典型的波粒二象性。



2) X 射线波长 λ 与光子能量 E_x 的关系式

$$E_x = h\nu = h\frac{c}{\lambda}$$

$$E_x(\text{eV}) = 1239.8 / \lambda(\text{nm}) \approx 1.24 \times 10^3 / \lambda(\text{nm})$$

3) X 射线在电磁辐射谱中的位置

4) 典型的波粒二象性

波 λ 偏振 相干散射 界面的反射、折射

用经典电磁理论处理

光子能量 E_x , 动量 $\vec{P}$ 光电吸收 不相干散射

用量子理论处理

2. X 射线管及其发射谱

1) X 射线机的组成

X 射线管 高压发生器 水冷系统 控制电路

X 射线管结构

电子枪 (阴极)

电子聚焦罩

金属靶 (阳极)

水冷通道

窗口(Be)

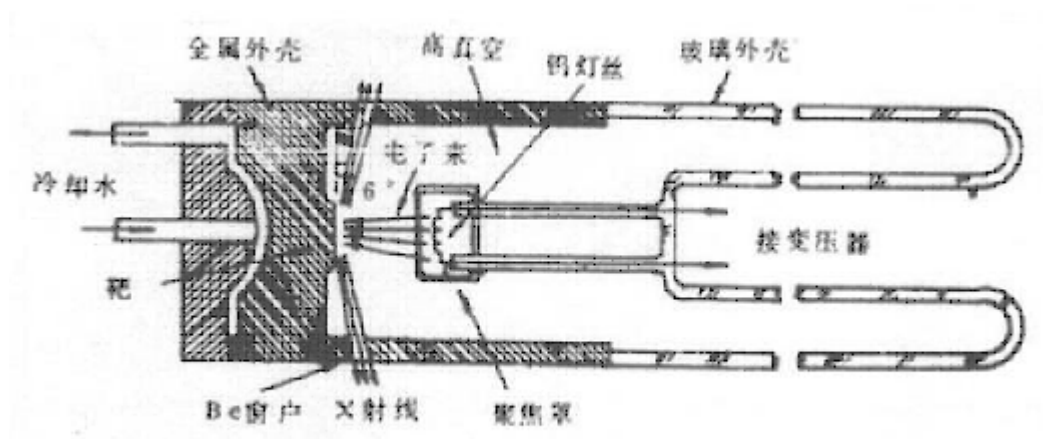


图1 密封式X射线管

2) X 射线管发射谱

(1) 连续谱

辐射机制: 轫致辐射 由电子束打到靶上时突然减速产生轫致辐射

最短波长 $\lambda_{\min}(\text{nm}) = 1.24 / V(\text{KV})$

(2) 标识谱 (特征谱)

波长 (光子能量) 由靶元素确定的线谱, 它在所加电压高于靶元素的激发电压 V_0 时叠加在连续谱上。

A. 辐射机制: 靶原子内壳层的电子跃迁

能量高于束缚能的电子打击原子时将原子内层电子逐出，原子内电子壳层产生空位，次外层电子向内层跃迁填补空位时发射X射线。

B. 主要谱线 K_{α_1} LIII→K
 K_{α_2} LII→K
 K_{β} M→K

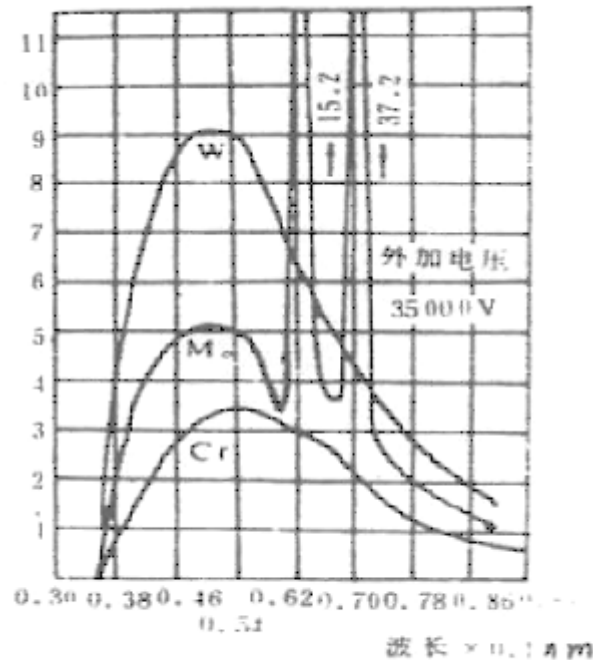


图2 各种阳极发出的X射线谱

例 Cu K_{α_1} $\lambda = 0.15406nm$ K_{α_2} $\lambda = 0.15444nm$
 K_{α} $\bar{\lambda} = 0.1542nm$
 K_{β} $\lambda = 0.13923nm$
 $V_0 = 8.98KV$

C. 特征谱强度 I

与电压 V 电流 i 的关系 $I = Bi(V - V_0)^n$ $n=1.5-2$

与连续谱比，当 $V = (3-5)V_0$ 时，强度强两个量级。

K 系三条谱线的强度比 $\alpha_1 : \alpha_2 : \beta = 100 : 50 : 20$

(3) X 射线管的主要性能指标

靶元素	确定谱特征	常用靶元素	Mo	Cu	W	Ag
功率	密封管 1-3KW	旋转靶	12KW, 18KW(100KW)			
焦斑	标准焦斑 $1mm \times 10mm$	细聚焦管	$0.4mm \times 4mm$			

3. 同步辐射

1) 同步辐射和同步辐射光源

速度接近光速的电子（称为相对论电子）在磁场中作曲线运动时沿轨道切线

方向发出的电磁辐射称为同步辐射，因为这种辐射是 1947 年首先在电子同步加速器上发现的。产生同步辐射的装置，即电子同步加速器或电子储存环就称为同步辐射光源。目前世界上已有几十个同步辐射光源在运行。代表性的光源有：

第一代（兼用机）	SSRL（美国）	BSRF（北京）
第二代（专用机）	NSLS（美国）PF（日本）	NSRL（合肥）SRRC（新竹）
第三代	APS（美国）ESRF（欧洲）	SSRF（上海，在建）
	SPRING8（日本）	

2) 同步辐射装置及发射元件



图3 电子储存环平面图

二极弯转磁铁（Bend Magnet）、扭摆磁铁（Wiggler Magnet）、波荡器（undulator）

3) 同步辐射的优异特性

（一）广宽平滑的连续谱

根据电子能量的不同，其频谱范围可从红外直至真空紫外，软 X 射线，硬 X 射线，甚至 γ 射线。其特征波长 λ_c 为 $\lambda_c = 4\pi R / 3\gamma^3$

特征频率 ω_c 为 $\omega_c = 3\gamma^3 c / 2R$

其中 R 为电子弯转半径， γ 为电子能量与其静止能量（0.511MeV）之比
在特征频率 ω_c 的两侧有相同的辐射功率

（二）高强度、高亮度

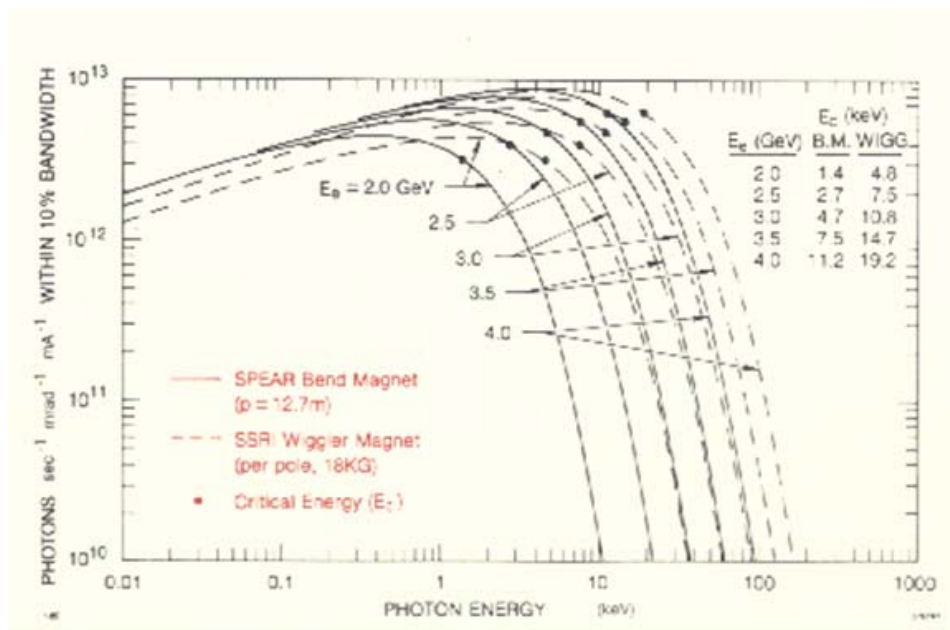


图4 同步辐射频谱

$$X \text{ 射线源亮度 } B_X = N / (t \cdot \Delta\theta \cdot \Delta\phi \cdot S \cdot 0.1\% BD)$$

N 为光子数, t 为时间 (秒), $\Delta\theta$ 、 $\Delta\phi$ 分别为光束的垂直方向和水平方向的发散度 (mrd)

S 为光源面积 (mm^2), BD 为带宽

(三) 方向性好

同步辐射功率集中在电子运动方向上极小的立体角内, 其立体角的大小约为 $1/\gamma$ 。

例: 1Gev 的电子所发射的同步辐射集中在 0.5mrd 的立体角内

(四) 偏振性

(五) 洁净

(六) 脉冲时间结构

(七) 高稳定性

(八) 可由理论准确计算

(九) 同步辐射实验室对全世界开放

4. 其它 X 射线源

1) 放射源 ^{55}Fe 发射出 $\text{Mn } K\alpha$ 实验室常用于校准探测器

2) 等离子体源

激光等离子体光源 Z 箔缩等离子体光源 飞秒脉冲强激光的高次谐波

3) X 射线激光、自由电子激光

4) 宇宙中的 X 射线源

5. X 射线辐射损伤与防护

实验中必须不让光源直接照射人体

记录长时间人体所受的辐射剂量，进行跟踪监测。通常 X 射线实验室（包括同步辐射）中辐射剂量远低于安全剂量。

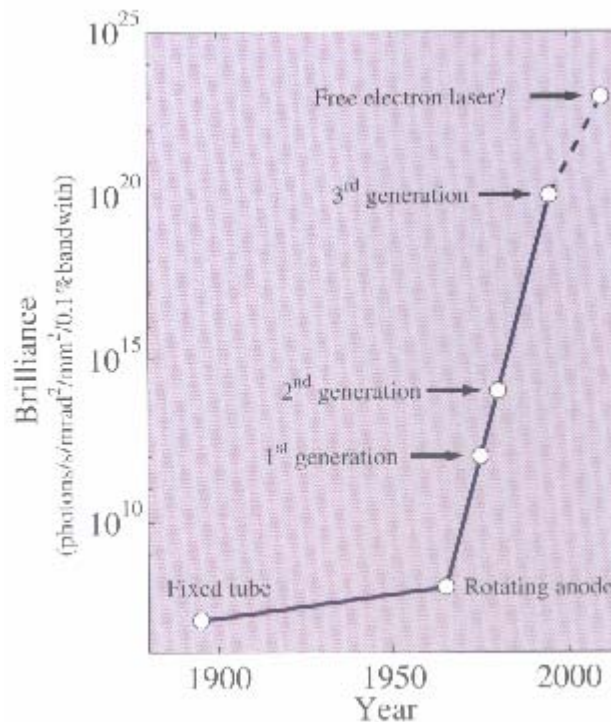


图5 X射线亮度

§2. X 射线与物质的相互作用

1. 概述

1) X 射线与物质相互作用的宏观效应

（波） 相干散射、衍射，界面的反射、折射，衰减

（粒子） 不相干散射，光电吸收及其二次效应（荧光、俄歇电子），
电子对的产生 ($E_x > 1.022\text{MeV}$)

物质的变化 热效应 改性 辐射损伤（结构变化）

2) 微观本质：X 射线与物质中电子的相互作用

3) 理论处理方法：经典电磁理论，量子力学

2. X 射线的相干散射

相干散射 （ λ 不变、远场光学） 弹性散射 （ E_x 不变） Ryleigh 散射

不相干散射（ λ 改变） 非弹性散射 （ E_x 改变） Compton 散射 Raman 散射

1) 自由电子的相干散射

电子在入射 X 射线的交变电场作用下作受迫振动，成为具有交变电矩的电偶极子。从这电偶极子辐射出来的次级辐射，即是散射 X 射线。由于电子受迫振动的频率与入射波的振动频率一致（不考虑阻尼），故散射波的频率与入射波一致，也即散射波的波

长与入射波相同。因此，对入射 X 射线（原级）来说，这种散射只是改变方向而波长不变的一种次级辐射。

由电动力学，一个电子作加速运动 ($v \ll c$) 时，电磁辐射为

$$\vec{E}_e(R, t) = -\frac{-e}{4\pi\epsilon_0 c^2 R} \vec{n} \times (\vec{n} \times \vec{a}(t')) \quad (2.1)$$

式中 $\vec{n}$ 为辐射方向， R 为观察点与电子之间的距离， $t' = t - \frac{R}{c}$

(1) 入射 X 射线为线偏振光

令电场为 $\vec{E}_0 e^{-i\omega t}$ ，则 $\vec{a}(t) = -\frac{e\vec{E}_0}{m} e^{-i\omega t}$ ，设 α 为 $\vec{E}_0$ 与 $\vec{n}$ 的夹角，则

$$E_0(R, t) = -\frac{e^2 E_0}{4\pi\epsilon_0 c^2 R m} \sin \alpha e^{-i\omega(t - \frac{R}{c})} \quad (2.2)$$

式中负号表示在入射波前进方向上，散射波与入射波位相差 180° ，散射波的强度为

$$I_e = I_0 \frac{e^4}{16\pi^2 \epsilon_0^2 c^4 R^2 m^2} \sin^2 \alpha = \frac{r_e^2}{R^2} I_0 \sin^2 \alpha \quad (2.3)$$

r_e 为电子经典半径， $r_e = 2.8 \times 10^{-15} m$

(2) 入射波为非偏振情况

令入射方向为 OY ， P 为观察点，散射方向 $\vec{n}(OP)$ 与 OY 确定的平面为散射面 YOZ ，令散射方向与入射方向夹角为 θ 。

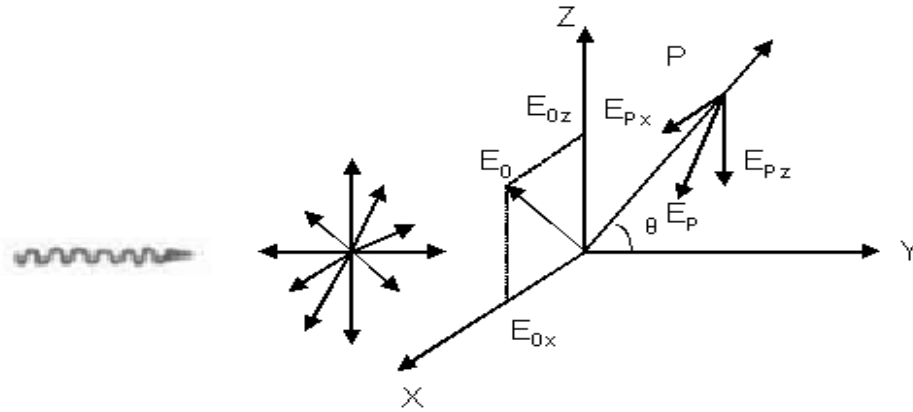


图 6 单个电子的X射线相干散射

可将任一偏振方向的 $\vec{E}_0$ 的入射波，分解为 $\vec{E}_{0x}$ 、 $\vec{E}_{0z}$ ，

$$E_{0x} = E_0 \cos \varphi, \quad E_{0z} = E_0 \sin \varphi$$

分别计算它们的散射波电场 E_{px} 、 E_{pz} ，然后矢量相加求出散射波总的电场及相散射强度。计算可得散射波强度为

$$I_e = \frac{r_0^2}{R^2} (\cos^2 \varphi + \sin^2 \varphi \cos^2 \theta) I_0 \quad (2.4)$$

如入射 X 射线为完全非偏振光 (例 X 射线管发射的 X 射线), 则对 $\varphi(0 \rightarrow 2\pi)$ 求平均, 得

$$I_e = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{r_0^2}{R^2} (\cos^2 \varphi + \sin^2 \varphi \cos^2 \theta) I_0 d\varphi = \frac{r_0^2}{R^2} \frac{1 + \cos^2 \theta}{2} I_0 \quad (2.5)$$

式中 $(1 + \cos^2 \theta)/2$ 称为偏振因子, 它由入射波的偏振情况确定。偏振情况不同时, 偏振因子 $P(\theta)$ 相应变化。

2) 单个原子的 X 射线相干散射

原子对 X 射线的散射, 主要由电子贡献, 原子核的作用一般情况下是微不足道的, 因为散射波强度与带电粒子的质量平方成反比。

设原子半径为 a , 电子分布在这球体中, 入射 X 射线波长为 λ , 原子散射波强度为 I_a 。

(1) 长波 $\lambda \gg a$

原子内不同处的电子的散射波到达远处的观察点 P 时没有显著的位相差。

$$I_a = Z^2 I_e$$

(2) 短波 $\lambda \sim a$

结构分析中常用的 X 射线波长 $\lambda \sim \text{\AA}$, 正是这种情况

这时原子内各处电子发出的散射波有很大的位相差, 散射波的强度由相互干涉来决定, 在形式上可写成

$$I_a = f^2 I_e$$

f 称为原子结构因子或原子散射因子

$$f \equiv \frac{A_a}{A_e}$$

A_a 一个原子相干散射波的振幅 (电场强度)

A_e 一个电子相干散射波的振幅 (电场强度)

计算可得出

$$f = \int_0^\infty u(r) \frac{\sin kr}{kr} dr$$

式中 $u(r) = 4\pi r^2 |\psi|^2$ 为原子中径向电子密度分布函数, ψ 为电子波函数。

$k = 4\pi \sin \theta / \lambda$, $2\theta_1$ 为散射角。

各元素原子、离子的结构因子 f 可查

International Tables for X-ray crystallography

3) 凝聚态物质的相干散射

所有原子相干散射的叠加

晶体、准晶体、液晶 —— X 射线衍射

非晶体、液体 —— 相干散射图形 → 干涉函数 → 相关函数

4) 介质的 X 射线光学特性

界面的反射、折射、全反射

原子 → 电偶极子 → $\vec{P} = \chi \vec{E}_0, \varepsilon = 1 + \chi, n = \varepsilon^{1/2}$

可以得出折射率 n 为

$$n = 1 - \frac{Ne^2}{2\varepsilon_0 m \omega^2} = 1 - \delta$$

式中 N 为单位体积内的电子数， ω 为 X 射线频率，在 X 射线频率的范围内 δ 的数值为 $10^{-3} - 10^{-6}$ 。

由光学在界面上的折射、反射的菲涅耳公式，在掠入射角为大角度时，X 射线在界面的反射率是很小的，可以忽略不计，折射也是很小的，一般情况下可以不考虑。

但当 X 射线从真空（空气）以小角度掠入射至介质，当掠入射角 θ 小于临界角 θ_c 将发生全反射。

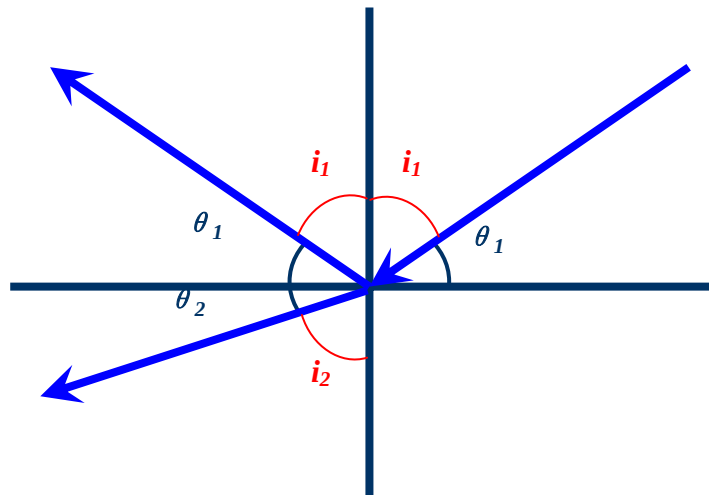


图7 X射线的折射与全反射

由折射定律，

$$\frac{\sin i_1}{\sin i_2} = \frac{n_2}{n_1} = 1 - \delta$$

$$\theta_1 = \frac{\pi}{2} - i_1, \theta_2 = \frac{\pi}{2} - i_2$$

$$\cos \theta_1 / \cos \alpha \theta_2 = 1 - \delta$$

当 $\theta_1 \rightarrow 0$ 时, θ_2 更快地趋近于 0。当 $\theta_2 = 0$ 时, 即折射光束消失, 发生全反射。此时的掠入射角 $\theta_1 = \theta_c$ 为全反射临界角

$$\cos \theta_c = 1 - \frac{1}{2} \theta_c^2 = 1 - \delta$$

$$\theta_c = \sqrt{2\delta}$$

对 X 射线, θ_c 得数值为 mRad 量级, 它随 X 射线波长 (频率) 与介质的电子密度变化。

X 射线全反射的重要应用

X 射线反射镜 (用于改变 X 射线方向、聚焦、滤去高能 X 射线)

X 射线 “透镜” (X 射线纤维管束) (用于聚焦)

3. X 射线的不相干散射

1) Compton 散射, 1923

实验: 靶 (各种不同材料)

入射光子能量 $h\nu$, 波长 λ

散射光子 $h\nu'$, 波长 λ' 反冲电子 (动量、能量)

$$\Delta\lambda = (\lambda' - \lambda) = 0.0243(1 - \cos \theta)(\text{\AA}) = k(1 - \cos \theta)$$

理论解释: 光子与电子的非弹性碰撞, 由碰撞前后的能量守恒, 动量守恒, 可直接

$$\text{得出 } k = \frac{h}{mc} = 0.00243 \text{ nm}$$

Compton 散射证实 X 射线的粒子性, 它是奠定量子力学理论的重要基础之一。

Compton 散射可用于研究固体中电子的能量、动量关系。(Compton 轮廓)

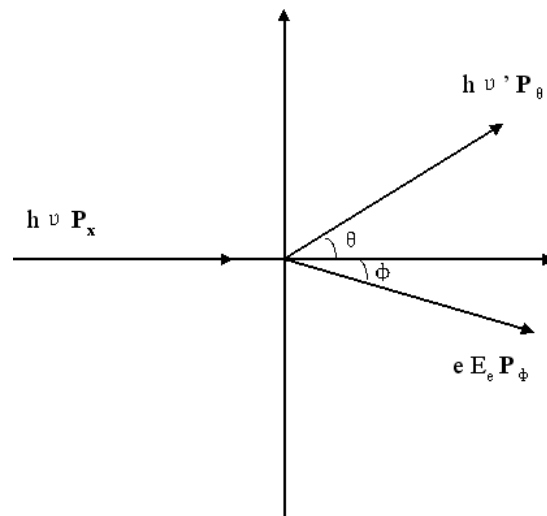


图8 Compton 散射

2) Raman 散射

本质上与可见光的 Raman 散射一样, $h\nu'_R = h\nu - \delta E$,
 δE 为原子从基态到一激发态跃迁所需能量

3) Plasmon 散射

$$h\nu'_p = h\nu - E_p, E_p = \frac{h\omega_p}{2\pi}, \omega_p = (Ne^2 / \epsilon_0 m_{eff})$$

X 射线在金属薄膜中激发等离子体振荡产生的不相干散射。 ω_p 为其等离子体振荡频率。

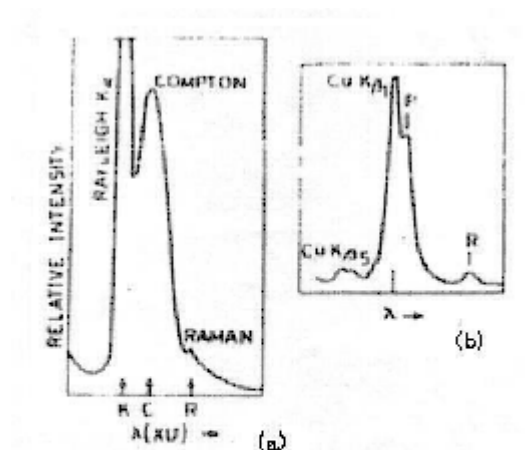


图9 a) C对Cu K_α 的散射

b) Be对Cu K_β 的散射

4. 光电吸收及其二次效应

1) 光电效应的实验规律

X 射线波长为 λ : 对某一元素 Z, 当 λ 下降, 达到 $\lambda < \lambda_q$ 时, 产生光电吸收。

$$\lambda \leq \lambda_q \quad \text{最大}$$

$$\lambda \text{ 下降} \quad \text{减少}$$

光电子数 (光电流) $\propto$ 入射 X 射线强度

光电子速度: 与光强无关, 与 λ , 电子在原子中的结合能 E_q 有关。

$$E_k = h\nu - E_q - P \approx h\nu - E_q$$

P 为界面逸出能。

光电子的方向性, 光电流的强度 $\propto \sin^2 \theta$, θ 为光电子发射方向与 X 射线入射方向的夹角。

2) 光电效应的量子力学的解释

采用偶极跃迁近似, 原子吸收 X 射线光子的几率为

$$P = \frac{e^2 \hbar}{4m^2 \omega^2} |M_{fs}|^2 \rho(E_f)$$

$$M_{fs} = \langle f | \vec{\varepsilon} \cdot \vec{P} | s \rangle$$

$|s\rangle$ 初态, X 射线的光电吸收中, 一般为 1S, 2S, 2P 态,

$|f\rangle$ 终态, 自由电子的连续态,

$\rho(E_f)$ 终态处的未占有的能态密度,

如入射 X 射线为单色平面波 $\hbar\omega$, $\vec{k}_0$, 初态 $|s\rangle$ 为 K 层电子, 终态 $|f\rangle$ 为平面波 ($\vec{k}_f$, 方向 θ, φ), 以 X 射线波矢 $\vec{k}_0$ 为轴, 计算得出的结果为:

当 $\hbar\omega > E_q$ 时,

$$\text{光电子能量为 } E_k = \hbar\omega - E_q = \hbar\omega_f$$

$$\text{光电子波矢为 } k_f = \frac{1}{\hbar} [2m(\hbar\omega - E_q)]^{1/2}$$

$$\text{动量 } \vec{P} = \hbar \vec{k}_f, \text{ 方向 } \theta, \varphi$$

原子的微分吸收截面 (即吸收光子后在 θ, φ 方向上发射光电子的几率)

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \approx 8(Z - \sigma)^5 \sin^2 \theta \cos^2 \varphi \frac{e}{\hbar c} \frac{m^2 e^{10}}{\hbar^7} \frac{1}{\omega \cdot \omega_f^2 \kappa_f}$$

$$\propto (Z - \sigma)^5 \sin^2 \theta \cos^2 \varphi \omega_f^{-3.5}$$

与实验规律完全一致。

3) 光电吸收的二次效应: 荧光与俄歇电子

光电吸收——光电子发射, 原子处于激发态 (内壳层, 例 K 层, 出现空位)

原子退激发过程——二次效应: 荧光与俄歇电子

(1) 荧光: 由光子激发的光辐射称为荧光辐射, 因而荧光谱也称为次级光谱。

荧光辐射的本质及其产生的机制, 与原级 (由高速电子来激发) 特征光谱是完全一样的:

发射机制: 原子内壳层电子能级跃迁

方向: 各向同性

波长: 由原子能级确定, 与特征谱波长相同。

$$\text{强度: } I_f \propto \mu I_0 \omega_{qf}$$

I_0 入射 X 射线强度, μ 物质对 X 射线的吸收系数, ω_{qf} 为 q 系荧光产额。

$$\omega_{qf} = N_{qf} / N_q, \quad N_q \quad \text{q 能级受原级 X 射线激发的原子数}$$

$$N_{qf} \quad \text{发生 q 级次级光辐射的原子数}$$

荧光产额 ω_{qf} 由物质的原子能级决定。随着原子序数 Z 和不同谱线的变化, 轻重元素及不同谱线的荧光产额相差是很大的, 对 K 系谱线, $Z > 30$ 时 $\omega_{kf} > \frac{1}{2}$, $Z > 50$, $\omega \approx 1$, 对 $Z < 20$ ($Z = 20$ 时, $\omega_{kf} \approx 0.1$), ω_{kf} 随 Z 呈指数下降,

例 Mg, Al 仅为 0.01。

X 射线荧光元素成分分析：可检测浓度很小的元素含量 (10^{-6})

(2) 俄歇 (Auger) 效应

X 射线激发的原子存在着另外一种退激发过程，当次外层的一个电子跃入内层填空时所释放的能量在该原子内部被吸收而逐出次外层的另一个电子，这个被逐出的次外层电子称为俄歇电子。这种效应也称为次级光电效应，内转换或无辐射跃迁。在这种过程中，次级光电子（俄歇电子）的发射代替了荧光辐射。

俄歇电子的能量由原子的能级结构决定，是元素的特征表征，与入射光子能量无关。俄歇电子能谱是表面元素分析的重要手段。在 X 射线光电吸收的二次效应中，荧光辐射与俄歇电子相互竞争，

$$\omega_{qf} + \omega_{qa} = 1$$

ω_{qa} 为俄歇电子产额，对 K 层来说， $Z < 30$ 时，俄歇电子发射占优势。

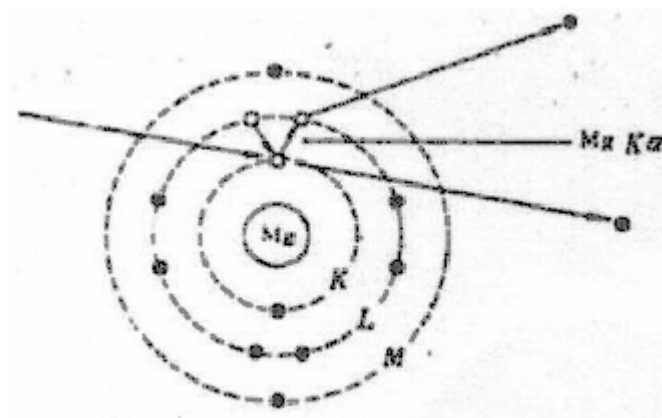


图10 俄歇电子的产生机制

5. X 射线的衰减和吸收，吸收系数。

1) X 射线强度的线性衰减定律

一束 X 射线通过均匀介质时，其强度衰减服从线性衰减定律：

$$dI = -\mu_x I dx$$

$$I_t = I_0 e^{-\mu_x d}$$

μ_x 称为线性衰减系数。

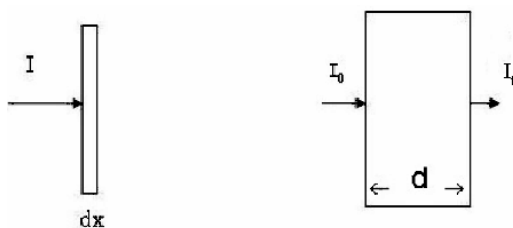


图11 X射线的衰减

X射线的衰减由吸收、散射，电子对的产生三种原因造成。一般情况下，主要由光电吸收造成，散射可以忽略，电子对则在 $E_x > 1.002\text{MeV}$ 时才产生。

$$\mu = \tau + \sigma \approx \tau$$

τ 为吸收系数， σ 为散射系数。因 σ 相对于 τ 而言，一般很小，可忽略。因而实际工作中，常将 μ 、 τ 视为相同的，因而 μ 也称为吸收系数。

- 2) 单质的吸收系数 质量吸收系数 μ_m ，原子吸收系数 μ_a

X射线通过由单质组成的均匀介质时

$$dI = -I\mu_x dx, \quad I = I_0 e^{-\mu_x x}$$

μ_x 称为线性吸收（衰减）系数。显然，它与介质的密度 ρ 有关。

实际工作中，常用另外二种表达形式，

$$dI = -I\mu_m dm, \quad I = I_0 e^{-\mu_m m} = I_0 e^{-\mu_m \rho x}$$

μ_m 称为质量吸收系数，它描述了（单位面积上）单位质量介质时的吸收。

$$dm = \rho dx, \quad m = \rho x, \quad \mu_m = \frac{\mu_x}{\rho}$$

它与物质的密度无关 只与元素（Z）和波长有关。

$$dI = -I\mu_a dN, \quad I = I_0 e^{-\mu_a N} = I_0 e^{-\mu_a n x}$$

$$dN = n dx, \quad N = n x, \quad n \text{ 为单位体积内的原子数目。}$$

$$\mu_a = \mu_x / n$$

μ_a 称为原子吸收系数 与 μ_m 一样，它是 Z， λ 的函数。

μ_m ， μ_a 的具体数值可从 International Tables for X-ray crystallography 查找。

- 3) 吸收系数 $\mu_m(\mu_a)$ 与 Z、 λ 的关系，吸收边

单质的吸收系数 $\mu_m(\mu_a)$ 由 Z、 λ 确定

对一给定元素，例 Pt（Z=78）， $\mu_m(\mu_a)$ 与 λ 的关系如图所示

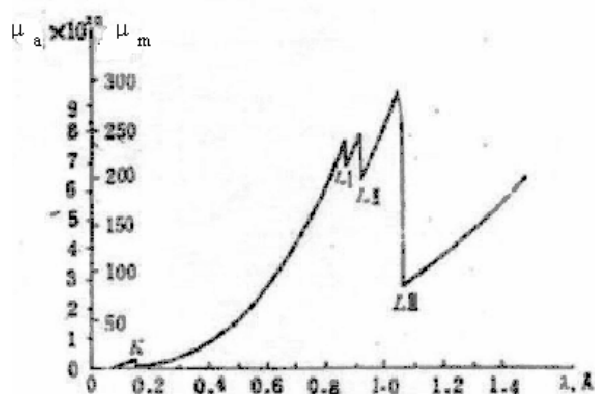


图12 μ 与 λ 的关系（Z=78 Pt）

$\lambda < 0.158 \text{ \AA}$, μ_m 随 $\lambda^{2.83}$ 增大, 至 $\lambda = 0.158 \text{ \AA}$ 发生吸收陡变。

$\lambda > 0.158 \text{ \AA}$, μ_m 随 $\lambda^{2.66}$ 增大, 直至 $\lambda = \lambda_{LI} = 0.893 \text{ \AA}$ 出现新的陡变。

随着 λ 的增大, 在图中还有 LII, LIII...等吸收陡变。

吸收曲线的这些陡变, 对应着原子各壳层或支壳层的吸收限(激发限)的波长, 在吸收线发生的吸收陡变, 是由强烈的光电吸收造成的, 这种吸收陡变, 常称为吸收边, 图中的各吸收边, 相应地称为 K 吸收边、LI 吸收边, ...

在二吸收边之间 $\mu_m \approx kZ^4 \lambda^3$,

考虑到散射, 在实际工作中常用 Victoreen 半经验公式

$$\mu_m = (\lambda^3 - D\lambda^4 + \sigma_e Z (\frac{N_0}{A}))$$

式中 C, D 给定的 Z, 给定的区间, 为常数, 可从 International Tables for X-ray crystallography 查找, σ_e 为电子散射系数, ZN_0/A 为单位质量的电子数目。

对凝聚态物质, 在吸收边附近, 吸收曲线还有振荡, 这种情况将在 § 4. XAFS 中讨论。

4) 复杂物质的吸收系数

对化合物或均匀混合物

$$\mu_x = \sum_j \mu_{x_j} = \sum_j \mu_{mj} \rho_j$$

μ_{mj} 为 j 元素的质量吸收系数, ρ_j 为 j 元素在该物质中结合的密度。

令 $g_j = w_j / \sum w_j$ 为 j 元素在物质中所占的质量百分比, 则

$$\mu_x = \mu_{m_{\text{总}}} \rho_{\text{总}} = \sum_j \mu_{mj} \rho_j = \sum_j \mu_{mj} \rho_{\text{总}} g_j = \rho_{\text{总}} \sum_j \mu_{mj} g_j$$

$$\therefore \mu_{m_{\text{总}}} = \sum_j \mu_{mj} g_j$$

对稀释样品, 例生物分子样品, 采用 μ_a 计算更方便。

$$\mu_x = \sum_j \mu_{x_j} = \sum_j \mu_{aj} n_j$$

μ_{aj} 为 j 元素的原子吸收系数, n_j 为 P 单位体积中 j 元素的原子数。

6. X 射线的反常散射

在吸收区内, 原子对 X 射线的吸收与散射同时存在, 散射将与远离吸收区的情况不同, 出现反常散射, 原子散射系数 f 将发生变化

$$f \rightarrow f + \Delta f, \quad \Delta f = f' + if''$$

运用电磁理论与量子理论, 可以得出

$$f'' = \frac{\epsilon_0 mc}{e^2 \hbar} E_x \mu_a(E_x)$$

$$f' = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{E' f''(E')}{E_x^2 - E'^2} dE'$$

f' , f'' 的计算, 可查看下述论文及相应的计算机程序

Gwyndaf Evans and Robert F. Pettifer, J. Appl. Cryst. (2001) 34, 82-86

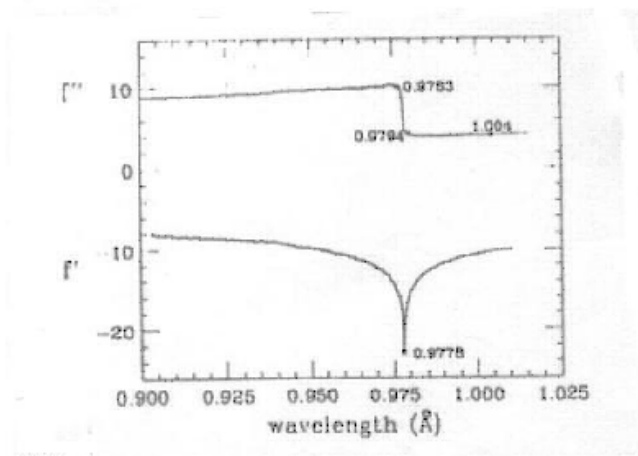


图13 Ti原子LIII边附近的反常散射因子。 f' 为实部, f'' 为虚部

§3. 晶体的 X 射线衍射

1. 由 N 个原子组成的体系的 X 射线相干散射、衍射

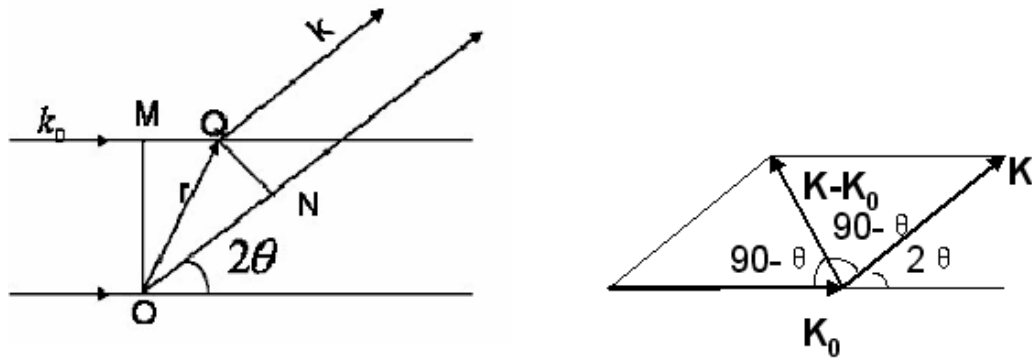


图14 (a) 光程差的计算

(b) 矢量S的计算

体系的散射波=所有原子散射波的叠加。电场强度矢量 位相差

设入射 X 射线波矢为 $\vec{k}_0$, 散射波波矢为 $\vec{k}$, $|\vec{k}| = |\vec{k}_0| = \frac{2\pi}{\lambda}$

散射矢量 $\vec{S} = \vec{k} - \vec{k}_0$, $|\vec{S}| = |\vec{k} - \vec{k}_0| = 2|\vec{k}_0| \sin \theta = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$,

取体系中某一原子为坐标原点 O, 令其散射波位相为 0, 另一原子位于 Q 点, 其散射波与原点原子散射波的位相差为

$$\phi = \frac{2\pi}{\lambda} (ON - MQ) = \vec{r}_Q \cdot (\vec{k} - \vec{k}_0) = \vec{r}_Q \cdot \vec{S}$$

体系的散射波振幅为:

$$E(S) = \sum_{Q=0}^{N-1} f_a(S) E_e \cdot e^{i\vec{r}_Q \cdot \vec{S}} \quad (3-1)$$

$$I(S) = E^*(S)E(S)$$

当体系中原子分布具有某种规律（有序）时，不同原子发出的散射波在某些特定方向上相互加强，总强度很大，即出现（衍射）峰，而在其它方向上相互抵消，总强度几乎为 0，这种现象，我们称为 X 射线衍射。广义来说，有三种类型，对应与三种原子排列的不同规律：

- 1) 长程 ($>1000 \text{ \AA}$) 有序 **Bragg** 衍射
晶体 准晶体 超晶格 液晶 纳米多层膜
- 2) 长程无序 短程（几个原子距离）有序 弥散的洛仑兹型衍射
非晶体 液体 熔态
- 3) 长短序都无序，但原子对关联函数随 $r^{-1-\eta}$ 衰减，带翼的 **Bragg** 峰，
液液界面，液固界面，油、水和表面活性剂的三元体系。

2. 简单晶体的 X 射线衍射

1) 简化假定

入射 X 射线 单色平面波 $\vec{k}_0$

晶体：宏观小 ($\leq 1\text{mm}$)，微观大 ($>10^3 \text{ \AA}$)，简单的理想晶体（一个单胞只有一个原子），不考虑折射 ($n=1$)，不考虑多重散射（X 射线衍射运动学），不考虑吸收，不考虑热运动。

2) 基本公式

$$\vec{r}_Q = m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c}$$

$\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ 为晶体的基矢， m, n, p 为整数， $N = N_1 \cdot N_2 \cdot N_3$

$$\begin{aligned} E_c(\vec{S}) &= \sum_{Q=0}^{N-1} f_Q E_e e^{i\vec{r}_Q \cdot \vec{S}} = f E_e \sum_{Q=0}^{N-1} e^{i\vec{r}_Q \cdot \vec{S}} = f E_e \sum_{m=0}^{N_1-1} e^{im\vec{a} \cdot \vec{S}} \sum_{n=0}^{N_2-1} e^{in\vec{b} \cdot \vec{S}} \sum_{p=0}^{N_3-1} e^{ip\vec{c} \cdot \vec{S}} \\ &= f E_e \frac{e^{iN_1\vec{a} \cdot \vec{S}} - 1}{e^{i\vec{a} \cdot \vec{S}} - 1} \cdot \frac{e^{iN_2\vec{b} \cdot \vec{S}} - 1}{e^{i\vec{b} \cdot \vec{S}} - 1} \cdot \frac{e^{iN_3\vec{c} \cdot \vec{S}} - 1}{e^{i\vec{c} \cdot \vec{S}} - 1} \end{aligned} \quad (3-2)$$

$$I_c(S) = E_c^*(S) \cdot E_c(S)$$

$$\begin{aligned} &= |f|^2 E_e^2 \frac{\sin^2 \frac{N_1}{2} \vec{S} \cdot \vec{a}}{\sin^2 \frac{1}{2} \vec{S} \cdot \vec{a}} \cdot \frac{\sin^2 \frac{N_2}{2} \vec{S} \cdot \vec{b}}{\sin^2 \frac{1}{2} \vec{S} \cdot \vec{b}} \cdot \frac{\sin^2 \frac{N_3}{2} \vec{S} \cdot \vec{c}}{\sin^2 \frac{1}{2} \vec{S} \cdot \vec{c}} \\ &= |f|^2 E_e^2 I(S) \end{aligned} \quad (3-3)$$

(3-3) 是晶体 X 射线衍射运动学理论的基本公式，

$I(S)$ 即是我们熟知的干涉函数，令 $\varphi_a = \frac{1}{2} \vec{S} \cdot \vec{a}$ ， $\varphi_b = \frac{1}{2} \vec{S} \cdot \vec{b}$ ， $\varphi_c = \frac{1}{2} \vec{S} \cdot \vec{c}$ ，则

$$I(S) = \frac{\sin^2 N_1 \varphi_a}{\sin^2 \varphi_a} \cdot \frac{\sin^2 N_2 \varphi_b}{\sin^2 \varphi_b} \cdot \frac{\sin^2 N_3 \varphi_c}{\sin^2 \varphi_c}$$

3) 干涉函数与 Laue 方程

当干涉函数的三个因子同时为主极大时，晶体的散射波强度 $I_c(S)$ ，才有值得重视的值，即由晶体发出的 X 射线衍射强度只有在几个严格一定的方向上不为 0，由因子

$\frac{\sin^2 N_1 \varphi_a}{\sin^2 \varphi_a}$ 极大值条件 $\varphi_a = h\pi$ 的要求，发生衍射时， $\bar{S}$ （衍射矢量）应满足方程组：

$$\begin{cases} \varphi_a = \frac{1}{2} \bar{S} \cdot \bar{a} = h\pi \\ \varphi_b = \frac{1}{2} \bar{S} \cdot \bar{b} = k\pi \\ \varphi_c = \frac{1}{2} \bar{S} \cdot \bar{c} = l\pi \end{cases} \quad \text{即} \quad \begin{cases} \bar{S} \cdot \bar{a} = 2h\pi \\ \bar{S} \cdot \bar{b} = 2k\pi \\ \bar{S} \cdot \bar{c} = 2l\pi \end{cases} \quad (3-4)$$

这三个矢量方程即为 Laue 方程，它确定了晶体 X 射线衍射可能发生的方向，式中 h, k, l 为任意整数，称为衍射指数。

干涉函数 $\frac{\sin^2 N_1 \varphi_a}{\sin^2 \varphi_a}$ 的极大值为 $\lim_{\varphi_a \rightarrow h\pi} \frac{\sin^2 N_1 \varphi_a}{\sin^2 \varphi_a} = N_1^2$ ，即为沿方向的晶胞数 N_1 的

平方，或者说，衍射的强度与晶体的厚度平方成正比。

使函数 $\frac{\sin^2 N_1 \varphi_a}{\sin^2 \varphi_a} = 0$ 的条件为 $\varphi_a^0 = \frac{P\pi}{N_1} + h\pi$ ($|P| < N_1$)，与主极大值邻近的零

值位置为 $\varphi_a^0 = \pm \frac{\pi}{N_1} + h\pi$ ，即主极大值附近函数不为 0 值的范围为 $\frac{2\pi}{N_1}$ ，这称为干涉

函数的主峰的宽度。除了主极大外，还有次极大，这些次极大的位置大致在两个相邻零值位置的中间。当 N 足够大时（例 1000），实际上能量集中在主峰上，分散在次峰上的衍射能量可认为等于 0。

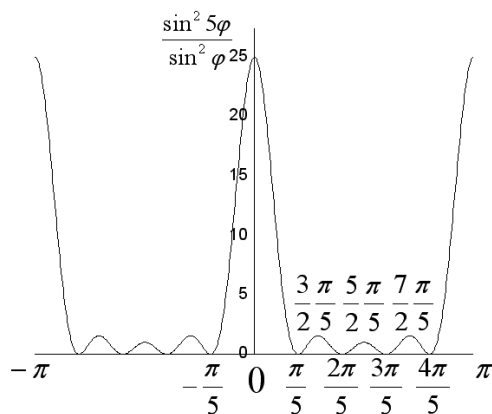


图15 当 $N_1=5$ 时, 函数 $\frac{\sin^2 5\varphi}{\sin^2 \varphi}$ 的值

4) Bragg 方程

Bragg 把晶体的衍射理解为晶体点阵平面族的选择性反射。他把点阵平面看作反射面, 晶体的散射波为所有点阵面的反射光波叠加而成, 产生衍射的条件为

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (3-5)$$

(3-5) 即为 Bragg 方程, 式中 d 为晶面间距, θ 为入射线与晶面的夹角。显然, 衍射线 (反射线) 与晶面夹角也为 θ , n 为正整数。

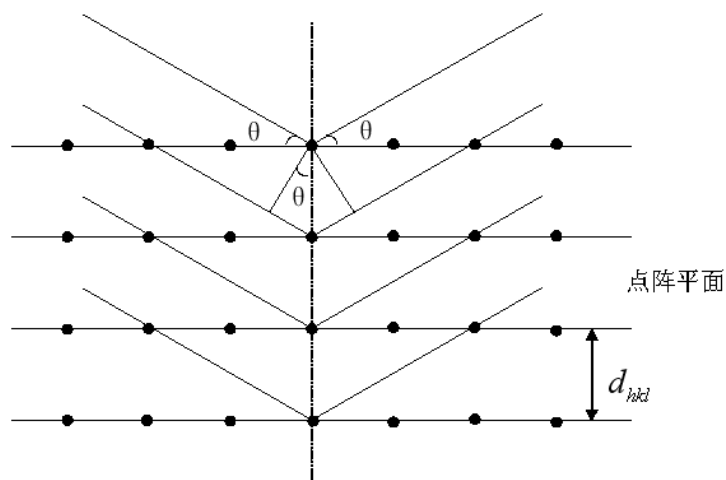


图16 Bragg方程的推导

Bragg 方程与 Laue 方程是等价的, 它同样指出了晶体 X 射线衍射可能发生的方向。由于晶体的 X 射线衍射除遵守反射定律外, 还要服从 Bragg 定律, 因而又称它为选择性反射。

由 Bragg 方程, 可以看出晶体 X 射线衍射要求 X 射线波长 $\lambda < 2d$ 。

3. 复杂晶体的 X 射线衍射 晶体结构因数 F

对一个单胞内有多个原子的复杂晶体, 可以先考虑单个晶胞的散射波, 再将所有晶胞的散射波叠加得出晶体的散射波, 进而讨论产生衍射的条件。

1) 晶体的结构因数 F

F 定义为: $F = \text{一个晶胞的散射波电场} / \text{一个电子的散射波电场}$

设晶体的基矢为 $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$, 一个单胞内共有 n 个原子, 第 j 个原子的位矢为 $\vec{r}_j = u_j \vec{a} + v_j \vec{b} + w_j \vec{c}$ ($j = 0, 1, \dots, n-1$), 显然, $0 \leq u_j, v_j, w_j < 1$,

取 $r_0 = 0$, 它的散射波位相也取为 0, 则

$$E_{\text{cell}} = \sum_{j=0}^{n-1} f_j E_e e^{i\vec{r}_j \cdot \vec{S}}$$

$$F = \sum_{j=0}^{n-1} f_j e^{i\vec{r}_j \cdot \vec{S}} \quad (3-6)$$

2) 晶体的衍射基本公式

与简单晶体的 X 射线衍射讨论相似, 可得出与 (3-3) 相类似的公式

$$I_c(S) = |F|^2 E_e^2 \frac{\sin^2 \frac{N_1}{2} \vec{S} \cdot \vec{a}}{\sin^2 \frac{1}{2} \vec{S} \cdot \vec{a}} \cdot \frac{\sin^2 \frac{N_2}{2} \vec{S} \cdot \vec{b}}{\sin^2 \frac{1}{2} \vec{S} \cdot \vec{b}} \cdot \frac{\sin^2 \frac{N_3}{2} \vec{S} \cdot \vec{c}}{\sin^2 \frac{1}{2} \vec{S} \cdot \vec{c}} \quad (3-7)$$

只是用 F 代替了 f , 显然, Laue 定律与 Bragg 定律是仍然适用的。

3) 晶体结构因数的计算, 结构消光

计算晶体 X 射线衍射强度时, 我们只需要衍射方向上的 F 就够了, 即我们只需计算满足 Laue 方程时的 $F(S)$, 这时

$$\vec{r}_j \cdot \vec{S} = (u_j \vec{a} + v_j \vec{b} + w_j \vec{c}) \cdot \vec{S} = 2\pi(hu_j + kv_j + lw_j)$$

$$F(hkl) = \sum_{j=0}^{N-1} f_j e^{i2\pi(hu_j + kv_j + lw_j)} \quad (3-8)$$

由(3-8)很易算出晶体的结构因数, 例

(1) 简立方 $n=1$, $F=f$

(2) 体心立方 $n=2$, $r_0 = 0$, $r_1 = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, Na, Cs, Ba, Nb, α -Fe

$$F = f [1 + e^{i\pi(h+k+l)}]$$

当 $(h+k+l)$ 为偶数时, $F = 2f$, $|F|^2 = 4f^2$,

当 $(h+k+l)$ 为奇数时, $F = 0$, $|F|^2 = 0$ 。

据此, 体心结构的晶体, 不能产生如 (001), (111) 等晶面的衍射。

这种由于晶体结构的原因, 在某些晶面上符合 Bragg 定律 (Laue 定律) 的衍射光束消失的现象, 称为结构消光。

(3) 面心立方 $n=4$, (0,0,0) (1/2,1/2,0) (1/2,0,1/2) (0,1/2,1/2)

Cu, La, Ag, Ar (20K)

$$F = f [1 + e^{i\pi(h+k)} + e^{i\pi(k+l)} + e^{i\pi(l+h)}]$$

当 h, k, l 都为偶数或多为奇数时, $F = 4f$, $|F|^2 = 16f^2$,

当 h, k, l 奇偶混杂时, $F = 0$, $|F|^2 = 0$

即 (100), (110), (210), (211) ... 结构消光

各类不同的晶体，具有不同的消光规律。

一般来说，结构因数 F 是个复数， $F = |F|e^{i\varphi}$ ， φ 称为结构因数 F 的位相，只在晶体具有对称中心时， F 才是实数。（即 φ 为 0 或 π ）

4) 用连续分布的电子密度来计算 F

在晶体中，从量子力学的观点来看，电子是以电子云的方式连续分布在空间的。如果单胞内的电子密度函数 $\rho(xyz)$ 已知，则

$$F(hkl) = v_c \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 \rho(xyz) e^{i2\pi(hx+ky+lz)} dx dy dz \quad (3-9)$$

式中 xyz 是用晶胞边长 a ， b ， c 为单位的坐标， v_c 为单胞的体积， $v_c = (\vec{a} \times \vec{b}) \cdot \vec{c}$ 可以证明，反过来，通过傅立叶变换，可从 F 求出 ρ 。

$$\rho(xyz) = \frac{1}{v_c} \sum_h \sum_k \sum_{l=-\infty}^{\infty} F(hkl) e^{-i2\pi(hx+ky+lz)} \quad (3-10)$$

4. 用倒易点阵表示衍射 厄瓦尔德 (Ewald) 作图法

1) 晶体点阵及其倒易点阵

晶体点阵（正点阵）

基矢 $\vec{a}$ ， $\vec{b}$ ， $\vec{c}$ ，单胞体积 $v_c = (\vec{a} \times \vec{b}) \cdot \vec{c}$

任一阵点的位矢 $\vec{r}_Q = m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c}$

倒易点阵

基矢 $\vec{a}^*$ ， $\vec{b}^*$ ， $\vec{c}^*$

$$\vec{a}^* \cdot \vec{a} = \vec{b}^* \cdot \vec{b} = \vec{c}^* \cdot \vec{c} = 1$$

$$\vec{a}^* = \vec{b} \times \vec{c} / v_c, \quad \vec{b}^* = \vec{c} \times \vec{a} / v_c, \quad \vec{c}^* = \vec{a} \times \vec{b} / v_c, \quad v_c^* = 1/v_c$$

倒格矢 $\vec{k} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$

2) 用倒易点阵表示衍射

由 Laue 方程，晶体发生 X 射线衍射的必要条件为

$$\frac{\vec{S}}{2\pi} = \frac{1}{2\pi} (\vec{k} - \vec{k}_0) = \vec{k}_{hkl} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$$

$\therefore$ 倒格点 hkl 表示了晶体点阵可能发生的衍射，整个倒易点阵表示晶体点阵可能发生的所有衍射。

(1) hkl 互质整数， $\vec{k}_{hkl}$ 代表晶体的平面族 (hkl) ，面间距 $d_{hkl} = \frac{1}{|\vec{k}_{hkl}|}$ ， $\vec{k}_{hkl}$ 也表示了可能发生的平面族 (hkl) 的 X 射线衍射。

(2) hkl 有公约数 n ，令 $hkl = n \cdot (h'k'l')$ ， $\vec{k}_{hkl}$ 代表晶体点阵中指数为 (hkl) 的假想平面族，其面间距 d_{hkl} 为晶体平面族 $(h'k'l')$ ，面间距 $d_{h'k'l'}$ 的 $1/n$ ， hkl 衍射，有时又称为 $h'k'l'$ 衍射的 n 次谐波。

3) Ewald 作图法 反射球 (Ewald 球)

考察确定实验条件下(晶体取向确定， $\vec{k}_0$ 确定)可能发生的衍射。

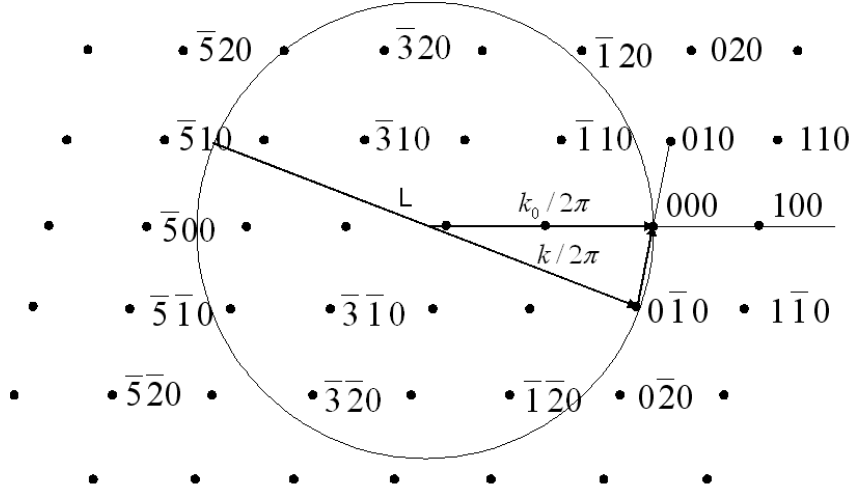


图17 用倒易点阵表示发生衍射的条件

作样品晶体的倒易点阵，

过倒易空间原点 $O(000)$ ，沿 $\bar{k}_0$ 反向取 $LO = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{2\pi} |\bar{k}_0|$

以 L 为球心， $1/\lambda$ 为半径，作球面（ O 点在这球面上），这一球面称为反射球，或 Ewald 球。

若有一倒格点 $\bar{k}_{hkl}$ 落在球面上，则有

$$\bar{k}_{hkl} + \frac{\bar{k}_0}{2\pi} = \frac{\bar{k}}{2\pi}, \text{ 即 } \bar{k}_{hkl} = \frac{1}{2\pi} (\bar{k} - \bar{k}_0) = \frac{\bar{S}}{2\pi}$$

$\therefore \bar{k}_{hkl}$ 表示在这确定的实验条件下可能发生的 hkl 衍射，衍射光束的方向为 L 指向这一倒格点。

显然，所有位于反射球上的倒格点都满足衍射条件，都可能发生衍射，反之，不在球面上的倒格点，不满足衍射条件，因而不发生衍射。

这种图解法称为 Ewald 作图法。

4) 衍射球

在晶体 X 射线衍射实验中，常用单色波（ $\bar{k}_0$ 确定），样品晶体转动。为讨论方便，假定晶体不动，而 X 射线的入射方向改变，这时反射球跟着转动：入射方向变， L 变。 L 的轨迹为：以 O 为球心， $1/\lambda$ 为半径的球面。

对所有的 L 点作反射球，则这些反射球扫过的部分为：以 O 点为球心， $2/\lambda$ 为半径的球体。显然，改变入射 X 射线与晶体的相对方向时，球体内的倒格点都能发生衍射，而球外的倒格点不能发生衍射，这球称为衍射球。

晶体的倒易点阵是一个无限的三维点阵，但对于确定波长的 X 射线，能与反射球相交，而发生衍射的倒格点是有限的。因而衍射空间是一个有限的空间，它是以倒易点阵原点为中心，以 $2/\lambda$ 为半径的球体。

5) 倒易空间的强度分布. 倒易体

由 (3-7) 式，晶体的衍射强度为

$$I_c(\bar{S}) = I_e |F|^2 I(\bar{S})$$

式中 I_e , F , $I(\bar{S})$ 都是 $\bar{S}$ 的函数, 但除晶体结构使 $\bar{S}$ 取某些值时 $F=0$ 外, $I_c(\bar{S})$ 主要取决于干涉函数 $I(\bar{S})$ 。

当 $\bar{S} = 2\pi \overline{k_{hkl}}$ 时, $I(\bar{S})$ 具有主极大值, 除某些使 $F(\bar{S})=0$ 的 $\bar{S}$ 值外, $I_c(\bar{S})$ 也具有主极大值。当 $\bar{S}/2\pi$ 偏离 $\overline{k_{hkl}}$ 时, $I_c(\bar{S})$ 将变小, 一直到 $\bar{S}$ 偏离到某一值时, $I_c(\bar{S})$ 才为 0。也就是说, 在倒易空间, 倒易点 $\overline{k_{hkl}}$ 附近存在着一个衍射强度不为 0 的小区域。

在 a^* , b^* , c^* 方向上,

$$\text{其范围各为 } h \pm \frac{1}{N_1}, \quad k \pm \frac{1}{N_2}, \quad l \pm \frac{1}{N_3}$$

$$\text{总线度各为 } \frac{2}{N_1}, \quad \frac{2}{N_2}, \quad \frac{2}{N_3}$$

$$\text{半强度处宽度各为 } \frac{1}{N_1}, \quad \frac{1}{N_2}, \quad \frac{1}{N_3}$$

在各个方向上, 与晶体的线度 (N_1a , N_2b , N_3c) 成反比。

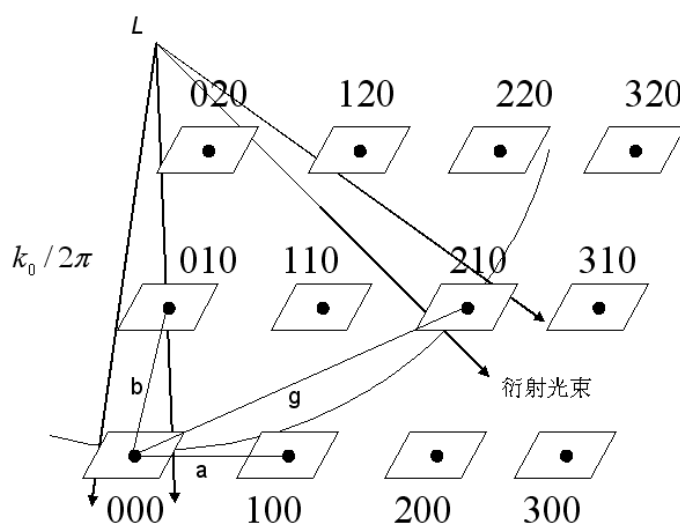


图18 倒易空间中强度不为0区域及其产生的衍射

这种倒易点 $\overline{k_{hkl}}$ 附近衍射强度不为 0 的倒易空间区域称为倒易体。倒易体的大小、形状和晶体有倒易关系。例如, 薄圆片形晶体的倒易体为细长圆棒; 反之, 针形晶体的倒易体为薄圆片。显然, 倒易体与反射球相交的一切部分都发生衍射, 衍射方向由反射球球心指向相交部分。

5. X 射线衍射常用实验方法

1) 三种基本实验方法的实验条件和仪器

实验方法	X 射线	样品	实验条件与仪器
粉末法	单色 X 射线, 线光源	晶体粉末或多晶体	(1)德拜照相机, 使用圆筒形底片, 样品制成细圆棒, 样品转动, 也可不转动。 (2)粉末衍射仪 (图 20) 样片制成薄膜或薄片, 样品台 S 垂直于测角台平面。
	单色 X 射线, 点光源		(3)平板照相机。或面探测器 (例 CCD)。样品制成薄膜或薄片。样品不动或绕垂直膜面的轴转动。
转晶法	单色 X 射线 点光源	单晶体	(1)转晶-回摆照相机, 样品摆动 (2)面探测器, 样品转动 (3)单晶衍射仪 (四圆衍射仪), 样品转动
劳厄法	连续谱 X 射线 点光源	单晶体	劳厄照相机 (平板照相机) 或面探测器。样品固定不动。

2) 粉末法的标准样品与实际样品

标准粉末样品: 足够细的晶体粉末 (通过 250-300 目的筛子), 样品中小晶粒的取向在各方向上具有同等几率, 无择优方向。

实际样品: 样品可破碎, 制成标准粉末样品。

样品不可破碎的多晶体、多晶薄膜。样品中小晶粒不够细, 可能择优取向。

3) 粉末衍射花样的形成与记录

用 Ewald 作图法解释粉末衍射花样的形成

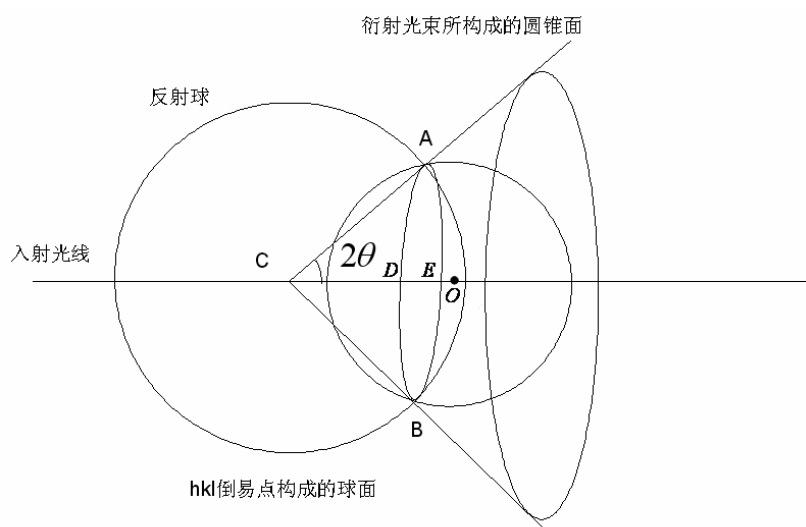


图19 粉末衍射花样的形成

样品中所有小晶粒，除取向不同外，它们的晶体点阵、倒易点阵是一样的。

- 取某一小晶粒 A，作出它的倒易点阵，原点为 O (000)

入射 X 射线 $\vec{k}_0$ ，作反射球，球心 C，半径 $CO = \frac{1}{\lambda} = \frac{2\pi}{|\vec{k}_0|}$

晶粒 A 的倒格点 $\vec{k}_{hkl}$ 落在反射球上 A 点，发生 (hkl) 衍射。

- 考虑样品中所有小晶粒，设样品中小晶粒足够大，它们的取向可看作连续变化，各方向上几率相同。

倒易点阵：绕 O 点全方位旋转，得出所有小晶粒的倒易点阵。

倒格点 $\vec{k}_{hkl}$ ，以 O 为球心， $|\vec{k}_{hkl}|$ 为半径的球面，称为多晶体的倒易球面。

其它格点：形成一系列半径不同的同心球面。

- X 射线衍射的发生

多晶体的 $\vec{k}_{hkl}$ 倒易球面与反射球相交，得垂直于入射 X 射线的小圆 ABDE，显然，在圆上的点（一部分晶粒的倒格点 $\vec{k}_{hkl}$ ）都是满足 Laue 条件的，都会发生衍射。方向：球心 C 指向圆上各点 —— 以入射线束为轴心的圆锥面，锥的张角为 $2 \times 2\theta = 4\theta$ ， θ 为 Bragg 角。 $2d_{hkl} \sin \theta = \lambda$, $d_{hkl} = 1/|\vec{k}_{hkl}|$ 。

这一 $\vec{k}_{hkl}$ 倒易球上不在交线上的点（其余小晶粒的倒格点 $\vec{k}_{hkl}$ ）不发生衍射，也即粉末样品中，只有一部分晶粒的与入射 X 射线的相对取向满足 Laue 条件（它们的倒格点 $\vec{k}_{hkl}$ 位于倒易球与反射球的交线 ABDE 上），而大部分晶粒的取向并不满足 Laue 条件，不发生衍射。

其它指数的倒格点构成不同半径倒易球，凡半径 $|\vec{k}_{hkl}| < \frac{2}{\lambda}$ 的倒易球都会与反射球相交形成一系列圆，衍射线束构成一系列张角不同的圆锥面。

- 衍射花样的记录

平板照相（面探测器）： $\theta < 45^\circ$ 的衍射束投影到与入射 X 射线垂直的面探测上，形成同心的一系列圆环，常称这些圆环为德拜环。

德拜照相：所有衍射束投射到圆筒形底片上，每一个衍射束形成一对弧线圆筒形底片上的粉末衍射花样称为粉末相或德拜相。

粉末衍射仪：入射 X 射线、探测器都在测角台平面内，探测器只能探测到位于该平面内的衍射束，探测器经测角台轴心转动，探测衍射束得出 $I(2\theta)$ 曲线。

4) 粉末衍射花样的累积强度

(3-7) 给出了衍射强度与 $\bar{S}$ 的关系。由于倒格点附近有强度不为 0 的区域，在实验中我们测得的强度总是晶体晶体在倒格点 $\vec{k}_{hkl}$ 附近的全部衍射的累加。在实验中，常采用晶体与 X 射线相对转动的方法，使倒易体相应的全部衍射都累加起来，这样测得的衍射强度称为累积强度。

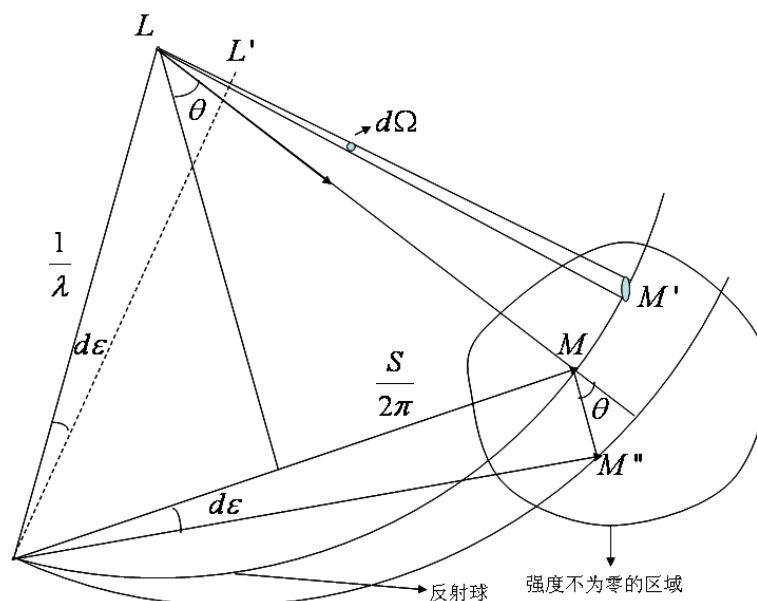


图20 累积强度的计算

在考虑吸收、热振动等影响衍射强度的因素后，粉末衍射仪测得的粉末衍射累积强度（ $I(\theta)$ 曲线上每个峰的面积）为：

$$E(hkl) = \frac{L}{2\pi R} I_0 \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{N_c^2 n \lambda^3}{4 \sin \theta} |F(hkl)|^2 \cdot L(\theta) P(\theta) A(\theta) V(\theta) e^{-2M} \quad (3-11)$$

式中有关的量为： L 探测器接收狭缝高度，R 测角台半径

N_c 单位体积中的晶胞数目

n 多重性因素，(hkl) 衍射面的等效面数目

$L(\theta)$ 洛伦兹因子。它由实验中晶体相对于 X 射线的转动方式确定。在粉末衍射仪中， $L(\theta) = \frac{1}{\sin 2\theta}$

$P(\theta)$ 偏振因子，若入射 X 射线为自然光， $P(\theta) = \frac{1}{2}(1 + \cos^2 2\theta)$

$A(\theta)$ 吸收因子，对厚度为 D 的平板粉末样品， $A = \sin \theta / 2\mu D$ ， μ 为线吸收系数。

$V(\theta)$ 体积因子，实际被 X 射线照射，产生衍射的样品体积。当样品足够宽时， $V(\theta) = S_0 D / \sin \theta$ ， S_0 为入射光束的横截面积。

e^{-2M} 温度因子， $M = 8\pi^2 \overline{\mu_s^2} \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}$ ， $\overline{\mu_s^2}$ 是原子热振动位移的均方

值。

5) 晶体 X 射线衍射的重要应用

- 材料的物相分析
- 测定未知晶体结构

到目前为止，人们已获得绝大多数无机晶体和大部分有机晶体的 X 射线衍射花样，国际组织“粉末衍射标准联合委员会”（JCPDS）已收集 5 万多种晶体的衍

射数据，“粉末衍射卡片集”（PDF 卡），并为衍射卡建立了索引。（新发现的晶体衍射数据可向该组织报告）

A. 材料的物相分析

固体物理实验方法 §2. 3 物相分析，第 40-44 页

单相物质的多晶衍射线的位置和强度是该相的特有标志，几乎找不到衍射图完全相同的两种物相。

由多相物质组成的试样，所得衍射图是所含单相物质衍射图的简单叠加。

可破碎的试样，采用标准的物相分析方法。见附录

对不能破碎的试样，要具体情况具体对待。例如薄膜样品，晶粒在膜中有择优取向，这时用粉末法获得的衍射图将与标准的粉末相差别较大。有的衍射线条消失，强度也有变化，这时要结合对试样的其它信息结合起来分析，确定它的物相及晶粒的择优取向。

B. 晶体结构的测定

目前的工作集中在蛋白质大分子晶体结构的测定。 $I \rightarrow |F|$

关键：找出实验中丢失的晶体结构因子 $F = |F|e^{i\varphi}$ 的位相 φ 。

MAD 多波长反常衍射

SAD 单波长反常衍射

Karle, J. Physics Today 42, No. 6 22-29 (1989)

Wenhao Liu et al Acta Cryst. A47, 553-559 (1991)

蛋白质晶体中含有少量金属原子（一个单胞中很小几个某一种金属原子），在金属元素的吸收区作 MAD 或 SAD，得出金属元素原子对晶体结构因子的贡献 F_B ，进行算出晶体的结构因子 F ，Fourier 变换得出电子密度分布图 → 原子位置、原子种类。

§4. X 射线吸收精细结构 (XAFS)

1. XAFS, EXAFS 和 XANES

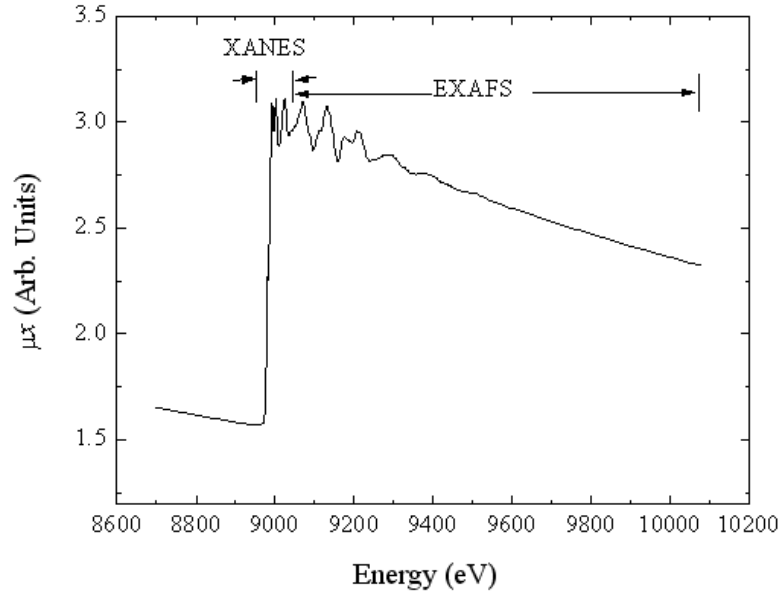


图21 Cu箔K边吸收谱

历史： 上世纪二十年代，发现凝聚态物质对 X 射线的吸收系数 $\mu(E)$ ，在吸收边附近存在量级为 10^{-2} 的震荡，这一震荡称为 X 射线吸收精细结构(XAFS)

七十年代，Stern, Sayers, Lytle 从理论、实验二方面成功地解释了产生振动的机制，推导了 EXAFS 的基本公式，提出了处理实验数据的方法和计算机程序，并将它们用于凝聚态物质的结构分析。

随着同步辐射的发展，XAFS 已成为研究凝聚态物质，特别是长程无序。短程有序的非晶态、液态、熔态的原子、电子结构的有力工具。

XAFS 可分为两部分：

1) EXAFS (扩展 X 射线吸收精细结构)

吸收边高能侧 (30-50) eV 至 1000eV 的吸收系数 $\mu(E)$ 的震荡，称为 EXAFS。它含有吸收原子的近邻原子结构信息 (近邻原子种类、配位数、配位距离等)。

2) XANES (X 射线吸收近边结构)

吸收边至高能侧 (30-50) eV 的吸收系数 $\mu(E)$ 的震荡，称为 XANES。它含有吸收原子近邻原子结构和电子结构信息。

2. EXAFS 产生机制，基本公式

§2. 中已给出原子吸收 X 射线光子的几率 $P = \frac{eh}{4m^2\omega^2} |M_{fs}|^2 \rho(E_f)$,

$$M_{fs} = \langle f | \vec{\varepsilon} \cdot \vec{P} | s \rangle$$

初态 $|s\rangle$ ，在 X 射线光电吸收中一般为原子内壳层的 1s, 2s, 2p 态，与入射光

子能量无关。

终态 $|f\rangle$ ，孤立原子，单原子气体，光电子处于出射态，远离吸收原子传播出去，即终态 $|f\rangle$ 为自由电子态，它不随入射光子的能量发生震荡。

双原子气体，凝聚态物质：吸收原子有近邻原子，出射光电子将受近邻原子的背散射，入射光子能量将使光电子波长变短，出射与散射光电子波的叠加结果将发生变化，相长干涉使吸收增加，相消干涉使吸收下降，从而使吸收曲线出现震荡，即产生 EXAFS。

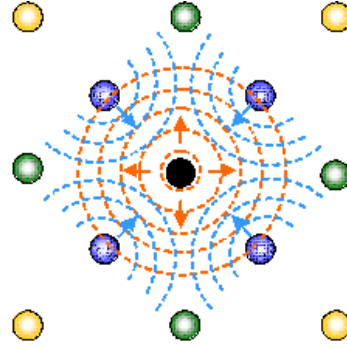


图22 从吸收原子（黑色小球）激发出的光电子波函数的径向分布。

定义 EXAFS 函数

$$\chi(k) = [\mu(k) - \mu_0(k)] / \mu_0(k) \quad (4-1)$$

$$k \text{ 为光电子波矢, } k = \frac{1}{\hbar} [2m(E_x - E_0)]^{1/2} \quad (4-2)$$

式中 $\mu_0(k)$ 为 $\mu(k)$ 的平滑变化部分，在物理上相当于孤立原子的吸收系数， $\mu(k)$ 为扣除背底后吸收边高能侧的吸收系数， E_0 为电子在原子内的束缚能。用量子力学理论可以推导出 EXAFS 的基本公式：

$$\chi(k) = \frac{m}{4\pi\hbar^2 k} \sum_j \frac{N_j}{R_j} f_j(2k) e^{-2k^2\sigma_j^2} e^{-2R_j/\lambda_i} \sin[2kR_j + 2\delta_j(k)] \quad (4-3)$$

(4-3) 表明， $\chi(k)$ 将与下列因素有关：

(一) 与吸收原子周围的第 j 层近邻层中同种原子数目 N_j 、距离 R_j 及电子被散

射振幅 $f_j(2k)$ 有关， $\frac{N_j}{R_j} f_j(2k)$ （如不同种原子处于同一近邻原子层中，

可将这一近邻原子层看作几个不同的近邻原子层）。

(二) 与散射光电子的位相改变有关。位相改变包含两部分，光程差引起的位相差，及出射处势场和背散处势场引起的相移， $\sin[2kR_j + 2\delta_j(k)]$ 。

(三) 第 j 层原子的漫散分布程度有关，它包含热振动和原子无序分布的影响，

若原子分布为高斯型时，设 σ_j 为 R_j 的均方根偏离，则可表为 Debye-Waller 温度型的项 $e^{-2k^2\sigma_j^2}$ 。

(四) 与光电子的非弹性散射有关， e^{-2R_j/λ_i} ， λ_i 为光电子的平均自由程。

3. XAFS 实验测量方法

1) 透射法

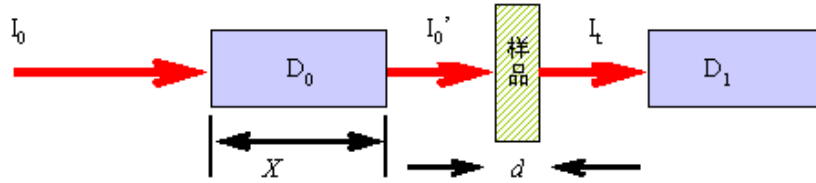


图23 透射法的原理图。D0为前X射线探测器，D1为后X射线探测器。

在同步辐射实验室， I ， I_0 都用离子室（ion chamber） D_0 ， D_1 测量

$$d\mu(E_x) = \ln \frac{I_0(E_x)}{I(E_x)} \quad (4-4)$$

样品的厚度通常取 $\mu d : 1 - 2.5$ 。

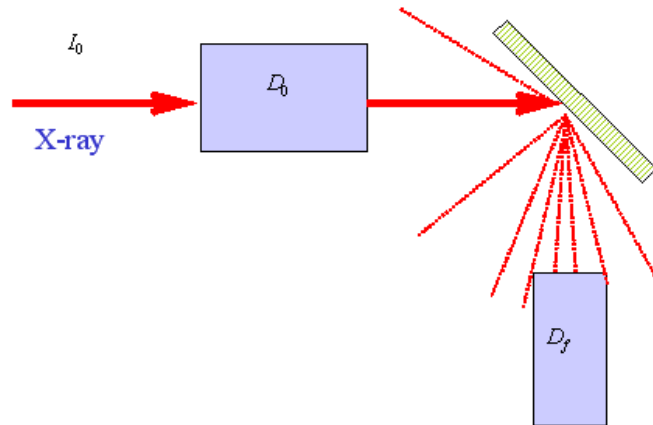


图24 荧光法原理图

2) 荧光法

I_0 用离子室 D_0 测量，荧光用固体探测器（高纯 Si, Ge 探测器）测量。荧光法适用于薄膜样品和浓度小于 5% 的厚样品。这时，待测元素 A 的吸收系数 $\mu_A(E)$ 与 I_f / I_0 成正比。

4. EXAFS 数据处理 EXAFS 数据处理步骤如下：

1) 实验测得数据： $d\mu(E_x) = \ln \frac{I_0(E_x)}{I(E_x)}$ （透射法）， $\mu_H(E_x) = C \cdot \frac{I_f}{I}$ （荧光法）

2) 背底扣除与归一化

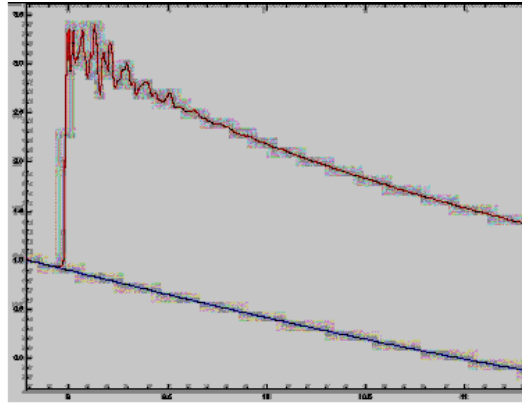


图25(a) 一次多项式拟合的Cu foil的K边XAFS吸收边前实验曲线

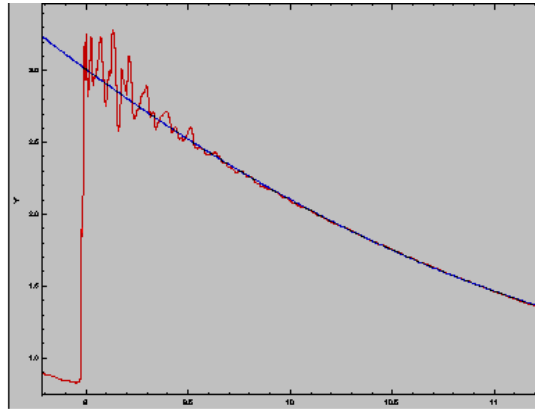


图25(b) 二次多项式拟合的Cu foil的K边XAFS吸收边后实验曲线

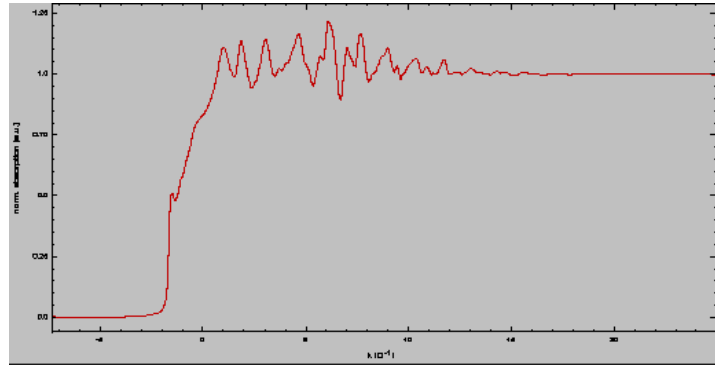


图25(c) Cu foil的 $k - \mu(k)$ 图谱

- 由吸收边低能侧实验数据拟合 $d(c_0\lambda^3 + D_0\lambda^4)$ 扣除其它壳层的吸收；
- 用三次样条函数法拟合 $d\mu_0(E)$ ；
- $E_x \rightarrow k$ ， $\chi(k) = [\mu(k) - \mu_0(k)] / \mu_0$ ，得出归一化的 $\chi(E)$ ， $\chi(k)$ ， $k^n \chi(k)$ 。

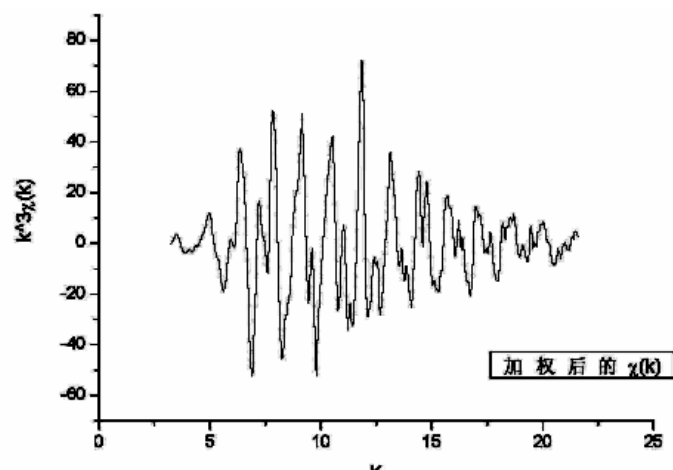


图26 Cu foil $k^3 \chi(k) - k$ 曲线

扣除平滑背景得到的 $\chi(k)$ ，并将光子能量换算为光电子波矢 k 。函数 $\chi(k)$ 乘以 k^3 得到的 $k^3 \chi(k)$ 。

3) Fourier 变换

将 $\chi(k)k^n (n=1, 2, \text{or } 3)$ 进行 Fourier 变换，得出径向分布函数

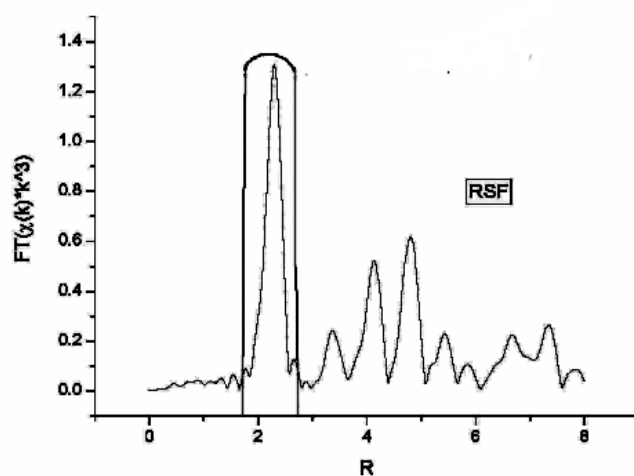


图27 Cu foil反傅立叶变换的加窗范围

Fourier 变换的结果，虚线为滤出第一配位壳层的窗函数

4) 用窗函数滤出第一配位层，做反 Fourier 变换，得出第一壳层的 $k^3 \chi(k)$

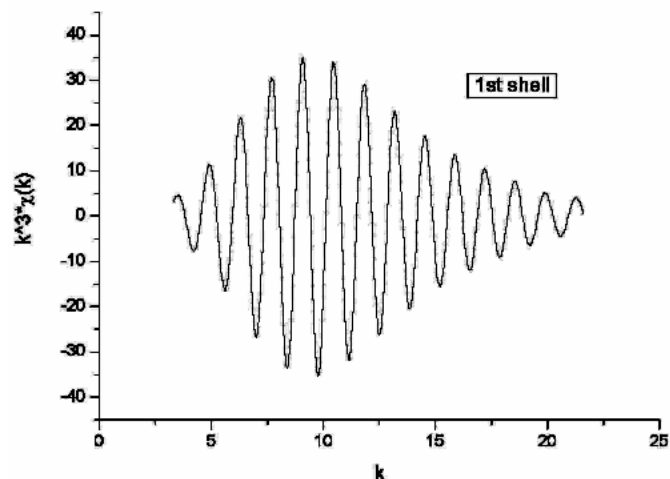


图28 Cu foil EXAFS的第一壳层振荡信息

- 5) 由标样或由理论计算得出 $f_j(2k)$, $\delta_j(k)$, 将 R_j , N_j , σ_j 作拟合参数, 对曲线 $k^3\chi(k)$ 进行拟合, 得出吸收原子的近邻原子信息 R_j , N_j , σ_j 。

同步辐射实验站 XAFS 站通常都有相应的数据处理程序。

5. EXAFS 的特点

1) 样品广泛

EXAFS 取决于短程有序作用, 不依赖长程有序, 因而可测得样品广泛, 可用于非晶、液态、熔态、催化剂活性中心, 金属蛋白, 晶体中的杂质原子的结构研究;

- 2) X 射线吸收边具有元素特征, 对样品中不同元素的原子, 可分别进行研究;
- 3) 利用荧光法可测量浓度低至 10^{-6} 的元素的样品;
- 4) 样品制备比较简单。

附录：物相分析

摘录：王华馥，吴自勤．固体物理实验方法，第二章 固体 X 射线学．高等教育出版社，1990